

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 10

PAŹDZIERNIK 1953

T R E Ś C:

	Str.		Str.
K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti i K. Przylecka — Otrzymywanie termofosfatu magnezowego z apatytu i serpentynu . . .	495	S. Zielińska — Plastyfikatory do kauczuku	527
J. Obłój i St. Roessler — Uzlaczanie wosku montanowego	498	K. Hempel — Postęp techniczny w przemyśle włókien sztucznych	531
E. Borowski — Izolowanie czystej tetainy — antybiotyku szczepu „9” <i>Bacillus Pumilus</i>	503	K. Akerman, E. Gryglik, S. Mrowec, T. Westfalewicz i J. Bereski — Częściowe zastąpienie apatytu przez fosforyty krajowe przy produkcji supertomasyny	535
J. Janicki, J. Pawełekiewicz, St. Stawicki i K. Zdroń — Spektrofotometryczna metoda oznaczania witaminy B ₁₂ w hodowlach drobnoustrojów	509	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
J. Pogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol — Zastosowanie chromatografii na bibule do oznaczania witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	512	Z. Eskstein, A. Sacha, Zd. Dominiak i Z. Sobótka — Otrzymywanie kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego („T40”) w skali półtechnicznej	536
M. Bułala, J. Majewski i W. Rodziński — Stan równowagi międzyfazowej układu ciecz-para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych. Węglowodory terpenowe I.	513	BIULETYN INFORMACYJNY Komisji Normatywów Projektowania MPChem	539
Z. Winogradow — Tworzywa pochodzenia mineralnego w budowie aparatury chemicznej	521	ZE ŚWIATA	540
		KRONIKA	542
		PRZEGLĄD DOKUMENTACJI CHEMII	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

К. Акерман, Г. Данкевич, М. Данкевич, Е. Григлик, З. Плетти и К. Пшилэнцкая — Получение магнезиевого термофосфата из апатита и серпентина	495
И. Облуй и Ст. Рефлер — Обогащение воска из бурого угля	498
Э. Боровский — Выделение чистого тетаина — антибиотика вида „ <i>B</i> “ <i>Bacillus Pumilus</i>	503
И. Яницкий, Г. Павэлкевич, Ст. Ставицкий и К. Зодров — Спектрофотометрический метод определения витамина B ₁₂ в культурах микроорганизмов	509
Я. Богущкая, Я. Ивановская и Е. Конколь — Применение бумажной хроматографии для определения витамина B ₁₂ в экстрактах из печени	512
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Междиффузное равновесие системы жидкость-пар для действительных двухкомпонентных систем	513
Л. Виноградов — Вещества минерального происхождения для химической аппаратуры	521
С. Зелинская — Пластификаторы для каучука	527
К. Гемпель — Технический прогресс в промышленности искусственного вискозного волокна	531
К. Акерман, Е. Григлик, С. Мровец, Т. Вестфалевич и Г. Береский — Частичное применение вместо апатита отечественных фосфоритов в производстве термического фосфата	535

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С. Экштайн, А. Саха, З. Доминяк и З. Собутка — Получение 5-бромсалицилгидрогсамовой кислоты	536
---	-----

ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ Комиссии Стандартов Проектирования Министерства Химической Промышленности	539
ЗА РУБЕЖОМ	540
ХРОНИКА	542
БИБЛИОГРАФИЯ.	

Manufacturing Magnesium Thermophosphate from Apatite and Serpentine — by K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti and K. Przylęcka	495
Improvement of Montana Wax — by J. Obłój and St. Roeffler	498
Isolation of the Antibiotic „Tetain“ in Pure State — by E. Borowski	503
Spectrophotometric Method of Determining Vitamin B ₁₂ in Cultures of Microorganisms — by J. Janicki, J. Pawełkiewicz, St. Stawicki and K. Zodrow	509
Application of Paper Chromatography to Determine Vitamin B ₁₂ in Liver Extracts — by J. Eogucka, J. Iwanowska and H. Kąkol	512
Phase-Equilibrium State of the System Liquid-Vapour for Real Two-Component Mixtures, Terpenes, Part I — by M. Buкала, J. Majewski and W. Rodziński	513
Mineral Synthetic Materials in Building Chemical Apparatus — by L. Winogradow	521
Plastizisers for India Rubber — by S. Zielińska	527
Technical Progress in the Industry of Viscose Fibres — by K. Hempel	531
Partial Replacement of Apatite with Polish Phosphorites in Production of Calcinated Thermophosphates — by K. Akerman, E. Gryglik, S. Mrowec, T. Westfalewicz and J. Bereski	535

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

Preparation of 5-bromosalicylhydroxamic Acid — by Z. Eckstein, A. Sacha, Zd. Dominiak and Z. Sobótka	536
--	-----

INFORMATION BULLETIN of the Commission of Design Standards of the Ministry of Chemical Industry	539
FROM THE WORLD	540
CHRONICLE	542

BIBLIOGRAPHY

Prenumerata roczna 108— zł, 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.

Dotyczy to 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. Zmaczyński 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, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Podpisano do druku 15.X.53 r. Druk ukończ. 20.X. 53 r. Obj. 3 1/2 ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 2712
Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. Z. 1778. 4-B-19833.

Otrzymywanie termofosfatu magnezowego z apatyty i serpentynu

K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti i K. Przyłęcka

661.632.722.

Opisano próby w skali laboratoryjnej i półtechnicznej otrzymywania termofosfatu magnezowego z apatyty i serpentynu w temperaturze ok. 1500°C. Dzięki zastosowaniu specjalnej aparatury nie ma strat na skutek redukcji fosforu, zachodzi prawie całkowite odfluorowanie stopu, otrzymuje się bezpośrednio drobnogranulowany produkt i usunięte zostają trudności związane z korozją stosowanej uprzednio wymurówki przez stopione fosforany.

Описаны исследования в лабораторном и политехническом масштабе получения магнезиевого термофосфата из апатита и серпентина при температуре ок. 1500°C. Благодаря применению специальной аппаратуры нет убытков в связи с восстановлением фосфора, удаление фтора из сплава почти полное. Полученный продукт отличается мелкой грануляцией, причем нет затруднений в связи с коррозией расплавленным фосфатом применяемой прежде кирпичной футеровки.

Experiments to obtain magnesium thermophosphate from apatite and serpentine on laboratory and pilot plant scale at the temperature of 1500°C have been described. The apparatus applied prevents the loss of phosphorus by reduction, the defluorination of the melt is complete and fine granulated product is directly obtained. The difficulties connected with corrosion of the lining by melted phosphate have been eliminated.

Polski przemysł chemiczny dostarcza rolnictwu nawozy fosforowe w postaci superfosfatu oraz termofosfatu sodowo-wapniowego znanego pod nazwą supertomasyny. Do produkcji tych nawozów używa się obok surowców fosforowych artykułów deficytowych ze względu na wzrastające zapotrzebowanie w innych gałęziach przemysłu, a mianowicie kwasu siarkowego lub sody.

Wyłania się stąd potrzeba opracowania nowego, racjonalniejszego w naszych warunkach gospodarczych, sposobu otrzymywania nawozów fosforowych. Zwrócono uwagę na możliwość produkcji cennego, szczególnie dla rozpowszechnionych w Polsce gleb kwaśnych, nawozu zasadowego przy wykorzystaniu krajowych, korzystnych ekonomicznie surowców np. minerałów magnezowych.

Po dokładnym rozpatrzeniu kwestii zasobów i eksploatacji surowców zawierających większe ilości magnezu, postanowiono w pierwszej części pracy nad produkcją termofosfatów bez sody użyć serpentynu. Komunikat poniższy obejmuje w streszczeniu całokształt wykonanych przez Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych prób nad ustaleniem optymalnych warunków otrzymywania nowego nawozu z apatyty i serpentynu.

W światowej literaturze naukowej nie znaleziono bliższych danych odnośnie otrzymywania termofosfatu magnezowego z apatyty i serpentynu. Na tej podstawie przypuszcza się, że produkcja tego typu nie została rozwiązana w skali przemysłowej. Opracowana jest natomiast w skali technicznej metoda, w której jako surowca magnezowego użyto oliwinu, przy czym proces prowadzi się w piecu elektrycznym łukowym.

O badaniach laboratoryjnych i półtechnicznych znaleziono liczne wzmianki dotyczące z wyjątkiem jednego przypadku pracy w elektrycznym piecu łukowym.

W celu porównania danych pracy pieca łukowego z wynikami uzyskanymi przy próbach wg nowej metody podajemy poniżej opis produkcji termofosfatu magnezowego w USA.

Surowcami są fosforyty o zawartości 30–32% P_2O_5 oraz oliwin. Stapianie reagentów odbywa się w temperaturze 1500–1600°C w łukowym piecu elektrycznym trójfazowym, którego część dolna wyłożona jest ubitą masą węglową. Część ścian bocznych stykających się ze stopem jest zabudowana w formie płaszcza wodnego i chłodzona wodą. Powyżej strefy topienia ściany chronione są cegłą ogniotrwałą. Zużycie energii elektrycznej wynosi 850 kWh/t produktu przy natężeniu prądu 5000 A i napięciu 180 V. Wydajność

pieca wynosi 50 t na dobę a czas reakcji ok. 1–2 godz. Produkcja ma charakter częściowo periodyczny. Surowce mieszczą się w stosunku 2 części wag. fosforytu i 1 części wag. oliwinu (stosunek molowy $P_2O_5:MgO=1:2,6$). Produkt zawiera 80–90% fluoru wprowadzonego w fosforycie do mieszanki.

Autorzy dyskredytują w tym typie produkcji serpentyn w porównaniu z oliwinem ze względu na zwiększenie zużycia energii i elektrod oraz wywiązywanie się dużych ilości gazu (serpentyn zawiera 2 cząsteczki wody krystalizacyjnej).

W ostatnich latach w NRD prowadzi się na piecu obrotowym doświadczalną produkcję termofosfatu topionego z apatyty i siarczemu magnezu. Dotychczas nie została jednak rozwiązana kwestia odpornej na działanie stopionych fosforanów wymurówki. Z prac w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej należy wymienić badania Walthalla i Bridgera²⁾, którzy stosowali piec wyłożony grafitem z paleniskiem bezpośrednim łukowym i pojedynczą elektrodą. Moc pieca wynosiła 90 kW, a jednorazowy wsad 70 kg. Stosowano mieszankę fosforytu (33, 29% P_2O_5) z oliwinem w stosunku wagowym 1:0,62, co odpowiada stosunkowi molowemu $P_2O_5:MgO=1:3$. Stapianie prowadzono w temperaturze 1500°C, produkt zatrzymywał ok. 70% fluoru wprowadzonego, a straty P_2O_5 na skutek redukcji fosforanów wahały się od 5–13%.

S. Nagai, J. Kawazumi i K. Ebihara zalecają stosowanie w piecu elektrycznym łukowych elektrod Sederberga i mieszanki o stosunku molowym $P_2O_5:MgO=1:2,7$. Wyjątkiem pod względem aparaturowym były próby półtechniczne stapiania surowca fosforytowego z minerałami magnezowymi (serpentyn, dolomit, magnezyt z piaskiem) w zwykłym piecu sztybowym wykonane w Niemczech w roku 1937 przez A. Chleedego, B. Meppena i K. Scheela. Badania te nie doprowadziły do produkcji w skali przemysłowej prawdopodobnie z powodu trudności w wyszukiwaniu wymurówki pieca odpornej na działanie stopionych fosforanów. Po rozpatrzeniu danych, literaturowych odrzucono ze względów ekonomicznych rozwiązanie aparaturowe typu pieca elektrycznego łukowego.

Autorzy komunikatu postawili przed sobą zagadnienie wyszukiwania aparatury, która powinna wykazywać odporność chemiczną na działanie stopów fosforanowych, pozwolić na utrzymanie w strefie reakcyjnej atmosfery utleniającej lub obojętnej oraz umożliwić regulację temperatury od 1300–1600°C. Eksploatacja i instalacja tej aparatury powinny być tanie.

Przed przystąpieniem do prób półtechnicznych przeprowadzono badania laboratoryjne, zmierzające do ustalenia optymalnych warunków otrzymywania termofosfatu w fazie stopionej z apatytu i serpentynu. Brano pod uwagę parametry: stosunek składników, temperaturę, czas reakcji, lepkość stopu, stopień odfluorowania i szybkość chłodzenia stopu.

Tabela 1
Skład chemiczny surowców

	Apatyt Kola flo- towany	Apatyt chiński	Fosforyt Marocco	Serpen- tyn
P ₂ O ₅	39,30	28,52	34,07	—
SiO ₂	2,87	13,70	1,92	42,01
R ₂ O ₃	1,41	7,05	0,95	12,08
CaO	50,06	41,10	51,70	0,59
MgO	—	—	—	34,00
F	3,03	2,65	2,50	—
straty praż. w 800°C	3,31	6,09	8,71	11,55

Wypalki piritowe zawierały 95,03% Fe₂O₃, piasek — 97,8% SiO₂. Dla w/w surowców literatura podaje następujące temperatury topnienia: apatyt Kola — 1470°C⁵⁾, serpentyn 1480—1550°C⁶⁾, SiO₂—1713°C, Fe₂O₃—1560°C (z rozkładem) FeO—1360°C.

Ponieważ temperatura topnienia surowców zależy od ich składu chemicznego, przytoczone dane mają charakter orientacyjny. Złoża serpentynu występują w Polsce w praktycznie nieograniczonych ilościach.

Próby laboratoryjne

Większość badań przeprowadzono w piecu sytytowym z termoregulacją elektryczną umieszczając w nim tygły grafitowe o pojemności 500 ml z mieszaną zmielonych surowców w ilości 150 g. Ogrzewano je w ściśle określonym czasie w pożądaną temperaturę (najczęściej 1/2 godz. w 1350°C), a następnie szybko chłodzono stop przez wylewanie go do naczynia z wodą (4—5 l). W wypadku nie stopienia się mieszanki tygiel wraz z zawartością zanurzano w wodzie. Ochłodzony i zestalony w postaci szklawa produkt rozciernano w moździerzu porcelanowym, tak aby przechodził przez sito o średnicy oczek 0,15 mm i następnie analizowano. Zawartość procentową P₂O₅ całkowitego i rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym oznaczano przez wytrącenie fosforanu jako Mg NH₄PO₄ · 6H₂O przy pomocy mieszaniny magnezowej w obecności cytrynianu amonu. Stapiano również mieszanki w płomieniu palnika acetyleno-tlenowego i gazowo-tlenowego oraz w piecu Tammana.

Celem ustalenia odpowiedniego doboru ilościowego składników oraz ich wpływu na rozkład apatytu przeprowadzono badania w różnych układach jakościowych i ilościowych.

Ilość użytego w reakcji serpentynu wywiera wpływ na stopień rozkładu (rozkład = stosunek P₂O₅ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym do P₂O₅ całkowitego i wyrażony

Tabela 2
Zależność stopnia rozkładu od ilości serpentynu

L. p.	Apatyt Kola cz. wag.	Serpen- tyn cz. wag.	% P ₂ O ₅ w produkcie		Stopień rozkładu w %
			całkowity	rozpuszcz.	
1	90	40	24,52	9,36	38,2
2	90	50	23,75	10,53	44,3
3	90	60	23,32	15,71	67,3
4	90	63	22,00	15,43	70,3
5	90	70	21,03	17,96	85,4
6	90	80	20,07	18,01	89,7

Uwaga: Temperatura reakcji wynosiła 1350°. Czas ogrzewania stopu w tej temperaturze 0,5 godz.

jest w procentach). Wraz ze zwiększaniem jego ilości w mieszance uzyskiwano w produkcie wyższą zawartość P₂O₅ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym.

Przy przeprowadzaniu powyższych badań zwrócono uwagę na obniżanie się lepkości stopu ze wzrostem ilości serpentynu, wobec czego nasunęło się zagadnienie wpływu lepkości

na przereagowanie składników i co zatem idzie na uzyskanie dobrego rozkładu. W dalszych próbach usiłowano polepszyć uzyskane rezultaty przez zmniejszenie wiskozy stopu drogą podwyższenia temperatury lub dodatku topnika. Stwierdzono, że dodatek SiO₂ powoduje poprawienie stopnia rozkładu, np. 16 cz. wag. SiO₂ dodawanych do mieszanki o składzie podanym w tab. 2 pod l. p. 4 podnosi rozkład do ok. 80%. Jeszcze lepsze działanie wykazują krzemiany żelaza wprowadzane do układu w postaci wypalki piritowych i krzemionki, (tabela 3).

Tabela 3
Zależność stopnia rozkładu od dodatku topnika

L. p.	Apatyt Kola cz. wag.	Serpen- tyn cz. wag.	wypalki pyritowe cz. wag.	piasek cz. wag.	Stopień rozkładu w %
1	90	40	15	16	35,0
2	90	50	15	16	62,8
3	90	60	15	16	79,4
4	90	63	15	16	85,5
5	90	70	15	16	88,0
6	90	80	15	16	100,0

Uwaga: Temperatura reakcji wynosiła 1350°. Czas ogrzewania stopu w tej temperaturze 0,5 godz.

Porównując tabele 3 i 4 widzimy, że rozkład produktu otrzymanego z mieszanki, w której na 90 cz. wagowych apatytu przypada 63 cz. wagowe serpentynu z dodatkiem topnika, wynosił 87% czyli osiągnął wartość podobną jak w termofosfacie uzyskanym przez stopienie 90 cz. wagowych apatytu z 80 cz. wag. serpentynu. Z tego wynika, że na rozpuszczalność nawozu typu fosforanowo-magnezowego w 2% kwasie cytrynowym wpływa nie tylko ilość MgO dodawanego do mieszanki wyjściowej, lecz również lepkość otrzymanego stopu. Spostrzeżenia te są szczególnie cenne dla dalszych prac przewidzianych na piecu półtechnicznym, ponieważ można na nim stosować temperaturę ok. 1600°C i tym samym obniżyć wiskozę stopu. Na podstawie powyższych badań otrzymano dane dotyczące wpływu trzech parametrów na lepkość a więc i na rozkład: ilości serpentynu, topnika i temperatura. Zauważono, że mniejsza lepkość stopu podwyższa stopień rozkładu, pozwala na szybkie opróżnianie tygla oraz sprzyja szybkiemu ochłodzeniu.

Ważnym parametrem jest również czasokres reakcji. Tabela 4 podaje zależność rozkładu od czasu i temperatury dla mieszanki apatytu, serpentynu, wypalek piritowych i piasku o stosunku wagowym składników równającym się 90:65:15:16.

Tabela 4
Zależność rozkładu od czasu i temperatury

L. p.	Temp. °C	Czas w h.	Stopień rozkładu w %	Czas w h.	Stopień rozkładu w %	Czas w h.	Stopień rozkładu w %
1—3	1350	1	87,5	1/2	85,5	0	98,1
4—6	1300	„	87,7	„	82,6	„	68,7
7—8	1250	„	73,7	„	72,6	„	—
9	1200	„	50,8	„	—	„	—
10	1150	„	10,1	„	—	„	—

Mieszanke ogrzewano w danej temperaturze 1 lub 1/2 godziny, natomiast w wypadku oznaczenia czasu ogrzewania przez „0h“ po jej osiągnięciu natychmiast wylewano stop do wody. W tym ostatnim wypadku, jak wynika z powyższej tabeli, otrzymać można wystarczający stopień rozkładu w temp. 1350°C. Natomiast w temperaturze 1300° zadowalające wyniki otrzymano tylko przy ogrzewaniu stopu przez okres ok. 1 godz. Powyższe badania upoważniają do twierdzenia, że proces na skalę półtechniczną i techniczną będzie można prowadzić w sposób ciągły i równocześnie osiągnie się wysoką wydajność.

Wykonano również próby nad przydatnością apatytu chińskiego (eksploatowany w bryłach) do produkcji termofosfatów. Jak wynika z zestawienia rezultatów badań

umieszczonych w tabeli 5 użycie zamiast flotowanego apatyty Kola apatyty chińskiego prowadzi do otrzymania produktów charakteryzujących się równie pozytywnym rozkładem.

Tabela 5

Rozkład apatyty chińskiego przy pomocy serpentynu

L. p.	Apatyt chiński cz. wag.	Serpentyn cz. wag.	% P_2O_5 w produkcie		Stopień rozkładu w %
			całkowit.	rozpuszcz.	
1	90	40	18,89	12,99	65,31
2	90	50	18,85	14,22	75,4
3	90	60	17,20	15,34	89,1
4	90	65	16,71	14,47	87,7
5	90	70	16,20	14,84	91,6

Zawartość fluoru w produktach otrzymanych laboratoryjnie wahała się od 40–60% całkowitej ilości tego pierwiastka wprowadzonego z apatytem do mieszanki.

Badania w skali laboratoryjnej starano się przeprowadzać w temperaturze 1300–1350°, ponieważ w wyższych temperaturach (piec Tammana — 1600°C) na skutek silnie redukcyjnych warunków pracy (tygle grafitowe) następowała redukcja fosforanów do fosforu. Brano jednak pod uwagę, że w piecu półtechnicznym prowadzić będzie można proces w temperaturze ok. 1600° bez strat fosforu ze względu na możliwość utrzymania w czasie produkcji atmosfery utleniającej lub obojętnej.

Do dokładnego przebadania w skali półtechnicznej zakwalifikowano mieszanki złożone z apatyty Kola, serpentynu, wypalek piritowych i krzemionki oraz apatyty i serpentynu.

Badania w skali półtechnicznej

Aparatura zastosowana do prac półtechnicznych wykazała całkowitą odporność na działanie stopionych fosforanów, pozwalała na regulację temperatury oraz na utrzymanie pożądanej atmosfery.

Poniższa tabela 6 przedstawia otrzymane wyniki.

Tabela 6

Skład mieszanki i wyniki prób półtechnicznych

L. p.	Apatyt Kola flo- towany	fosforyt Marocco 34% P_2O_5	ser- pen- tyn	pia- sek	wy- palki	koks	stopień rozkładu w %
1	90	—	60	—	—	37	95
2	90	—	63	15	15	40	95
3	—	90	50	—	—	35	95

Produkt zawierał przy mieszance l.p. 1 średnio 20%, przy mieszance 1. p. 2 i 3 — 17% całkowitego P_2O_5 .

Okazało się, że w warunkach prób przeprowadzonych przez nas na półtechnicznym piecu zachodzi prawie całkowite odfluorowanie termofosfatu magnezowego w przeciwieństwie do otrzymywania tego nawozu w innych typach pieca. Zawartość fluoru waha się od 0,0–0,17%.

Wnioski

- 1) Na piecu półtechnicznym otrzymano z pozytywnym wynikiem termofosfat magnezowy z apatyty i serpentynu w temperaturze ok. 1500°C.
- 2) W warunkach stosowanej aparatury półtechnicznej w czasie stapiania apatyty z serpentynem zachodzi prawie całkowite odfluorowanie stopu.
- 3) W celu uzyskania wysokiego stopnia rozkładu, stop musi być natychmiast po opuszczeniu pieca chłodzony wodą. W ten sposób otrzymuje się bezpośrednio drobnoziarnisty produkt.
- 4) W skali półtechnicznej kwestia wymurówki pieca odpornej na działanie stopionych fosforanów została całkowicie rozwiązana.
- 5) Aparatura jest tania w eksploatacji i zapewnia ciągłość procesu.

Otrzymano 19. VI. 53.

Literatura

1. R. W. Moulton, Chem. Eng., 56, 102 (1949)
2. I. H. Wolthol i G. L. Bridger, Ind. Engng. Chem., 35, 774 (1943)
3. S. Nagai J. Kawazumi, K. Ebihara, Chem. Abstr., 47, 203, (1953)
4. D. R. P. 681698 Kl. 16 gr. V
5. A. M. Dubowicki, A. J. Szereszewski, Technologia mineralnych udobrenij, Goschimizdat, Moskwa, 1947
6. M. E. Pozin, Technologia mineralnych solej, Goschimizdat, Moskwa, 1949
7. A. P. Jegorow, A. J. Szereszewski, I. W. Szmanienkow, Kurs technologii mineralnych wieszcstw, Goschimizdat, Moskwa, 1950
8. A. W. Sokołow, Agrokimia fosfora, Moskwa, 1950
9. E. Błasiak, Przem. Chem. (31)8, 520, (1952)
10. W. Bobrownicki, Przem. Chem. (31) 8, 163 (1952)
11. E. Błasiak, Przegl., Chem. 2, 94, (1938)
12. S. Lipczyński, Przegl. Chem. 2, 111, (1938).
13. S. Lipczyński, Przem. Chem., 22, 138, (1938)
14. B. Schätzel, Chem. Techn., 3, 138, (1951)

Obowiązkiem kierownika zakładu — zapewnienie bibliotece środków sprawnego działania: odpowiedniego lokalu, dostatecznego personelu bibliotecznego, odpowiednich sum na książki i czasopisma.

Dobrze zaopatrzona i sprawnie działająca biblioteka zakładowa oraz rozwinięte czytelnictwo piśmiennictwa technicznego — to istotna pomoc w realizacji planów.

Uszlachetnianie wosku montanowego

J. Oblój i St. Roeffler

Instytut Syntezy Chemicznej — Oddział Kędzierzyn

665.448

Podano kierunki prac badawczych w dziedzinie wosków syntetycznych na tle potrzeb krajowego przemysłu. Omówiono wyniki prac nad przeróbką krajowego wosku montanowego do jasnych wosków twardych. Etapy tej przeróbki obejmują: wtórną ekstrakcję wosku rozpuszczalnikami organicznymi w celu obniżenia zawartości żywic do około 15%, rafinację — utlenianie oraz dalszą estryfikację wosków kwaśnych otrzymanych w toku rafinacji. Podano własności i możliwości przemysłowego zastosowania opracowanych gatunków wosków.

Приведены направления исследовательских работ, касающиеся синтетических восков, с учетом нужд отечественной промышленности. Рассмотрены результаты работ, касающиеся переработки отечественного воска из бурого угля на светлые твердые воски. Этапы этой переработки касаются: вторичной экстракции воска органическими растворителями для понижения количества смолистых веществ до ок. 15%, окислительной рафинации и дальнейшей этерификации кислых восков, полученных во время рафинации. Описаны свойства и возможности применения в промышленности разработанных родов воска.

The trends of research in synthetic waxes in connection with the demands of Polish industry have been given. The results of treatment of Polish montana wax to obtain hard waxes have been discussed. The stages of treatment are: (1) second extraction of wax with organic solvents to reduce the content of resins to ca 15%, (2) refinement — oxidation and (3) further esterification of acid waxes obtained during refinement.

Wstęp

Woski syntetyczne produkowane w ZPA Kędzierzyn na bazie krajowej makroparafiny zdobyły sobie już rynek wewnętrzny i są z powodzeniem stosowane zamiast importowanych dotychczas wosków miękkich i półtwardych. Gatunki łatwo się zmydlające np. „LO” i emulgujące się z wodą są używane w przemyśle włókienniczym do wytwarzania emulsji dla ożywiania jedwabiu i nadawania mu miękkiego chwytu, do apretury tkanin, do otrzymywania emulsji czyszczących (do metali), dalej w przemyśle materiałów biurowych i papierniczym przy wyrobie kalki, kredek; gatunki zaś twardsze, np. „TO”, „WTO”, „WCO”, głównie do wyrobu past do butów i podłóg.

Wymienione woski znane są krajowemu przemysłowi i zapotrzebowanie na nie stale wzrasta. Jednakże asortyment ich, powiększony o krajowy воск montanowy typu „Sieniawa”, nie zaspokaja jeszcze wymogów poszczególnych branż przemysłu. Konieczne jest podjęcie produkcji jasnych wosków twardych typu Carnauba o wysokiej chłonności rozpuszczalnika i zdolności nadawania połysku, by umożliwić przemysłowi drobnemu wytwarzanie wysokogatunkowych past. Brak na rynku syntetycznego wosku typu pszczelnego o analogicznej plastyczności i twardości, który byłby wykorzystany w przemyśle materiałów biurowych, kablowych i farmaceutycznym, także produkcja przemysłu kosmetycznego opiera się jeszcze w dużym stopniu na woskach importowanych.

W tym stanie rzeczy dalsze prace badawcze nad nowymi gatunkami produktów woskowych idą w kierunku opracowania:

a) wosków twardych o jasnej barwie, podobnych z własnościami do Carnauby, na bazie makroparafiny oraz krajowego wosku montanowego otrzymywanego z węgla brunatnego i z torfu;

b) obojętnych wosków typu Carbowax oraz wosków na bazie alkoholi tłuszczowych — dla branży kosmetycznej i farmaceutycznej;

c) mieszanek woskowych o wymaganych przez zainteresowane przemysły własnościach.

Ważnym momentem w pracach badawczych nad tymi zagadnieniami jest konieczność kontaktowania się z głównymi odbiorcami celem praktycznego ustalenia przydatności danego produktu. W zależności bowiem od celu, do którego dany воск ma służyć, główną wartość dla odbiorcy mogą

przedstawiać takie jego cechy jak: charakter chemiczny i struktura, twardość i połysk, plastyczność lub zdolność emulgowania, adhezja itp. Ponieważ przemysły użytkujące woski natrafiają często na trudności w definiowaniu żądanych cech w postaci liczb oznaczonych w znormalizowany sposób, w kontakcie z odbiorcą określa się podstawowe wymagane własności i opracowuje odpowiadający gatunek ustalwszy zależność fizycznych własności od składu i budowy chemicznej produktu.

Rozszerzenie bazy surowcowej dla szlachetnych gatunków wosków na krajowy воск montanowy jest związane ze stwierdzeniem na terenie Polski złóż węgla brunatnych bogatych w substancje bitumiczne i z zamierzoną budową zakładów przeróbczych.

Własności wosku montanowego

Do prac badawczych użyto surowy воск montanowy otrzymywany z węgla brunatnego przez ekstrakcję benzenem na półtechnicznej instalacji w jednym z zakładów podległych ZPW Brunatnego. W toku są również prace nad woskiem montanowym z torfu dostarczonemu nam przez Instytut Torfowy w Elblągu.

Tabela I

Własności	Surowy воск montanowy z węgla brunat. typ „Sieniawa”	Surowy воск montanowy z torfu (pierwsze próbki)	Wosk montanowy typu „Sieniawa” (część odżywiony)
1	2	3	4
Barwa	czarna	czarna	czarna
Temp. krzepn. na (kulce)	ok. 74,0°C	69,0°C	76,0°C
Zawartość popiołu %	1,2—1,4	0,7	0,25
Zawartość wolnego węgla i innych części nierozp. w benzolu na gorąco %	—	17,3	1,2
Ciepota właściwa	1,029	1,03	1,016
Liczba kwasowa	około 35	55	około 20
Liczba zmydlenia	„ 83	165	„ 91
Liczba estrowa	„ 48	110	„ 71
Zawartość żywicy % (oznacz. wg Graeffego)	30—55	48	12—15

Sposoby otrzymywania i ogólne własności wosku montanowego były już opisane na łamach „Przemysłu Chemicznego”⁽¹⁾, nie będą więc w tym miejscu powtórzone. Własności badanych gatunków zestawiono porównawczo w tablicy I. Cechy ich zależą od rodzaju wyjściowego surowca — węgla, torfu, łupków bitumicznych oraz metody ekstrakcji.

Bituminy wydzielone w toku ekstrakcji z węgla brunatnych składają się z substancji woskowych, żywicznych i asfaltowych. Pierwsze z wymienionych zawierają jako główny składnik estry kwasu montanowego ($C_{29}H_{58}O_2$) oraz innych kwasów o ilości węgla w drobinie C_{20} — C_{24} i wyższych z alkoholem montanowym i oktaozyliowym, dalej wolne kwasy tłuszczowe C_{27} — C_{31} , nieco wolnych alkoholi C_{24} — C_{26} , ketonów i innych części nie zmydlających się. Związki żywiczne i asfaltowe nie są dokładnie zdefiniowane i nie znalazły dotychczas szerszego zastosowania. Połączenia „żywiczne” oznaczane są jako rozpuszczalne w eterze wg metody Graeffego, a zawierają związki obojętne o charakterze aromatów i terpenów oraz kwaśne analogiczne do występujących w kałafonii. Krajowy wosk montanowy różni się pod względem własności chemicznych i fizycznych oraz w zastosowaniu przemysłowym (np. do wyrobu past) od wosku typu „Riebeck”, a jego skład chemiczny jest przedmiotem aktualnych prac analitycznych.

Jako dodatnie cechy użytkowe wosków montanowych należy wymienić wysoką temperaturę topnienia (ca 80°C), twardość i połysk, jako cechy ujemne — ciemną barwę pochodzącą głównie od siarkowych związków, zawieszonych cząstek wolnego węgla, związków żywicznych i asfaltowych oraz słabe wiązanie rozpuszczalnika. W odniesieniu do krajowego wosku stwierdzono, że w produkcie odwęglonym do około 0,5% wysoka zawartość żywicy (nawet ca 55%) nie wpływa na pogorszenie wiązania terpentyny i benzyny, a nawet działa korzystnie i w kompozycji z wymienionymi uprzednio woskami syntetycznymi oraz produktami rafinacji montany uzyskuje się zupełnie zadowalające wiązanie rozpuszczalnika w pastach. Jednakże zawartość żywicy powyżej 15% w tym wosku utrudnia jego rafinację i w wypadku utleniania mieszaniną chromową zwiększa zużycie cennego czynnika utleniającego.

W różny sposób próbowano wybielić wosk montanowy. Jeden ze sposobów — stosowany w NRD w Völpke — próżniowa destylacja z przegrzaną parą wodną, daje produkt jasny, ale częściowo rozłożony o niższej znacznie temperaturze topnienia od produktu wyjściowego. Znana metoda przeróbki chemicznej, rozwinięta przez I. G. Farbenindustrie, opiera się na utlenianiu wosku odżywionego przy pomocy CrO_3 i jest połączona z daleko idącą przemianą substancji woskowej. Ta droga stwarza możliwości uzyskania szeregu cennych gatunków wosków jasnych na bazie montany.

Przeróbka wosku montanowego

Podstawowy cykl chemicznej przeróbki montany do jasnych wosków twardych obejmuje:

- odżywianie surowego wosku montanowego,
- rafinację — utlenianie,
- estryfikację i ewentualne dalsze zobojętnianie produktu wodorotlenkami metali lekkich.

W Niemczech stosowano także katalityczną ketonizację produktów utlenienia wosku montanowego z następną redukcją ketonów do węglowodorów. Interesujące są możliwości uwodornienia kwaśnych produktów utlenienia do alkoholi i dalsza reestryfikacja ich przy pomocy wosku wyjściowego,

podobnie jak rozszczepianie wosku montanowego przez zmydlenie połączone z odrębną rafinacją składników i ich wtórną estryfikacją oraz stosowana na skalę przemysłową metoda rafinacji montany zmieszanej z parafiną przy pomocy kwasu azotowego i siarkowego.

W pracach naszych zbadano warunki chemicznej przeróbki krajowej montany do jasnych wosków twardych.

a) Odżywianie

Literatura patentowa²⁾ podaje wiele sposobów częściowego usuwania substancji żywicznych z wosku montanowego. Proponowane są metody ekstrakcji przy pomocy rozpuszczalników organicznych, pojedynczych lub ich mieszanek, dalej przy pomocy węglowodorów C_1 — C_4 lub SO_2 pod ciśnieniem, rozwarstwianie po zmieszaniu z parafiną itp.

W przemyśle przyjęła się metoda ekstrakcji łatwo rozpuszczalnych żywicy z wosku surowego węglowodorami aromatycznymi lub ich mieszaniną z alkoholami. Również ekstrakcję bituminów z węgla prowadzi się najczęściej przy pomocy mieszaniny benzolu z etanolem (4:1), np. w Riebsche Montanwerke A. G. W przedmiotowej pracy zbadano wspomniane wyżej różne metody odżywiania krajowego wosku montanowego wybierając dla skali większej metodę ekstrakcji przy pomocy rozpuszczalników — mieszaniny benzenu z metanolem. Wyniki kilku ciekawszych prób prowadzonych przy pomocy różnych rozpuszczalników w analogicznych warunkach podano w tablicy II. Wosk krajowy poddany ekstrakcji posiadał następujące własności: temp. topnienia 78—81°C, liczbę kwasową ok. 35,0, liczbę zmydlenia ok. 83,0 zawartość żywicy 48—51%, popiół 0,35%.

Tabela II

Lp.	Rozpuszczalnik	Stosunek rozp. do wosku	Wydajność wosku odżywionego	Zawartość żywicy w wosku odżywionym	Zawartość substancji woskowej w żywicach
1	2	3	4	5	6
1	Benzen (rozp. na gorąco)	4:1	30,0%	15,0%	35,0%
2*)	Benzen-na zimno	2,5:1	49,5%	14,8%	18,0%
3	Etanol	4:1	86,0%	36,5%	0,1%
4	n-Butanol	4:1	71,3%	22,5%	0,2%
5	Benzen: Etanol (4:1)	4:1	50,5%	21,2%	21,0%
6	Benzen: Metanol (2:1)	2,5:1	68,0%	23,0%	4,3%
7	Benzen: Metanol (2:1) z przemyciem	2,5:1 (+ 2,5:1)	63,4%	16,5%	4,0%

*) Ośmiokrotna ekstrakcja 2,5-krotną ilością benzenu w temperaturze 25°C.

Cytowane próby przeprowadzono rozpuszczając wosk w określonej ilości wrzącego rozpuszczalnika (prócz pr. 2), a następnie chłodzono do 20°C dla wydzielenia substancji woskowej trudniej rozpuszczalnej niż żywice. Wykryształizowany produkt odsączano na nuczyci ciśnieniowej, by uniknąć strat rozpuszczalnika występujących przy sączeniu próżniowym przemyciano analogiczną ilością rozpuszczalnika, rozpuszczano na filtrze przez ogrzanie pośrednią parą wodną i przez oddestylowanie rozpuszczalnika otrzymywano wosk niskozwiczny oraz żywice z małą zawartością wosku. Benzen posiada wysoką zdolność rozpuszczania składników wosku

²⁾ D.R.P. — 447530

D.R.P. — 509427

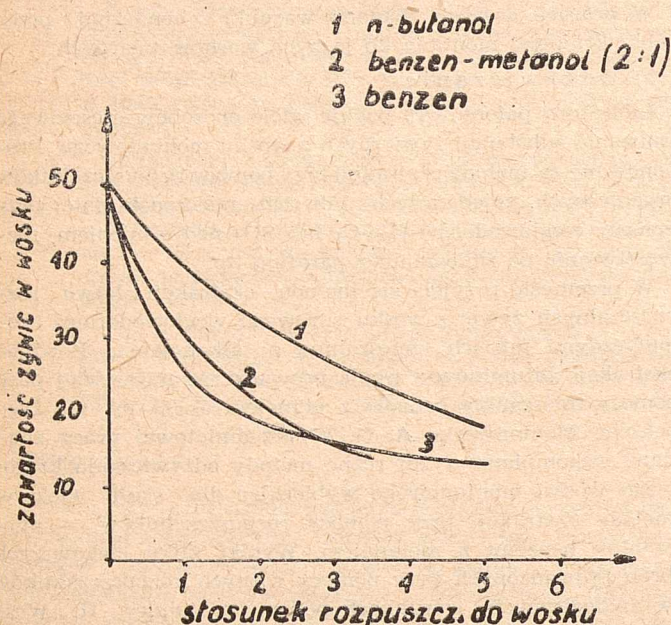
D.R.P. — 193802

D.R.P. — 247357

ZSRR — 53230

USA — 2383521

nawet na zimno, ale selektywność jego jest niska. Alkohole natomiast działają selektywnie, ale cechuje je znacznie niższa zdolność rozpuszczania. Widać to na załączonym wykresie (rys. 1) opartym na wynikach uzyskanych w podanej metodzie odżywiania.



Rys. 1

Przy mieszance benzen: metanol w stosunku 2:1 użytej w ilości 2,5-krotnej w stosunku do wosku, z następnym przemyciem na zimno, osiągnięto zadowalającą zdolność rozpuszczania i wystarczającą czystość składników (wyniki w rubr. 7 tab. II). Stwierdzono, że krajowy wosk montanowy, w którym zawartość żywicy obniżono do ca 15%, już nadaje się dobrze do dalszego uszlachetniania w reakcji utleniania mieszaniną chromową.

W przemyśle obcym są także stosowane metody odżywiania przy pomocy jednego rozpuszczalnika, np. benzenu. Pozwala to na użycie pary wodnej do oddestylowania resztek rozpuszczalnika z wosku, co w wypadku mieszaniny benzenu z alkoholami komplikuje proces, jednakże uzyskuje się niższą wydajność wosku odżywionego nawet przy ekstrakcji na zimno przy wyższej procentowej zawartości wosku w żywicach. Substancje żywiczne stanowią produkt znacznie niższej wartościowy niż wosk. Również porównawczo biorąc niższe są dane zużycia pary i wody przy stosowaniu do ekstrakcji mieszaniny benzen-metanol wg opracowanej metody.

Gatunki surowej montany, która będzie produkowana w skali przemysłowej, ustalono w porozumieniu z przemysłem węgla brunatnego i zainteresowanymi kluczowymi branżami odbiorców. Podstawowy gatunek posiada temp. topn. 78–81°C, zawartość żywicy nie wyżej 30% i zawartość wolnego węgla i części mineralnych — poniżej 0,5%. Produkt ten znajdzie częściowo bezpośrednie zastosowanie w przemyśle, a część zostanie wyekstrahowana wtórnie do ca 15% zawartości żywicy z przeznaczeniem do dalszego uszlachetniania. Również wosk o wyższej zawartości żywicy ca 50% może być użyty do wyrobu past do butów i podłóg, szczególnie w formie opracowywanych aktualnie mieszanek z jasnymi woskami twardymi i woskami z syntetycznej makroparafiny. Bezpośrednie przemysłowe wykorzystanie wosku wysokożywicznego jest interesujące z uwagi na możliwości eksploatacji bogatszych pokładów węgla brunatnych i torfów, których bituminy zawierają powyżej 50% żywicy. Żywice montanowe

(ca 95%) wydzielone z wosku krajowego stanowią produkt czarny o temp. topn. około 65°C ciągliwy już w ca 30°C, o charakterze kwaśnym.

Odżywiony wosk montanowy o własnościach podanych w tabeli I poddano następnie rafinacji — utlenianiu.

b) Utlenianie

Duże znaczenie przemysłowe posiada metoda utleniania montany przy użyciu CrO_3 , dwuchromianu sodu lub potasu w obecności kwasu siarkowego. W Polsce zgłoszono analogiczny patent 33690, wg którego utlenia się wosk mieszaniną chromową, a poreakcyjne ługi odpowiednio „wykończone” stosuje się do garbowania skór. W G.I.G. we Wrocławiu opracowano metodę elektrochemicznego anodowego utleniania montany za pomocą CrO_3 w kwasie siarkowym. Również znany jest sposób utleniania wosku montanowego zmieszanego z parafiną, przy użyciu kwasu azotowego z następną rafinacją kwasem siarkowym. Wspomniana na początku metoda dwuchromianowa daje w efekcie jasne twarde produkty, które zestryfikowane przypominają własnościami wosk Carnauba. W pracy naszej zbadaliśmy metodę dwuchromianową oraz utlenianie mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego. Ten ostatni sposób dostarcza produkty jasne o niższej temperaturze topnienia od surowca wyjściowego z zawartością grup nitrowych dając w sumie gorsze rezultaty od mieszaniny chromowej.

Utlenianie wosku przy pomocy dwuchromianu sodu wobec kwasu siarkowego opiera się na znanej reakcji redukcji chromu z szóstego stopnia utlenienia do trzeciego, przy czym wydzielający się tlen spala resztki węgla zawarte w wosku, utlenia częściowo monokarbonowe kwasy tłuszczowe do dwukarbonowych i uwolnione z estrów w trakcie reakcji alkohole do kwasów karbonowych, w zasadzie bez rozpadu drobin na cząsteczki o krótszych łańcuchach. Pracuje się z nadmiarem kwasu siarkowego wykorzystując zjawisko tworzenia się emulsji wosku w kwasie. Wskutek wysokiego stopnia rozproszenia tej emulsji, tlen działa tak, jak gdyby wosk był rozpuszczony. Reakcję prowadzono w homogenicznie wyjałowionym mieszalniku ogrzewanym parą wodną. Wosk odżywiony ogrzewa się mieszając z rozcieńczonym ca 45% kwasem siarkowym do temperatury 106°C i następnie dozuje powoli roztwór dwuchromianu sodu. Reakcja jest silnie egzotermiczna, a masa burzy się i silnie pieni. Rozdział warstw wosku i ługów chromowych, do których przechodzi część związków organicznych (żywicy), następuje przy odstaniu w temperaturze ca 115°C, po uprzednim podgrzaniu ługów do odpowiedniego stężenia. Wg patentu polskiego 33690 ługi te zubożają się nową porcją dwuchromianu sodu, „wykańcza” dodatkiem substancji organicznych i używa jako brzęczkę garbarską. Próby wykorzystania wspomnianego patentu do przeróbki krajowej montany, prowadzone w naszym oddziale przez autora patentu, dały dodatnie wyniki, a brzęczka została pozytywnie zaopiniowana przez Zakłady Garbarskie podległe CZP Garbarskiego.

Łączny czas utleniania wosku i rozdzielania warstw wynosi w skali półtechnicznej 12–14 godzin, optymalna temperatura 108–115°C przy następującym bilansie materiałowym:

Użyto:	odżywicz. krajowy wosk montanowy	100 cz. wag.
	(własności w tabeli I)	
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	217 „ „
	H_2SO_4 (w przeliczeniu na 100%)	320 „ „
	woda (w sumie)	487 „ „
Otrzymano	wosk rafinowany (R_{163})	75 „ „
	ługi chromowe o stężeniu 176 g $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{kg}$	628 „ „
Odparowano	wody	421 „ „

Otrzymane woski stanowią wybitnie twarde produkty o strukturze krystalicznej, dobrym połysku, o barwie od brązowej do jasnożółtej zależnie od stopnia utlenienia i własnościach chemicznych podobnych do IG wosków „S” i „L”. W tabeli III podano własności wosków otrzymanych przy utlenianiu krajowej montany (woski „R”) oraz produktów ich dalszego uszlachetniania, na załączonych zaś zdjęciach (90x) pokazano różnice w strukturze omawianych wosków. Zdjęcie 1 przedstawia wosk „Sieniawa”, 2 — wosk „R₁₀₀”, 3 — wosk „RE”, 4 — wosk „REW”.

wane do wyrobu smarów, utwardzania innych wosków) i wymaga dalszego ich uszlachetniania w reakcji estryfikacji przy pomocy wielowartościowych alkoholi.

c) Estryfikacja

Poddając woski „R” estryfikacji alkoholami jedno- lub wielowodorotlenowymi osiąga się obniżenie liczby kwasowej oraz zmianę struktury na mikrokryształiczną, przez co upodabnia się te produkty do estrowych twardych wosków naturalnych. Obniża się przy tym nieznacznie twardość, ale pozostaje wy-

Tabela III

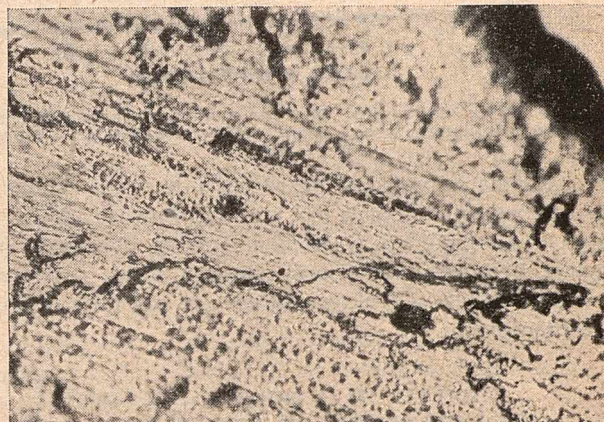
Własności	Nazwa wosku	Woski rafinowane		Wosk RE ₁	Wosk RE ₂	Wosk RE ₃	REW ₍₁₎
		R ₁₀₀	R ₁₅₀				
Barwa		j. żółta	żółta	j. żółta	żółta	krem- żółta	żółto- brązowa
c. wł. (20°C)		1,012	1,001	1,040	1,042	1,040	1,07
t. krzep. (na kulce)		78,0°C	78,3°C	78,0°C	77,2°C	78,5°C	—
t. kropl. (wg Ubbelohde)		84,0°C	86,2°C	78,0°C	77,0°C	79,2°C	105,5°C
penetracja (wg Richardsona)		0	0	0	0,5	0	0
liczba kwasowa		170	125	24,0	25,0	24	14,0
liczba zmydlenia		200	162	168,0	164,0	165,5	125,0
liczba estrowa		30	37	142	139,0	141,5	111,0
zawartość popiołu (w %)		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,4
zawartość części niezmydlających (w %)		9,2	9,8	16,5	—	17,0	—

Woski „R” odznaczają się szczególnie wysokimi liczbami kwasowymi, które rosną od gatunków niżej utlenionych „R₁₀₀” do wyżej utlenionych „R₁₅₀”. Głównym ich składnikiem

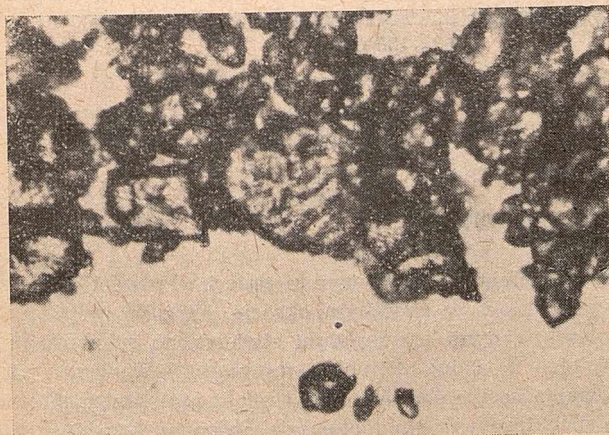
soki połysk i uzyskuje się dobre wiązanie rozpuszczalników. Dla zachowania jasnej barwy wosków wyjściowych, które ciemnieją powyżej 130°C, proces estryfikacji prowadzono prze-



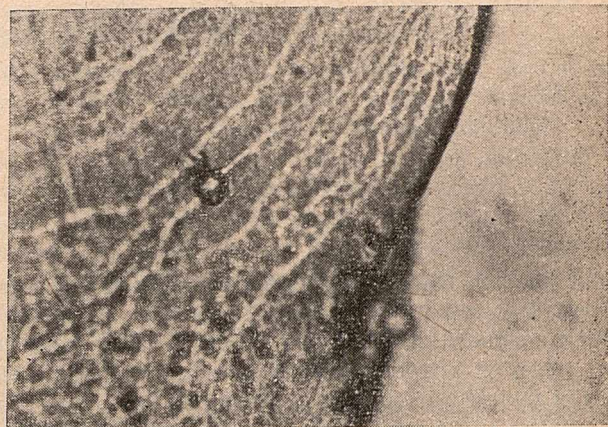
Fot. 1. Surowy wosk montanowy „Sieniawa”.



Fot. 3. Wosk „RE”



Fot. 2. Wosk „R₁₀₀”

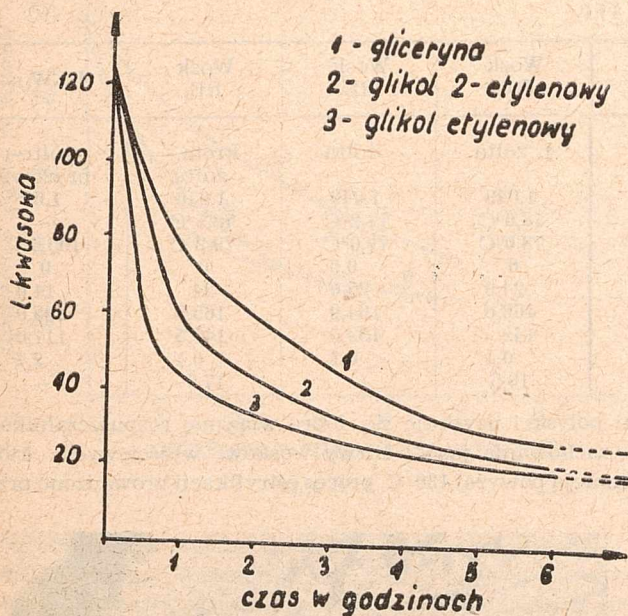


Fot. 4. Wosk „REW”

jest kwas montanowy, a obecne są w nich również kwasy dwukarbonowe. Ta wysoka kwasowość utrudnia szersze zastosowanie przemysłowe tych gatunków (mogą być one stoso-

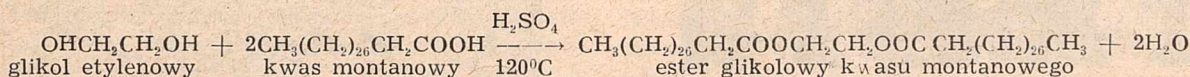
ważnie w temperaturach 115—130°C przy ciągłym mieszaniu i odprowadzaniu wyciągiem wody reakcyjnej. Przeprowadzenie reakcji w tych warunkach okazało się możliwe po dodą-

niu katalizatora. Najlepsze wyniki uzyskano z kwasem siarkowym, który działa silnie katalizująco już w ilości 0,1—0,2%. Jako składniki do estryfikacji wosków „R” użyto: etanol, butanol, alkohol cetylowy, glikol etylenowy i dwuetylenowy, glicerynę i pentaerytryt. Reakcja przebiega szybko (w ciągu 2,5—4 godzin) do liczby kwasowej ca 30 nawet przy stechiometrycznym stosunku substratów. Estryfikacja resztek grup —COOH zachodzi znacznie wolniej (patrz rys. 2), a nadmiar alkoholu wpływa wprawdzie korzystnie na stopień estryfikacji, lecz obniża twardość produktu końcowego z którego trudno go oddestylować.

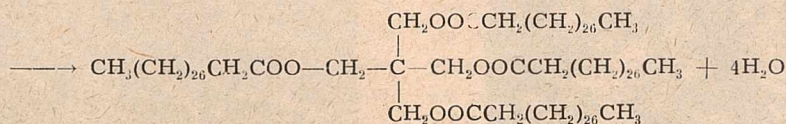
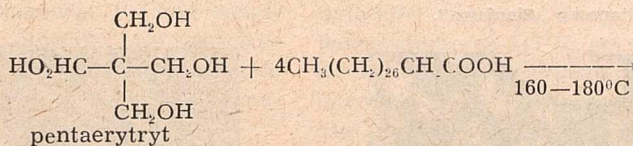


Rys. 2. Estryfikacja wosku „R₁₀₀” za pomocą glikoli i gliceryny w ilości stechiometrycznej, temp. 120°C, 96% H₂SO₄ — 0,15%, 150 obr./min.

Dla otrzymania wosków twardych o wysokich chłonnościach rozpuszczalnika mogą być brane pod uwagę jako składniki procesu estryfikacji wymienione glikole, gliceryna i pentaerytryt. Przebieg reakcji uzmysławiają niżej przytoczone równania, chociaż w praktyce proces nie przebiega wg nich w stu procentach:



albo:



Estry alkoholi C₂—C₄ mają jasną barwę, przyjemną woń, ale posiadają niską temperaturę krzepnięcia, ca 67—70°C. Przyczynę stanowi zablokowanie końcowej grupy karboksylowej i niezbyt wysoki ciężar drobinowy powstałego estru. Mogłyby znaleźć zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i materiałów biurowych. Także ester alkoholu cetylowego nie osiąga żądanej twardości, a jego temp. krzepnięcia wynosi ca 72,0°C. Natomiast zadowalające wyniki otrzymuje się przy estryfikacji glikolem etylenowym (dwuistry), gliceryną i pentaerytrytem. Jest charakterystyczne, że estry wosków „R” i glikolu dwuetylenowego wykazują mimo wyższego cię-

żaru drobinowego nieco niższą temperaturę topnienia niż analogiczne estry glikolu etylenowego; przyczyna może tkwić we właściwościach mostka tlenowego łączącego symetryczne łańcuchy estrowe. Reakcja z pentaerytrytem wymaga wyższych temperatur, w których woski nawet w beztlenowej atmosferze nieco ciemnieją. Z praktycznych względów przyjęto zestryfikowanie do liczby kwasowej 25—30 za wystarczające; kwasowość ta bowiem nie przeszkadza już w przemysłowym stosowaniu wosku, a czyni go łatwo zmydlałym.

W tabeli III zestawiono własności wosków estryfikowanych przy pomocy glikolu etylenowego „RE₁”, dwuetylenowego „RE₂” i gliceryny „RE₃” otrzymanych w analogicznych warunkach z wosku „R₁₀₀”.

Woski typu „RE” mogą być użyte zamiast importowanej Carnauby do wyrobu stałych i płynnych past do obuwia i podłóg, w papiernictwie do papierów powlekanych, w przemyśle materiałów biurowych do ołówkowych precyków, kredek i kalki, do utwardzania świec parafinowych, nabłyszczania skór i w wielu innych jeszcze dziedzinach. Opinie zainteresowanych branż, do których przesłano próbki tych wosków, są bardzo pozytywne. Wprowadzenie do omawianych wosków wapniowych lub magnezowych mydeł wyższych kwasów karbonowych typu Ca(OOC(CH₂)₂₇CH₃)₂ podnosi znacznie ich twardość i chłonność rozpuszczalników. Woski takie tworzą z rozpuszczalnikiem żele przewyższając w chłonności Carnaubę. W tabeli III podano charakterystyczne cechy wosku „REW” otrzymanego przez zobojętnienie wodorotlenkiem wapnia (do liczby kwasowej ca 15) częściowo zestryfikowanego etylenowym glikolem wosku „R₁₀₀”. Posiada on własności podobne do IG wosku „OP”. Nadaje się przede wszystkim do wyrobu wysokogatunkowych past; film takiej pasty jest odporny na zmywanie i nie jest zbyt śliski. Pasta do butów oparta na wosku tego typu sporządzona np. wg recepty:

wosk „REW”	— 6 cz. wag.
wosk „TO”	— 3,4 „ „
parafina o p. topl. 52°C	— 12,5 „ „
terpentyna	— 49,1 „ „
benzyna lakowa	— 29,0 „ „

posiada należyłą konsystencję, dobrze wiąże rozpuszczalnik, nie wysycha i daje żądany połysk.

Z braku miejsca podano wyniki prac i własności otrzymanych produktów w znacznym skrócie. W toku współpracy z zainteresowanymi przemysłami stwierdzono celowość produkcji tych wosków. Aktualne minimum krajowego zapotrzebowania ocenia się na ca 100 t/rok, z realnymi możliwościami szybkiego wzrostu i otwarcia eksportu. Trudność jednak stwarza fakt, że proces utleniania montany mieszaniną chromową, stanowiący fragment całego cyklu produkcyjnego, dobrze rozpracowany w pat. 33690 połączony jest z otrzymywaniem ilości ługów chromowych ca 10-krotnych w stosunku do ilości wosku. Możliwości ich zużycia w przemyśle gar-

barskim są tego rzędu, że ograniczą znacznie produkcję wosków. Aktualnie analizuje się możliwości regeneracji elektrolitycznej chromu oraz zupełnie odmienną metodę utleniania wosku montanowego. Koszt aparatury do produkcji 100 t jasnych wosków na bazie krajowej montany z regeneracją chromu ocenia się na 2 300 000 zł. Materiał aparatury stanowi głównie żelazo i ołów. Koszt otrzymania 1 kg wosku typu „RE” wyniesie ca 20.— zł, tzn. mniej niż

połowę ceny wosku importowanego np. twardego wosku marki „Grey”. Opracowano również metodę otrzymywania twar-
dych wosków jasnych z makroparafiny, metodę jej utleniania i następnej ekstrakcji. Metoda ta jednak będzie mogła być dopiero wykorzystana w planie 5-letnim, przy zwiększonej produkcji makroparafiny w syntezie Fischera-Tropscha.

Otrzymano 26.VI.53 r.

Izolowanie czystej tetainy — antybiotyku szczepu *Bacillus Pumilus*

E. Borowski

Katedra Technologii Środków Leczniczych Politechniki Gdańskiej — kier. prof. dr Z. Ledóchowski i Państwowy Instytut Medycyny Morskiej i Tropikalnej w Gdańsku — dyr. prof. dr J. Morzycki)

615.778

Opracowano metodę izolowania antybiotyku „tetainy” produkowanego przez szczep „J” *Bacillus Pumilus*. Surowy antybiotyk otrzymano przez adsorpcję na węglu aktywnym. Do wyodrębnienia ciała czystego zastosowano metodę rozdziału przeciuprądowego. Opisano ważniejsze własności tetainy.

Разработан метод выделения антибиотика „тетаина”, производимого „J” *Bacillus Pumilus*. Сырой антибиотик получается путем адсорбции активированным углем. Целью выделения чистого вещества применен метод противоточного разделения. Описаны важнейшие свойства тетаина.

The method of isolating antibiotic „tetain” produced by the strain „J” of *Bacillus Pumilus* has been given. The crude antibiotic has been obtained by adsorption on the activated coal. The method of counter current flow has been applied to isolate the pure substance. The main properties of tetain have been described.

Zarodnikujące laseczki tlenowe wytwarzają szereg antybiotyków, z których tylko nieliczne udało się otrzymać w stanie czystym. Z grupy tej wyodrębniono dotychczas około 25 antybiotyków. Prace na ten temat zebrane są w monografiach Floreya i in. (1) i Barona (2).

Czynione są energiczne próby zastosowania klinicznego, jednakże dotychczas wartość praktyczna tych preparatów jest mała lub żadna. Są one toksyczne dla organizmu, wiele z nich hemolizuje krwinki, są unieczynniane przez surowicę krwi, enzymy trawienne lub tkankowe. Właściwie nie ma żadnego antybiotyku z tej grupy, który byłby wolny od wszystkich tych wad. Jedynie kilka z nich (głównie gramicydyna) ma częściowe zastosowanie w lecnictwie, przy czym stosowanie ich jest zewnętrzne. Nieco większe zastosowanie znalazły te antybiotyki w medycynie weterynaryjnej.

Antybiotyki produkowane przez drobnoustroje z rodzaju *Bacillus* należą prawie wyłącznie do polipeptydów. Wiele z nich posiada małą cząsteczkę i dializuje przez błony kolodionowe.

Są to substancje o charakterze kwaśnym, zasadowym, bądź obojętnym, w przeważnej części nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, adsorbowane na węglu.

Z grupy tej najdokładniej zostały zbadane obie gramicydyny oraz tyrocydyna, z uwagi na łatwość otrzymania ich w stanie krystalicznym. Jest rzeczą ciekawą, że te trzy polipeptydy mają w swojej cząsteczce część aminokwasów o konfiguracji d- nie spotykanej (poza nielicznymi wyjątkami) w aminokwasach pochodzenia naturalnego. D-aminokwasy występują również w niektórych innych substancjach aktywnych wytwarzanych przez drobnoustroje z rodzaju *Bacillus*. Być może, że te tylko nie są unieczynniane przez enzymy trawienne i tkankowe.

Mimo niewątpliwych wad, jakie posiada grupa antybiotyków zarodnikujących laseczek tlenowych w porównaniu np. z grupą niższych grzybków, badania w tej dziedzinie nie ustają. Obfitość przedstawicieli tej grupy drobnoustrojów wykazujących własności antybiotyczne daje nadzieję znale-

zienia antybiotyku o cennych własnościach. Taniść produkcji tych substancji skłania do prób zastosowania ich w przemyśle konserwowym — jako środków zabezpieczających przed psuciem się — oraz w weterynarii, w wypadku gdy zawiodą próby zastosowania w medycynie. Ciekawy jest również z punktu widzenia teoretycznego problem wysokoaktywnych biologicznie polipeptydów pochodzenia bakteryjnego.

W ciągu ostatnich dwóch lat gdański zespół pracowników Państwowego Instytutu Medycyny Morskiej i Tropikalnej, Zakładu Mikrobiologii Akademii Medycznej i Zakładu Technologii Środków Leczniczych Politechniki prowadząc badania nad nowymi antybiotykami wyodrębnił i zbadał nie opisany dotąd antybiotyk wytwarzany przez szczep „J” *Bacillus Pumilus*. Szczep „J” wyizolowany został przez doc. dr S. Kryńskiego i A. Kuchte.

Antybiotykowi temu zaproponowano nadanie nazwy „tetaina”. W publikacji ogłoszonej na ten temat podany został sposób wyodrębnienia antybiotyku w stanie surowym oraz opisane niektóre własności biologiczne (3).

W rezultacie prowadzonych w dalszym ciągu prac wyizolowany został antybiotyk w stanie czystym. Przedstawienie wyników badań jest tematem niniejszego doniesienia.

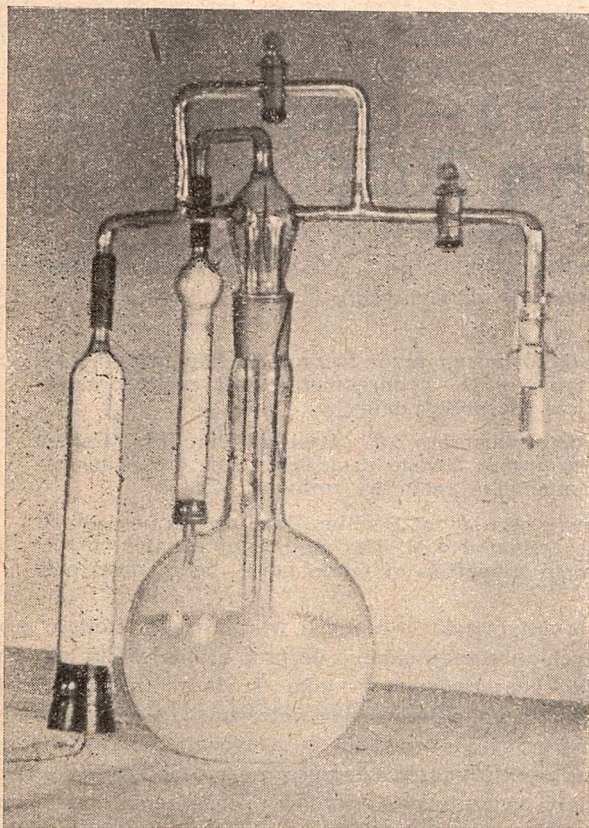
W trakcie izolowania antybiotyku badania aktywności poszczególnych próbek były prowadzone przez doc. dr S. Kryńskiego i współpracowników. Stosowana była metoda cylindrowa (1) z zastosowaniem jako drobnoustroju wzorcowego laseczki *Shigella Shigae*.

Otrzymywanie antybiotyku surowego

Otrzymanie antybiotyku surowego zostało opisane we wspomnianej na wstępie publikacji (3). Dla całokształtu zagadnienia podam w streszczeniu sposób otrzymania surowego preparatu i uzupełnię go dalszymi spostrzeżeniami i uwagami.

Antybiotyk wytwarzano drogą fermentacji głębinowej z jednoczesnym przewietrzaniem. Stosowano aparat uwidocz-
niony na zamieszczonym zdjęciu (rys. 1). Jako pożywkę sto-

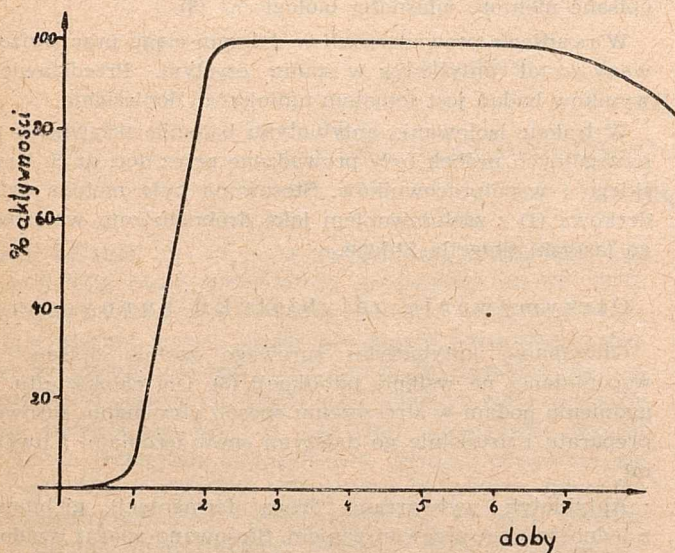
sowano wyciąg kartoflany z glikozą, uważany przez autorów za najlepsze podłoże dla drobnoustrojów z rodzaju *Bacillus* (4). Temperatura fermentacji + 30°C. Fermentacja przebiega gładko również w temperaturze pokojowej, jedynie proces trwa nieco dłużej. Optymalna ilość przedmuchiwane go jałowego powietrza — 2 obj. pow./1 obj. pożywki/min.



Rys. 1. Aparat do fermentacji doświadczalnej.

1. wlot powietrza — filtr bakteryjny z watą
2. filtr wylotowy jak wyżej
3. odgałęzienie do pobierania próbek zakończone w naczyniu z 60% alkoholem celem utrzymania wylotu odgałęzienia w stanie jałowym
4. bocznik pozwalający na usunięcie z odgałęzienia (3) płynu fermentacyjnego po pobraniu próbki.

W ciągu pierwszej doby fermentacji na skutek silnego pienienia się hodowli ilość ta musi być nieco zmniejszona. Przebieg zmian aktywności antybiotycznej hodowli w zależ-



Rys. 2. Zmiany poziomu antybiotyku w hodowli w ciągu fermentacji.

ności od czasu fermentacji przedstawia wykres (rys. 2). Maksimum poziomu osiąga się po ok. 2. dobach. Ciecz jest silnie rozjaśniona (autoliza) i zabarwiona na kolor żółty. pH hodowli wynosi około 6,0.

Spostrzeżono, że pewien — niewielki zresztą — procent fermentacji z nie poznanych dotąd przyczyn „nie udaje się”, nie powstaje substancja czynna mimo, że w takich wypadkach wzrost drobnoustroju jest normalny. Hodowle takie charakteryzują się tym, że ich kwasowość jest większa (pH ok. 5,0) i nie posiadają charakterystycznego ciemnożółtego zabarwienia.

Dobrze sfermentowana kultura daje w metodzie cylinderkowej strefę zahamowania o średnicy ok. 30 mm (Shig. Shigae).

Zawarty w hodowli antybiotyk jest dosyć odporny na różne czynniki. Ogrzewanie płynu pofermentacyjnego w temperaturze wrzenia w ciągu 15 min nie powoduje w najmniejszym stopniu zmniejszenia aktywności. Także i pH w granicach 2,0—10,0 nie wywiera szkodliwego wpływu. Przechowywanie płynu przez szereg dni jest możliwe, po dłuższym jednak czasie znajdujące się w nim ciała powodują wolne unieczynnienie ciała aktywnego.

Przed wydobyciem surowego antybiotyku z hodowli odwirowywano drobnoustroje. Z tak przygotowanego płynu pofermentacyjnego wydzielano substancję czynną przez adsorpcję na węglu. Próby ekstrahowania antybiotyku nie dały rezultatu. Ekstrakcję prowadzono przy użyciu rozpuszczalników: eteru, eteru naftowego, octanu etylu, chloroformu i n-butanolu przy pH = 2,0; 7,0 i 9,5. W tych warunkach ekstrakcja ciała czynnego w ogóle nie następowała.

Adsorpcję i elucję z węgla ciała czynnego według opracowanych optymalnych warunków przeprowadzano w sposób następujący. Odwirowaną hodowlę, zalkalizowaną ługiem sodowym do pH ok. 9,5, wytrząsano przez 20 min z 2% węgla aktywnego (w stosunku do ilości przerabianej hodowli). Z odsączonego i przemytego z resztek pożywki węgla wypierano substancję czynną roztworem n-butanolu. Węgiel wytrząsano przez 40 min z 30% (w stosunku do pierwotnej objętości użytej hodowli — 6%) roztworem n-butanolu. Odsączony od węgla roztwór zagęszczano w próżni (+ 18°C) do małej objętości.

Wypieranie antybiotyku z węgla roztworem n-butanolu przeprowadzano na podstawie zbadania w tym kierunku szeregu substancji, z których n-butanol okazał się najkorzystniejszy (wypiera antybiotyk najłatwiej).

Adsorpcję antybiotyku na węglu aktywnym prowadzono ze środowiska alkalicznego, gdyż w tych warunkach adsorbuje się on nieco lepiej. Nie ma jednak istotnych różnic w adsorbowaniu się czynnej substancji przy pH = 2,0; 7,0 i 9,5.

W wyniku przeprowadzenia adsorpcji i elucji otrzymuje się roztwór zawierający niewiele poniżej 100% ilości ciała czynnego zawartego pierwotnie w kulturze.

Z otrzymanego w opisany sposób zatężonego roztworu można wydobyc substancję w stanie suchym najlepiej drogą liofilizacji, jednakże w tym miejscu jak też i w dalszych stadiach oczyszczania najlepiej jest przechowywać antybiotyki w roztworze, nie wydzielając substancji suchej, gdyż nawet w najdelikatniejszych warunkach osuszania (liofilizacja) zachodzi częściowa inaktywacja substancji aktywnej. W roztworze zaś antybiotyk jest zupełnie trwały i może być mieszcami przechowywany bez utraty aktywności.

Roztwór surowego antybiotyku otrzymany z 1 l hodowli zawiera przeciętnie 0,3 g substancji suchej. Ilość ta jest zmienna i waha się w granicach kilkuset miligramów. Substancja w stężeniu ok. 0,1—0,2 mg/ml daje strefę zahamowania 20 mm.

W dalszym ciągu przeprowadzając częściowe oczyszczenie, poddawano surową substancję chromatografii przepływowej (5,6) z roztworu wodnego przy zastosowaniu jako adsorbenta „włóknistego” tlenku glinu (6). Stosowano 20-krotną ilość adsorbenta w stosunku do ilości suchej substancji zawartej w chromatografowanym roztworze. Po zaadsorbowaniu substancji na kolumnie przepłukiwano w dalszym ciągu kolumnę czystą wodą. Substancja aktywna wraz z większością zanieczyszczeń dzięki bardzo słabemu adsorbowaniu się przechodzi przez kolumnę nie zatrzymując się na niej. Pozostaje jedynie część ciał barwnych. W wyjątkowych wypadkach udaje się w ten sposób zatrzymać na kolumnie wszystkie barwniki.

Poszczególne eluaty badano na aktywność za pomocą reakcji ninhydrynowej. Ciała czynne zawierają jedynie te frakcje, które dają pozytywną reakcję ninhydrynową przy ogrzewaniu do 2 minut.

Ilość substancji suchej zawartej w aktywnych eluatach jest niewiele niższa od ilości materiału użytego do chromatografii. Podobnie i aktywność uzyskanej substancji pozostaje w przybliżeniu ta sama (0,1—0,2 mg/ml daje strefę zahamowania ok. 20 mm). W procesie chromatografii zostały częściowo usunięte ciała barwne oraz subtelną, koloidalną zawieszyną cząsteczek węgla, który dostał się do roztworu surowego antybiotyku podczas elucji butanolem i którego nie sposób było usunąć przez wielokrotne sączenie ani też wirowanie.

W czasie chromatografowania nieuniknione są pewne straty ciała czynnego i to tym większe, im większą porcję materiału przerabia się (długi czas chromatografii — nie wykluczony wpływ destrukcyjny tlenku glinu). Przerabiając jednak b. małe ilości materiału i bardzo dokładnie, można uzyskać 100% ilości wyjściowej antybiotyku. Dowodzi to tego, że straty podczas chromatografii nie są powodowane zatrzymaniem jednego z ciał czynnych — jeśli ich było kilka w materiale wyjściowym — lecz zwykłym częściowym unieczynnianiem.

Ogólna ilość strat w procesie adsorpcji na węglu, elucji i chromatografii wynosi ok. 40%. Uzyskany po chromatografii materiał zawiera średnio ok. 60% ilości ciała czynnego znajdującego się pierwotnie w przerabianej kulturze.

Otrzymana substancja jest jeszcze w znacznym stopniu zanieczyszczona. Głównym zanieczyszczeniem jest glikoza, której ilość (b. zmienna) sięga 80%. Substancja zawiera azot w ilości ok. 2,3%. Osuszona (bezpociągowa, szklista, żółta masa) rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku. Rozpuszcza się też w fenolu nasyconym wodą. Z roztworów wodnych odczynniki na grupy aminowe i kwasowe (sól Reineckego, kwas pikrynowy, kwas chloroplatynowy, jony metali: Cu⁺⁺ Pb⁺⁺ Ba⁺⁺) nie wytrącają osadów.

Z otrzymanego częściowo oczyszczonego preparatu wyizolowano czysty antybiotyk przez zastosowanie metody rozdziału przeciwpłądowego (7—10).*) Zastosowano system wędrującej fazy górnej. Stosowano aparaty szklane systemu Craiga (10). Jako fazy używano: wody nasyconej fenolem i fenolu nasyconego wodą.

Izolowanie czystego antybiotyku tą metodą przeprowadzono w trzech etapach: rozdział przeciwpłądowy wstępny, rozdział właściwy i rozdział wieloprześciowy (wieloelementowy). W pierwszym etapie usunięto główne zanieczyszczenie — glikozę. W drugim — przeprowadzono oczyszczanie

właściwe, w trzecim zaś — usunięto reszty zanieczyszczeń nie dających się oddzielić w poprzednich dwóch etapach.

Rozdział przeciwpłądowy wstępny

Dzięki dużej różnicy współczynników rozdziału substancji aktywnej i głównego zanieczyszczenia (glikozy) możliwe jest oddzielenie tego zanieczyszczenia już przy zastosowaniu niewielkiej ilości przejęć. Takie wstępne oczyszczenie jest celowe, gdyż niewielkim nakładem pracy otrzymuje się wysokoaktywny, w znacznym stopniu oczyszczony materiał, co umożliwia w wieloprześciowym rozdziale właściwym przeobrażenie od razu wielkiej ilości jednostek substancji aktywnej. Zważywszy, że wieloprześciowy rozdział przeciwpłądowy jest procedurą nader czasochłonną, oszczędza się w ten sposób ogromną ilość pracy.

Rozdział wstępny prowadzono na 20 elementach (19 przejęć). Współczynniki rozdziału znaleziono: dla glikozy K woda/fenol = 6,3, dla substancji czynnej zaś K woda/fenol = 0,58.

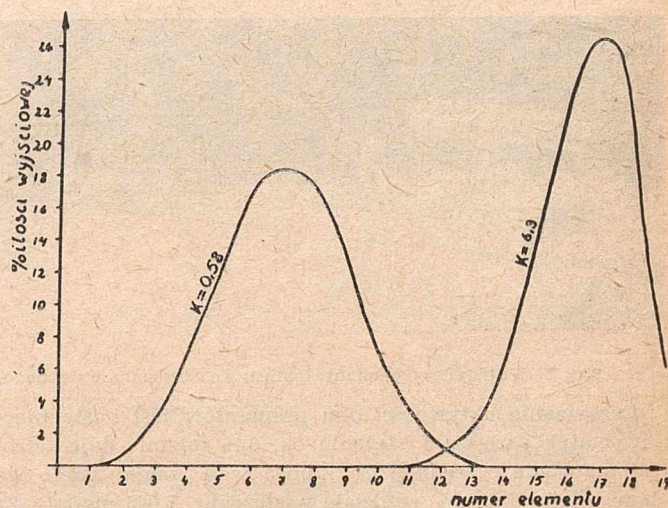
Krzywe teoretyczne obliczono i wykreślono stosując rozwinięty dwumian potęgowy (10):

$$\left(\frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1} \right)^n$$

gdzie K — współczynnik rozdziału

n — ilość przejęć

Przebieg krzywych teoretycznych podany jest na rys. 3.



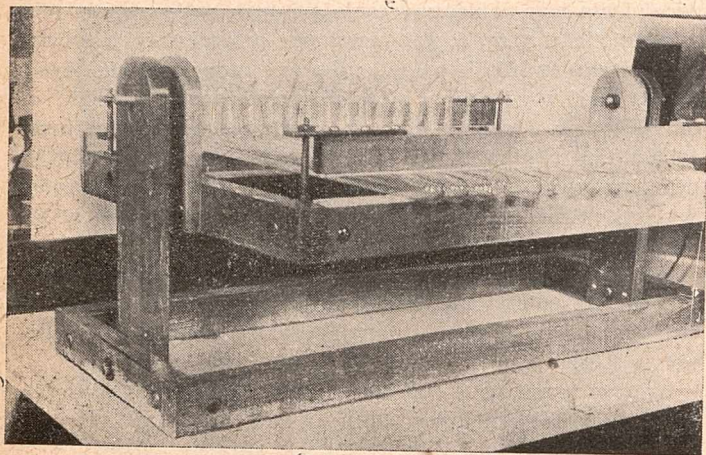
Rys. 3. Przebieg krzywych teoretycznych substancji aktywnej ($K = 0,58$) glikozy ($K = 6,3$) w rozdziale 19 — prześciowym.

Z wykresu widoczne jest, że nie następuje w tym wypadku całkowity rozdział obu ciał; krzywe zachodzą częściowo na siebie. Dla osiągnięcia całkowitego usunięcia glikozy po przeprowadzeniu rozdzielu brano zawartość elementów Nr 2—13, jako zawierające główną część substancji aktywnej, a tylko niewiele zanieczyszczenia i po skomasowaniu kilku takich porcji, usunięciu fenolu (ekstrakcja eterem) i zagęszczeniu w próżni, poddawano je powtórnie rozdzielowi 19-prześciowemu. Do dalszego przerobu brano także tylko elementy Nr 2—13.

Pojemność każdego elementu aparatu (rys. 4 i 5) do rozdzielu wstępnego wynosiła po 35 ml każdej fazy. Jednorazowo do rozdzielu brano po ok. 3 g substancji. Większych ilości nie można było stosować, ponieważ wówczas warstwa wodna stawała się zbyt ciężka i tonęła w fenolu, co z kolei uniemożliwiałoby funkcjonowanie aparatu (wędrująca górna faza).

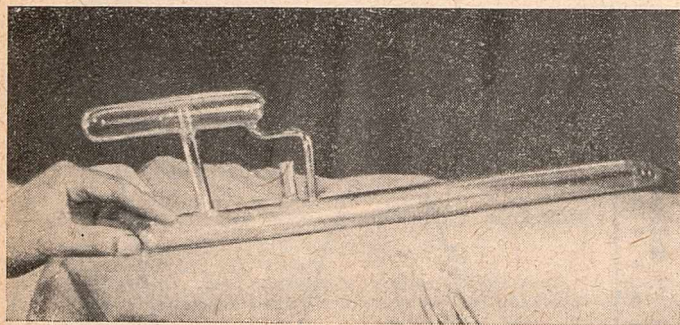
*) Ze względu na brak w literaturze polskiej monografii o metodzie rozdzielu przeciwpłądowego ukończyłem obecnie przygotowanie do druku obszernego źródłowego artykułu na ten temat. Praca ta ukaże się w najbliższym czasie.

Otrzymany po rozdziale wstępnym roztwór zagęszczano w próżni do możliwie małej objętości, wysycano dwutlenkiem węgla (lekko zakwaszenie) i pozostawiano na pewien czas w lodówce. Wydziela się bezbarwny, krystaliczny osad trudno rozpuszczalny w wodzie substancji. Osad odwirowywano i odrzucano. Wydzielona substancja jest kwasem organicznym, którego nie identyfikowano.



Rys. 4. Aparat do rozdziału przeciwnieprądowego wstępnego.

W wyniku dwukrotnie przeprowadzonego rozdziału wstępnego otrzymywano z materiału surowego, uzyskanego z 10 litrów hodowli (od 3 do 9 g) zawsze tę samą w przybliżeniu ilość substancji równą ok. 500 mg.



Rys. 5. Pojedynczy element aparatu do rozdziału wstępnego.

Porównanie aktywności obu preparatów jest następujące: antybiotyk surowy w stężeniu ok. 0,15 mg/ml daje strefę zahamowania o średnicy 20 mm. Taką samą strefę zahamowania daje po rozdziale w stężeniu 0,045 mg/ml. Zawartość azotu z początkowej ok. 2,3% wzrosła do około 6,5%.

Otrzymany preparat jest wolny od glikozy. W toku rozdziału usunięta została znaczna część barwników. Zawarte w materiale surowym ciała barwne rozdzieliły się na dwa składniki. Jeden, bardziej brązowy barwnik, lepiej rozpuszczalny w fenolu, pozostał w początkowych elementach. Drugi, rozpuszczalny lepiej w wodzie, bardziej żółty powędrował do elementów końcowych. Elementy 2–13 zawierają już tylko niewielkie ilości barwników.

Rozdział przeciwnieprądowy właściwy

W tym etapie oczyszczania zastosowano rozdział 89 — przejściowy. Ta ilość przejść wystarcza w większości wypadków do rozdzielania nie specjalnie skomplikowanych mieszanin substancji. W rozdziale tym następuje zasadnicze rozdzielanie substancji aktywnej od różnych zanieczyszczeń o współczynnikach rozdziału niezbyt odległych od antybiotyku. Substancje te ze względu na zbyt małe różnice tych

współczynników nie zostały usunięte. W rozdziale wstępnym razem z cukrem.

Przebieg krzywej teoretycznej obliczono według przybliżonego równania:

$$C_x = \frac{K^x}{x^{x+0,5} \cdot (n-x)^{n-x+0,5}} \cdot A$$

gdzie C_x — ilość substancji w elemencie nr x w porównaniu z ilością wyjściową.

K — współczynnik rozdziału

n — ilość przejść w rozdziale

x — numer elementu obliczanego ($x = 0, 1, 2, \dots, n$)

A — wielkość stała dla danego rozdziału i równa:

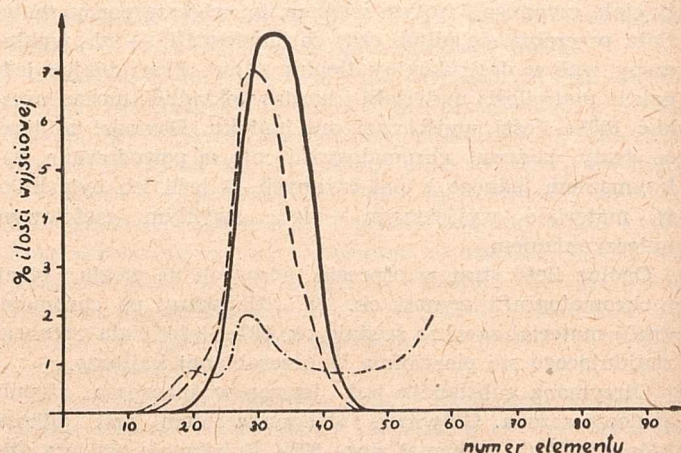
$$A = \frac{n^{n+0,5}}{\sqrt{2\pi} (K+1)^n}$$

Równanie jest dostatecznie dokładne przy zachowaniu warunków: n , x , oraz $(n-x) \geq 10$.

Maksimum krzywej aktywności w rozdziale 89 — przejściowym znajduje się według równania w elemencie $N_{\max}$:

$$N_{\max} = n \cdot \left(\frac{K}{K+1} \right) = 55$$

Obliczono ilość substancji w tym elemencie, a następnie symetrycznie po obu stronach krzywej. Przebieg krzywej teoretycznej wraz z krzywymi uzyskanymi na drodze analitycznej pokazany jest na rys. 6.



Rys. 6. Krzywe rozprzestrzenienia substancji w rozdziale przeciwnieprądowym 89-przejściowym.

— Krzywa teoret. substancji aktywnej
 - - - Krzywa prakt. subst. aktywn. względem Sh. Shigae
 - · - · - Krzywa substancji suchej.

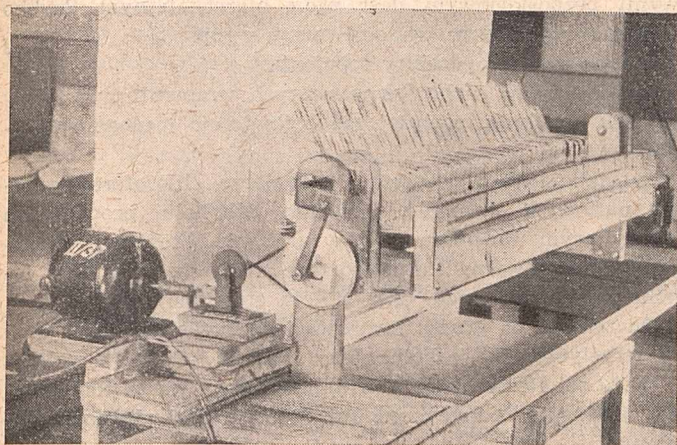
Do rozdziału zastosowano — jak już uprzednio wspomniiano — aparat szklany systemu Craiga (rys. 7 i 8). Pojemność każdego elementu wynosiła po 4,5 ml każdej fazy. Do rozdziału brano jednorazowo po ok. 500 mg substancji. Większych ilości ze względów tych samych co i w poprzednim rozdziale nie można było stosować.

Po skończonym rozdziale zbadano w poszczególnych elementach zawartość substancji suchej oraz substancji aktywnej obliczonej na podstawie aktywności względem trzech rodzajów drobnoustrojów: *Shigella Shigae*, *Proteus OX-19* Lister i *Staph. aureus* 209—P. Dla przejrzystości na wykresie podana jest tylko krzywa aktywności względem *Sh. Shigae*. Pozostałe krzywe przebiegają bardzo podobnie lub nawet pokrywają się.

Z przebiegu powyższych krzywych można wnioskować, że preparat wyjściowy zawiera tylko jeden składnik czynny (jeden antybiotyk), gdyż krzywe rozprzestrzenienia aktyw-

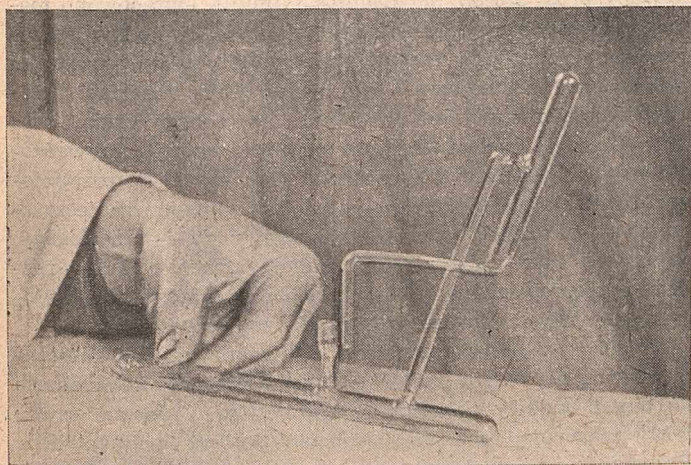
ności posiadają jedno maksimum i bardzo zbliżony przebieg i to w stosunku do trzech gatunków drobnoustrojów z różnych grup.

Analizując kształt krzywej rozprzestrzenienia substancji suchej, (a więc sumy wszystkich substancji zawartych w poszczególnych elementach) można zauważyć obecność trzech



Rys. 7. Aparat do rozdziału przeciwprowodowego właściwego.

składników. Krzywe ich zachodzą na siebie częściowo. Wyraźnie zaznacza się krzywa substancji aktywnej z maksimum dokładnie w punkcie maksimum krzywej aktywności. Po lewej i prawej stronie bieżą krzywe zanieczyszczeń. Zanieczyszczenie prawe występujące w dużej ilości posiada bardzo odległy od antybiotyku punkt maksimum (znaczna różnica K). Nie jest więc trudne do oddzielenia. Z kolei zanieczyszczenie widoczne po lewej stronie krzywej aktywności chociaż występujące w znacznie mniejszej ilości jest trudniejsze do całkowitego oddzielenia, gdyż współczynnik rozdziału tej substancji jest bardzo zbliżony do współczynnika antybiotyku i krzywe tych substancji znacznie zachodzą na siebie.



Rys. 8. Pojedynczy element aparatu do rozdziału właściwego.

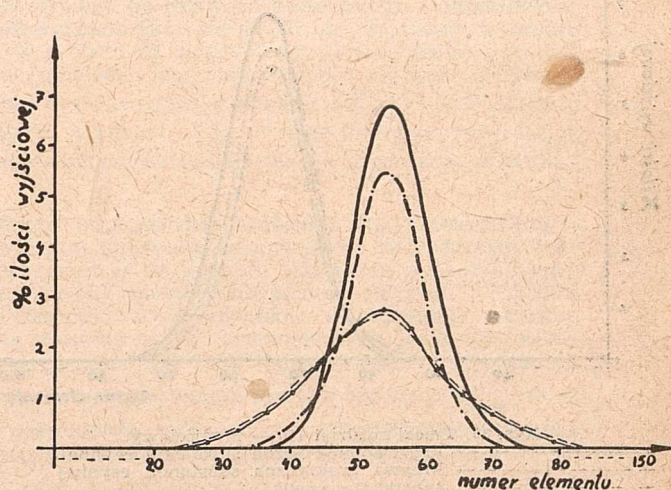
Podsumowując powyższe spostrzeżenia dochodzimy do wniosku, że w rozdziale właściwym nie zostało osiągnięte całkowite oczyszczenie substancji aktywnej. Konieczne jest dalsze ostateczne oczyszczenie. Przeprowadzono je przez zastosowanie wieloprześciowego rozdziału przeciwprowodowego i kilkakrotne jego powtórzenie.

Po skończonym rozdziale brano zawartość elementów 22—42 jako zawierające — jak wynika z wykresu — prawie całą ilość substancji aktywnej, a jedynie małą część zanieczyszczeń. Bilans wyników rozdziału właściwego jest nastę-

pujący: z około 500 mg materiału wyjściowego otrzymano po rozdziale ok. 150 mg. Zawartość azotu z ok. 6,5% wzrosła do ok. 7,0%. Podobnie wzrosła i aktywność. Dla otrzymania strefy zahamowania o średnicy 20 mm konieczne stężenie materiału wyjściowego wynosi 0,045 mg/ml, podczas gdy substancji po rozdziale wystarczy ok. 0,017—0,018 mg/ml. Straty w procesie rozdziału właściwego wynoszą ok. 30%. Uzyskany materiał zawiera ok. 70% ilości wyjściowej substancji czynnej.

Rozdział przeciwprowodowy wieloprześciowy

W tym etapie stosowano rozdział 150 — prześciowy. Krzywą teoretyczną obliczono jak poprzednio. Do rozdziału użyto 583 mg substancji po rozdziale właściwym. Sposób prowadzenia rozdziału i aparatura także jak poprzednio. Cała procedura trwała trzy doby. Prowadzenie rozdziału całą dobę bez przerwy jest konieczne, gdyż przy zbyt długim kontakcie antybiotyku z fenolem następuje zwolna unieczynnianie. Po rozdziale, na podstawie danych analitycznych, znaleziono w poszczególnych elementach zawartość substancji suchej, azotu i substancji aktywnej (mierzonej według aktywności względem *Sh. Shigae*). Zawartość azotu zbadano celem ostatecznego wyjaśnienia związku z substancją aktywną tego pierwiastka, który stale i uporczywie towarzyszy przy wszelkich próbach oczyszczania antybiotyku. Wyniki podane są na wykresie (rys. 9).



Rys. 9. Rozprzestrzenienie substancji w rozdziale 150 — prześciowym
— krzywa teoretyczna
- - - - - aktywność względem *Sh. Shigae*
- · - · - substancja sucha
· · · · · azot.

Analizując kształt krzywych ostatecznie upewniamy się co do tego, że mamy do czynienia z jedną substancją aktywną (jedno maksimum bez żadnych pobocznych punktów maksimum i bez punktów przecięć). Ponadto widoczne jest, że krzywa substancji suchej, jakkolwiek nie posiada żadnych deformacji i kończy się przy wartościach zerowych nie przechodząc w inną krzywą, ma jednak niepokojący przebieg na swoich krańcach. Wartości jej są tu za duże. Częściowo można to przypisać niedoskonałemu ważeniu, gdyż ilości substancji w skrajnych elementach są niewielkie, kilkunastomiligramowe. Należy jednak przypuścić, że w otrzymanej substancji obecne są jeszcze pewne ilości zanieczyszczeń o współczynniku rozdziału niesłychanie zbliżonym do antybiotyku. Zanieczyszczenia te umiejscawiają się na krańcach krzywej. Usunięto je przez wybranie składników nie położonych zbyt blisko krańców krzywej i poddanie ich zawartości jeszcze dwa razy rozdziałowi 150 — prześciowemu.

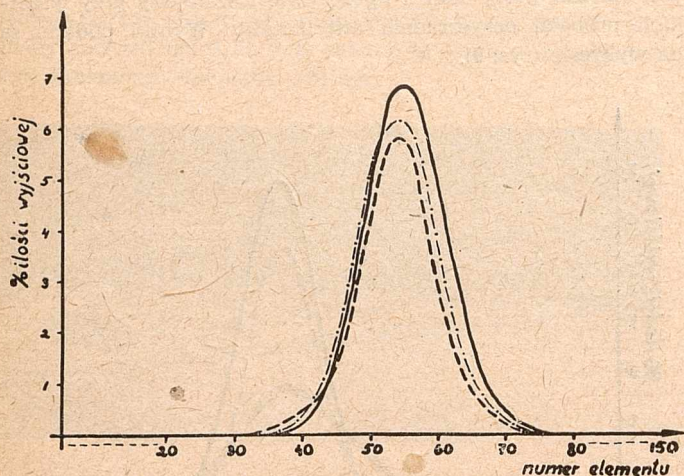
Porównując krzywe azotu substancji suchej i substancji aktywnej przekonujemy się o azotowym charakterze substancji czynnej.

Do dalszego przerobu brano zawartość elementów Nr 42—65. Strata substancji aktywnej jest w tym wypadku minimalna, a odrzucone zostały w ten sposób w znacznej części, umiejscowione na skrajach krzywej substancji aktywnej, zanieczyszczenia.

Wydajność substancji aktywnej w procesie rozdzielu 150 — przejściowego (uwzględniając tylko elementy Nr 42—65) wynosi ok. 70% (straty — 30%), zaś substancji suchej 49%. Z 583 mg wyjściowego materiału otrzymano więc ok. 285 mg.

Uzyskana substancja w porównaniu z wyjściową ma większą zawartość azotu. Ilość jego wynosi 8%. Także znacznie wzrosła aktywność. Preparat w stężeniu ok. 0,01 mg/ml daje strefę zahamowania o średnicy 20 mm.

Jak wyżej wspomniano celem ostatecznego usunięcia resztek zanieczyszczeń poddano uzyskany materiał jeszcze dwukrotnie rozdzielu 150 — przejściowemu, biorąc do dalszego przerobu za każdym razem jedynie zawartość elementów Nr 42—65. W ostatnim (trzecim) rozdziale 150 — przejściowym obserwowano rozprzestrzenienie substancji suchej i substancji czynnej (mierzono aktywność względem Sh. Shigae). Wyniki podane na wykresie (rys. 10).



Rys. 10. Trzeci rozdział 150 — przejściowy.

— krzywa teoretyczna substancji czynnej
 - - - - - krzywa praktyczna substancji czynnej
 substancja sucha.

Analizując dane doświadczalne można stwierdzić, że mamy do czynienia z substancją jednorodną, a w najgorszym przypadku z substancją zanieczyszczoną jakąś inną o tym samym co antybiotyk współczynniku rozdzielu. Ta ostatnia ewentualność wydaje się jednak mało prawdopodobna.

Krzywa rozprzestrzenienia badanej substancji jest typową krzywą substancji jednorodnej, czystej. Za jednorodnością przemawia też stałość własności substancji wzdłuż całej krzywej poprzez wszystkie elementy (brano pod uwagę aktywność na jednostkę wagi).

Otrzymany antybiotyk prawie wcale nie różni się od materiału uzyskanego po pierwszym 150 — przejściowym rozdziale. Zawartość azotu pozostaje nadal = 8,0%. Jedynie aktywność nieznacznie wzrosła. Średnio roztwór o stężeniu 0,008 mg/ml daje strefę zahamowania o średnicy 20 mm. Przez dalsze, dwukrotne powtórzenie rozdzielu 150 — przejściowego zostały więc usunięte, w niewielkiej ilości jedynie obecne, reszty zanieczyszczeń.

Wydajność globalna antybiotyku w opisanej metodyce nie jest duża. Z 1 litra dojrzałej hodowli otrzymuje się około

5 mg czystej tetainy. Jest to poniżej 10% substancji aktywnej znajdującej się pierwotnie w hodowli.

Własności tetainy czystej.

Czysty antybiotyk otrzymany wyżej opisaną metodą jest w stanie stałym ciałem prawie bezbarwnym (lekko żółtawym), bezpostaciowym, dość silnie higroskopijnym. Szybko wchłania z powietrza wilgoć tworząc syrop.

Nie posiada temperatury topnienia.

Ogrzewany na sucho już w niższych temperaturach (poniżej 100°) żółknie, powyżej zaś brunatnieje i ulega rozkładowi.

Substancja nie rozpuszcza się w eterze, chloroformie, eterze naftowym, acetonie, benzenie, alkoholu propylowym i butylowym. Rozpuszcza się w niższych alkoholach: metylowym i etylowym. Doskonale rozpuszcza się w wodzie, fenolu nasyconym wodą oraz glikolu etylenowym.

Odczynniki na grupy: kwasową i aminową nie dają charakterystycznych reakcji. Jony metali (Cu^{++} , Pb^{++} i Ba^{++}), a także sól Reineckego, wolframian sodu i kwas pikrynowy nie wytrącają żadnych osadów. Reakcja ninhydrynowa dodatnia.

Substancja nie zawiera siarki. Zawartość azotu oznaczona metodą Kjeldahla wynosi 8,0%. Hydrolizat czystej tetainy otrzymany przez 18-godzinne ogrzewanie we wrzącej wodzie antybiotyku ze stężonym kwasem solnym daje w metodzie Van Slykea wartość odpowiadającą zawartości 7,8% azotu aminowego.

Tetainę można osuszać najlepiej drogą liofilizacji. Zachodzi jednakże przy tym dość znaczna inaktywacja, sięgająca kilkudziesięciu procent (ok. 50).

Tetaina bardzo łatwo dializuje przez gęste nawet błony kolodionowe.

Streszczenie i wnioski

Izolowano w stanie czystym antybiotyk „tetainę” produkowany przez szczep „9” *Bacillus Pumilus*. Opracowano metodę polegającą na fermentacji głębinowej w hodowli przewietrzanej, adsorpcji na węglu aktywnym, elucji roztworem n-butanolu, chromatografią na tlenku glinu, rozdziale przeciwpłądowym z użyciem faz fenolu nasyconego wodą i wody nasyconej fenolem. Rozdział przeciwpłądowy prowadzono w trzech etapach. I — rozdział wstępny 19 — przejściowy dwukrotnie powtórzony; usunięto tu główne zanieczyszczenie — glikozę. II — rozdział właściwy 89 — przejściowy; oddzielono tu z grubsza inne zanieczyszczenia. III — rozdział wieloprejsiowy 150 — przejściowy, trzykrotnie powtórzony; zostały w nim usunięte reszty zanieczyszczeń.

Zbadano ważniejsze własności otrzymanej czystej substancji. W obecnej chwili trudno jest powiedzieć coś konkretnego na temat budowy chemicznej antybiotyku. Jednakże pewne fakty sugerują, że badana substancja jest polipeptydem. Przemawia za tym do pewnego stopnia zawartość azotu aminowego w hydrolizacie, która jest w granicach błędu równa zawartości azotu ogólnego przed hydrolizą. Przemawia za tym także dodatnia reakcja ninhydrynowa.

Antybiotyk wolnych grup kwasowych i aminowych prawdopodobnie nie posiada. Do stwierdzenia tego skłaniają takie fakty, jak brak charakterystycznych reakcji z odczynnikami na grupy aminowe i kwasowe oraz jednakowy stopień adsorbowania się na węglu aktywnym w środowisku kwaśnym, alkalicznym i obojętnym. Ostatecznie będzie można o tym zdecydować po wykreśleniu krzywej miareczkowania potencjometrycznego. Wchodzi to już jednak w zakres następnej pracy — badań nad budową chemiczną tetainy.

Antybiotyk ma prawdopodobnie bardzo małą cząsteczkę z uwagi na dużą łatwość dializowania przez gęste błony kodionowe.

Tetaina działa antybiotycznie na szereg drobnoustrojów, z których najsilniej na laseczkę *Shigella Shigae*. Roztwór o stężeniu 0,008 mg/ml daje strefę zahamowania o średnicy 20 mm.

Niektóre ważniejsze własności biologiczne antybiotyku zostały zbadane przez doc. dr S. Kryńskiego i współpracowników.

W zakończeniu niniejszej pracy poczuwam się do miłego obowiązku wyrażenia podziękowania prof. dr Zygmuntowi Ledóchowskiemu za troskliwą opiekę, jaką otoczył jej wykonanie.

Czuję się też w obowiązku podziękować doc. dr S. Kryńskiemu za użyczenie szczepu „9” oraz za wykonanie badań aktywności próbek antybiotyku.

Literatura

1. Florey H. W., Chain E., Heatley N. G., Jennings M. A., Sanders A. G., Abraham E. O., Florey M. E., *Antibiotics*, London 1949
2. Baron, *Handbook of Antibiotics*, New York 1950
3. Kryński S., Borowski E., Kuchta A., Borowski J., Becla E., *Biul. P. Inst. Med. Morskiej i Tropik.*, **4**, 301 (1952)
4. Gilliver K., *Brit. J. exp. Path.*, **30**, 214 (1949)
5. Reichstein T., Shoppe C. W., *Disc. Farad. Soc.* (1949), 305
6. Zechmeister L., Chohnoky L., *Principles and Practice of Chromatography*, London 1950
7. Craig L. C., *J. biol. Chem.*, **155**, 519 (1944)
8. Craig L. C., Golumbic C., Titus E., *J. biol. Chem.*, **161**, 321 (1945)
9. Williamson B., Craig L. C., *J. biol. Chem.*, **168**, 687 (1947)
10. Craig L., Gregory D., Barri H., *Aminikisłoty i Biełki*, *Izd. Inostr. Lit., Moskwa 1952* (tłum. z ang.: Cold Spring Harbor Symposia, Vol. 14—1950).

Spektrofotometryczna metoda oznaczania witaminy B₁₂ w hodowlach drobnoustrojów

543.867:545.822:577.16B₁₂

J. Janicki, J. Pawelkiewicz, St. Stawicki i K. Zdroń.

Opracowano modyfikację metody Rudkina i Taylora oznaczania witaminy B₁₂ w materiale mikrobiologicznym. Modyfikacja polega na zagęszczaniu witaminy (otrzymanej przez ekstrakcję alkoholem benzylovym i reekstrakcję wodą) przez przeprowadzenie jej z wodnego wyciągu do roztworu acetonowego i odparowanie acetonu w późni. Przy użyciu zmodyfikowanej metody można ograniczyć się do 30 µg witaminy w próbce (metoda oryginalna wymaga co najmniej 200 µg witaminy w próbce). W zagęszczonym koncentracie oznaczano witaminę na drodze pomiaru ekstynkcji kompleksu dwucyjanowego mierzonego wobec roztworu witaminy B₁₂ jako roztworu porównawczego przy długości fali 588 mµ (współczynnik ekstynkcji $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 58,2$). Według Rudkina i Taylora maksimum do występuje dla fali o długości 582 mµ i $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 54$ (może się zmieniać w zależności od użytego układu optycznego). Metoda spektrofotometryczna nadaje się do oznaczania witaminy B₁₂ w materiale pochodzącym z hodowli drobnoustrojów.

Разработана модификация методов Рудкина и Тейлора определения витамина B₁₂ в микробиологическом материале. Эта модификация состоит в сгущении витамина (полученного экстракцией бензиловым спиртом и реэкстракцией водой) путем проведения ее из водного экстракта в раствор ацетона и выпаривание ацетона в вакууме. По описанному методу можно определить витамин в пробах содержащих его от 30 µg (по Рудкину и Тейлору — от 200 µg). В загущенном концентрате витамин определялся путем измерения экстинкции дicyанового комплекса по отношению к раствору витамина B₁₂ в качестве сравнительного раствора при длине волны 588 mµ (коэффициент экстинкции $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 58,2$). По Рудкину и Тейлору этот максимум появляется для волны длиной 582 mµ и $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 54$ (максимум изменяется в зависимости от примененной оптической системы). Спектрофотометрический метод пригоден для определения витамина B₁₂ в материале происходящем из микроорганизмов.

The modification of Rudkin and Taylor method of determining vitamin B₁₂ in microbiological material has been worked out. The modification consists in concentrating the vitamin solution (obtained by extraction with benzyl alcohol and reextraction with water) by removing the product from the water extract into acetone solution and by evaporating acetone under reduced pressure. Thanks to this modification determinations are possible in samples containing no more than 30 µg of vitamin B₁₂ (the original method requires no less than 200 µg B₁₂ in sample). The vitamin has been determined in thickened concentrate by measuring extinction of dicyanate complex in comparison with standard solution of vitamin B₁₂ at the wave length 588 mµ (coefficient of extinction $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 58,2$). According to Rudkin and Taylor this maximum appears for wave length 582 mµ and $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 54$ (it may change depending on the applied optical system). Spectrophotometric method can be successfully used to determine vitamin B₁₂ in materials obtained from the culture of microorganisms.

Wstęp

Witaminę B₁₂ oznacza się najczęściej metodami mikrobiologicznymi opartymi na takich organizmach doświadczalnych, jak *Lactobacillus lactis Dornier*, *Lactobacillus Leichmannii*, *Escherichia coli* i *Euglena gracilis*. Metody chemiczne są mniej czułe i nie dają się zastosować do większości układów biologicznych, w których chcemy oznaczać witaminę B₁₂. Tym niemniej niespecyficzność metod mikrobiologicznych (z których najbardziej obiecująca jest metoda z *Euglena gracilis*) skłania do wyszukania nowych metod chemicznych i fizykochemicznych oznaczania witaminy B₁₂.

Pierwszą praktyczną metodą chemiczną oznaczania cyjanokobolaminy (witaminy B₁₂) była metoda Boxera i Rickarda (1) oparta na fotochemicznym rozkładzie cyjanokobolaminy z wydzieleniem cyjanowodoru i jego oznaczeniu. Metoda ta nie nadaje się jednak, wg naszych badań, do oznaczania witaminy B₁₂ w płynach fermentacyjnych. Metoda Fantesa i Irelanda (2) i analogiczna metoda Heinricha (3) oparte były na kolorymetrycznym pomiarze czerwono zabarwionej pochodnej witaminy B₁₂ otrzymanej na drodze kwaśnej hydrolizy i estryfikacji wytworzonego kwaśnego produktu n-oktanolom. Heinrich stosował ją do oznaczenia witaminy B₁₂ w preparatach wątrobowych. Inną próbą oznaczania

kompleksu witamin B_{12} w preparatach wątrobowych była praca Endera i Stega (4), w której obliczano zawartość witaminy z polarograficznych pomiarów organicznie związanego kobaltu.

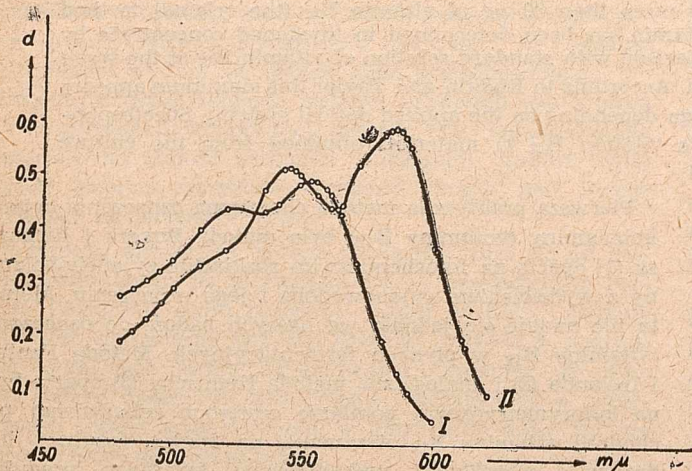
Pierwszą fizykochemiczną metodę oznaczania witaminy B_{12} w zastosowaniu do hodowli drobnoustrojów podali Rudkin i Taylor (5). Oparli ją oni na różnicy widm absorpcyjnych witaminy B_{12} i jej kompleksu dwucyjanowego utworzonego przez działanie nadmiaru jonów CN. Badacze ci obliczali zawartość witaminy w roztworze z pomiarów różnicy ekstynkcji obu form dla określonej długości fali. Wartość metody polega na tym, że zanieczyszczenia zawarte w roztworze nie wpływają na różnicę ekstynkcji roztworu w badanym zakresie widma. Dalszym udoskonaleniem metodycznym pracy Rudkina i Taylora było wprowadzenie przez nich bardzo selektywnego rozpuszczalnika, a mianowicie alkoholu benzylowego, do ekstrakcji witaminy B_{12} we wstępnym procesie izolacji z pożywek.

Metoda przedstawiona przez nas jest modyfikacją metody Rudkina i Taylora. Autorzy ci ekstrahowali witaminę B_{12} z materiału mikrobiologicznego przy pomocy alkoholu benzylowego i oznaczali ją w tym ekstrakcie. Modyfikacja polega na silnym zagęszczaniu tego koncentratu. Zagęszczanie przeprowadza się na drodze ekstrakcji witaminy acetonem z koncentratu wysyconego siarczanem amonowym i odparowania roztworu acetonowego w próżni. Modyfikacja ta uczuliła metodę oznaczania witaminy B_{12} redukując bezwzględną zawartość potrzebnej do analizy witaminy z 200 μg (wg metody Rudkina i Taylora) do 30 μg w metodzie stosowanej przez nas.

Część doświadczalna

1. Badanie widm absorpcyjnych witaminy B_{12} i jej kompleksu dwucyjanowego oraz wyznaczenie maksimum różnicy ekstynkcji dla obu form

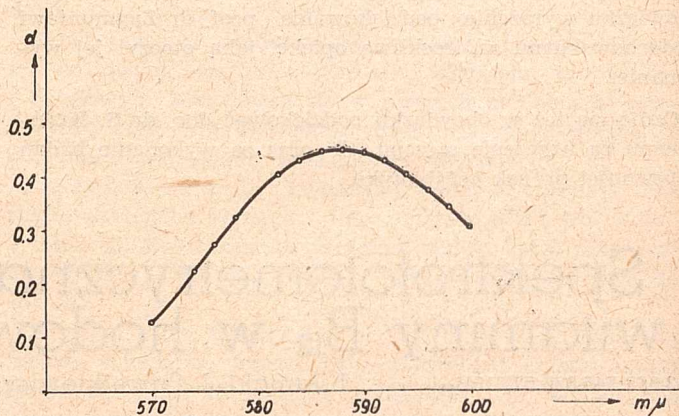
Celem oznaczenia maksimum różnicy ekstynkcji dla witaminy B_{12} i jej kompleksu dwucyjanowego przyrządzono dwa roztwory. Pierwszy zawierał 2,00 ml podstawowego roztworu krystalicznej witaminy B_{12} i 0,50 ml wody destylowanej. Drugi roztwór zawierał 2,00 ml podstawowego roztworu witaminy B_{12} i 0,50 ml 10% roztworu NaCN. Po czterech godzinach, kiedy nastąpiło kompletne przejście w formę dwucyjanową, dokonano pomiarów widm absorpcyjnych. Stężenie końcowe witaminy B_{12} w próbach oznaczono spektrofotometrycznie korzystając z wartości współczynnika ekstynkcji $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 63$ dla fali o długości 550 $m\mu$ (6). Wyniosło ono 77,8 $\mu\text{g/ml}$. Pomiarów dokonano na spektrofotetrze



Rys. 1. Widmo absorpcyjne witaminy B_{12} (I) i kompleksu dwucyjanowego witaminy B_{12} (II) (77,8 $\mu\text{g/ml}$)

Unicam Cambridge przy szerokości szczeliny 0,015 mm w naczynkach o szerokości 1 cm. Wykresy widm absorpcyjnych zestawione są na wykresie 1.

Maksima absorpcji dla witaminy B_{12} występują przy długości fali 523 i 552 $m\mu$, dla kompleksu dwucyjanowego przy 544 i 584 $m\mu$ z minimum przy długości fali 562 $m\mu$. Punkty przecięcia krzywych absorpcyjnych spotykamy dla długości fal: 531, 551 i 563 $m\mu$. Różnią się one nieco od analogicznych danych Rudkina i Taylora, którzy podają punkty przecięcia 530, 545 i 558 $m\mu$. Różnice te mogą wynikać ze stosowania różnych układów optycznych.



Rys. 2. Widmo absorpcyjne kompleksu witaminy B_{12} , mierzone wobec roztworu witaminy B_{12} jako roztworu porównawczego (77,8 $\mu\text{g B}_{12}/\text{ml}$).

Wykres 2 przedstawia różnicę ekstynkcji obu form witaminy, jako funkcji długości fali.

Krzywe przedstawione na wykresie 2 oparte są na zbadaniu widma absorpcyjnego kompleksu dwucyjanowego, mierzonego wobec roztworu witaminy B_{12} (o tym samym stężeniu) jako roztworu porównawczego. Maksimum różnicy przypadło dla fali o długości 588 $m\mu$. Wartość liczbowa różnicy współczynników ekstynkcji obliczono z równania:

$$(E_{1\text{cm}}^{1\%})_{588\text{ m}\mu} = \frac{(d)_{588} \cdot 10^4}{c} = \frac{0,453 \cdot 10^4}{77,8} = 58,2$$

gdzie d — gęstość optyczna próby dla fali 588 $m\mu$

c — stężenie w mikrogramach na ml.

Rudkin i Taylor uzyskali maksimum przy fali o długości 582 $m\mu$,

$$(E_{1\text{cm}}^{1\%})_{582\text{ m}\mu} = 54.$$

2. Metoda oznaczania witaminy B_{12} w hodowlach drobnoustrojów

a) Odczynniki

1. NaCN p.a. roztwór 10%.
2. Bezwodny Na_2SO_4 p.a. (sproszkowany i przesiany przez drobne sito).
3. Alkohol benzylowy — preparat handlowy techniczny, destylowany dwukrotnie w próżni (15 mm Hg).
4. Chloroform ch.cz. — wytrząsany z równą objętością 2n NaOH, następnie dwa razy z wodą, suszony Na_2SO_4 i destylowany.
5. NaH_2PO_4 p.a. — 1 molowy roztwór.
6. NaOH p.a. — 20% roztwór.
7. Aceton p.a.
8. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ p.a.
9. CCl_3COOH p.a. 20% roztwór.

b) Przygotowanie próby do analizy

Witaminę B_{12} oznaczano w materiale z podpowierzchniowych hodowli promieniowców z rodzaju *Streptomyces*. Około

250–500 ml sfermentowanej pożywki dokładnie wirowano, po czym odwirowaną grzybnę rozprowadzono 250–400 ml wody destylowanej i zakwaszono 20% roztworem CCl_3COOH do $\text{pH} = 3,0$ (oznaczano na jonometrze z elektrodą szklaną) i ogrzewano 15 min. w 60° , licząc od chwili osiągnięcia tej temperatury. Następnie zawieszinę studzono i ponownie wirowano. Klarowny, odbiałczony centryfugat sączone dodatkowo przez lejek Büchnera, na którym umieszczono nieco rozbitej bibuły jako masę sączącą. Przesącz zubożniętano 10% roztworem NaCN , po czym mierzono jego objętość.

c) Izolacja witaminy B_{12} z próby

200 ml zubożnionego roztworem cyjanku przesączu przenoszono do rozdzielacza poj. 300 ml i zadawano 10 ml 10% roztworu NaCN . Po upływie godziny dodawano 32 g bezwodnego Na_2SO_4 . Po jego rozpuszczeniu alkalizowano próbę przy pomocy 20% roztworu NaOH do $\text{pH} = 11,0$. Następnie próbę ekstrahowano trzy razy alkoholem benzylowym (25, 20 i 15 ml). Oddzielony alkohol benzylowy wirowano dodatkowo celem usunięcia zemulgowanej fazy wodnej, przenoszono ilościowo do rozdzielacza o poj. 150 ml, dodawano 45 ml chloroformu, po czym mieszaninę ekstrahowano 3–4 razy używając do każdej ekstrakcji 15 ml wody. Połączone ekstrakty wodne zadawano ca 2 ml roztworu NaH_2PO_4 , po czym wytrząsano 3–6 razy równą objętością chloroformu dla usunięcia śladów alkoholu benzylowego. Po usunięciu chloroformu (ślady mogą pozostać) próbę zadawano około 25 ml acetonu i wysycano stałym siarczanem amonowym ($2/3$ wysycenia).

Następnie przenosi się warstwę wodną do rozdzielacza, a warstwę acetonową do 100 ml kolbki destylacyjnej. Warstwę wodną ponownie ekstrahuje się 20 ml acetonu, po czym aceton zlewa się do kolbki destylacyjnej z porcją z pierwszej ekstrakcji. Aceton odparowuje się ostrożnie w próżni w temperaturze $40\text{--}50^\circ$. Powstały wodny roztwór przenosi się ilościowo do kalibrowanej próbówki wirówkowej, dopełnia wodą destylowaną do określonej objętości (zwykle 4–5 ml) i wiruje się silnie celem odłączenia często tu występującej drobnej zawiesiny. W wypadku obecności koloidalnej zawiesiny wytrząsa się z ca 1–2 ml chloroformu i wiruje.

d) Wykonanie pomiaru spektrofotometrycznego

Do 2 naczynek absorpcyjnych spektrofotometru odmierzają się dokładnie po 1,50 ml (lub 2,00 ml) zagęszczanego z acetonu koncentratu witaminy B_{12} i dodaje do jednego z nich 0,50 ml wody destylowanej, a do drugiego 0,50 ml 10% roztworu NaCN . Pomiar wykonuje się po 2 godzinach od chwili zadania NaCN , traktując próbę z wodą jako roztwór porównawczy. Zawartość witaminy B_{12} w próbce oblicza się według wzoru:

gdzie d_{588} — odczytana ekstynkcja dla fal o długości 588 m μ

$(E_{1\text{cm}}^{1\%})_{588}$ — współczynnik ekstynkcji dla fali o długości 588 m μ (58,2)

V_0 — objętość zagęszczanego z acetonu koncentratu (4–5 ml)

V_1 — objętość koncentratu wzięta do oznaczania spektrofotometrycznego (1,5–2,0 ml)

V_2 — $v_1 + 0,50$ ml

l — szerokość naczynia absorpcyjnego w centymetrach

1,03 — empiryczny współczynnik ekstrakcji przyjęty z pracy Rudkina i Taylora (5).

$$\text{Ilość } \mu\text{g } \text{B}_{12} \text{ w próbce} = \frac{d_{588} \cdot V_2 \cdot V_0 \cdot 1,03 \cdot 10^4}{(E_{1\text{cm}}^{1\%})_{588} \cdot V_1 \cdot l}$$

Omówienie wyników

Opisaną wyżej metodą wykonano szereg oznaczeń witaminy B_{12} w hodowlach promieniowców oraz bakterii. Otrzymane wyniki były powtarzalne w granicach do 10%. Pięciokrotne na przykład powtórzenie analizy tego samego materiału dało wyniki zawarte w granicach od 0,42–0,46 $\mu\text{g/ml}$. Wyniki oznaczeń spektrofotometrycznych były również zgodne z oznaczeniami wykonanymi metodą mikrobiologiczną przy pomocy *Euglena gracilis* (7), co ilustruje tablica 1.

Tablica 1

Ilość μg wit. B_{12} na ml pożywki wg oznaczenia:	
przy pomocy <i>Euglena gracilis</i>	metodą spektrofotometryczną
0,02	0,00
0,23	0,24
0,32	0,34
0,50	0,61
0,55	0,86
0,85	0,86
0,91	0,82

Przedstawiona wyżej metoda pozwala oznaczać od 30 μg , podczas gdy metoda Rudkina i Taylora wymaga co najmniej 200 μg witaminy B_{12} w próbce. Naszą metodą można zatem oznaczyć witaminę B_{12} w 7-krotnie mniejszych próbach tego samego materiału. Czas wykonania analizy wynosi 4–5 godzin, przy czym jedna osoba może wykonać do 6 analiz dziennie. W zmodyfikowanej przez nas metodzie otrzymywano do oznaczenia spektrofotometrycznego próbę obojętną, pozbawioną wolnego cyjanowodoru (ślady cyjanowodoru oddestylowały w próżni) i zawierającą wolną witaminę B_{12} . Rudkin i Taylor otrzymywali próbę alkaliczną, zawierającą wolne cyjanki, a samą witaminę w formie jej kompleksu dwucyjankowego. W naszym przypadku miało to tę dobrą stronę, że można było przerywać analizy w tym stadium bez obawy strat zawartości witaminy, gdyż kompleks dwucyjankowy jest mniej trwały niż wolna witamina. A co ważniejsze, dawało to dodatkowo możliwość skontrolowania specyficzności samej metody. Gdyby w badanym roztworze istniały substancje zmieniające swe widma absorpcyjne w zależności od stężenia jonów wodorowych, metoda Rudkina i Taylora dawałaby błędne wyniki, ponieważ roztwory obu naczyń absorpcyjnych posiadają w tej metodzie różne pH. W metodzie zmodyfikowanej można doprowadzić pH obu roztworów do tej samej wartości, w jednym naczyniu przy pomocy roztworu cyjanku, a w drugim odpowiednim buforem. Wykonane analizy materiału pochodzącego z hodowli promieniowców z rodzaju *Streptomyces* wykazały, że w przygotowanych do spektrofotometrowania próbach brak jest w ilościach dostrzegalnych substancji zmieniających swe widma absorpcyjne (w badanym zakresie) wraz ze zmianami pH.

Otrzymano 23. VI. 53 r.

Literatura

- Boxer, G. E. i Rickards, J. C., Arch. Biochem., **30**, 372, 382, 392 (1951)
- Fantes, K. W. i Ireland, D. M., Biochem. J., **46**, XXXIV (1950)
- Heinrich, H. C., Z. anal. Chem., **135**, 251 (1952)
- Ender, F. i Steeg, H., Biochem. Z., **321**, 426 (1951)
- Rudkin, G. O. jr. i Taylor, R. J., Anal. Chem., **24**, 1155 (1952)
- Kaczka, E. A., Donald, E. W., Kuehl, F. A. i Folkers, K., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3569 (1951)
- Janicki, J., Pawelkiewicz, J., Stawicki, St. i Zdrojewski, K., Przem. Chem. (32)9, 385 (1953).

Zastosowanie chromatografii na bibule do oznaczania witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych

J. Bogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol

615.361.36:545.84:577.16P₁₂

Instytut Leków w Warszawie

Opracowano metodę oznaczania witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych o różnym stopniu oczyszczenia i różnej zawartości witaminy. Zastosowano metodę chromatografii na bibule. Opracowano skład solwentu oraz ustalono warunki pozwalające na otrzymanie stref wzrostu w kształcie elipsy o wyraźnie zarysowanych konturach. Chromatogram wywoływano na płytach agarowych zaszczerpionych *E. Coli* mutans.

Разработан метод определения витамина B₁₂ в экстрактах из печени в разной степени очищенных и содержащих разные количества витамина. Применен метод бумажной хроматографии. Разработан состав сольвента и установлены условия, при наличии которых можно получить зоны роста в виде эллипса с отчетливо начерченными контурами. Хроматограмм проявлялся на агаровых плитках с привитым *E. coli* mutans.

The method of determining vitamin B₁₂ in liver extracts of different degree of purification and various vitamin content has been worked out. Paper chromatography has been applied. The composition of solvent and the conditions permitting to obtain the growth area in the shape of ellipse with clear outline have been established. Chromatogram has been developed on agar-agar plates inoculated with *E. Coli* mutans.

W poprzedniej pracy¹⁾ opisano oznaczanie witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych za pomocą *Escherichia Coli* A.T.C.C. 9637. Ilościowych oznaczeń tą metodą można dokonać tylko w wypadku, gdy ekstrakt zawiera nie mniej niż 1 µg witaminy B₁₂/ml, o ile zawartość witaminy B₁₂ jest niższa od 1 µg to określenie jej jest tylko jakościowe. Ilościowego określenia zawartości witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych ubogich w tę witaminę i niedostatecznie oczyszczonych dokonać można stosując chromatografię na bibule. Celem naszym było opracowanie metody ilościowego oznaczania witaminy B₁₂ we wszelkich ekstraktach tak bogatych jak i ubogich w witaminę B₁₂ oraz tak dobrze jak i mało oczyszczonych.

Już od roku 1949 wielu badaczy posługiwało się przy oznaczaniu witaminy B₁₂ chromatografią na bibule. Jedni jak Shaw²⁾ stosowali łącznie metodę chromatografii na bibule i metodę mikrobiologiczną, acydymetryczną, inni jak Cuthbertson i Lester Smith^{3,4)} odczytywali chromatogram metodą płytkową.

Nad oznaczaniem czynników antyanemicznych w ekstraktach wątrobowych pierwsi pracowali Winsten i Eigen^{5,6)}.

Po rozwinięciu chromatogramu za pomocą nasyconego wodą *n*-butanolu wywoływali go na płytkach z podłożem agarowym zaszczerpionym mikroorganizmem.

Podobnie postępowali Woodruff i Foster⁷⁾ wprowadzając pewne modyfikacje jak nasycanie bibuły 0,66 m KH₂PO₄ oraz nasycanie pasków bibuły parami rozpuszczalnika, co przyspieszało dyfuzję.

Wyżej przytoczeni autorzy stwierdzili, że *n*-butanol eluuje nie tylko witaminę B₁₂ lecz i inne czynniki wzrostowe, obecnie w ekstraktach wątrobowym, skutkiem czego na agarze powstają dwie lub kilka stref wzrostu. Powstawanie dwóch stref spowodowane może być również obecnością w ekstraktach wątrobowych witamin B₁₂ i B_{12a}.

W pracy niniejszej stosowano chromatografię wstępującą, opisaną w 1948 roku przez Williamsa i Kirby⁸⁾ posługując się bibułą Whatmana Nr 1 oraz aparaturą podobną do opisaną przez Hermanowicza i Obuchowską⁹⁾. W cylindrze o 500 ml zamkniętym korkiem, przez który przeciągnięty był drut zakończony haczykiem, zawieszano mianowicie pasek bibuły szerokości 2 cm. Głębokość zanurzenia paska regulowano opuszczając lub podciągając do góry drut. Aby zapobiec ewentualnemu skręcaniu się bibuły, u dołu w odległości 1 cm od

końca paska przesuwano cienką bagietkę. Paski bibuły przed użyciem nasycono 0,66 m roztworem KH₂PO₄. W tym celu paski bibuły umieszczano na płycie szklanej, płytę unoszono do pozycji pionowej i paski zwilżano za pomocą pipety strumieniem roztworu KH₂PO₄. Następnie paski obracano o 180°, tak by na haczyku zawiesić dolny koniec paska. Paski po zawieszeniu na haczykach suszono bardzo starannie, najpierw na powietrzu, a przy końcu umieszczając w suszarce w temperaturze 40–45°. W odległości 2,5 cm. od końca paska bibuły za pomocą kapilary umieszczano badany roztwór w ilości 0,002 ml. Następnie pasek zawieszano do wyschnięcia kropli w dokładnie wysuszonym cylindrze osłoniętym od światła. Po zupełnym wyschnięciu kropli do cylindra ostrożnie wlewano solwent. Jako solwentu używano mieszaniny 8 ml alkoholu *n*-butylowego, 10 ml alkoholu etylowego 96% i 100 ml wody redestylowanej. Po szeregu doświadczeń ustalono, że przy zastosowaniu tego solwentu otrzymuje się po wywołaniu chromatogramu najlepszy i najwyraźniejszy obraz w kształcie elipsy. Czas rozwijania się chromatogramu wynosił 1 godz. 15 min. przy czym front solwentu przesuwał się na 10 cm. W ciągu rozwijania się chromatogramu cylindry z bibułą były starannie chronione od światła. Po rozwinięciu się chromatogramu wyjmowano z cylindra paski bibuły wciąż chroniąc je od światła i dokładnie suszono w suszarce w temperaturze 40–45°. Paski te umieszczano następnie na płytach szklanych, na które uprzednio wylewano pożywkę agarową zaszczerpioną *E. Coli*. Płyty inkubowano w ciągu 18 godz w temperaturze 37°. W miejscu, gdzie na pasku bibuły znajdowała się witamina B₁₂, na podłożu agarowym powstawał obraz w kształcie elipsy o dokładnie zarysowanych brzegach. Dokładność obrazu zależy w dużej mierze od równomiernego nasycenia paska bibuły 0,66 m roztworem KH₂PO₄ oraz od dokładnego wysuszenia paska zarówno przed użyciem do właściwego doświadczenia, jak i po rozwinięciu chromatogramu przed umieszczeniem go na płycie z agarem.

Szczep używany w niniejszych doświadczeniach przeszczerpiano ze stałej pożywki agarowej, której skład podano w poprzedniej pracy¹⁾ na wodę peptonową, a po 24-godzinnej inkubacji w temp. 37° i odwirowaniu zawieszano go w takiej ilości soli fizjologicznej, by posiadał stałą gęstość wynoszącą 220 zmierzoną na fotokolorymetrze Kletta. Aparat nastawiano uprzednio na 0 za pomocą 1% roztworu eozyny. Pożywka doświadczalna posiadała skład podany w pracy Harrison Lees i Wood¹⁰⁾. Roztwory zawierające witaminę B₁₂ przed

doświadczeniem rozcieńczano tak, by 1 ml zaiwierał 0,4; 0,3 0,2; 0,1 μg witaminy B_{12} . Z tych roztworów do oznaczania brano za pomocą kapilary po 0,002 ml. Oznaczania badanego ekstraktu wątrobowego dokonywano zawsze równolegle z roztworem standartowym, przy czym oba roztwory rozcieńczane były tak, by posiadały stężenia analogiczne. Dla roztworu badanego zakładano stałe kilka różnych stężeń (2 lub 3) tak jak to podano w jednej z poprzednich prac¹¹⁾.

Aby się upewnić, że otrzymane na podłożu strefy wzrostu pochodzą od witaminy B_{12} , badany ekstrakt wątrobowy poddawano hydrolizie przy pH 10. Po hydrolizie nie otrzymywano strefy wzrostu, co wskazywało na to, że strefy powstające przy oznaczeniach preparatu nie hydrolizowanego pochodziły tylko od witaminy B_{12} .

Obliczeń zawartości witaminy B_{12} w preparacie dokonywano mierząc planimetrycznie strefy wzrostu i wykreślając krzywą dla roztworu standartowego przy uwzględnieniu wzajemnej zależności pomiędzy wielkością powierzchni strefy,

a logarytmem stężenia witaminy. Na tę krzywą rzutowano otrzymane wielkości powierzchni stref odpowiadających roztworowi badanemu.

Powierzchnia stref pozostawała w stosunku prostej proporcjonalności do logarytmu stężenia witaminy B_{12} .

Błąd doświadczalny wynosił 15%. Wyliczono go ze wzoru:

$$Y = \frac{100 \varepsilon}{\Sigma (x - \bar{x})}, \text{ gdzie}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

$\Sigma (x - \bar{x})^2$ — jest sumą kwadratów odchyłeń od średniej arytmetycznej

n — jest ilością oznaczeń

x — jest zmierzona powierzchnią strefy

$\bar{x}$ — jest średnią arytmetyczną powierzchni stref.

Otrzymano 16. VII. 53 r.

Literatura

1. J. Bogucka, J. Iwanowska, H. Kąkol, *Przem. Chem.*, (32)9, 14 (1953)
2. G. E. Shaw, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1, 695 (1949)
3. W. F. I. Curbertson, E. Lester, Smith, *Bioch. J.* 44 V 1949
4. W. F. I. Curbertson, E. Lester, Smith, *Bioch. J.* 45 Xii 1949
5. W. A. Winston, E. Eigen, *J. Biol. Chem.*, 181, 109 (1949)
6. W. A. Winston, E. Eigen, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 67, 513 (1948)

7. H. Woodruff, J. Foster, *J. Biol. Chem.*, 183, 569 (1950)
8. R. Williams, Kirby H., *Science*, 107, 481 (1948)
9. W. Hermanowicz, J. Obuchowska, *Przem. Chem.*, (29)6, 649 (1950)
10. E. Harrison, K. A. Lees, F. Wood, *Analyst*, 76, 696 (1951)
11. J. Bogucka, J. Iwanowska, H. Kąkol, *Przem. Chem.*, (32)9, 10 (1953)

Stan równowagi międzyfazowej układu ciecz-para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych Węglowodory terpenowe: I α -pinen - β -pinen

M. Bułala, J. Majewski i W. Rodziński

547.598.5:541.123.2

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Za pomocą aparatu dwupółkowego wyznaczono krzywe równowagi, składu i współczynniki aktywności dla mieszanin α -pinenu i β -pinenu pod ciśnieniem 15, 30 i 55 mm Hg. Wyniki doświadczalne porównano z zależnościami termodynamicznymi stosując równania van Laara, Margulesa i Redlicha-Kistera. Podano sposób wyznaczenia krzywej równowagi dla nieidealnej dwuskładnikowej mieszaniny cieczy korzystając ze znajomości prężności par nasyconych czystych składników oraz parametrów określających stan równowagi otrzymanych na drodze doświadczalnej dla jednego dowolnego składu mieszaniny.

При помощи двуполочного аппарата определены кривые равновесия, состава и коэффициенты активности для смесей α -пинена и β -пинена при давлении 15, 30 и 55 мм рт.ст. Экспериментальные результаты сопоставлены с термодинамическими зависимостями, применяя уравнения ван-Лаара, Маргулеса и Редлиха — Кистера. Приведен способ определения кривой равновесия для несовершенной двухкомпонентной смеси жидкостей на основании известной упругости насыщенных паров чистых компонентов и параметров определяющих равновесие, найденных экспериментальным путем, для одного свободно выбранного состава смеси.

By using two tray apparatus, the curves of equilibrium and of composition, as well as the coefficients of activity for α - and β -pinen mixtures (under the pressure of 15, 30 and 55 mm Hg) have been determined. The results of experiments have been compared with the thermodynamic relations by using equations of van Laar, Margules and Redlich-Kister. The way to define the curve of equilibrium for non-perfect mixtures of two-component liquid, has been given by taking advantage of the knowledge of pressure of saturated vapours of pure components and of parameters (obtained on experimental basis for one freely chosen composition of the mixture) determining the state of equilibrium.

Rozwijający się przemysł racjonalnego zużytkowania terpentyn krajowych wymaga przeprowadzenia szeregu badań tych terpentyn oraz określenia własności fizykochemicznych poszczególnych indywiduów wchodzących w skład terpentyn. Skład terpentyn krajowych otrzymanych z sosny pospolitej został już przez nasz Zakład opracowany¹⁰⁾, obecnie istnieją możliwości przeprowadzenia badań o znaczeniu technicznym nad mieszaninami węglowodorów terpenowych, na temat których znajdują się nieliczne wzmianki w literaturze^{1,2,13)}. Obliczanie składu fazy parowej w stanie równowagi z fazą ciekłą mieszanin cieczy jest często wykonywane w technice, szczególnie dla procesów destylacji, absorpcji

względnie adsorpcji. Jest ono niezbędne w praktyce przemysłowej przy projektowaniu urządzeń dla powyższych operacji jednostkowych oraz do ustalenia właściwego reżimu pracy istniejących aparatów w celu maksymalnego wykorzystania ich zdolności rozdzielczej. We wszystkich tych przypadkach winno opierać się na danych doświadczalnych podających zależność składu fazy parowej od składu fazy ciekłej (krzywa równowagi) lub zależności temperatury wrzenia od składu fazy ciekłej (krzywa składu) przy określonych ciśnieniach. Dane te jednak nie zawsze znajdują się w literaturze i wówczas oblicza się je teoretycznie stosując prawa Raoult'a i Henriego, do czego wystarcza znajomość

prężności par nasyconych czystych składników jako funkcji temperatury. Postępuje się tak w przypadkach, gdy ciecie zachowują się jak mieszaniny doskonałe. Warunkowi temu odpowiadają czasem układy zawierające składniki tego samego szeregu homologicznego, a więc posiadające podobne własności chemiczne, np. układ benzen-toluen. Często jednak już w tych przypadkach — a z reguły gdy w grę wchodzi ciecie niepodobne — popełnia się poważne błędy prowadzące do fałszywych wyników obliczeń. Prawo Raoult'a można zastosować dla układów rzeczywistych, jeżeli wprowadzi się poprawki uzyskane z doświadczeń. Ponieważ tego rodzaju adaptacja wymaga wielu pomiarów, stosowanie prawa Raoult'a byłoby zbędne. Wobec tego dąży się do wykorzystania tych praw w przypadkach, gdy zdolne są one określić rzeczywisty stan równowagi po nieznacznym uzupełnieniu danymi, które uzyskano na drodze doświadczałnej. Znając prężności par nasyconych czystych składników i parametry jednego stanu (np. punktu azotropowego dla danej mieszaniny) możemy wyznaczyć krzywe równowagi i składu. Korzyści jakie wypływają z takiego postawienia sprawy polegają na poważnym ograniczeniu ilości pomiarów. Te nieliczne dane, które umożliwiają stosowanie dla mieszanin rzeczywistych praw przeznaczonych dla mieszanin doskonałych, powinny być powiązane zależnością, która z kolei pozwoli zastosować je dla naszego zakresu parametrów (np stężeń) a nie dla tych, przy których przeprowadzono pomiary. Zależności te winna podać termodynamika jako nauka oparta na doświadczeniach. Z tych względów zostaną omówione równania termodynamiczne rozwiązujące powyższe zagadnienie.

Termodynamiczna interpretacja równowagi układu cieczy para roztworów nieidealnych (rzeczywistych)

Równanie Gibbsa — Duhema. Zależność termodynamiczna, która jest podstawą do wyprowadzenia wspomnianych zależności³⁾ ujęta jest równaniem podającym zależność między cząstkowymi potencjałami termodynamicznymi $G_1, G_2, G_3 \dots$ składników mieszaniny i uławkami molowymi $x_1, x_2, x_3 \dots$ określającymi stężenie poszczególnych składników mieszaniny w fazie ciekłej. Zależność ta spełnia się przy stałej temperaturze T , stałym ciśnieniu P :

$$x_1 \left(\frac{\partial G_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\partial G_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} + x_3 \left(\frac{\partial G_3}{\partial x_3} \right)_{P,T} + \dots = 0 \quad (1)$$

Ponieważ potencjał termodynamiczny dowolnego składnika mieszaniny można wyrazić równaniem:

$$G = RT \ln f \quad (2)$$

równanie (1) przyjmie postać:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} + x_3 \left(\frac{\partial \ln f_3}{\partial x_3} \right)_{P,T} + \dots = 0 \quad (3)$$

gdzie $f_1, f_2, f_3 \dots$ oznaczają lotności składników, które mogą być uważane za „idealne” ciśnienia cząstkowe i są identyczne z ciśnieniami cząstkowymi $p_1, p_2, p_3 \dots$ par poszczególnych składników nad cieczą dla warunków, w których można zastosować prawa dla gazów doskonałych.

Lewis i Randall³⁾ definiują aktywność a jako lotność względną, tzn. stosunek lotności substancji w roztworze f i jej lotność w postaci czystej f° . Zatem dla poszczególnych składników mieszaniny otrzymuje się zależności:

$$a_1 = \frac{f_1}{f_1^\circ}; a_2 = \frac{f_2}{f_2^\circ}; a_3 = \frac{f_3}{f_3^\circ}; \dots \quad (4)$$

Wreszcie współczynnik aktywności γ oznacza aktywność podzieloną przez ułamek molowy składnika w roztworze:

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}; \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}; \gamma_3 = \frac{a_3}{x_3} \dots \quad (5)$$

Ostatecznie otrzymuje się zależność na współczynnik aktywności:

$$\gamma_1 = \frac{f_1}{f_1^\circ \cdot x_1}; \gamma_2 = \frac{f_2}{f_2^\circ \cdot x_2}; \gamma_3 = \frac{f_3}{f_3^\circ \cdot x_3} \dots \quad (6)$$

Jeżeli pary nasycone składników zachowują się jak gazy doskonałe, można zastąpić lotność przez ciśnienie:

$$f_1 = p_1 \text{ oraz } f_1^\circ = P_1 \text{ gdzie:}$$

p_1 — oznacza ciśnienie (prężność) cząstkową par nasyconych danego składnika nad cieczą w równowadze.

P_1 — ciśnienie (prężność) par nasyconych czystego składnika w danej temperaturze.

Podstawiając te wartości do wzoru (6) i korzystając z prawa Daltona w postaci:

$$p_1 = P \gamma_1$$

otrzymuje się zależność określającą współczynnik aktywności dla cieczy znajdującej się w mieszaninie, której pary zachowują się jak gaz doskonały:

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{P \cdot x_1} = \frac{P \cdot \gamma_1}{P_1 \cdot x_1}; \gamma_2 = \frac{P \cdot \gamma_2}{P_2 \cdot x_2}; \dots \quad (8)$$

gdzie:

P — oznacza ciśnienie całkowite par nasyconych nad mieszaniną cieczy

$\gamma_1, \gamma_2 \dots$ — ułamki molowe składników w fazie pary.

Dla przypadku gdy spełnia się prawo Raoult'a, współczynnik aktywności równy jest jedności i wówczas:

$$P \cdot \gamma_1 = P_1 \cdot x_1$$

Równanie to stosowane jest często w praktyce i powoduje poważne błędy. Przekonać się można o tym mierząc wielkości wchodzące w skład wzoru i podstawiając do równania (8), przy czym okaże się, że współczynnik aktywności jest większy lub mniejszy od jedności, co może być miarą tzw. dodatnich lub ujemnych odchyżeń od prawa Raoult'a.

Wracając do właściwego toku postępowania, wprowadza się do równania Gibbsa (3) zależność wyrażoną równaniem (6). Ponieważ w stałej temperaturze lotności względne są wielkościami stałymi a zmiana składu dla całego układu równa się 0: $d(x_1 + x_2 + x_3 + \dots) = d(1) = 0$; otrzymuje się równanie Gibbsa — Duhema w ostatecznej postaci:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} + x_3 \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_3} \right)_{P,T} + \dots = 0 \quad (9)$$

Dla mieszaniny dwuskładnikowej:

$$\partial x_1 = - \partial x_2 \text{ czyli}$$

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} \dots \quad (10)$$

Z przytoczonego postępowania wynika, że współczynnik aktywności może być tym czynnikiem, który umożliwi stosowanie prawa Raoult'a dla wyznaczania zależności składu par w stanie równowagi. Wartości jego zależą od składu mieszaniny cieczy wyrażonego uławkami molowymi ($x_1, x_2, \dots$) i funkcję tę podaje równanie (10). Powyższa funkcja jednak zakłada stałość ciśnienia i temperatury. Pierwszy warunek jest przeważnie zachowywany, gdyż operacje prowadzi się zazwyczaj pod stałym ciśnieniem. Natomiast temperatura układu dwufazowego w stanie równowagi pod stałym ciśnieniem zmienia się w zależności od składu fazy ciekłej (temperatura wrzenia mieszaniny). Dla małych zakresów temperatur, tzn. gdy temperatury wrzenia czystego składnika cięższego i czystego składnika lżejszego mieszaniny różnią się w małym stopniu (2), można z zadowalającym przybliżeniem korzystać ze wzoru (9) lub (10); przy większym zakresie temperatur wprowadza się poprawki⁴⁾. Umożliwienie korzystania z zależności (9) wymaga rozwiązania równania różniczkowego. Dokonali tego w sposób zadowalający van Laar⁵⁾, Margules⁶⁾ oraz Scatchard i Hamer⁷⁾. Pierwsze

dwa rozwiązania znalazły najszersze zastosowanie, wobec tego zostaną poniżej omówione.

Równanie van Laara. Van Laar podał rozwiązanie równania różniczkowego Gibbsa — Duhema dla dwuskładnikowej mieszaniny cieczy w sposób niezbyt dogodny dla wykonania obliczeń. Zmodyfikowana postać⁸⁾ wyraża się równaniem dla obu składników mieszaniny w sposób podany poniżej:

$$\lg y_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A \cdot x_1}{B \cdot x_2}\right)^2}; \lg y_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B \cdot x_2}{A \cdot x_1}\right)^2} \quad (11)$$

y_1, y_2 — współczynniki aktywności składników mieszaniny
 A, B — stałe dla danej mieszaniny

x_1, x_2 — ułamki molowe składników w fazie ciekłej.

Oba równania przedstawione są graficznie na rys. 1a i 1b linią ciągłą.

Na osi odciętych odkładano ułamki molowe składnika lżejszego (x_1). Ułamek molowy składnika cięższego wynika z zależności: $x_2 = 1 - x_1$. Rys. 1a wykazuje odchylenia dodatnie od prawa Raoult'a; stałe A i B są wartościami dodatnimi. Na rys. 1b przedstawiono współczynniki aktywności dla mieszaniny: aceton-chloroform w temp. wrzenia pod ciśnieniem normalnym. Stałe są ujemne i wynoszą: $A = -0,44$; $B = -0,34$. Mieszanina ta wykazuje ujemne odchylenia od prawa Raoult'a.

Interpretacja wzorów wykazuje, że dla wartości granicznych x otrzymuje się następujące rozwiązania:

$x_1 = 0$ ($x_2 = 1$); $\lg y_1 = A$; $\lg y_2 = 0$, $y = 1$; (12)

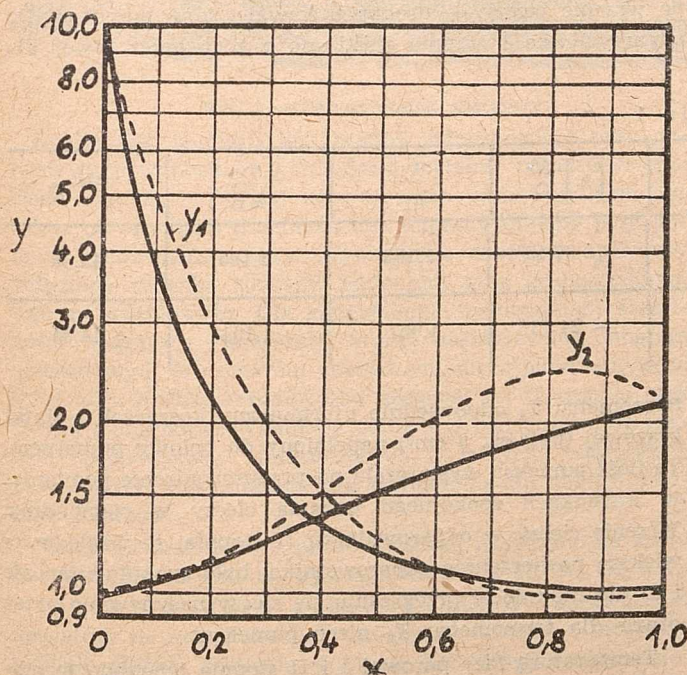
$x_2 = 0$ ($x_1 = 1$); $\lg y_2 = B$; $\lg y_1 = 0$, $y_1 = 1$; (13)

Dla czystego zatem składnika współczynnik aktywności równy jest jedności, dla nieobecnego $\lg = A$ lub B — wartości otrzymanej przez ekstrapolację przy zbliżaniu się zawartości danego składnika do 0. Dla przypadku $A = B$ równania (12) przybierają postać:

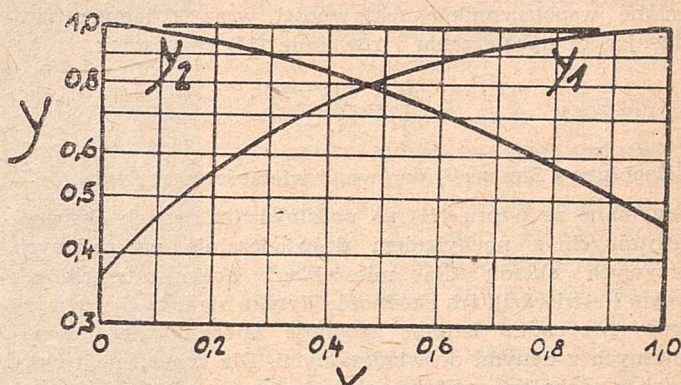
$$\lg y_1 = A \cdot x_2^2; \lg y_2 = A \cdot x_1^2 \quad (14)$$

Znajomość współczynników aktywności dla jednego dowolnego składu (najlepiej w okolicy połowy skali x) pozwala obliczyć stałe A i B z równań:

$$A = \lg y_1 \left(1 + \frac{x_2 \lg y_2}{x_1 \lg y_1}\right)^2; B = \lg y_2 \left(1 + \frac{x_1 \lg y_1}{x_2 \lg y_2}\right)^2 \quad (15)$$



Rys. 1a — Współczynniki aktywności wg równania van Laara — — — — —
 wg równania Margulesa — — — — —



Rys. 1b — Współczynniki aktywności dla mieszaniny aceton-chloroform otrzymane doświadczalnie. $A = -0,44$; $B = -0,34$.

Dla azeotropu wartości te można obliczyć z równania (8). Podstawione do wzoru (11) pozwalają wyznaczyć współczynnik aktywności dla całego zakresu stężeń. Należy pamiętać o zastrzeżeniach odnośnie stałości ciśnienia i temperatury, o czym wspomniano przy omawianiu równania Gibbsa — Duhema.

Równanie Margulesa. W inny sposób ujmując rozwiązanie zależności Gibbsa — Duhema zmodyfikowanie⁹⁾ równanie Margulesa:

$$\lg y_1 = (2B - A) x_2^2 + 2A - B x_2^3$$

$$\lg y_2 = (2A - B x_1^2 + 2B - A x_1^3$$

Dla wartości granicznych x rozwiązania są analogiczne jak w przypadkach równań van Laara (12).

Dla $x_1 = 0,5$: $\lg y_1 = B/4$; $\lg y_2 = A/4$.

Wynika stąd, że dla poszczególnych współczynników aktywności przy $x_1 = 0,5$ nie występuje wspólna zależność od wartości A i B jak ma to miejsce w równaniach van Laara, zaś dla $A = B$ równanie (16) przybiera postać równania (14).

Równanie Kistera — Redlicha. Redlich i Kister⁹⁾ wyrazili równanie Gibbsa — Duhema bezpośrednio za pomocą parametrów określających stan układu, a mianowicie ciśnienia ogólnego P , temperatury t i składu faz ciekłej i parowej x, y . Równania te przedstawiają nachylenia krzywych składu i mają postać następującą:

$$\frac{dt}{dy} = \frac{s(1-x+a \cdot x) \cdot (1-a)}{a} \quad (17)$$

$$\left(\frac{1}{a-1} - x\right) \frac{dt}{dx} = s \left[1 + x(1-x) \frac{d \ln a}{dx}\right] \quad (18)$$

gdzie lotność względna a :

$$a = \frac{y(1-y)}{x(1-x)} = \frac{P_1 \cdot y_1}{P_2 \cdot y_2} \quad (19)$$

Powyższą zależność można wyprowadzić z równania (8) dla mieszaniny dwuskładnikowej. Wartość a, y i x odnoszą się do składnika lżejszego.

$$s = \frac{0,4343}{x \frac{d \lg P_1}{dt} + (1-x) \frac{d \lg P_2}{dt}} \quad (20)$$

Za P_1 i P_2 podstawia się zazwyczaj prężności par nasyconych czystych składników (P_1 — składnik lżejszy), aczkolwiek wartości te w ujęciu Redlicha — Kistera zawierają także poprawki na nieidealne zachowanie się par oraz na

zmianę współczynników aktywności wraz z temperaturą. Stosując te uproszczenia i równanie (17) w postaci:

$$\frac{dt}{dy} = \frac{s(x-y)}{y(1-y)} \quad (21)$$

Bachman i Simons¹⁰) porównali wielkości nachylenia $\frac{dt}{dy}$ otrzymane ze wzoru (21) po podstawieniu danych eksperymentalnych z nachyleniem doświadczalnie wykreślonych krzywych składu dla mieszaniny: aceton-czterochlorek węgla i stwierdzili ich zgodność. Wynika stąd, że dla powyższego przypadku istnieje zgodność zależności termodynamicznych z danymi doświadczalnymi. Dla granicznych wartości x nachylenia podano zestawienie:

x	0	1
$\frac{dt}{dx}$	$s(1-\alpha)$	$\frac{s(1-\alpha)}{\alpha}$
$\frac{dt}{dy}$	$\frac{s(1-\alpha)}{\alpha}$	$s(1-\alpha)$
$\frac{dy}{dt}$	$\frac{dx}{dt} - \frac{1}{s}$	$\frac{dx}{dt} + \frac{1}{s}$

Ciekawe wyniki porównawcze dały doświadczenia z mieszaninami składów o dużych różnicach temperatur wrzenia np. benzen-anilina i cykloheksan-anilina, przeprowadzone przez Kortüma, Freiera i Woernera¹¹). Zastosowali oni inny sposób interpretacji termodynamicznej. Otrzymane przez nich wyniki nie zgodziły się z zależnościami termodynamicznymi, co przypisywali niedoskonałości aparatury.

Część eksperymentalna

Charakterystyka substancji użytych do doświadczeń. Użyte do doświadczeń węglowodory terpenowe: d — α — pinen i l — β — pinen otrzymano z destylacji frakcjonowanej handlowej krajowej terpentyny balsamicznej z sosny pospolitej na aparaturze frakcjonującej o dzielności ok. 100 pólk teoretycznych. Własności fizykochemiczne wymienionych substancji zestawione w tabeli 1 wskazują na ich dużą czystość¹²).

Tabela 1

Składnik	t. wrz. 760	d_{4}^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_D}$	MR _D
d — α — pinen	155,5 °C	0,8590	1,4656	+ 37,15°	1,133	1,185	43,86
l — β — pinen	166,0 °C	0,86690	1,4779	— 24,73°	1,067	1,101	44,34

Z tych substancji sporządzono szereg mieszanek o wzrastającym stężeniu molarnym l — β — pinenu i stwierdzono, że wykres wartości n_D^{20} tych mieszanin nie przedstawia zależności liniowej prostej lecz jest krzywą, jak to stwierdzili Fuguitt, Stallcup i Hawkins¹³).

Zależność wartości n_D^{20} od składu mieszaniny α — pinen — β — pinen można wyrazić z dokładnością dla $n_D^{20} = \pm 0,00005$ równaniem:

$$n_D^{20} = 1,4656 + 0,0117 x + 0,0006 x^2 \quad (23)$$

gdzie: x — ułamek molowy l — β — pinenu.

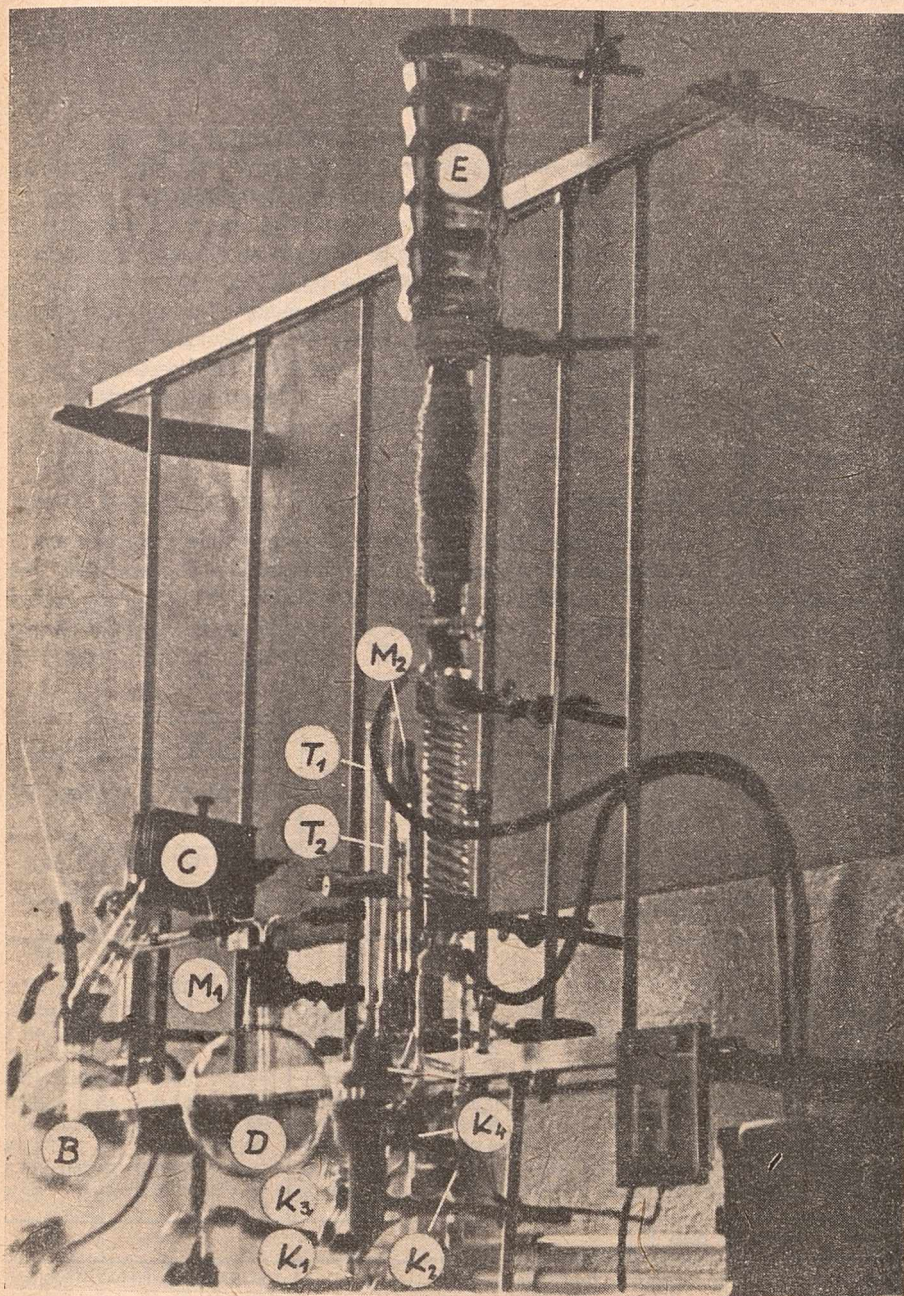
Pomiary współczynnika załamania n_D^{20} . Pomiary n_D^{20} czystych składników oraz ich mieszanin przeprowadzono na refraktometrze Abbego, uprzednio sprawdzonym na substancjach wzorcowych. Pomiary przeprowadzono w temp. 20°C utrzymywanej z dokładnością $\pm 0,01^\circ\text{C}$ przy pomocy ultratermostatu Hoeplera.

Opis aparatury. Badania stanów równowagi układu ciecz-para w wymienionych mieszaninach przeprowadzano pod ciśnieniem zmniejszonym na aparacie dwupółkowym uprzednio opisanym¹⁴) podłączonym do systemu próżniowego. Stałość ciśnienia w aparaturze utrzymywano z dokładnością $\pm 0,1$ mm Hg regulatorem ciśnienia wg Todta C. Źródłem próżni była pompka wodna A (na fotografii niewidoczna). Instalacja próżniowa, oprócz regulatora ciśnienia zawierała 2 duże kolby okrągłodenne jako bufory dla wyrównywania wahań ciśnienia w aparaturze. Kolbę B umieszczono przed regulatorem — ciśnienie w niej nie było stabilizowane; zaś kolba D, umieszczona za regulatorem posiadała ustalone ciśnienie, dowolnie nastawione. Kolba B połączona jest z aparatem dwupółkowym F. Dla zapobieżenia stratom cieczy, a szczególnie składnika lżejszego (α — pinenu) na skutek niecałkowitego wykrapłania par w chłodnicy spiralnej dwupółkowca, pary uchodzące z chłodnicy przechodziły przez układ wykrapłający E — naczynie Dewara odpowiedniego kształtu nasadzone na rurkę szklaną, która odprowadza pary. Naczynie napełniano okresowo co 5 godzin mieszaniną ziębiącą (lód + chlorek sodu); pozwalało to obniżyć straty cieczy do 0,1% ilości mieszaniny użytej do badania. Całość zestawionej aparatury zamieszczono na rys. 2.

Wielkość ciśnienia, nie stabilizowanego w instalacji przed kolbą buforem B, mierzono manometrem rtęciowym M₁, zaś ciśnienia stabilizowanego (pod którym wrzały badane mieszaniny w aparacie dwupółkowym) mierzono manometrem M₂. Wielkość ciśnienia odczytywano przy pomocy lupy z dokładnością $\pm 0,1$ mm Hg. Jakkolwiek wewnętrzne ścianki obu odparowalników posiadają wtopione, mielone szkło, wrzenie cieczy w aparacie dwupółkowym nie było tak spokojne, jak podczas pracy aparatu pod ciśnieniem normalnym. Wymagało to użycia środków ułatwiających spokojne wrzenie cieczy — drobnych kawałeczków pumeksu. Do odparowalnika I stopnia wsadzano z góry przez otwór dla

termometru T₁ odpowiednio uformowany koszycek z siatki brązowej (poj. ok. 3 cm³) napełniony do połowy pumeksem. Ta ilość pumeksu wystarczała na przeprowadzenie pomiarów w warunkach spokojnego wrzenia cieczy w ciągu dnia. Wrzenie cieczy w odparowalniku II stopnia, ze względu na większą powierzchnię odparowalnika, było spokojniejsze ale i tu dla uniknięcia przegrzania się cieczy nasypywano przez otwór dla termometru T₂ nieco pumeksu.

Temperaturę fazy parowej I i II stopnia mierzono termometrami T₁ i T₂.



Rys. 2 — Ogólny widok aparatury

Dokładność pomiaru temperatury odczytywanej przy pomocy lupy wynosiła $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Stałą szybkość odparowywania cieczy (ok. $80\text{ cm}^3/\text{godz}$) utrzymywano przez regulację napięcia na spiralach grzejnych obu odparowalników przy pomocy autotransformatora. Wymienione elementy aparatury połączone ze sobą rurkami szklanymi oraz grubościennym węzłem próżniowym. Dla zapewnienia maksymalnej szczelności aparatury, wszystkie krany nasmarowano smarem apiezonowym lub smarem specjalnym nierozpuszczalnym w terpenach. Próbkę skroplin fazy parowej I i II stopnia oraz ciekłej z obu odparowalników pobierano pod próżnią do małych probówek umieszczonych w małych naczynkach próżniowych z bocznikiem dla podłączenia do pompy próżniowej olejowej.

Naczynka próżniowe z probóweczkami nasadzano na korki gumowe umieszczone na wylotach kraników K_1 , K_2 , K_3 i K_4 .

Przeprowadzanie pomiarów. Po sprawdzeniu aparatury na szczelność (aby nie było trudności z utrzymaniem stałego ciśnienia w czasie pomiarów) i umieszczeniu w obu odparowalnikach pumeksu, wlewano przez otwór

dla termometru T_1 do odparowalnika I stopnia ok. 50 cm^3 uprzednio przygotowanej mieszaniny węglowodorów.

Określenie wartości n_D^{20} pozwalało na odczytanie z wykresu sporządzonego na podstawie równania (23) składu molarnego obu składników. Następnie w aparaturze obniżano ciśnienie. Żądane ciśnienia dla przeprowadzania pomiarów: 15,0, 35,0 i 55,0 mm Hg ustalano i utrzymywano regulatorem ciśnienia. Pompka wodna, w naszych warunkach, dawała ciśnienie ok. 10 mm Hg. Stwierdzono, że utrzymanie stałego ciśnienia z większą dokładnością od podanej jest niemożliwe, a podaną dokładność można utrzymać przy dużej szczelności aparatury oraz przy niedużej różnicy między ciśnieniem ustalonym a ciśnieniem, które daje pompka wodna. Utrzymanie np. ciśnienia 55,0 mm Hg w aparaturze w warunkach uprzednio opisanych wykazywało wahania około $\pm 0,3\text{ mm Hg}$. Dopiero podwyższenie ciśnienia w kolbie-buforze B do ok. 45 mm Hg przy użyciu kapilary dopuszczającej powietrze z zewnątrz pozwalało na ustalenie i utrzymanie ciśnienia z uprzednią dokładnością. Następnymi czynnościami było: napełnienie naczyń — wykrapacza mieszaniną ziębiącą, ustawienie kranu trójdrożnego K_1 w pozycji umożliwiającej ściekanie skroplin z wykrapacza II stopnia do jego odparowalnika. Z kolei włączano ogrzewanie oporowe I odparowalnika. Po napełnieniu się II odparowalnika skroplinami z wykrapacza I stopnia włączano ogrzewanie tegoż odparowalnika. Od czasu do czasu otwierano kran prowadzący od dwupółkowca do manometru M_2 i sprawdzano wielkość ciśnienia w aparacie. W razie stwierdzenia zmiany ustalano

ciśnienie do żądanej wielkości przy pomocy śruby mikrometrycznej w regulatorze ciśnienia. Stan równowagi cieczy na obu stopniach równowagi ustalał się już po półgodzinnej pracy obu stopni. Sprawdzono to biorąc ok. $0,2\text{ cm}^3$ próbki obu faz I i II stopnia kolejno po 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 godz.

Wartości n_D^{20} w próbkach nie ulegały zmianie. Na ustalenie się stanu równowagi przeznaczano 1 godzinę. Aby zapewnić dobre wymieszanie cieczy w martwych przestrzeniach aparatu (rurkach prowadzących do kraników K_1 , K_2 , K_3), puszczało przez nie co 15 min. kilkanaście baniek powietrza. W czasie pracy aparatu odczytywano jednocześnie wielkości ciśnienia i temperatury fazy parowej I i II stopnia. Termometry T_1 i T_2 uprzednio sprawdzono przy pomocy ultratermostatu Hoepplera.

Po określeniu wartości n_D^{20} w pobranych próbkach z pomiaru stanu równowagi przy $p = 15,0\text{ mm Hg}$, pozostałość cieczy (próbek) zasysano kranem K_1 do aparatu, aby nie zmieniać składu mieszaniny na skutek ubytku składnika lżejszego (α — pinenu). Po zmianie ciśnienia na $P = 35,0$

mm Hg regulatorem ciśnienia dalej postępowano jak wyżej. W podobny sposób przeprowadzono badania przy $P = 55,0$ mm Hg. Dla zapobieżenia powstawaniu produktów polimeryzacji i autoksydacji węglowodorów terpenowych, które to produkty wpływałyby na wyniki, po każdym pomiarze badanej mieszaniny w podanych ciśnieniach aparat dwupółkowca dokładnie przemywano benzenem. Tabela 2 przedstawia zestawienie wyników pomiarów składu fazy ciekłej i parowej oraz temperatur par na obu stopniach stanu równowagi. Identyczny skład fazy parowej I stopnia i fazy ciekłej II stopnia wskazywał na istnienie stanu równowagi na obu półkach. Dla ciśnienia $P = 35,0$ mm Hg podano ponadto nachylenie krzywych prężności par nasyconych α i β -pinenu

$\frac{d \log P_i}{dt}$ dla odpowiednich temperatur wyliczone z danych w literaturze¹³⁾. Wielkości te posłużyły do wyznaczenia wartości

nachyleń $\frac{dt}{dy}$ wg Redlicha i Kistera w celu porównania z nachyleniem krzywej składu wykreślonej na podstawie wyników doświadczalnych umieszczonych w tabeli Nr 2. Tabela powyższa zawiera dla $P = 55,0$ mm Hg współczynniki aktywności y_1 i y_2 dla α i β -pinenów obliczonych z równa-

nia (8). Prężność par nasyconych P_1 , P_2 α i β -pinenu w temperaturach pomiaru wzięto z tej samej literatury.

Interpretacja wyników

Opierając się na wynikach uzyskanych z doświadczeń zawartych w tabeli 2 wykreślono krzywe równowagi, składu i współczynniki aktywności. Rys. 3 przedstawia zależność temperatury t od składu fazy ciekłej x i parowej y czyli tzw. krzywą składu dla ciśnień $P = 15, 35$ i 55 mm Hg. Na wykresie dla ciśnienia $P = 35$ mm Hg zaznaczono tylko punkty z tabeli 2. Wyznaczono składy faz ciekłych x na półkach I i II oraz odpowiadające im składy faz parowych y w odczytywanych temperaturach, przy czym skład fazy parowej I półki równy jest składowi fazy ciekłej II półki, co świadczy o ustaleniu się stanu równowagi w aparacie. Przez niektóre z tych punktów dla fazy parowej przeprowadzono proste o

nachyleniu $\frac{dt}{dy}$ wyliczonym z równania Redlicha — Kistera (21). W przypadku zgodności danych eksperymentalnych z zależnościami termodynamicznymi proste te powinny być styczne w danych punktach do krzywej składu fazy parowej, co (jak widać na rys. 3) spełnia się w zadowalającym

T a b e l a 2

L. p.	I p ó ł k a						I I p ó ł k a						Temp. par. ° C		Prężn. par. nas. mm Hg			
	Faza ciekła		Faza parowa		Wsp. aktywności		Faza ciekła		Faza parowa		Wsp. aktywności				α pinen P ₁		β pinen P ₂	
	n _D ²⁰	x	n _D ²⁰	y	y ₁	y ₂	n _D ²⁰	x	n _D ²⁰	y	y ₁	y ₂	I p. t ₁	II p. t ₂	t ₁	t ₂	t ₁	t ₂
P = 55 mm Hg																		
1	1,4668	0,8975	1,4664	0,9375	1,076	0,876	1,4664	0,9375	1,4662	0,9488	1,052	1,188	74,0	73,8	53,4	52,9	38,3	37,9
2	1,4681	0,7875	1,4675	0,8550	1,082	0,918	1,4673	0,8550	1,4668	0,8975	1,066	1,002	74,8	74,3	55,2	54,2	39,6	38,8
3	1,4697	0,6550	1,4683	0,7710	1,124	0,882	1,4683	0,7675	1,4676	0,8175	1,043	0,867	75,8	75,1	57,6	55,9	41,4	40,2
4	1,4705	0,5888	1,4693	0,6900	1,068	0,968	1,4693	0,6900	1,4682	0,7800	1,084	0,951	76,6	75,7	60,4	57,3	42,8	41,1
5	1,4718	0,4825	1,4770	0,6075	1,133	0,948	1,4703	0,6075	1,4690	0,7125	1,092	0,949	77,4	76,4	61,1	59,1	44,0	42,4
6	1,4726	0,4175	1,4713	0,5238	1,085	0,981	1,4713	0,5238	1,4700	0,6300	1,084	0,973	78,2	77,2	63,6	61,0	45,9	43,9
7	1,4741	0,3000	1,4730	0,3850	1,054	1,002	1,4730	0,3850	1,4718	0,4788	1,057	0,999	79,4	78,6	66,8	64,7	48,2	46,6
8	1,4752	0,2125	1,4743	0,2850	1,073	1,005	1,4743	0,2850	1,4733	0,3625	1,043	0,989	80,1	79,5	68,8	67,1	49,7	49,6
9	1,4765	0,1075	1,4755	0,2875	1,345	0,970	1,4755	0,1875	1,4748	0,2438	1,018	1,008	81,0	80,6	71,3	70,3	51,6	50,8
10	1,4772	0,0549	1,4766	0,1000	1,379	0,990	1,4766	0,1000	1,4759	0,1550	1,181	0,985	81,6	81,3	73,1	72,2	52,9	52,4

P = 35 mm Hg

					dt/dy						dt/dy					10 ⁵ .dlgP ₁ /dt		10 ⁵ .dlgP ₂ /dt	
																t ₁	t ₂	t ₁	t ₂
1	1,4668	0,8975	1,4664	0,9375			1,4664	0,9375	1,4662	0,9488				64,9	64,8	1936	1938	1995	1996
2	1,4681	0,7875	1,4675	0,8550			1,4675	0,8550	1,4668	0,8975				65,4	65,1	1931	1930	1989	1988
3	1,4696	0,6550	1,4682	0,7750			1,4683	0,7710	1,4675	0,8338	−9,548			66,3	65,7	1920	1927	1979	1986
4	1,4704	0,5975	1,4693	0,6900	−9,666		1,4693	0,6900	1,4683	0,7710				66,8	66,2	1915	1921	1973	1980
5	1,4718	0,4825	1,4703	0,6075			1,4703	0,6075	1,4690	0,7125				67,7	66,5	1905	1918	1962	1976
6	1,4726	0,4175	1,4713	0,5238	−0,940		1,4713	0,5238	1,4700	0,6300				68,3	67,5	1898	1907	1956	1965
7	1,4741	0,3000	1,4730	0,3850			1,4730	0,3850	1,4718	0,4788				69,3	68,6	1887	1895	1944	1952
8	1,4752	0,2125	1,4743	0,2850	−8,029		1,4743	0,2850	1,4733	0,3625	−7,511			70,2	69,5	1880	1887	1936	1942
9	1,4765	0,1075	1,4755	0,1875			1,4755	0,1875	1,4748	0,2438				70,7	70,3	1872	1877	1928	1936
10	1,4772	0,0549	1,4766	0,1000			1,4766	0,1000	1,4759	0,1550	−7,564			71,3	70,9	1865	1869	1922	1926

P = 15 mm Hg

1	1,4668	0,8975	1,4664	0,9375			1,4664	0,9375	1,4662	0,9488			47,0	46,9				
2	1,4680	0,7975	1,4672	0,8702			1,4672	0,8702	1,4667	0,9075			47,5	47,2				
3	1,4696	0,6650	1,4682	0,7800			1,4682	0,7750	1,4675	0,8375			48,4	47,8				
4	1,4704	0,5975	1,4693	0,6900			1,4693	0,6900	1,4683	0,7710			49,0	48,3				
5	1,4718	0,4825	1,4703	0,6075			1,4725	0,6100	1,4690	0,7125			49,7	48,8				
6	1,4726	0,4175	1,4713	0,5238			1,4713	0,5238	1,4700	0,6300			50,3	49,5				
7	1,4741	0,3000	1,4730	0,3850			1,4730	0,3850	1,4718	0,4788			51,3	50,6				
8	1,4752	0,2125	1,4743	0,2850			1,4743	0,2850	1,4733	0,3625			52,0	51,4				
9	1,4765	0,1075	1,4755	0,1875			1,4755	0,1875	1,4748	0,2438			52,6	52,4				
10	1,4772	0,0549	1,4766	0,1000			1,4766	0,1000	1,4759	0,1550			53,2	52,8				

stopniu. Wyrażenie $d \log P_1 / dt$ obliczono ze wzorów podanych w literaturze¹³⁾ na prężność par nasyconych czystych składników:

$$\log P_1 = 8,1020 - \frac{2213}{T}; \log P_2 = 8,1504 - \frac{2280}{T} \quad (22)$$

Wartości te wyliczono dla temperatur z odpowiednich pomiarów.

Dla ciśnienia $P = 55$ mm Hg obliczono współczynniki aktywności y_1 i y_2 dla α -pinenu i β -pinenu. Korzystając ze wzoru (8) podano je na wykresie (rys. 4). Prężności par na-

Obrano współczynniki aktywności dla fazy ciekłej o składzie w okolicy połowy skali odciętych, a mianowicie z pomiaru Nr 6 na drugim stopniu równowagi dla $x = 0,5238$, dla którego $y_1 = 1,084$ a $y_2 = 0,973$. Wielkości te podstawiono do wzoru (15) w celu obliczenia stałych A , B . Otrzymane stałe: $A = 0,004682$; $B = -0,008175$ użyto dla obliczenia współczynników aktywności dla całego zakresu stężenia α -pinenu (x) wg równań van Laara (11) i Margulesa (16), gdzie $x_1 = x$. Wyniki zestawiono w tabeli 3 i na wykresie (rys. 4).

Tabela 3

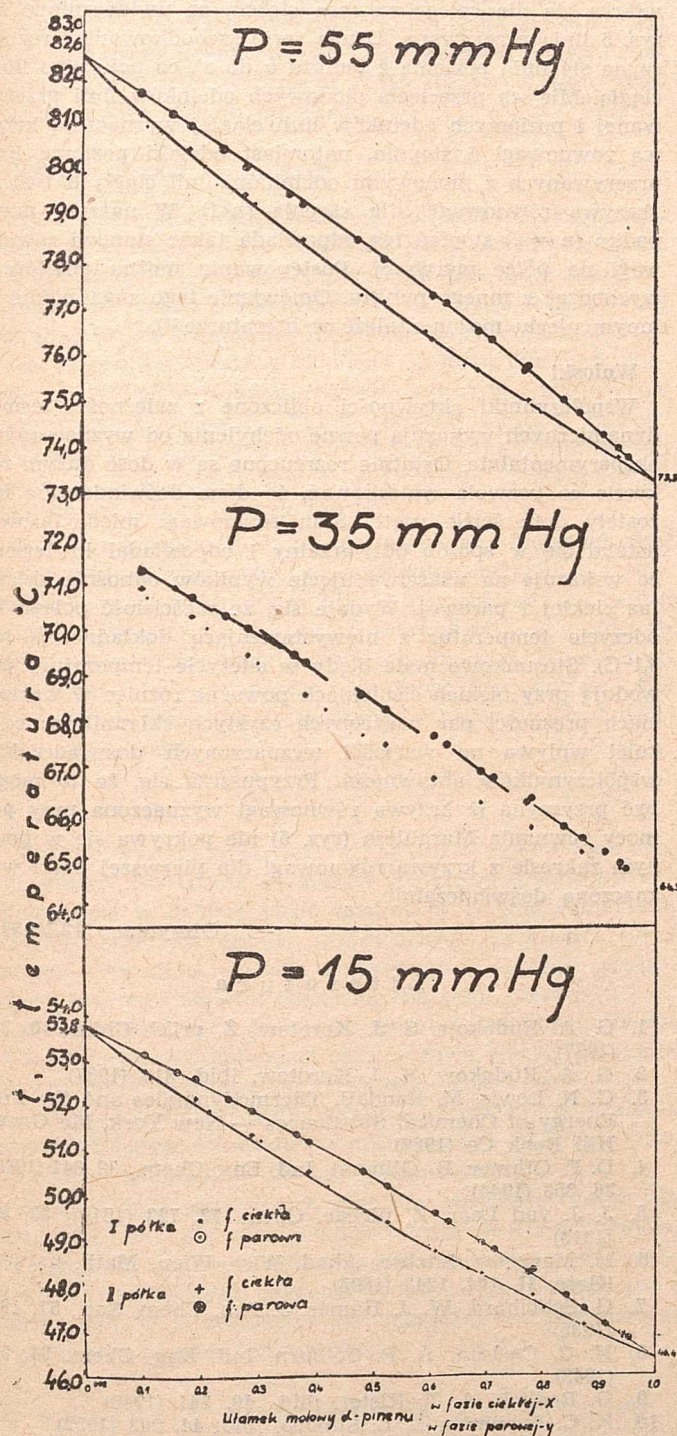
Lp.	Skład fazy ciekłej x	Współczynniki aktywności				Skład fazy parowej wg Margulesa y'
		wg van Laara		wg Margulesa		
		1	2	1	2	
1	0,0	1,010	1,000	1,010	1,000	0,000
2	0,1	1,012	1,000	1,003	1,000	0,134
3	0,2	1,015	0,999	0,999	1,001	0,257
4	0,3	1,019	0,998	0,997	1,002	0,371
5	0,4	1,029	0,993	0,995	1,003	0,477
6	0,5	1,061	0,967	0,995	1,003	0,579
7	0,6	1,720	0,497	0,996	1,002	0,674
8	0,7	1,010	0,744	0,997	0,999	0,763
9	0,8	1,006	0,943	0,979	0,996	0,847
10	0,9	1,001	0,971	0,999	0,987	0,926
11	1,0	1,000	0,981	1,000	0,981	1,000

Okazało się, że równanie van Laara w przypadku gdy stałe A i B mają przeciwne znaki nie może być brane pod uwagę. Dla pewnej wartości x daje nieskończenie wielkie wartości współczynników aktywności, co oczywiście nie może być termodynamicznie uzasadnione. W danym przypadku zachodzi to dla $x = 0,785$.

Podobny natomiast przebieg do krzywych doświadczalnych wykazują krzywe wykreślone wg równania Margulesa. Należy zatem przyjąć, że równanie to spełnia tutaj swe zadanie. „Krzywe równowagi” dla obu półek teoretycznych wykreślone są na podstawie danych doświadczalnych linią ciągłą na rys. 5. Linia przerywana przedstawia „krzywą równowagi” dla jednej półki teoretycznej ze wzoru:

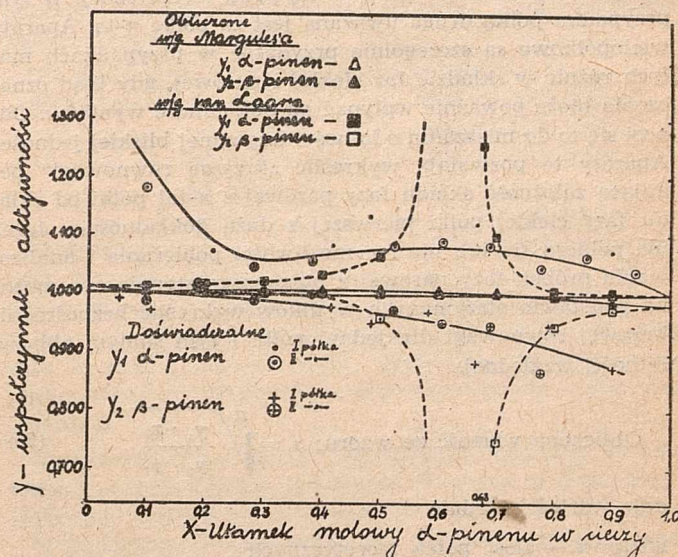
$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (24)$$

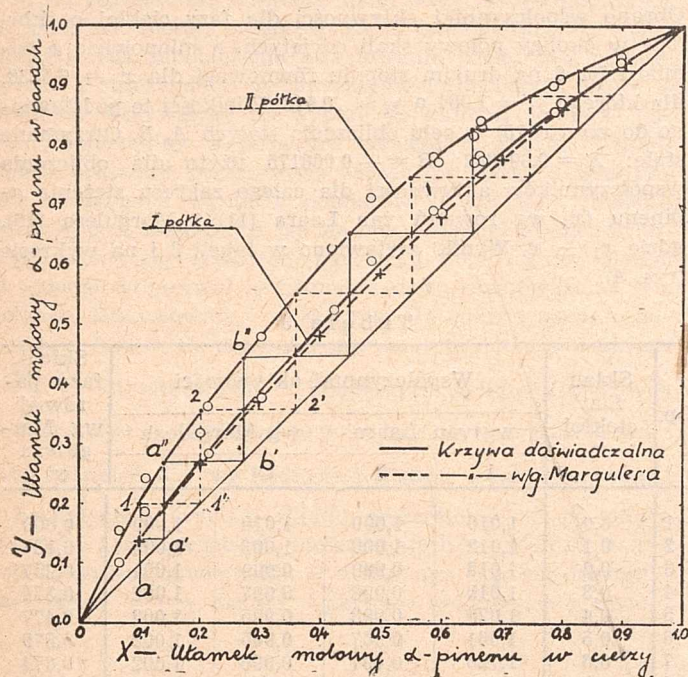
gdzie za α podstawiono wyrażenie wyliczone z równania (19) korzystając ze współczynników aktywności obliczonych wg



Rys. 3 — Wykresy krzywych składu.

syconych obliczono ze wzoru (22). W celu sprawdzenia zgodności termodynamicznej otrzymanych wyników porównano je z danymi obliczonymi z równań van Laara i Margulesa.

Rys. 4 — Wykresy współczynników aktywności α i β -pinenów



Rys. 5. Wykresy krzywych równowagi.

równania Margulesa (tabela 3). Stosunek prężności par nasyconych α -pinenu i β -pinenu dla pomiaru pierwszego (temp. 74°C) wynosi:

$$\alpha_1 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)_{74^\circ\text{C}} = \frac{53,4}{38,3} = 1,394, \text{ dla pomiaru ostatniego}$$

temp. 81,6°C):

$$\alpha_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)_{81,6^\circ\text{C}} = \frac{73,1}{52,9} = 1,381;$$

Wynika stąd, że lotności względne różnią się nieznacznie dla całego zakresu stężeń, co można wyrazić w %:

$$100 \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1} = 1,07 \%$$

Z tego względu do obliczeń wzięto średnią wartość dla całego zakresu stężeń: $\alpha = \sqrt{\alpha_1 \cdot \alpha_2} = 1,387$. Wyniki zamieszczono w tabeli 3. Na rys. 5 podano również sposób wyznaczania krzywej równowagi dla jednej półki teoretycznej z „krzywej równowagi” dla n — tej półki teoretycznej. W tym przypadku półka druga uważana jest za półkę n -tą. Aparaty wielopółkowe są szczególnie przydatne w przypadkach małych różnic w składzie faz ciekłej i parowej, gdy błąd oznaczenia może poważnie wpłynąć na dokładność wyników. Odnosi się to do mieszanin o lotności względnej bliskiej jedności. Aparaty te pozwalają wykreślić „krzywą równowagi” podającą zależność składu fazy parowej z n -tej półki od składu fazy ciekłej półki pierwszej z dużą dokładnością. Jeżeli nie pobiera się lub nie ma możliwości pobierania i analizowania próbek fazy parowej z pierwszego stopnia, nie można na podstawie otrzymanych wyników wykreślić bezpośrednio krzywej równowagi dla jednej półki i tym samym obliczyć lotności względnej.

$$\text{Obliczona wartość ze wzoru: } \alpha = \sqrt[n]{\frac{y_1 \cdot x_2}{y_2 \cdot x_1}} \quad (25)$$

daje wartości średnie

gdzie: n — ilość półek teoretycznych

y_1, y_2 — ułamki mol. składn. w parach z półki n -tej

x_1, x_2 — ułamki mol. składn. w fazie ciekłej z półki pierwszej.

Dlatego dąży się do wykreślenia krzywej równowagi dla jednej półki teoretycznej z wyników otrzymanych dla n -tej półki. Sposób postępowania podano poniżej. Wymaga on znajomości wartości składu przy małych stężeniach x dla jednego punktu (np. a) lub zakresu $O - a$ (rys. 5). Skład ten wyznacza się doświadczalnie lub oblicza korzystając z praw dla roztworów rozcieńczonych. Z punktu a prowadzi się pionową do przecięcia się z „krzywą równowagi” w punkcie 1, a dalej poziomą do przekątnej (pkt 1'). „Schodkowanie” powtarza się dla całego zakresu stężeń, co uwidoczniono na rys. 5 linią przerywaną. Drugą serię „schodkowania” rozpoczyna się linią poziomą z punktu a do a' , co pokazano linią ciągłą. Miejsca przecięcia pionowych odcinków linii przerywanej i poziomych odcinków linii ciągłej wyznaczają krzywą równowagi I stopnia, natomiast odcinki poziome linii przerywanych z pionowymi odcinkami linii ciągłych tworzą „krzywą równowagi” dla stopnia ($n-1$). W naszym przypadku ($n=2$) stopień ten odpowiada także stanowi równowagi na półce pierwszej. Postępowanie można powtórzyć wychodząc z innego punktu. Omówienie tego zagadnienia w innym ujęciu można znaleźć w literaturze¹⁵⁾.

Wnioski

Współczynniki aktywności obliczone z zależności termodynamicznych wykazują pewne odchylenia od wyznaczonych eksperymentalnie. Ostatnie rozrzucone są w dość dużym zakresie co pozwala wnioskować, że dane doświadczalne nie zostały dość ściśle ujęte. Stan równowagi międzyfazowej ustalał się w sposób odtwarzalny i odpowiadał kryteriom, co wskazuje na właściwe ujęcie wyników odnośnie składu faz ciekłej i parowej. Wydaje się, że nieścisłość polega na odczycie temperatur z niewystarczającą dokładnością (do 0,1°C). Stosunkowo małe błędy w odczycie temperatury powodują przy niskich ciśnieniach poważne różnice w wartościach prężności par nasyconych czystych składników, co z kolei wpływa na wartości wyznaczonych doświadczalnie współczynników aktywności. Przypuszcza się, że to mogło być przyczyną iż krzywa równowagi wyznaczona przy pomocy równania Margulesa (rys. 5) nie pokrywa się w pewnym zakresie z krzywą równowagi dla pierwszej półki wyznaczoną doświadczalnie.

Otrzymano 13.VI.53

Literatura

1. G. A. Rudakow, S. J. Korotow, *Z. prikl. Chim.* **10**, 312 (1937)
2. G. A. Rudakow, S. J. Korotow, *ibid.* 319 (1937)
3. G. N. Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances* — New York, Mc Graw-Hill Book Co (1923)
4. D. F. Othmer, R. Gilmont, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 841 (1940); **36**, 853 (1944)
5. J. J. van Laar, *Z. phys. Chem.* **72**, 723 (1910); **83**, 599 (1913)
6. M. Margules, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klase, **II**, **104**, 1243 (1895)
7. G. Scatchard, W. J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1805 (1935)
8. H. C. Carlson, A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 581 (1942)
9. O. Redlich, A. T. Kister, *ibid.*, **40**, 341 (1948)
10. K. C. Bachman, E. L. Simons, *ibid.*, **44**, 202 (1952)
11. G. Kortüm, H. J. Freier, F. Woerner, *Chem. Ing. Tech.* **3**, 125 (1953)
12. M. Bułaka, H. Kuczyński, *Roczn. Chem.*, **26**, 58 (1952)
13. R. E. Fuguitt, W. D. Stallcup, J. E. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2978 (1942)
14. M. Bułaka, J. Majewski, *Przem. Chem.* (31) **8**, 551 (1952)
15. T. M. Reed, H. S. Myers, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 914 (1952).

Tworzywa pochodzenia mineralnego w budowie aparatury chemicznej

L. Winogradow

Instytut Technologii Krzemianów

66.017

Do budowy aparatury chemicznej stosuje się często stale szlachetne i kolorowe metale i inne deficytowe materiały w przypadkach, kiedy bez uszczerbku dla jakości i sprawności aparatury można stosować niedeficytowe, bardziej dostępne w naszych warunkach tworzywa. Celem tego artykułu jest zwrócenie uwagi konstruktorów i ruchowców przemysłu chemicznego, a przede wszystkim racjonalizatorów tego przemysłu, na tego rodzaju materiały.

I Wyroby ze skał naturalnych

Zagadnienie stosowania kamieni naturalnych do budowy aparatury chemicznej jest u nas całkowicie zaniedbane. Oznacza to cofnięcie się o kilkadziesiąt lat wstecz, gdyż nasze kamieniołomy i zakłady kamieniarskie w okresie jeszcze przed pierwszą wojną światową i międzywojennym dostarczały duży asortyment wyrobów z kamienia do Rosji, Rumunii, Niemiec itp. Między innymi wyroby z naszych piaskowców kwarcytowych stosowali „Tentelowski Chemiczski Zawod“ w Petersburgu, „Konstantynowski Stiekołnyj i Chemiczski Zawod“ i „Lisiczanski Zawod“ w Donbasie, „Szliselburgski Porochowej Zawod“ i wiele innych.

Dotychczas bardzo małą uwagę poświęcano badaniom skał pod względem przydatności dla aparatury chemicznej. Systematyczne prace w tym kierunku nie były prowadzone. Szereg różnych laboratoriów w różnych warunkach i w/g różnych metod sporadycznie badał niektóre cechy skał. Wyniki tych badań nie są porównywalne i nie mogą być podstawą dla konkretnych wniosków w dziedzinie stosowania poszczególnych odmian skał.

1) Granity

Granity występują na Dolnym Śląsku. W rejonie Strzelina, Strzeblowa, Strzegonia są granity biotytowe drobne i średnioziarniste w kolorze jasno szarym. W rejonie Szklarskiej Poręby posiadamy granity gruboziarniste, składające się z dużych kryształów skalenia potasowego (ortoklazu), plagioklazu, kwarcu i biotyty; posiadają one kolor różowy.

Wytrzymałość na ściskanie szarych granitów wynosi 2000—2200 kg/cm², natomiast nasze różowe granity posiadają wytrzymałość o połowę mniejszą 1000—1100 kg/cm².

Badania laboratoryjne dla ustalenia odporności na działanie kwasów i ługów w różnych temperaturach i stężeniach oraz na zmiany temperatury nie były przeprowadzone.

Niektóre odmiany naszych granitów posiadają doskonałą łupliwość i dają się łatwo ciosać. Nasuwa się przypuszczenie, że z naszych granitów można by było wytwarzać poza płytkami wykładzinowymi elementy konstrukcyjne dla aparatury chemicznej, w szczególności dla aparatury nie posiadającej metalowych płaszczy ochronnych.

2) Kwarcyty i piaskowce kwarcytowe

Piaskowce kwarcytowe doskonale zachowują się jako ogniotrwała i kwasoodporna wykładzina pieców, w których wyprężanie powiązane jest z wydzielaniem się pary kwasów albo bezwodników kwasów. Specjalnie wchodzi tu w rachubę piaskowce kwarcytowe z Tumlina, Suchedniowa i Jegłowej.

Kamienie z Tumlina również doskonale nadają się do produkowania kadzi do trawienia w gorących kwasach. Przed wojną w Tumlinie były sporadycznie wykonywane monolitowe kadzie o wymiarach 12,5 × 1,2 × 1,0 m. przeznaczone do trawienia rur. Również były produkowane seryjnie kadzie dwudzielne uszczelniane gumą i płyty wykładzinowe o grub. 8 cm.

Ponieważ posiadamy duże zasoby piaskowców kwarcytowych, zagadnienie zwiększenia ich stosowania jest aktualne i wymaga opracowania.

3) Tufy wulkaniczne

Posiadamy duże złoża tufów w rejonie Krzeszowic. Ewentualne wykorzystanie tufów do produkcji elementów aparatury chemicznej wymaga badań, które dotychczas nie były prowadzone. Nie wydaje się jednak, aby skały te mogły znaleźć szersze zastosowanie.

4) Andezyt

Ze skał magmowych występujących na terenie Polski najbardziej odpowiedni dla wykorzystania do budowy aparatury chemicznej jest andezyt. Bogate złoża andezytu występują w Pieninach, wzdłuż północnych stoków. Zagadnienie stosowania andezytu było w ostatnim czasie szeroko omawiane na łamach prasy fachowej i z tego powodu zostaje w tym artykule pominięte.

II Sztuczne tworzywa mineralne

1) Leiczna kamienna

Najbardziej pełnowartościowym nowym tworzywem dla potrzeb przemysłu chemicznego jest „leiczna kamienna“. Są to wyroby odlewane ze stopionej skały (przeważnie z bazaltu i diabazu). Charakterystyczną cechą tych wyrobów jest drobno-kryształiczna struktura osiągnięta przez rekrytalizację. Leiczna kamienna nie rekrytalizowana posiada właściwości pospolitego szkła. Natomiast przez rekrytalizację, która przebiega w temp. 900—1000°, otrzymujemy produkt o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i bardzo wysokiej kwasoodporności.

Oto podstawowe parametry leizny kamiennej:

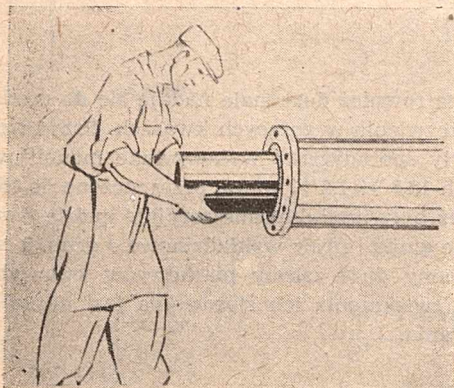
wytrzymałość na ściskanie	— 5000 do 9000 kg/cm ²
„ na zginanie	— 500 do 1000 kg/cm ²
„ na rozerwanie	— 200 do 300 kg/cm ²
„ na uderzenie	
młotem „Pedża“	— do 40 kg/cm ²

Kwasoodporność w odniesieniu do stężonych i rozcieńczonych kwasów: solnego, siarkowego, azotowego — w niskiej temperaturze niemal całkowita, w odniesieniu do kwasu fosforowego 98—99. Kwasoodporność w odniesieniu do gorących kwasów i ługoodporność uzależniona od wielu czynników (struktury kryształicznej, warunków pracy) — jest również duża.

Najbardziej frapująca jest bardzo duża odporność na ścieranie wyrobów z leizny kamiennej. Jest ona w przybliżeniu 10-krotnie większa od odporności stali manganowej.

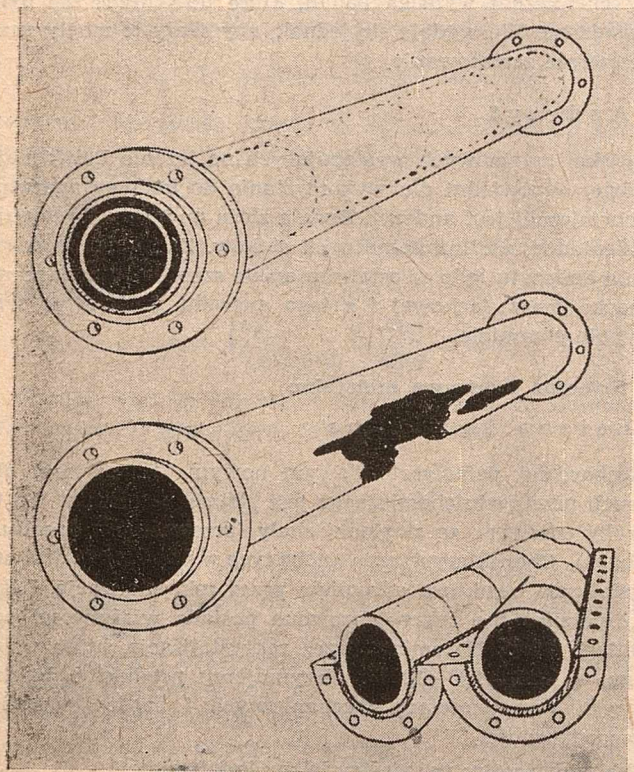
W przemyśle chemicznym leiczna kamienna powinna znaleźć zastosowanie:

- a) jako rury, kolana i rozgałęźniki do transportowania chemikaliów, minerałów, węgla, koksu itp, fot. 1 i 2;
- b) do odprowadzania ścieków i odpadków zdzierających i powodujących korozję, fot. 3;



Fot. 1. Wkładki z lanego bazaltu do rur do transportowania piasku dla zamulania kopalń.

- c) jako wykładzina i kule do młynów kulowych;
- d) jako wykładzina do zbiorników, kadzi itp.;



Fot. 2. Stosowanie wkładek z leizny kamiennej do rur.

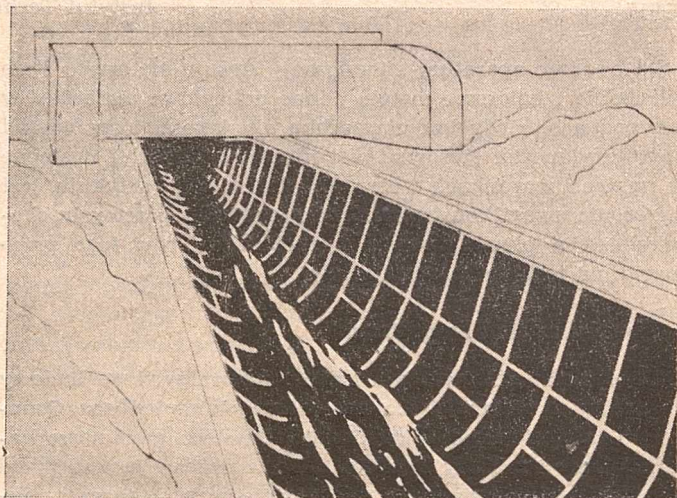
- e) jako wykładzina do cyklonów, zspów, lejów, zasobników itp., fot. 4, 5, 6;
- f) jako wykładzina do aparatów flotacyjnych;
- g) jako wykładzina do ramp do węgla i koksu;
- h) do podłóg narażonych na ścieranie i korozję.

Powyższe zastosowanie podałem mając na względzie ascytment wyrobów z leizny kamiennej, który ma produkować w pierwszym okresie po uruchomieniu eksperymentalna wytwórnia.

W Związku Radzieckim i we Francji z leizny kamiennej są również produkowane skomplikowane elementy aparatury chemicznej. W CSR zaczęto produkować leiznę kamienną 2 lata temu.

Zagadnienie uruchomienia produkcji leizny kamiennej w Polsce znajduje się w stadium realizacji. Należy przypusz-

czać, że jeszcze w bieżącym roku eksperymentalna fabryka zacznie produkować rury i płytki wykładzinowe. Fabryka ta będzie w stanie produkować kilka tysięcy ton leizny kamiennej rocznie. Wyroby będą przede wszystkim przeznaczone dla potrzeb górnictwa.

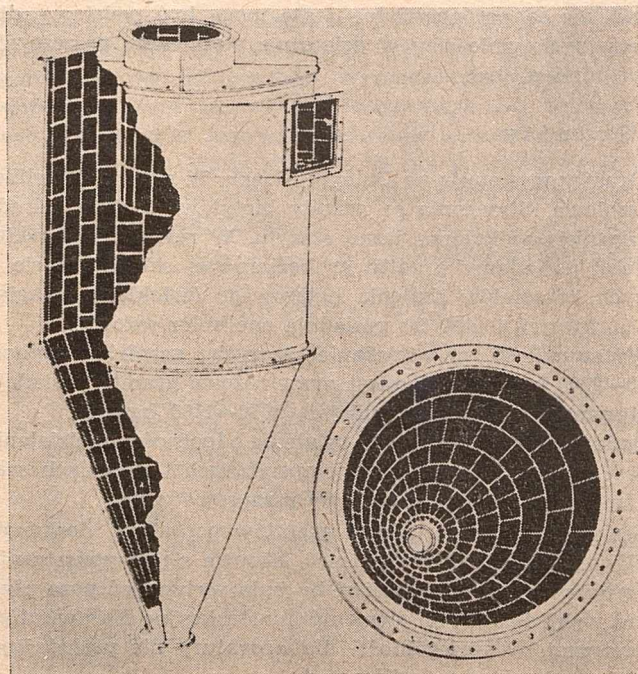


Fot. 3. Kanał ściekowy wyłożony leizną kamienną

Ponieważ Polska posiada nieograniczone zasoby surowcowe, istnieją warunki do rozwinięcia tej gałęzi przemysłu na szeroką skalę.

2) Szkło

Dla potrzeb budowy aparatury chemicznej jest stosowane szkło o wysokiej odporności chemicznej, mechanicznej i termicznej, typu „Duran”.



Fot. 4. „Cyklon” wyłożony płytkami z leizny kamiennej

Szkło to posiada następujące właściwości:

Cieężar właściwy — $d = 2,28$.

Współczynnik rozszerzalności termicznej $37 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

Rozpuszczalność w wodzie I-a klasa,

w kwasach — I klasa,

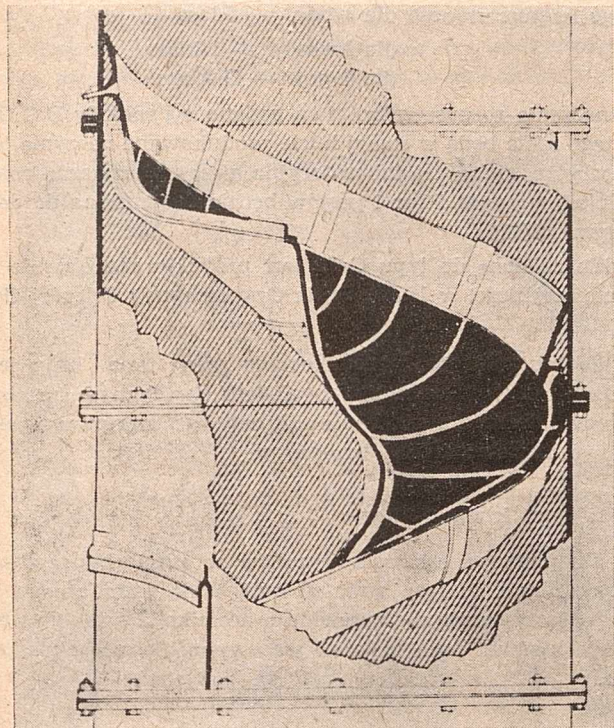
w ługach — III klasa.

W ZSRR, NRD, USA i Anglii z tego rodzaju szkła są wykonywane:

- kolby o pojemności do 200 litrów,
- mieszadła,
- wymienniki ciepła różnego typu,
- deflegmatory itp.,
- rury i złącza.

Jest to aparatura produkowana seryjnie. Poza tym są na zamówienia wykonywane specjalne aparaty. Głównymi od-

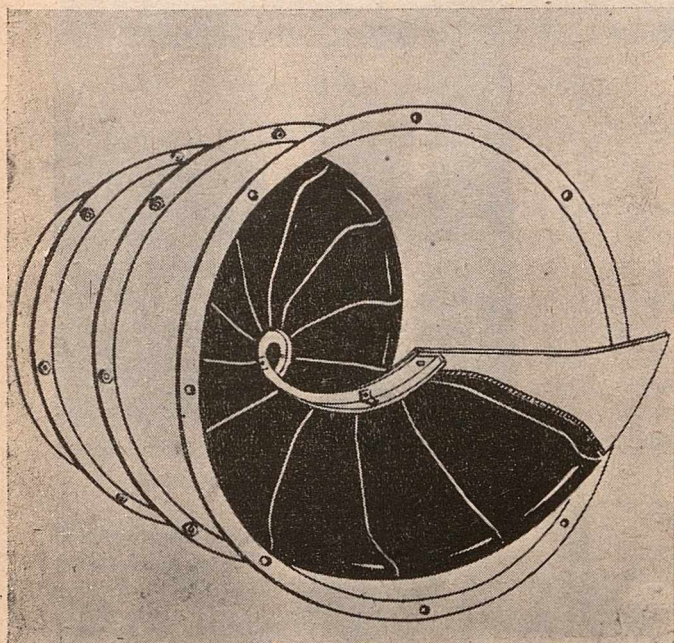
prawęgą, że umożliwia obserwację przebiegu reakcji. Kolby z duranu mogą być podgrzewane w łaźni wodnej, parowej,



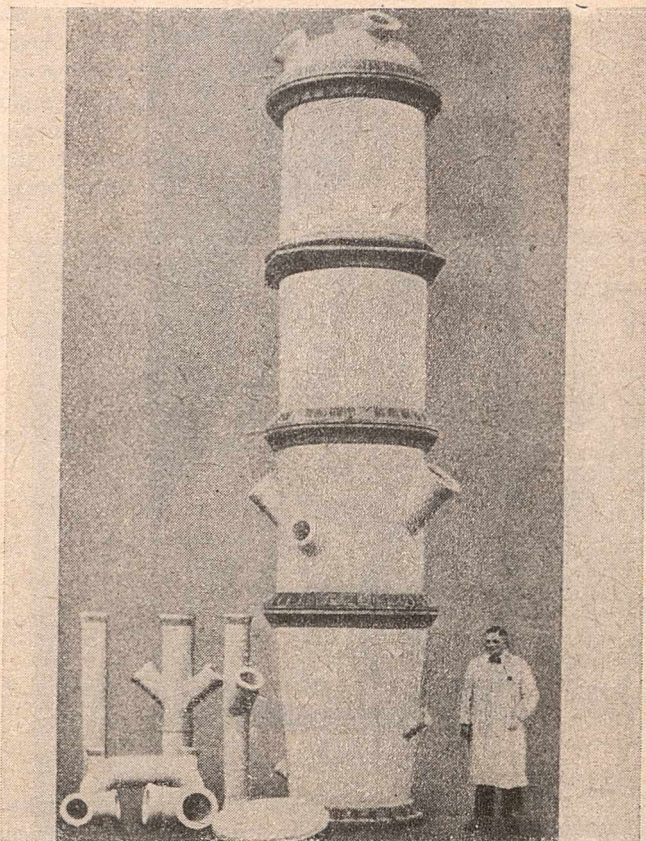
Fot. 5. Rynna zsykowa z wykładziną z leizny kamiennej.

biorcami są: przemysł organiczny i farmaceutyczny oraz zakłady produkujące odczynniki.

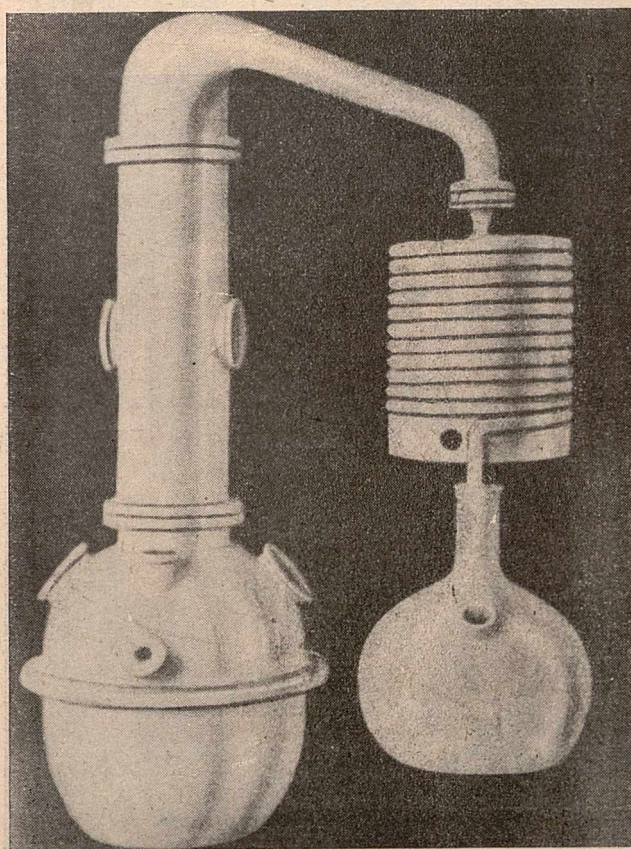
Aparatura ze szkła „Duran“ w wielu wypadkach zastępuje aparaturę z kosztownych deficytowych metali i posiada tę



Fot. 6. Rynna zsykowa.

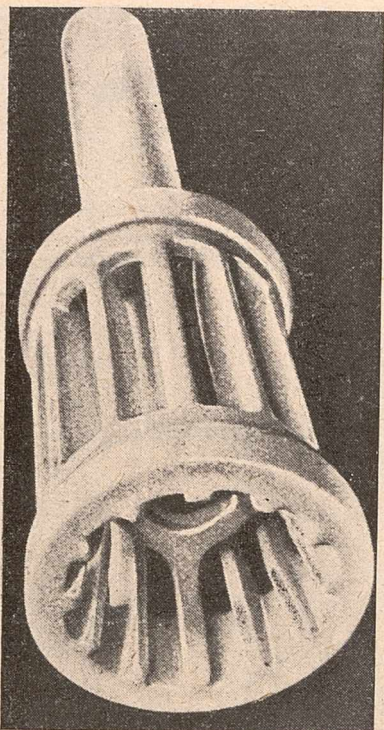


Fot. 7. Wieża absorpcyjna.



Fot. 8. Aparat destylacyjny z porcelany.

powietrznej, a nawet bezpośrednio na ogniu; mogą pracować w próżni lub pod niewielkim ciśnieniem.

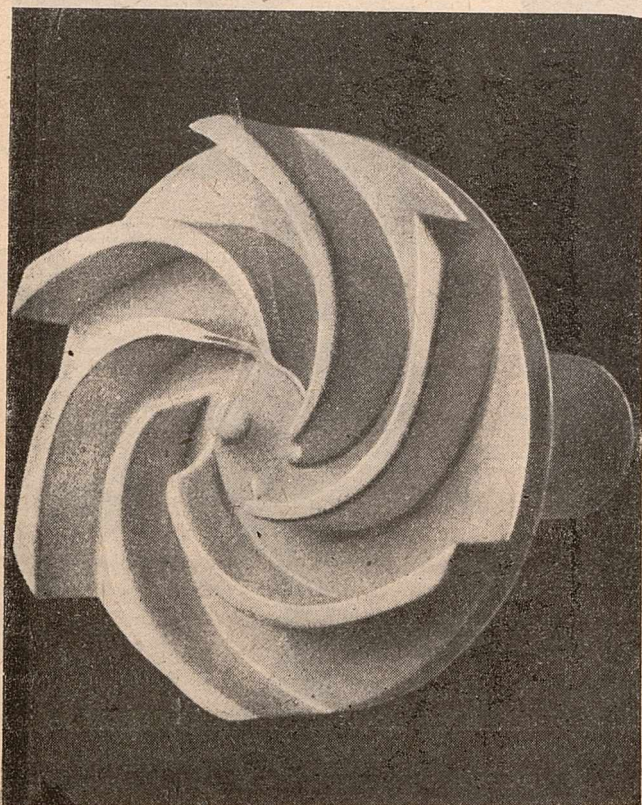


Fot. 9. Beltacze z porcelany.

Stosowanie rur i złączy ze szkła „Duran” jest bardzo wskazane w przemyśle spożywczym (w browarach, gorzelniach, mleczarniach i w młynach).

W Polsce obecnie tego typu wyroby nie są produkowane.

Jakie są nasze perspektywy?



Fot. 10. Mieszadło wirnikowe z porcelany.

Projektowana „Huta Szkła Technicznego” ma produkować wyroby ze szkła typu „Duran”. Będzie to przeważnie aparatura seryjna oraz specjalna wg rysunków odbiorców. Aparatura ta ma być dostarczana w stanie wykończonym. Częściowo szkło będzie dostarczane w stanie surowym jako rury i pręty do dalszej przeróbki poza hutą.

Poza szkłem typu „Duran” Huta Szkła Technicznego będzie produkować szkło laboratoryjne typu „G-20”.

Szkło to posiada ciężar właściwy — $d = 2,41$, współczynnik rozszerzalności $48 \cdot 10^{-7}/0^{\circ}\text{C}$.

Jego rozpuszczalność dla wody — I klasa

dla kwasów — I klasa

dla ługów — II klasa

Oznaczenia rozpuszczalności są podane wg metody D.G.G.

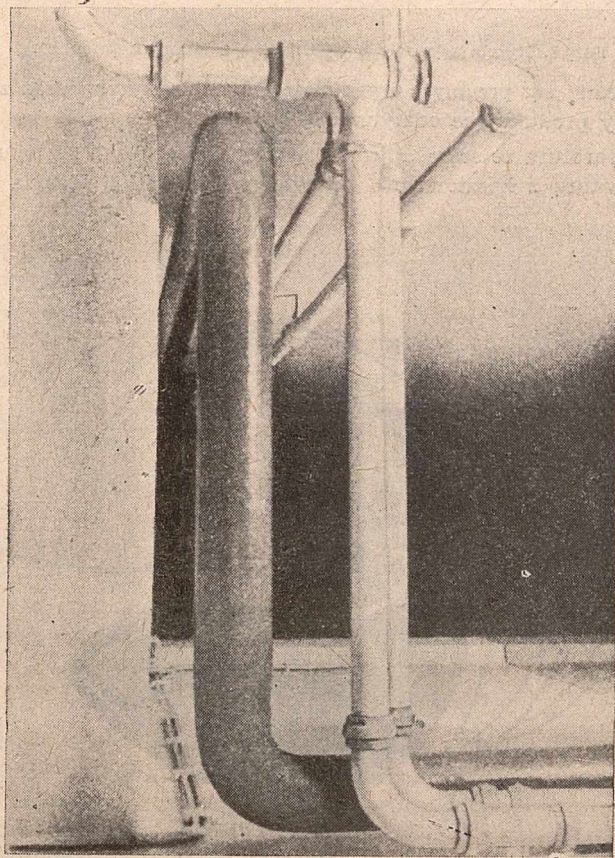
Z tego szkła będą w samej hucie produkowane naczynia laboratoryjne, aparatura laboratoryjna, poza tym znaczna część produkcji w postaci rur i prętów będzie dostarczana do dalszej przeróbki.

Szkło zbliżone do typu G-20 jest produkowane obecnie w nieznacznej ilości w Hucie Szkła Optycznego w Jeleniej Górze.

Szkło laboratoryjne produkowane przez inne huty jest znacznie mniej odporne pod względem chemicznym, mechanicznym i termicznym. Nie może ono być traktowane jako pełnowartościowe szkło laboratoryjne.

3) Szkło kwarcowe

Polski przemysł szklarski wyrobów ze szkła kwarcowego nie produkuje. Mająca powstać huta szkła technicznego w swoim asortymencie nie przewiduje produkcji wyrobów z topionego kwarcu poza blokami piecowymi dla własnych potrzeb.



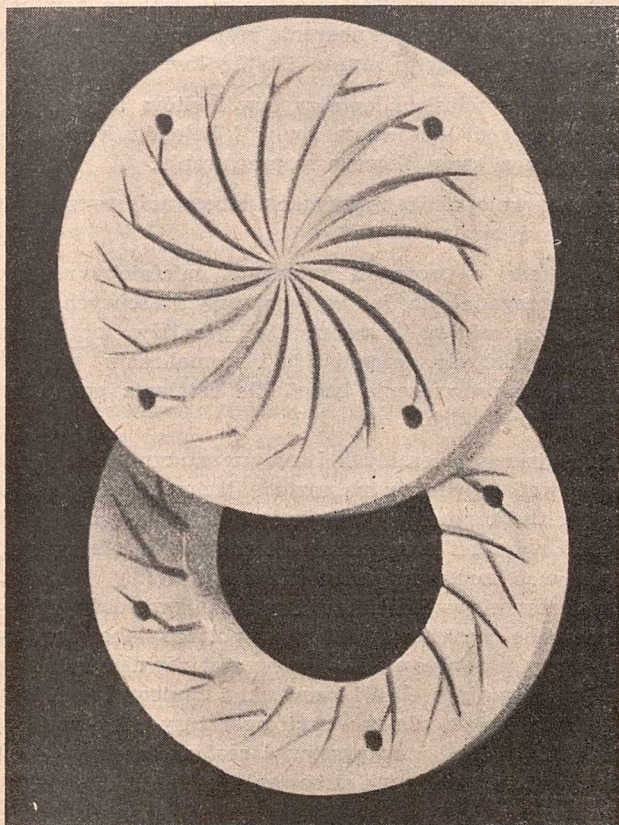
Fot. 11. Rurociągi z porcelany.

4) Porcelana, porcelit i kamionka

Wyroby porcelanowe, porcelitowe i kamionkowe mogą znaleźć daleko szersze zastosowanie w aparaturze przemysłu chemicznego, aniżeli ma to miejsce w chwili obecnej.

Porcelana obecnie znajduje zastosowanie przeważnie jako tworzywo dla sprzętu laboratoryjnego — parownic, tygli, zlewów, filtrów, moździerzy itp. Znajdują również szerokie zastosowanie młynki kulowe i kule z porcelany. Natomiast wykonanie z porcelany większych elementów aparatury chemicznej należy u nas do rzadkości.

Czy należy zmienić ten stan rzeczy i forsować rozszerzenie asortymentu w kierunku wyrobów ciężkich i wielkowymiarowych, względnie w kierunku masowej produkcji rur i płytek wykładzinowych?



Fot. 12. Żarna młyńskie z twardej porcelany.

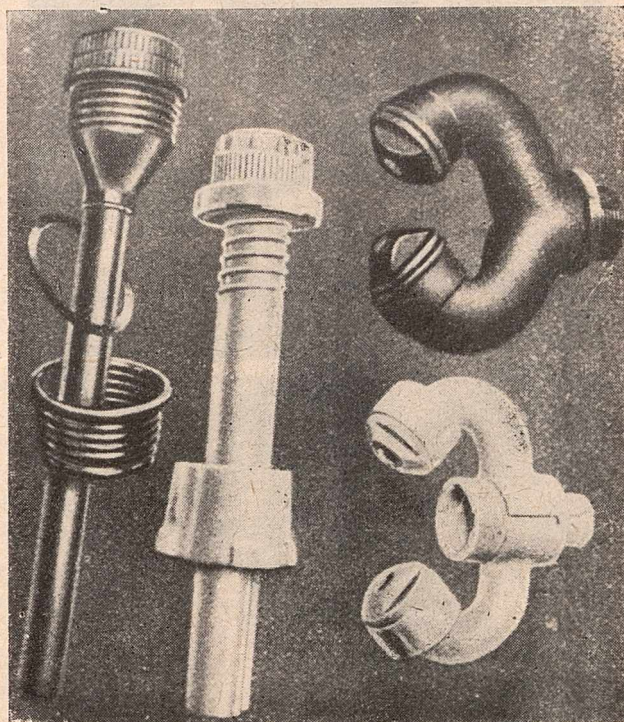
Uważam, że byłoby to w naszych warunkach nieracjonalne, gdyż:

- W kraju nie produkujemy koaliny szlamowanego — podstawowego surowca do produkcji porcelany; nasze zapotrzebowanie pokrywamy z importu
- Mamy ograniczone zasoby skażenia wzgl. pegmatytu, drugiego z podstawowych składników porcelany.
- Wyroby porcelanowe są wypalane w wysokiej temperaturze (około 1400°). Powoduje to duże zużycie wysokokalorycznego paliwa i znacznych ilości materiałów ogniotrwałych w postaci osłon (kapsli), w których są wypalane wyroby porcelanowe.

Uważam, że należałoby się nastawić na wykonanie wielkowymiarowych wyrobów oraz rur i wykładziny z porcelitu i kamionki. Z porcelitu dotychczas nie produkowano wyrobów technicznych. Porcelit jest tworzywem ceramicznym o właściwościach zbliżonych do porcelany. Masa porcelitowa nie zawiera importowanych surowców. Porcelit wypala się w tem-

peraturze 1250°, co daje poważne oszczędności w paliwie i materiałach ogniotrwałych.

Zagadnienie ustalenia możliwości zastosowania porcelitu do wyrobów ceramiki technicznej jest jednym z poważniejszych zadań, które wymagają rozstrzygnięcia w jak najkrótszym czasie. Nie znaczy to, że porcelit mógłby całkowicie zastąpić porcelanę. Dla niektórych celów, np. dla tygli, rur dla analizy elementarnej i innych żaroodpornych wyrobów masa porcelitowa, a w szczególności szkliwo nie są dostatecznie ogniotrwałe.



Fot. 13. Dysze i rozpylacze z porcelany i ze stali kwasoodpornej.

Asortyment wyrobów porcelanowych dla przemysłu chemicznego poza sprzętem laboratoryjnym umieszczonym w cenniku na 1953 r. obejmuje rury do pieców typu „Marsa“, różnego typu dysze (fot. 13) i rozpylacze, krany (fot. 14), pierścienie Raschiga, młynki kulowe i kule.

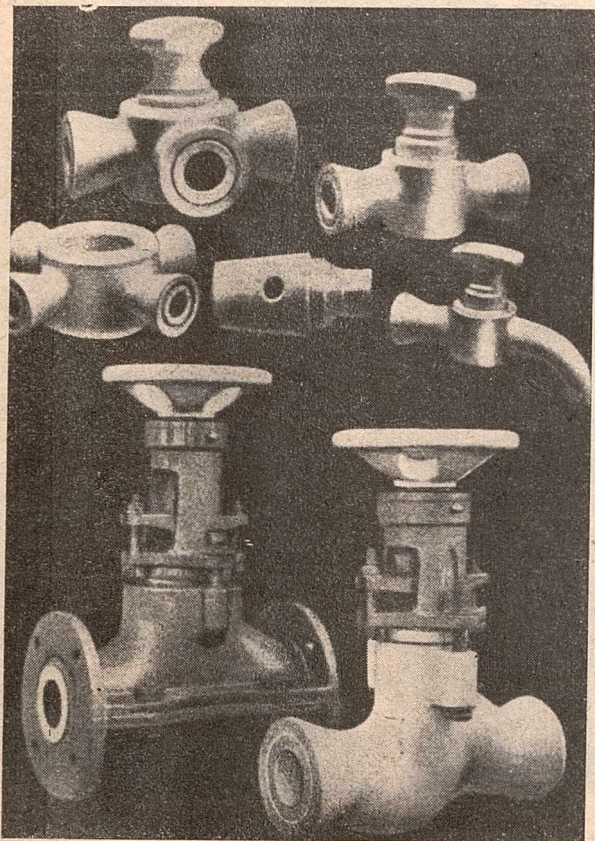
Za granicą przeważnie w NRD jest wytwarzany duży asortyment elementów do budowy aparatury, a nawet kompletne wieże absorpcyjne (fot. 7), aparaty destylacyjne (fot. 8), pompy miesządlia różnego typu (fot. 9 i 10), rury i złącza (fot. 11) oraz ze specjalnej twardej porcelany żarna młyńskie (fot. 12) i walce do rozcierania przetworów przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego oraz farb.

Jak już wspomniałem w naszych warunkach nie wydaje się być celowe rozszerzenie asortymentu wyrobów porcelanowych, a raczej należy zastosować porcelit.

Bardzo duże znaczenie dla przemysłu chemicznego ma kamionka kwasoodporna. Nasz przemysł kamionkowy posiada duże możliwości rozwojowe i przy odpowiednich nakładach inwestycyjnych jest w stanie znacznie zwiększyć pod względem ilościowym i asortymentowym produkcję i podnieść jakość swoich wyrobów. Baza surowcowa dla produkcji kamionki odpowiada wymaganiom ilościowym i jakościowym.

Posiadamy doświadczonych kadry robotnicze i techniczne z wieloletnią praktyką w dziedzinie produkcji kamionki kwasoodpornej. Asortyment wyrobów uwidoczniiony w przedwójnych katalogach „Marywilu“ i w katalogu z 1947 r. „Ziębic“ został znacznie rozszerzony. Obecnie są, względnie mo-

gą być produkowane chłodnice węzowe, turyle próżniowe, kompletne wieże reakcyjne — absorbery wszelkiego typu, pierścienie Raschiga, rury, trójniki, zwężki, rury flanszowe, krany i zawory przelotowe, trójdrożne, kłocowe, zbiorniki cylindryczne i skośne, zbiorniki transportowe o pojemności do 1000 litrów, warniki, nucze, wanny, kiuwety i kosze różnego typu.



Fot. 14. Krany z porcelany.

Należy zaznaczyć, że obydwie nasze fabryki kamionki kwasoodpornej są przestarzałe; produkcja jest w nieznacznym stopniu zmechanizowana, przeróbka masy, która decyduje

o jakości wyrobów, odbywa się w prymitywny sposób i na mocno zużytych agregatach, toteż zagadnienie modernizacji istniejących zakładów i przyspieszenie budowy projektowanej nowej fabryki jest nieodzownym warunkiem zaopatrzenia przemysłu chemicznego w kamionkę kwasoodporną o właściwej jakości.

Kamionka jest najtańszym tworzywem, które może w znacznym stopniu zastąpić kwasoodporną stal i inne deficytowe materiały. 6-letni plan rozwoju produkcji krzemionki kwasoodpornej przewiduje wzrost produkcji o 104,15%.

W 1955 r. będzie już uruchomiona nowa fabryka nastawiona na produkowanie pełnego asortymentu wyrobów kwasoodpornych.

Duże zastosowanie w przemyśle chemicznym znajduje wykładzina kamionkowa. Zastosowanie wykładziny kamionkowej powinno być jeszcze znacznie rozszerzone, a w związku z tym wzrośnie zużycie zapraw i kitów kwasoodpornych.

Zagadnienie udoskonalenia zapraw i kitów, a w szczególności technologii stosowania spoiw i betonów kwasoodpornych, wymaga szczegółowego rozpracowania.

Jakie są wnioski dla rozszerzenia stosowania tworzyw mineralnych w zamian metali?

Jeśli chodzi o tworzywa naturalne, należałoby rozpracować takie zagadnienia, jak wytypowanie właściwych odmian andezytów, piaskowców, kwarcytów i granitów, zorganizowanie ich wydobycia, organizacja i normalizacja produkcji, wreszcie przeprowadzenie badań dla ustalenia przydatności tufów filipowieckich.

W dziedzinie mineralnych tworzyw sztucznych należałoby rozpracować najwłaściwszą metodę technologiczną do produkcji leżny kamiennej. W najkrótszym czasie konieczna jest również budowa i uruchomienie huty szkła technicznego w oparciu o dokumentację i doświadczenie NRD. Należałoby również rozpracować możliwości produkcji wyrobów ze specjalnych mas porcelanowych dla potrzeb laboratoryjnych i aparatury pomiarowej. Konieczne jest również ustalić zakres stosowania porcelitu i kamionki i opracować podstawowe ich właściwości dla produkcji aparatury chemicznej. Dobrze byłoby również rozpracować zestawy zapraw, kitów i betonów i instrukcje ich stosowania.

„Należy zacieśniać twórczą współpracę nauki i przemysłu mając na względzie fakt, że taka współpraca wzbogaca naukę doświadczeniem praktyki i jednocześnie jest pomocą dla pracowników przemysłu w szybkim rozwiązywaniu stojących przed nimi zagadnień”.

(G. Malenkov, ze sprawozdania na XIX Zjeździe Partii o pracy Centralnego Komitetu WKP(b)).

Plastyfikatory do kauczków

678.049

S. Zielińska

Własności mechaniczne kauczków zależą w pierwszym rzędzie od budowy przestrzennej oraz od długości łańcucha polimeru. Wiadomo, że im wyższy jest ciężar cząsteczkowy polimeru, tym jego odporność na działanie czynników mechanicznych jest większa, ale równocześnie przetwórstwo takiego materiału staje się trudniejsze. Trudności te wystąpiły szczególnie jaskrawo z chwilą pojawienia się w pierwszych latach bieżącego stulecia na rynku europejskim kauczków plantacyjnych. Wprowadzanie kauczków plantacyjnego do fabrycznego przerobu zwiększyło znacznie zużycie energii potrzebnej do uplastyczniania tego kauczków w porównaniu ze stosowanym w owym czasie kauczukiem brazylijskim, otrzymywanym jak wiadomo innymi metodami niż na plantacjach. Chodzi o to, że prymitywne metody koagulacji lateksu z drzew rosnących dziko prowadziły do degradacji cząsteczek kauczków zawartych w lateksie, co oczywiście dawało produkt o większej plastyczności. Uplastycznianie kauczków plantacyjnego na walcarkach spowodowało znaczny wzrost zużycia energii i wymagało intensywniejszego chłodzenia walców, co przy ówczesnych konstrukcjach urządzeń nie było sprawą łatwą. Pierwsze udane próby pokonywania tych trudności polegały na zastosowaniu plastyfikatorów, których dodatek znacznie obniżał rozchód energii i skracał czas walcowania. Wprowadzenie sadzy, a zwłaszcza sadzy aktywnej (1912 r.) i zastosowanie nowo wynalezionych przyspieszaczy organicznych, stało się źródłem nowych trudności, gdyż pod wpływem dodatku sadzy mieszanki rozgrzewały się nadmiernie powodując przedwczesne podwulkanizowanie. W celu ułatwienia procesu przerobu zaczęto w coraz szerszym zakresie stosować do kauczków dodatki uplastyczniające, głównie wyższe frakcje ropy naftowej, smoły i faktysy. Z biegiem czasu asortyment tych dodatków znacznie się rozszerzył zwłaszcza, kiedy do produkcji zaczęto wprowadzać kauczuki syntetyczne i kiedy zauważono, że plastyfikatory nie tylko ułatwiają w mieszanie składników, lecz także wpływają korzystnie na własności technologiczne mieszanek niewulkanizowanych oraz własności użytkowe gotowych wyrobów. Oczywiście nie wspominamy tu o wpływie na własności gotowych wyrobów innych składników wchodzących w skład gumy, które nie są przedmiotem niniejszego artykułu.

Dobór plastyfikatorów i dozowanie ich do mieszanek zależy od wymagań stawianych gotowym wyrobom. Specjalnie starannego doboru plastyfikatorów wymagają np. mieszanki odporne na działanie rozpuszczalników, olejów, kwasów, ługów, wysokich i niskich temperatur, odporne na starzenie pod wpływem światła, tlenu i ozonu.

Dobry plastyfikator powinien być odporny na działanie ciepła, światła, wody i innych czynników chemicznych przynajmniej w takim stopniu jak sam kauczuk. Ponadto dobry plastyfikator może tylko nieznacznie wpływać na obniżenie wytrzymałości wulkanizatu, przy zachowaniu elastyczności i odporności na wielokrotne zginanie. Nawet te plastyfikatory, które wykazują dużą zdolność solwatyzowania kauczków, są z nim w rzeczywistości bardzo słabo związane i można je łatwo usunąć przez odparowanie lub na drodze ekstrakcji. Z punktu widzenia stosowania np. gumy odpornej na rozpuszczalniki jest to o tyle ważne, że niewłaściwy plastyfikator może być łatwo wymyty przez rozpuszczalnik stykający się z gumą, a wyniki próby pęcznienia, mimo że są wykonane prawidłowo, mogą być zupełnie błędne.

Opracowanie praktycznej klasyfikacji stosowanych obecnie plastyfikatorów jest zagadnieniem niezwykle trudnym ze względu na ich różnorodny skład chemiczny, własności fizyczne, różne powinowactwo w stosunku do różnych typów kauczków itp. Jako przykład można tu przytoczyć fakt, że niektóre plastyfikatory nadające się do kauczków naturalnego często nie nadają się do pewnych typów kauczków syntetycznych. Trudności te spotęgowały się od czasu, kiedy nowoczesny przemysł chemiczny zaczął rzucać na rynki coraz więcej produktów, które znajdują zastosowanie w przemyśle gumowym jako plastyfikatory. Są to niejednokrotnie produkty o charakterze wielofunkcyjnym lub skomplikowane mieszaniny różnych produktów odpadkowych, albo wreszcie związki syntetyczne wielkocząsteczkowe, których dokładne rozklasyfikowanie ze względu na wielofunkcyjność nie jest właściwie możliwe.

W literaturze spotykamy się z licznymi próbami rozklasyfikowania omawianego tu materiału. Np. istnieją tendencje do podziału tych produktów na dwie grupy: plastyfikatory żelatynujące, często zwane plastyfikatorami właściwymi, które mieszają się z kauczukiem w dowolnym stosunku tworząc z nim układ jednofazowy, i zmiękczacze lub pseudo-zmiękczacze czyli takie dodatki, które wykazują bardzo słabo albo nie wykazują wcale zdolności rozpuszczania kauczków tworząc z nim układ dwufazowy.

Dodawanie do kauczków nadmiernych ilości substancji zaliczonych wg tego podziału do zmięczaczy czy pseudo-zmięczaczy stwarza możliwość występowania zjawiska zwanego synerżą, które polega na wydzieleniu się nadmiaru zmięczacza na powierzchnię wulkanizatu.

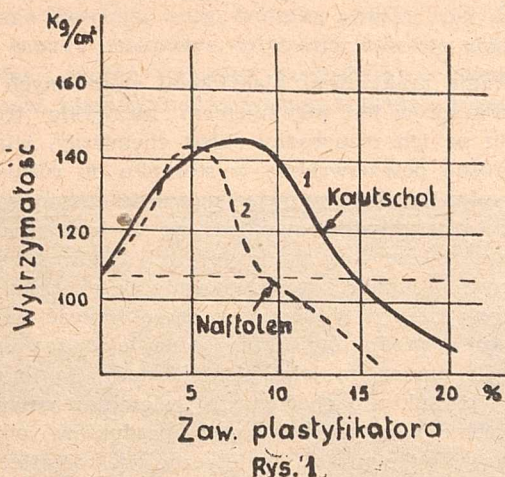
Coraz częściej spotkać się można z podziałem plastyfikatorów na polarne i niepolarne. Typowym przykładem plastyfikatora polarnego jest kwas stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$ o następującej strukturze chemicznej:



Polarna grupa kwasowa ($-COOH$) nadaje temu zmięczaczowi wyjątkową zdolność dyspergowania dodawanych do mieszanek składników. Do drugiej grupy zalicza się te plastyfikatory, które przenikają między sąsiednie cząsteczki kauczków jakby je smarując. Zwiększa to poślizg sąsiednich cząsteczek kauczków, w wyniku czego mieszanka jest podatna do odkształceń plastycznych. Ułatwia to kalandrowanie i wytłaczanie mieszanek. Zmniejszone tarcie między przesuwanymi się względem siebie cząsteczkami wpływa na zmniejszenie zużycia energii i skrócenie czasu walcowania. Niepolarne plastyfikatory to głównie węglowodory nie wykazujące wcale, lub tylko w bardzo małym stopniu zdolności dyspergowania napełniaczy. Tę właściwość dyspergowania można poprawić przez dodanie do plastyfikatora małej ilości wody i utworzenie emulsji, przy czym odgrywa tu rolę polarny charakter cząsteczki wody. Oczywiście w czasie przerobu mieszanki na walcach ta mała ilość wprowadzonej wody musi ulec odparowaniu.

Jak widać z rysunku krzywa wytrzymałości wulkanizatu uplastycznionego polarnym plastyfikatorem posiada bardziej płaski przebieg na odcinku optymalnych wytrzymałości, przy czym większy dodatek tego plastyfikatora nie wpływa

w takim stopniu na obniżenie wytrzymałości, jak to ma miejsce przy plastyfikatorze nienolarnym.



Rys. 1 — Wpływ polarnego (1) i niepolarnego (2) plastyfikatora na wytrzymałość wulkanizatu w mieszance buni z sadzą.

Elastyczność wulkanizatów zależy w dużym stopniu od zdolności spęczniających plastyfikatora (tablica 1).

Tablica 1

Zależność między zdolnością plastyfikatora do spęczniarza kauczuku a odbojnością (elastycznością). Do prób zastosowano mieszanek buni S3 z 30% sadzy P 1250

Plastyfikator	Pęcznienie % 24', 50°C	Odbojność %	
		przy 20°C	przy 70°C
Plastyfikator 32	0—5	46	54
Plastyfikator RA (pol.)	45—50	50	59

Na podstawie badań plastyczności i elastyczności mieszanek niewulkanizowanych można wnioskować o właściwościach technicznych tych mieszanek, szczególnie przy przerobie na kalandrze czy wytłaczarce, gdzie jak wiadomo pożądana jest możliwie mała elastyczność. Mieszanki, w których skład wchodzi plastyfikatory mocno spęczniające kauczuk, posiadają przeważnie dużą elastyczność, podczas gdy plastyfikatory słabo spęczniające kauczuk nadają mieszance dużą plastyczność, co ułatwia kalandrowanie i wytłaczanie (tablica 2).

Jak widać z powyższego przeglądu, przeprowadzenie jakiegoś ścisłego podziału między tymi niewątpliwie odrębnymi grupami plastyfikatorów nie jest możliwe.

W dalszym ciągu podany jest przegląd najbardziej pospolitych plastyfikatorów z punktu widzenia ich składu chemicznego. Przegląd ten ilustruje potrzeby przemysłu gumowego na odcinku asortymentu plastyfikatorów, a jednocześnie zadania produkcyjne przemysłu chemicznego na tym odcinku.

Plastyfikatory stosowane do mieszanek gumowych są to wysokowrzące produkty suchej destylacji węgla kamiennego i brunatnego, produkty otrzymywane na drodze ekstrakcji węgla brunatnego i karpiny, produkty destylacji ropy naftowej, wysokowrzące produkty uboczne z syntezy Fischera-Tropscha, wysokowrzące produkty uboczne otrzymywane przy innych syntezach, kauczuki syntetyczne o niskim ciężarze cząsteczkowym, żywice syntetyczne, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, węglowodory chlorowane, estry kwasów nieorganicznych, estry kwasów organicznych dwukarboksylowych, estry kwasów organicznych i alkoholi wielowodorotlenowych, oleje roślinne, tłuszcze i substancje białkowe oraz syntetyczne kwasy tłuszczowe.

Smola z drzew iglastych stanowiąca pozostałość po suchej destylacji drewna składa się z mieszaniny fenoli, kwasów tłuszczowych, żywic i węglowodorów. Duża ilość kwasów tłuszczowych i innych związków polarnych nadaje jej własności dyspergowania napelniaczy, co jest szczególnie ważne w zastosowaniu do mieszanek napelnionych sadzą. Smola z drzew iglastych spęcznie kauczuki; ciemne zabarwienie i zapach ograniczają jednak jej zastosowanie.

Kautschol. Otrzymuje się go przez ekstrakcję smoly z węgla brunatnego alkoholem lub acetonem. Kautschol stanowi mieszaninę substancji o charakterze polarnym, w związku z czym dysperguje napelniacze, oraz wpływa dodatnio na starzenie wulkanizatów. Kautschol jest dobrym plastyfikatorem dla kauczuku naturalnego i syntetycznych.

Kalafonia stanowi pozostałość po oddestylowaniu terpentyny z żywicy naturalnej z drzew iglastych. Ze względu na swoją kleistość kalafonia jest cennym dodatkiem do mieszanek z kauczukiem szczególnie syntetycznym. Do kauczuku naturalnego stosuje się kalafonię w ilości 1 — 2% (większy dodatek wpływa ujemnie na starzenie gumy). Mieszanki z kauczuków syntetycznych wymagają nieco większej ilości kalafonii. Kwas abietynowy zawarty w kalafonii rea-

Tablica 2

Klasyfikacja kilku znanych plastyfikatorów wg ich zdolności spęczniania i polarności

Duże pęcznienie wysoka elastyczn. zły przerób ↑ Małe pęcznienie mała elastyczn. lepszy przerób	Plastyfikator RA	niski ciężar cząsteczkowy	Smola drzewna
	Naftolen		Kautschol
	Parafina	wysoki ciężar cząsteczkowy	Kwas stearynowy
	Plastyfikator 32		
	Zmiękczacze niepolarne, słaba dyspersja, mała wytrzymałość		Zmiękczacze polarne, dobra dyspersja, wyższa wytrzymałość

guje z siarką, co powoduje opóźnienie wulkanizacji (w mieszankach z kalafonią należy zwiększyć nieco ilość siarki). Kalafonia zwiększa odporność wulkanizatu na rozdzieranie, wpływa jednak ujemnie na starzenie z powodu reagowania jej z tlenem powietrza już w czasie walcowania mieszanki.

Plastyfikator RA otrzymywany jako produkt odpadkowy przy produkcji styrenu znajduje zastosowanie do spęczniania zwulkanizowanych odpadków gumowych przeznaczonych do regeneracji.

Plastyfikator 32 czyli buna 32 jest to produkt polimeryzacji butadienu przy zastosowaniu sodu jako katalizatora. Ułatwia on wytłaczanie mieszanek; kauczuku nie spęcznia. Przy układaniu recept należy obliczać siarkę również na plastyfikator 32 ze względu na podwójne wiązanie występujące w polimerze.

Żywica kumaronowa jest to produkt otrzymywany przez polimeryzację kumaronu i indenu występujących w smole węgla kamiennego. Zależnie od warunków polimeryzacji otrzymuje się żywicę o różnym zabarwieniu od jasnej do ciemnobrunatnej, o różnej konsystencji od ciekłej do stałej oraz o różnej rozpuszczalności. Do gumy stosuje się żywice kumaronowe o punkcie mięknienia 50–70°C. Żywice kumaronowe zwiększają kleistość mieszanek tylko w małym stopniu, ułatwiają natomiast przerób i nie wpływają ujemnie na starzenie.

Korezina — produkt kondensacji p-izobutylofenolu z acetylenem w obecności katalizatora. Żywica ta została opracowana specjalnie w zastosowaniu do buny. Punkt mięknienia koreziny wynosi 100–110°C. Dodatek jej w ilości do 6% nadaje mieszanke z buny dobrą kleistość. Przy wilgotności względnej powietrza powyżej 65% kleistość koreziny zmniejsza się. Korezina nie wpływa ujemnie na wulkanizację, ani na starzenie mieszanki; sproszkowana ma zastosowanie do pudrowania mieszanek niewulkanizowanych.

Poliocetan winylu o niższym ciężarze cząsteczkowym w postaci emulsji znajduje zastosowanie jako dodatek do mieszanek lateksowych; zwiększa on przyczepność powłoki gumowej do podłoża z włókien syntetycznych.

Naftoleny (inne nazwy Iranoline, Ravolene, Dutrex) otrzymuje się jako produkty uboczne przy rafinacji ropy naftowej przez wytrącanie kwasem siarkowym. Naftoleny składają się z węglowodorów o podwójnym wiązaniu, skutkiem czego reagują z siarką opóźniając nieco wulkanizację. Naftoleny nie są dobrymi dyspergatorami, ułatwiają natomiast przerób mieszanki. Zależnie od składu ropy naftowej istnieją różne gatunki naftolenów. Naftolen ZD dodawany w ilości do 40% do mieszanki daje wulkanizaty o dużym wydłużeniu.

Naftolen NV spęcznia bardzo kauczuki naturalne i syntetyczne, daje jednak gorsze własności mechaniczne niż naftolen ZD. Naftolen PA o dużej zawartości parafiny daje bardzo dobre wyniki przy przerobie mieszanek; jednak większy jego dodatek powoduje wypocenie się na powierzchnię, co utrudnia łączenie się skonfekcjonowanej gumy w czasie wulkanizacji.

Węglowodory chlorowane. Produkty chlorowania węglowodorów aromatycznych głównie dwufenylu i naftalenu znalazły zastosowanie jako składniki mieszanek kauczukowych ze względu na to, że jako materiały niepalne zwiększają odporność gumy na działanie ognia. Produkty te znane są na naszym rynku pod nazwami Sowel, Aroclor, Clophen (chlorowany dwufenyl) i Halowax (chlorowany naftalen).

Oleje mineralne są to głównie węglowodory nasycone otrzymywane przez destylację produktów naftowych.

Oleje mineralne stosowane do gumy są jasno zabarwione lub bezbarwne i chemicznie obojętne. Można je dodawać do mieszanek w ilości do 10%; większy dodatek powoduje wypocenie ich na powierzchnię wyrobu z powodu zachodzącego tu zjawiska synerезy.

Wazelina, parafina, ozokeryt, cerezyna ułatwiają wytłaczanie mieszanek. Wykwitają one na powierzchni wulkanizatu działając jako środek ochronny przed niebezpiecznym wpływem światła.

Bitumy są to produkty odpadkowe z przerobu ropy naftowej. Zależnie od ciężaru cząsteczkowego punkt mięknienia bitumów wynosi 60°C, innych 85–90°C. Do gumy nadaje się najlepiej bitum z ropy naftowej tzw. Mineral Rubber o punkcie mięknienia 100–120°C. Otrzymuje się go przez utlenianie powietrzem ogrzanego bitumu, przy czym pod wpływem tlenu pewne składniki ulegają polimeryzacji uzyskując cenne dla gumy własności. Mineral Rubber jest dobrym plastyfikatorem kauczuku naturalnego i syntetycznych, rozpuszcza się w nich i ułatwia przerób mieszanki. Dodatek do 50% Mineral Rubber wpływa bardzo nieznacznie na obniżenie własności fizycznych wulkanizatu.

Pochodne kwasu fosforowego. Fosforan trójfenylowy stosowany do kauczuków syntetycznych ułatwia przerób mieszanek i zwiększa elastyczność gumy oraz odporność na działanie rozpuszczalników i olejów.

Fosforan trójkrezyłowy występuje w 10 odmianach izomerycznych, z których najczęściej stosuje się odmianę orto jako najmniej toksyczną. Stosowany jest do neoprenu, perbunanu i kauczuku butylowego. Polepsza własności fizyczne wulkanizatów w niskich temperaturach.

Fosforan trójbutoksyetyłowy czyli fosforan butyloglikolowy stosowany do neoprenu, perbunanu i buny wpływa również dodatnio na ich własności fizyczne w niskich temperaturach.

Estry kwasu adypinowego i sebacynowego. Adypinian dwubutyłowy ułatwia przerób mieszanek z kauczuków syntetycznych i zwiększa odporność wulkanizatów na zginanie w niskich temperaturach. Te same zalety posiadają adypinian dwuizobutyłowy, adypinian dwumetylocykloheksylowy, sebacynian dwubutyłowy i sebacynian dwuoktyłowy.

Ftalan y. Ftalan dwubutyłowy znany jako Palatinol G jest najczęściej i najwzschodniej stosowanym plastyfikatorem do mieszanek z neoprenu i innych kauczuków syntetycznych, zwłaszcza perbunanu. Wpływa on dodatnio na własności fizyczne perbunanu w niskich temperaturach, a zwłaszcza na jego elastyczność i odporność na zginanie.

Ftalan dwuheksylowy znany jako Palatinol HS jest stosowany jako plastyfikator do mieszanek z buny, perbunanu i neoprenu. Zaletą jego jest odporność wulkanizatów na ciepło oraz odporność na zginanie w niskich temperaturach.

Izomer ftalanu dwuheksylowego, ftalan dwukaprylowy o podobnych własnościach do ftalanu dwuheksylowego jest stosowany głównie do neoprenu.

Ftalan dwu-2-etyloheksylowy zwany często ftalanem dwuoktylowym (znany również jako Palatinol AH) posiada dobre własności elektryczne i nie jest toksyczny. Lepkość jego zmienia się bardzo nieznacznie z temperaturą, co ma szczególne znaczenie tam, gdzie chodzi o odporność na zginanie w szerokim zakresie temperatur. Ftalan dwu-2-etyloheksylowy jest stosowany do buny, perbunanu i neoprenu.

Pochodne glicerolu i glikolu. Trójocetan glicerolu zwany inaczej trójacetyną posiada spośród estrów gliceryny największe znaczenie jako dodatek do mieszanek

z kauczuku naturalnego i syntetycznych uodporniający wulkanizaty na działanie olejów i rozpuszczalników niepolarnych.

Pochodna glikolu trójetylenowego (tzw. Flexol 3GH) stosowany jest do mieszanek celem zwiększenia odporności wulkanizatów na zginanie w niskich temperaturach.

Estry kwasu abietynowego. Abietynian metylu i hydroabietynian metylu o nazwach handlowych Heredyn i Abalyn są bardzo wytrzymałe na działanie ciepła i mają zastosowanie jako plastyfikatory do oppanolu.

Kwas stearynowy i inne kwasy tłuszczowe o długim łańcuchu. Kwas stearynowy aktywuje tlenek cynku i przyspiesza wulkanizację oraz dysperguje napelniacze w mieszanke kauczukowej. Poza tym zapobiega przyklejaniu się mieszanki do walców. Surowy kwas stearynowy jest zanieczyszczony kwasem olejowym i innymi kwasami tłuszczowymi.

Kwas olejowy posiada, jak kwas stearynowy, własności dyspergowania napelniaczy, wpływa jednak ujemnie na starzenie na skutek obecności podwójnych wiązań w cząsteczce. Kwas olejowy występuje na powierzchnię wulkanizatu skutkiem synerезy.

Faktysy. Faktysa brązowa otrzymywana jest przez działanie siarki w wyższej temperaturze na oleje, np. lniańny, rzepakowy lub na tran. Oleje posiadają wiązania podwójne, siarka więc wywołuje usieciowanie cząsteczek wchodzących w skład olejów.

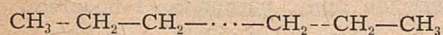
Faktysa biała otrzymywana jest przez działanie chlorku siarki na oleje. Przy dodawaniu białej faktysy do mieszanki należy zwracać uwagę na to, aby mała ilość wydzielonego chlorowodoru nie wpłynęła szkodliwie na przebieg wulkanizacji. W celu zubożenia chlorowodoru dodaje się do mieszanki tlenku wapnia lub magnezu. Faktysa ułatwia walcowanie, wytłaczanie i kalandrowanie mieszanek. Wywiera ona wpływ na zachowanie kształtu wytłaczanych artykułów wulkanizowanych w powietrzu i jest dobrym dyspergatorem napelniaczy.

Niemiecka Republika Demokratyczna między innymi wprowadziła na rynek różne gatunki faktysy, np. otrzymywaną przez zastąpienie częściowe oleju roślinnego lub zwierzęcego olejem mineralnym. Faktysa z dodatkiem smoły ma zastosowanie w kablownictwie. Inne gatunki to faktysa rozpuszczalna w kauczuku i rozpuszczalnikach oraz faktysa lepka do taśm izolacyjnych i lepkich.

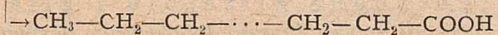
Klej kostny. Przed wprowadzeniem na rynek kauczków akrylonitrylowych (perbunanów) klej kostny stosowany był do mieszanek odpornych na działanie olejów i rozpuszczalników. Klej kostny jako białko ma charakter polarny, ułatwia przerób i wpływa na utrzymanie kształtu wytłaczanych wyrobów wulkanizowanych w powietrzu.

Dodatek 5 — 10% kleju kostnego do mieszanki zwiększa twardość wulkanizatu, wytrzymałość i odporność na rozdieranie. Zwiększa on aktywność białych napelniaczy oraz wpływa dodatnio na wulkanizację i uodparnia je na starzenie.

Syntetyczne kwasy tłuszczowe. Otrzymuje się je przeważnie przez utlenianie produktów odpadkowych z produkcji benzyny syntetycznej zawierających parafinę.



Parafina



kwasy tłuszczowe

W przemyśle gumowym można stosować kwasy tłuszczowe o nieco większym ciężarze cząsteczkowym niż kwas stearynowy. Dozuje się je jak kwas stearynowy.

Aktioplast jest to sól cynkowa syntetycznych kwasów tłuszczowych. Jest dobrym dyspergatorem napelniaczy i aktywatorem przyspieszaczy. Aktioplast może być również stosowany jako środek ułatwiający uplastycznianie kauczuku naturalnego.

Plastyfikatory w postaci emulsji. Stwierdzono doświadczalnie, że mały dodatek wody do plastyfikatorów wpływa na lepszą dyspersję napelniaczy w mieszanke. W związku z tym niektóre fabryki Niemieckiej Republiki Demokratycznej wypuściły na rynek takie plastyfikatory jak:

WK IV, który ułatwia przerób, dysperguje napelniacze i daje wulkanizaty o dobrych własnościach fizycznych.

Naftolen EM w postaci 40% emulsji wodnej znalazł zastosowanie jako dodatek do lateksu.

Plastogen, Reogen i Bondogen stanowią mieszaninę olejów mineralnych, sulfonowanych węglowodorów (mydeł syntetycznych) i alkoholu butylowego.

Plastyfikatory stosowane do tioplastów. Tioplasty uplastycznia się chemikaliami stosowanymi jako przyspieszacze wulkanizacji w mieszanekach z kauczuków naturalnego i syntetycznych, np. dwusiarczek czterometylo-tiuramu (tiuram) i dwusiarczek dwubenzotiazylu (przyspieszcz DM). Dodatek około 10% kauczuku naturalnego lub buni ułatwia przerób tioplastów, wpływa natomiast w małym stopniu na zmniejszenie odporności na pęcznienie.

Przegląd powyższy nie wyczerpuje całego zagadnienia plastyfikatorów w przemyśle gumowym, a jest jedynie próbą przedstawienia możliwości jakie posiada chemik-gumowiec w pracy nad zaspokojeniem coraz bardziej wzrastających wymagań odbiorców przemysłu gumowego. Jednak już z tego przeglądu widać, że powzięcie decyzji co do doboru najodpowiedniejszego plastyfikatora nie jest sprawą łatwą, a wszelkie próby ułożenia jakiegś ogólnej reguły w tej dziedzinie zawiodą. Nie podejmując próby wypowiedzania w tej sprawie własnego poglądu, pragniemy jedynie zwrócić na to uwagę, że plastyfikatory dające dobre wyniki w zastosowaniu do kauczuku naturalnego mogą dawać wyniki gorsze z kauczukami syntetycznymi, a do pewnych kauczuków specjalnych mogą nie nadawać się wcale lub być wręcz szkodliwe.

Sprawę doboru komplikuje jeszcze fakt, że prawie wszystkie znane plastyfikatory, a zwłaszcza ich kombinacje, spełniają w mieszanekach kauczukowych po kilka funkcji jednocześnie.

Wyjątek stanowią tu oczywiście zdefiniowane związki chemiczne syntetyczne, jak wysokowrzące estry, kwasy organiczne i inne, których wpływ na własności wulkanizatu można z góry ustalić.

Literatura

1. D. N. Buttrey — Plasticizers. London 1950
2. B. A. Dogadkin — Issledowanija w oblasti vysokomolekularnych sojedinienij. Leningrad-Moskwa
3. W. Schaeffner — Einführung in das Kunststoffgebiet. Leipzig 1951
4. A. Springer — Werkstoffkunde und allgemeine Einführung in die Gummitechnologie. Leipzig 1952

Postęp techniczny w przemyśle włókien sztucznych wiskozowych

677.46

K. Hempel

Przedstawiono zasadnicze tendencje rozwojowe przemysłu włókien sztucznych. Omówiono ulepszenia w istniejących metodach w procesie alkalizacji dojrzewania i rozdrabniania alkalicelulozy, koagulacji, desulfuracji i preparacji. Zreferowano ogólnie nowe procesy zmierzające do skrócenia cyklu technologicznego, jak stosowanie maszyn ciągłego przedzenia i otrzymywanie taśmy rwanej. Zwrócono też uwagę na niektóre udoskonalenia w produkcji jedwabiu miedziankowego i naturalnego, które mogą przyczynić się do rozszerzenia produkcji tych włókien.

Приведены основные направления развития промышленности искусственных волокон. Рассмотрены усовершенствования существующих методов в процессах alkalизации, созревания и дробления alkalicelulozy, коагуляции, десульфурации и препарации. Рассмотрены в общих чертах новые процессы, касающиеся сокращения технологического цикла, как применение машин непрерывного прядения и получение дерганной тесьмы. Обращено внимание на некоторые усовершенствования в производстве медного натурального шелка, которые могут оказать влияние на развитие продукции этих волокон.

The main tendency of development of synthetic fibre industry has been outlined. The improvement of existing methods in the process of alkalizing, maturing and disintegrating alkalicellulose, of coagulation, desulphuration and preparation have been discussed. The new procedures tending to shorten the manufacturing process, as the application of continuous spinning and production of plucked band, have been generally discussed. Attention has been paid to some improvements in preparation of copper silk and natural silk, which can lead towards extension of production of these fibres.

Zarys postępu technicznego

Wytwarzanie włókien sztucznych z celulozy stanowi bardzo złożony i delikatny problem technologiczny. Składają się na to: złożona budowa chemiczna i morfologiczna surowca celulozowego, duża ilość operacji chemicznych, łatwość uszkodzenia cząsteczki celulozy, a co za tym idzie obniżenie wytrzymałości, wreszcie duża ilość czynników powodujących korozję aparatury.

Główne reakcje chemiczne zachodzą w następującej kolejności: 1) Utworzenie przez działanie ługu sodowego alkalicelulozy o bardziej rozluźnionej strukturze podatnej do reakcji. 2) Dojrzewanie czyli depolimeryzacja alkalicelulozy przez działanie tlenu z powietrza. 3) Siarczowanie alkalicelulozy przez działanie dwusiarczku węgla dla otrzymania ksantogenu celulozy. 4) Rozpuszczenie tego ksantogenu w roztworze ługu sodowego celem otrzymania koloidalnego roztworu zwanego wiskoza, którą się następnie filtruje i pozbawia powietrza. 5) Wytłaczanie wiskozy przez otwórki do kąpielii koagulacyjnej z kwasem siarkowym i jego solami, gdzie następują procesy koagulacji i regeneracji celulozy z ksantogenu. 6) Dalsze operacje płukania, desulfuracji i awiaważowania mają już tylko charakter wykańczania uformowanego włókna.

Każda z wymienionych operacji stanowi odrębne zagadnienie chemiczne, aparaturowe i kontrolne.

Przemysł wiskozowy dzieli się technologicznie na dwie grupy: I) jedwabiu sztucznego (włókno ciągłe, cienkie, wysokiej jakości) i II) włókien ciętych (typu bawełny i wełny grubszego numeru i średniej jakości). Ten podział narzuca dwa kierunki postępu. W grupie I staramy się o podwyższenie takich cech, jak możliwie cienki numer przędzy, przyjemny dotyk, piękny umiarkowany połysk, zdolność do barwienia na szlachetne jasne barwy, egalizacja i trwałość wybarwień, odporność na pranie; dla kordów bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna. Włókno cięte jako surowiec stosowany w mieszankach z bawełną i wełną stanowi surowiec dla masowej produkcji tkanin. Dlatego musi być oparte na tanim surowcu i produkowane w wielkich ilościach po najniższej cenie. W grupie I decyduje jakość, w II — ilość. To był ekonomiczny punkt widzenia.

Jeśli teraz przejdziemy do technologicznego punktu widzenia, to opisane tu osiągnięcia można podzielić z grubsza na dwie grupy wyraźnie różniące się swym ciężarem gatunkowym.

Do pierwszej należy zaliczyć ważniejsze lub drobniejsze ulepszenia w już istniejących metodach, nie zmieniające jednak całego składowego cyklu technologicznego. Na ogół można je sprowadzić do dwóch czynników — do zmniejszenia kosztów i do podwyższenia jakości.

Do grupy drugiej należą zasadniczo nowe metody, wprowadzające ciągłość procesu lub jego wybitne skrócenie, co

daje obniżenie kosztów. Całkowita ciągłość procesu stanowi wciąż ideał, do którego zmierza technologia włókien sztucznych. Pierwsze udane poczynania w dziedzinie ciągłej alkalizacji, odprasowania, dojrzewania alkalicelulozy, przedzenia i wykańczania włókien zostały zapoczątkowane już przed wojną, a w czasie wojny rozwinęły się szczególnie przy produkcji włókien ciętych. Po wojnie obserwujemy poważny rozwój maszyn ciągłego przedzenia. Natomiast dotychczas opiera się wysiłkiem techników cały odcinek wiskozy, a więc proces siarczowania, filtracji i odpowietrzania.

Druga dążność technologów — skracanie cyklu produkcyjnego — znalazła wyraz w dwóch prawdziwie rewolucyjnych metodach: siarczowania emulsyjnego oraz otrzymywania przędzy z taśmy rwanej. W części szczegółowej tego artykułu opisywane wynalazki zostaną sklasyfikowane nie wg kryteriów teoretycznych inżynierii chemicznej ale wg kolejności etapów produkcyjnych. Podział taki jest bardziej użyteczny dla techników z przemysłu.

Wytwarzanie alkalicelulozy

W procesie tym zależy nam na usunięciu rozpuszczonych hemiceluloz i niskocząsteczkowych frakcji celulozy obniżających wytrzymałość włókna. Jeden z patentów (1) eliminuje odprasowanie po alkalizacji. Używa się celulozy o niskim stopniu polimeryzacji P (300 — 600) i zadaje się ją ługiem o zawartości ponad 12% NaOH z dodatkiem zwilzacza. W przypadku celulozy o wyższym P konieczne jest przeprowadzenie dojrzewania alkalicelulozy.

Ponieważ nie usuwa się zanieczyszczeń przez odprasowanie, przeto zaleca się stosować uprzednio uszlachetnianie celulozy. Inny patent (2) wprowadza dwukrotną alkalizację. Po pierwszej alkalizacji i odprasowaniu ługu przeprowadza się dojrzewanie alkalicelulozy, co umożliwia rozpuszczenie zanieczyszczeń i ich usunięcie przy powtórnej alkalizacji. Obniża to zawartość szkodliwych pentozanów do 0,75% zamiast 2,4%.

W procesach dojrzewania alkalicelulozy i jej siarczowania dużą rolę odgrywa stopień rozdrobnienia. Toteż w ostatnich latach zaznacza się duży postęp w dziedzinie rozdrabniania mechanicznego. Osiągnięto znacznie większe rozdrobnienie. Waga 1 litra zmielonej alkalicelulozy dochodzi do 135 g, gdy dawniej osiągnano 180 g. Doświadczenie wykazuje jednak, że przy tak silnym mieleniu następuje za silne grzanie, a bardzo rozdrobniona alkaliceluloza dojrzewa w sposób gwałtowny, trudny do regulowania.

Dojrzewanie alkalicelulozy

Na ogół dąży się do obniżenia średniego stopnia polimeryzacji z 700 — 1000 do 300 — 350. Czasem jednak, np. przy produkcji włókien o wysokiej wytrzymałości i gąbek, pożądane jest niedopuszczenie do zbyt daleko posuniętej depoli-

meryzacji celulozy. Stosuje się wówczas hamowanie dojrzewania alkaliceleulozy, np. za pomocą 0,05% jonów srebra w ługu merceryzacyjnym; zachodzi wtedy prawie zupełne zahamowanie depolimeryzacji. Podobny wpływ wywiera dodatek chinonów i amin aromatycznych zawierających grupy kwasów sulfonowych.

Wytwarzanie wiskozy

Na pierwszym miejscu należy postawić metodę emulsyjną polegającą na tym, że na celulozę niskolepką, już zdepolimeryzowaną w procesie warzenia i bielenia, działa się emulcją dwusiarczku węgla w ługu sodowym. Celuloza musi być uprzednio dobrze rozdrobniona i energicznie mieszana. Procesy przejścia celulozy w alkaliceleulozę, alkaliceleulozy w ksantogenian celulozy, wreszcie rozpuszczenie tego ostatniego na wiskozę zachodzą prawie równocześnie, zaś ług merceryzacyjny pozostaje w wiskozie. Otrzymane wiskozy trudno się filtrują ale dają włókno cięte o normalnych właściwościach. Metoda jest stosowana na skalę produkcyjną. Brak jednak jakiegokolwiek literatury na ten temat. Natomiast istnieją publikacje na temat siarczkowania emulsyjnego jako laboratoryjnej metody oznaczania reaktywności celulozy.

Odnośnie odpowietrzania wiskozy zgłoszono szereg środków zmniejszających pienienie. Skrócenie odpowietrzania osiąga się przez dodatek 0,02% krzemianów alkilowych.

Przędzenie czyli formowanie nitki

Jest ono tak złożonym procesem fizykochemicznym, że dotąd nie znalazło pełnego wytłumaczenia teoretycznego. Dlatego też i postęp w tej dziedzinie idzie wielu i różnymi od siebie drogami. Ilość patentów jest ogromna i możemy tu podać raczej pewne typowe pomysły.

Szereg patentów zaleca dodatki do kąpieli koagulacyjnej. Np. otrzymano włókno z wiskozy o niskiej dojrzałości przez dodatek do roztworu przedzalnicy 2,5% mocznika, którego rola polega na modyfikowaniu przebiegu koagulacji, po czym się go wymywa. Uzyskano efekt zwiększenia pracy zerwania o 30% oraz zwiększoną giętkość, co pozwala na stosowanie tego włókna do kordów.

Dla zmniejszenia pęcznienia pierwotnie skoagulowanej nitki stosuje się gorącą kąpiel koagulacyjną zawierającą ok. 0,3% aminy alifatycznej (dwuetyloamina, trójetanoloamina). Powstaje wtedy silniejsze włókno, które ma wydłużony cienki przekrój, w którym cienka skórka jest zastąpiona szerokim pasem przechodzącym stopniowo w obszar środkowy.

Dla uzyskania włókna o wysokiej wytrzymałości stosuje się kąpiel koagulacyjną, zawierającą 3 normalne składniki lecz w innej proporcji. Temperatura kąpieli wynosi 45 — 50° i po jej opuszczeniu włókno jest dwukrotnie rozciągane. Wytrzymałość na zerwanie przekracza 3 g/den. zaś na zmęczenie 50 000 cykli, podczas kiedy wytrzymałość normalna wynosi tylko 30 000. Bardzo ciekawy jest wynik badania rentgenowskiego: włókno to jest bardziej bezpostaciowe niż zwykle, a równocześnie krystalizy są bardziej zorientowane. Tym tłumaczy się istnienie obok siebie obu cech — wysokiej wytrzymałości na zerwanie i wytrzymałości na zmęczenie przy rozciąganiu.

Uzyskanie wysokiej wytrzymałości 4,8 g/den. na sucho i wydłużenia 8% osiąga się wg bardzo wszechstronnie opracowanego patentu (5) przez powiązanie stężenia kwasu w kąpieli z liczbą γ (gamma) wiskozy wyrażającą stopień ksantogenowania.

Polimolekularność surowca celulozowego do tej metody jest określona. Ilość celulozy o stopniu polimeryzacji $P < 500$ ma wynosić poniżej 25% celulozy o $P < 250$ ma być poniżej 4%. Jest to chyba pierwszy wypadek, aby w patencie określono polimolekularność celulozy. Warunki optymalne wynoszą: temperatura 20°, $\gamma = 46$ i % kwasu 66. Podano zależność temperatury przedzienia od γ i zależność % kwasu od γ .

$$\% \text{ kwasu} = 1,26 \gamma + 8 \pm 3.$$

Innym ulepszeniem jest zmniejszenie pęcznienia włókien wiskozowych ciętych o 50% przez traktowanie kabłą produktem kondensacji trzeciorzędowego p-amylofenolu z formaldehydem. Otrzymane włókno jest przydatne do mieszanek z wełną.

Celem lepszego opanowania procesu formowania nitki nieraz już stosowano dwie kąpiele, z których każda ma inną rolę do spełnienia.

Nową odmianę przedzienia dwukąpielowego wprowadza Richter (8). Polega ona na wytłaczaniu wiskozy w pierwie do kąpieli zawierającej kwas octowy i siarczan lub octan sodowy. Powstaje wtedy nitka z czystej wiskozy. Takie skoagulowane ale nie zregenerowane włókno jest wprowadzone i rozciągane do maksimum w drugiej kąpieli regenerującej zawierającej jak zwykle kwas siarkowy i siarczan sodowy. Tak otrzymane włókno wyróżnia się niską wydłużalnością (na sucho — 4%, na mokro — 6%). Wytrzymałość wynosi 3 — 4,5 g/den. na sucho.

Regeneracja kąpieli. Kleinert (6) stwierdził, że tworzenie się osadów w rurkach grzejnych wyparek polega na osadnieniu się tenardytu Na_2SO_4 i glauberytu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$. Ten ostatni łatwo tworzy się w podwyższonej temperaturze, skąd wniosek, że należy unikać przegrzewania. Zaleca się w tym celu wysokie szybkości przepływu kąpieli oraz termiczne traktowanie kąpieli powodujące wytrącanie glauberytu (7).

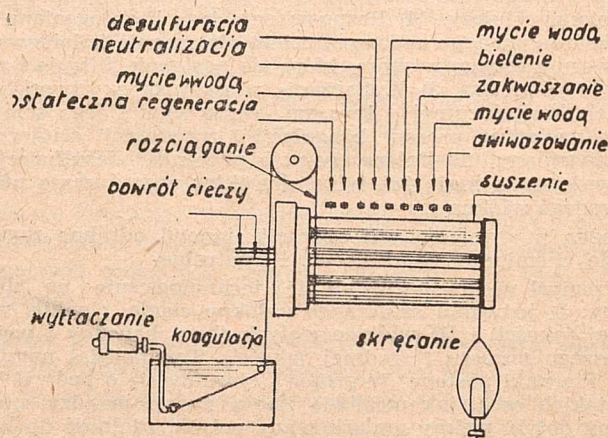
Ulepszenia maszyny przedzalnicy. Mc Dermott (9) wprowadził nowość do budowy fajki. Zamiast krótkiej raz zagiętej rury mamy znacznie dłuższą rurę skręconą spiralnie posiadającą dużą powierzchnię styku z kąpielą. Dzięki temu wiskoza wyrównuje swoją temperaturę z kąpielą.

Drugim ulepszeniem tegoż autora (10) jest nadanie kąpieli koagulacyjnej szybkiego ruchu w kierunku wzdłuż nitki zapewniającego równomierne stężenie kąpieli na całej powierzchni nitki.

Inne ulepszenie polega w zasadzie na tym, że włókienko prowadzone w górę w stanie nieskręconym i słabo naprężonym bardzo szybko reaguje z cieczą spływającą po nitce cienkim strumykiem. Niteczka przechodzi przez szereg komór, gdzie styka się kolejno ze stumyżkiem kąpieli koagulacyjnej rozcieńczonego kwasu, gorącej wody, wreszcie emulsji preparacyjnej.

Celem przyspieszenia koagulacji na nitkę w stanie plastycznym działa się falami ultradźwiękowymi o częstotliwości od tysiąca do kilku milionów drgań na sekundę. Oscylator może być umieszczony w kąpieli koagulacyjnej albo też mo-

Schemat zasadniczych części maszyny do ciągłego przedzienia syst. Kulijana



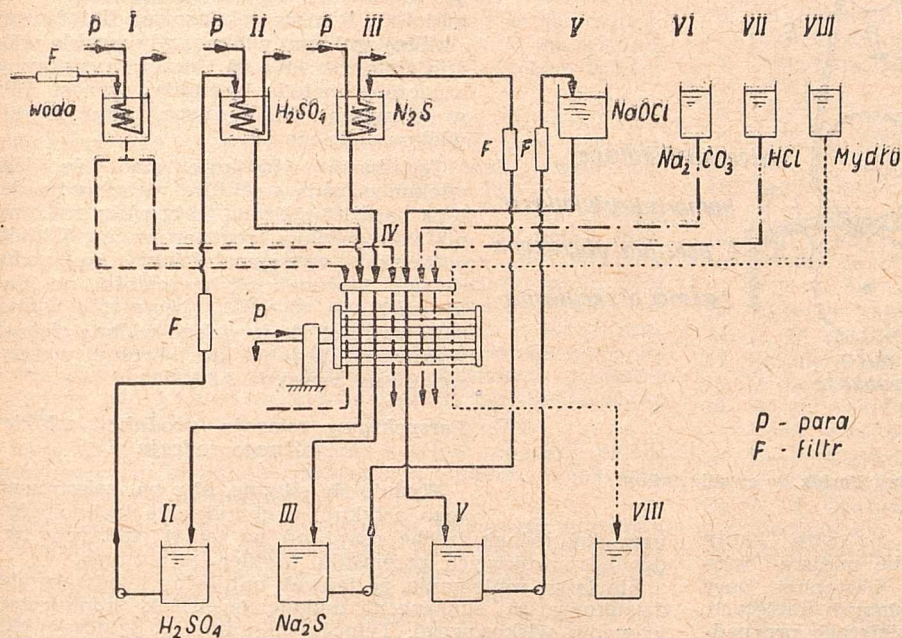
Rys. 1. Schemat zasadniczych części maszyny ciągłego przedzienia systemu Kulijana.

że się stykać z nitką w czasie rozciągania. Ultradźwięki przyspieszają dyfuzję kąpieli do wnętrza powstającego włókna.

Maszyny ciągłego przedzienia

Przedzienie sposobem ciągłym polega na skupieniu w jednej całkowicie automatycznej maszynie wszystkich czynności od chwili uformowania nitki aż do nawinięcia w stanie gotowym. Sposobem tym wytwarza się jedwab. Korzyści są wielorakie. Eliminuje się brudzenie i uszkodzanie szpilek przez ich wielokrotną manipulację rękoma i transport. Podnosi to wygląd i wytrzymałość jedwabiu. Oszczędza się miejsca i aparaturę licznych urządzeń wykończalniczych, skraca czas trwania cyklu produkcyjnego. Zmniejsza się robociznę. Nic dziwnego, że system ten podbija świat.

W przypadku włókien wiskozowych napotykamy na duże komplikacje wywołane różnorodnością zanieczyszczeń spotykanych we włóknie a pochodzących z kąpieli. Traktowanie włókna jest parostopniowe: dokończenie regeneracji celulozy z ksantogenu przy pomocy kwasu, usuwanie siarki, bieleńie i preparowanie — po każdej poszczególniej czynności następuje płukanie.



Rys. 2. Schemat obiegu cieczy w maszynie do ciągłego przędzenia systemu Kulijana (wg Thomasa)

Część tych czynności może być przeniesiona na teren fabryki włókienniczej przerabiającej włókno sztuczne. Stąd powstały dwie grupy metod: całkowitej obróbki włókna bezpośrednio przy przędzeniu i metoda skrócona dająca przędzę z pewną ilością zanieczyszczeń usuwanych już z tkaniny. Przykładem z pierwszej grupy jest metoda zwana Industrial Rayon Process (IRP) firmy Courtaulds, a z drugiej Nelson Process.

Najistotniejszą sprawą przy ciągłym przedzeniu jest uzyskanie właściwego czasu dla każdej operacji. W metodzie Nelson uzyskuje się to przez prowadzenie włókna nawiniętego na parę walców i stopniowo przesuwanego w kierunku wzdłuż osi walców, przy czym między poszczególnymi nitkami jest odstęp. Przesuwanie włókna uzyskuje się przez odpowiednie nastawienie osi walców względem siebie oraz przez mimosładowość. Na walcach odbywa się tylko proces utrwalania kwaśnego, mycia i suszenia. Oddzielnie jest olejenie i nawijanie. Desulfuracja natomiast odbywa się na gotowej tkaninie przez traktowanie mydłem i węglanem sodowym.

W metodzie IRP zastosowano również umieszczenie nitki na pochyłonych walcach ale w inny sposób. Walce te są zbudowane w kształcie klatki czy raczej pajaka w ten sposób, iż jeden wchodzi w drugi i razem tworzą jakby jeden walec. Wzajemne ułożenie osi obu walców oraz inne ich wymiary powodują przesuwanie nitki wzdłuż osi, przy czym zostają zachowane równe odstęp między nitkami.

W porównaniu z systemem Nelsona o dwóch oddzielnych walcach, w omawianej metodzie długość nitki bez podparcia na walcach jest minimalna. Pozwala to na o wiele ściślejsze ułożenie nitek obok siebie tak, że na oko odnosi się wrażenie jednolitej warstwy z nitek. Na takich walcach mogą się odbywać wszystkie etapy oczyszczania włókna. Punkt przedzący jest u góry i nitka przechodzi z walca na walec coraz niżej. Dla każdej operacji jest oddzielny walec. Na samym dole nitka już wyszciona zostaje nawinięta.

Włókno wyprodukowane sposobem ciągłym posiada znacznie wyższy skurcz na mokro niż włókno z metody wirówkowej, bo włókno z natury dąży do skurczu wzdłuż ok. 4,5%, ale ta metoda uniemożliwia mu taki skurcz. Dlatego posiada ono ukryte naprężenie, które ujawnia się przy zmoczeniu. Ma to znaczenie przy tkaniu. Watek z takiego włókna

na da mniejszą szerokość tkaniny niż z przędzy wirówkowej. Przy produkcji normalnych tkanin nie należy mieszać w.w. włókien. Natomiast można to czynić, jeśli się chce zyskać fantazyjne efekty.

H. A. Kulijan (11) stworzył maszynę podobną do maszyny Nelsona, której dwa wałki są zastąpione przez 8 małych wałków posiadających tę samą szybkość, wszystkie razem tworzą cylinder, dookoła którego przebiega jest okręcana posuwając się po linii spiralnej.

Diagram illustrating the chemical treatment process for wool, showing three stages: CO_2 , HCl , and $Mydło$ (Soap). The process involves passing wool through these stages sequentially.

Legend:

- p - para (steam)
- F - filtr (filter)

Metoda taśmy rwanej

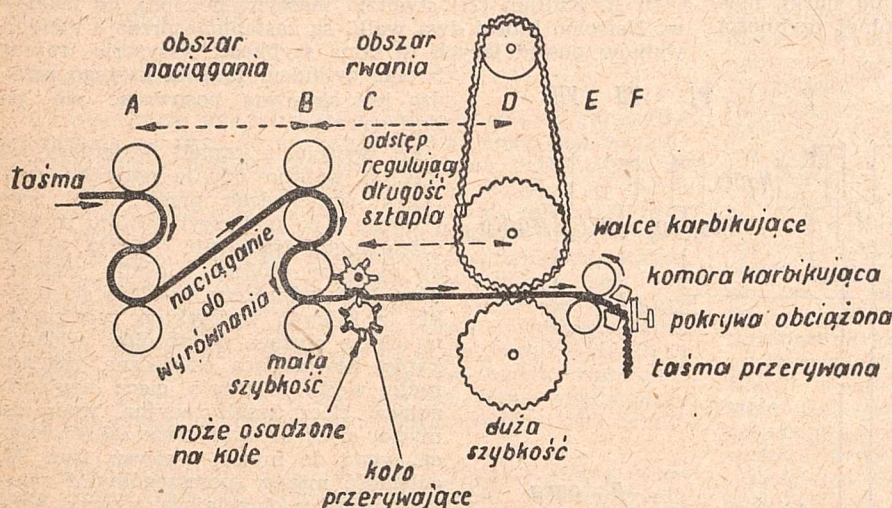
Niezmiernie doniosłym zagadnieniem technologicznym jest usunięcie szeregu operacji przedziałniczych dokonywanych na włóknie ciętym w przemyśle włókienniczym. Jak wiadomo, włókno cięte wymaga tych samych operacji co bawełna aby zeń otrzymać przędzę. A więc przede wszystkim konieczna jest paralelizacja włókien bezładnie pomieszanych, a które przed tym były przecież ułożone idealnie równolegle w tzw. kablu. Stąd od dawna nęciła wynalazców koncepcja aby zachować to równoległe ułożenie, a jednocześnie zamienić włókno ciągłe na odcinki jak bawełna. Uzyskuje się to przez rwanie taśmy, dające rozerwanie włókien w różnych miejscach, przy czym włókna nadal są ułożone równolegle.

System Perlok (13) polega na wyzyskaniu faktu, że przy silnym rozciąganiu taśmy włókna sztucznego ciągłego, włókna elementarne nie zrywają się w tym samym miejscu, ale w różnych miejscach na całej długości odcinka rozciąganego. Istnieją dwa warianty.

1) Metoda grubej taśmy. Trudnym problemem była w przeszłości regulacja długości włókienka. O ile można było w prosty sposób ograniczyć maksimum długości, to ograniczenie minimum nie udawało się. Dopiero wprowadzenie kół przerywających umożliwiło to. Metoda nadaje się też do włókien syntetycznych. Aparaturę stanowią (rys. 3) zespoły wałków: początkowe wolnoobrotowe (A, B) i końcowe szybkoobrotowe rwące (D). Między nimi znajduje się zespół kół przerywających (C), posiadających ostre jakby tryby i noże ściskające taśmę. Od odstępu między kołami przerywającymi a wałkami rwącymi (C — D) zależy maksimum długości włókienka. Minimum zależy od budowy kół przerywających. Dalej są dwa wałki karbikujące (E), a po nich taśma wchodzi do ciasnej komory (F) przymknętej płytką dociskaną. Taśma zostaje z tej komory wyciskana przez materiał dopływający, co powoduje dalsze jej skarbikowanie.

2) Metoda bezpośredniego przedzenia przerabia taśmę o 4400 den bez skrętu, która zostaje rozrywana przez rozciąganie i natychmiast skreca na przędzę w jednej operacji. W przeciwieństwie do poprzedniej, przędza z metody bezpośredniej ma dużą równomierność, wysoką wytrzyma-

łość i stosunkowo duży skurcz, który, jeśli jest właściwie wyszyskany, daje niezwykle i ciekawe efekty na tkaninach. Jeszcze większe skrócenie cyklu produkcyjnego daje urządzenie Stains (14) (rys. 4). Taśma po przejściu przez parę



Rys. 3. Schemat maszyny systemu Perlok do rwania taśmy.

walców przytrzymujących jest dociskana o ostre kanty czworokątnego walca. Powstają tam słabe miejsca włókien. Na skutek rozciągającego działania następnej pary walców, włókno rwie się głównie w w.w. słabych miejscach, ale powstaje też pewna ilość zerwań w miejscach przypadkowych. Wykres rozdziału długości włókienek posiada kształt zbliżony do prostokąta, przy czym włókienka o długości 260 mm wynoszą ok. 60%, zaś krótsze występują w małych ilościach.

Czynności wykończalnicze

Niedogodności periodycznych czynności przy desulfuracji jedwabiu, a także wymyciu miedzi z włókna miedziankowego ma usunąć urządzenie proponowane przez Hofmana (15). Wprowadza on całkowicie ciągłe operacje. Włókna ułożone równolegle i poddane równomiernemu naprężeniu przechodzą przez lekko pochylone koryta posiadające pionowe przegródki. Ciecze idą w przeciwnym kierunku do włókna.

Bielenie włókna w maszynie ciągłego przedzenia napotyka na trudności z powodu konieczności usuwania środka bielącego z włókna. Givens i Rose (16) zastosowali do bielenia rozcieńczony roztwór podchlorynu buforowany słabymi alkalicami. Znaczna część środka bielącego jest pochłonięta przez zanieczyszczenia obecne w przędzy. Natomiast nadmiar jest szybko usuwany przez natychmiastowe przejście przędzy na cylinder suszący. Np. przędza jest traktowana 1% kwasem siarkowym w 85°, dalej roztworem bielącym o zawartości 0,02% dwuwęglanu sodu i podchlorynu sodu dającego czynnego chloru 50 cz./1.000.000. Potem przędza wchodzi na wałek o temperaturze 110°C. Zmiana zawartości chloru czynnego w granicach od 0 do 350 części/1000.000 nie obniżyła wytrzymałości. Od 50 cz. przędza była biała, od 250 cz. była bardzo biała.

Folia wiskozowa wodoodporna

Znaną wadą folii wiskozowych jest czułość na wilgoć i łatwa przepuszczalność. F-ma Phrix wyprodukowała folię, nadającą się do opakowania towarów wilgotnych lub wymagających ochrony od wilgoci. Normalnie otrzymana folia, plastifikowana za pomocą gliceryny jest powleczone ochronną warstwą lakieru o grubości 1/1000 mm. Przezroczystość folii nie jest zmniejszona (17).

Włókna o wysokim stopniu polimeryzacji

Jeśli chodzi o włókna wiskozowe o zasadniczo nowych właściwościach, to interesujące są wyniki, jakie uzyskał S. Tachikawa (1,18). Wiadome jest, że prawie wszystkie włókna sztuczne celulozowe zbudowane są z cząsteczek celulozy o średnim stopniu polimeryzacji $P = 250 \div 350$. Wyższe P należały do rzadkości. Tachikawa dowodzi, że wysokie

P włókna sztucznego jest podstawowym warunkiem wysokiej jakości.

Udało mu się za pomocą specjalnie prowadzonego procesu (którego szczegółów niestety nie podaje), otrzymać włókno cięte o $P \approx 450$ z masy celulozowej, zaś $P \approx 850$ z lintersów.

Kryteria jakości jego włókna, nazwanego Toramomen, są następujące: a) P wynosi 65% P masy celulozowej lintersowej, z której zrobiono włókno, gdy zwykle włókno cięte ma 40%. b) Obszar krystaliczny, oznaczony metodą hydrolizy, wynosi 70% w stosunku do surowca, gdy zwykle włókno cięte ma 50%.

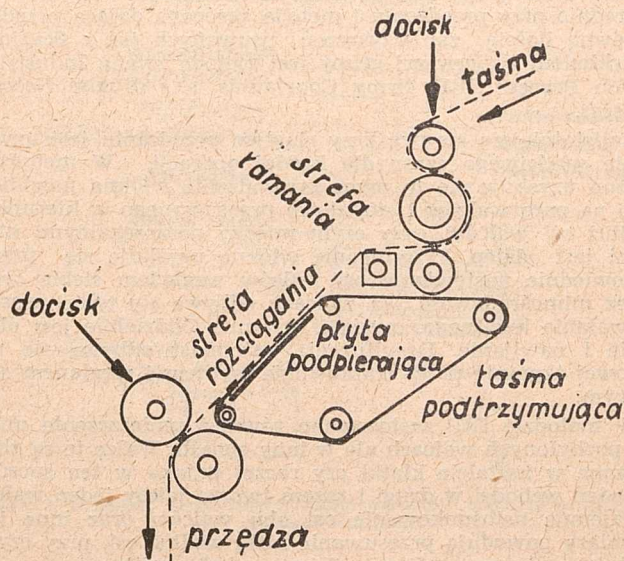
Tachikawa wnioskuje stąd, że jego włókno posiada strukturę wewnętrzną daleko bardziej zbliżoną do celulozy rodzimej niż inne włókna regenerowane. Istotnie wskaźniki wytrzymałościowe są godne uwagi. Stosunek wytrzymałości na mokrą/sucho = $70 \div 90\%$, pęcznienie wynosi 50% wartości dla zwykłego włókna ciętego, wydłużenie podobne do bawełny, wytrzymałość na zerwanie 3,3 g/den.

Perspektywy rozwoju produkcji włókien różnego rodzaju

Wydaje się słuszne, aby na zakończenie tego artykułu o charakterze technologicznym dać jednak trochę rozważań na temat ogólnych tendencji rozwojowych przemysłu włókien sztucznych.

Utarło się mniemanie, że jedwab naturalny i jedwab miedziankowy są skazane na zagładę na skutek konkurencji jedwabiu wiskozowego. Tymczasem mimo, iż sztuczny jedwab miedziankowy jest droższy od wiskozowego, zastanawiający jest fakt utrzymywania się produkcji tego włókna. Nasuwa się zasadnicze pytanie czy jedwab miedziankowy utrzyma się na stałe w pewnym wąskim zakresie zastosowania? A może nadejdzie czas nowego rozkwitu?

A. B. Pakszwer (19) zwraca uwagę, że jest to jedyna metoda produkcji sztucznych włókien, która nie pociąga za sobą



Rys. 4. Schemat aparatury do rwania taśmy systemu Stains.

zniszczenia cennych chemikaliów, ponieważ miedź i amoniak dają się dobrze regenerować.

Czynnikami podwyższającym koszty produkcji jest stosunkowo drogi surowiec — lintersy. Pakszwer wykazuje, że można je zastąpić uszlachetnioną masą celulozową drzewną. Autor podaje ciekawe zestawienie zużycia surowców z którego wynika, że nie przewyższa ono zużycia w metodzie wiskozowej. To samo tyczy się zużycia pary, wody i energii.

Co się tyczy jakości, to włókno miedziankowe przedzone metodą wodną odznacza się następującymi zaletami:

1) wysoka elastyczność i wytrzymałość na mokro, 2) podwyższona zdolność do barwienia się i duża egalizacja, 3) do-

bry chwyt i przyjemny matowy blask. Włókno posiada równomierną strukturę w całym przekroju, co się tłumaczy dogodnymi warunkami koagulacji. Włókna wiskozowe otrzymywane w jednej kąpieli mają zasadniczo inną strukturę. Szybka koagulacja i regeneracja wiskozy powodują powstanie komórki zorientowanej i środka niezorientowanego. Włókno otrzymane sposobem przędzenia w ługu już jest gorsze i posiada zbliżone własności do wiskozowego.

Pakszwer sądzi, że racjonalizacja procesu produkcyjnego może znacznie obniżyć koszty i uczynić włókno miedziankowe najbardziej dostępnym ze wszystkich włókien sztucznych.

Jeśli chodzi o produkcję w Niemczech (20), to jedwab miedziankowy cofa się przed wiskozowym. Gdy w r. 1936 produkcja jego wynosiła 16% całkowitej produkcji sztucznego jedwabiu, to w r. 1950 ilość ta spadła na 13%.

W dziedzinie jedwabiu naturalnego wprowadzono nowość, która stanowi zasadniczy przewrót w tym, jak dotąd opartym na tradycyjnych metodach, przemyśle. Jak wiadomo słabą stroną jest tu wielka ilość czynności ręcznych. Otóż w Japonii (21) wprowadzono metodę bezpośrednią rozwijania kokonów, suszenia i przewijania jedwabiu w jednej operacji. Z grubsza można tu zastosować porównanie do przewrotu, jakim jest przejście przemysłu sztucznego jedwabiu z metody wirówkowej na metodę ciągłego przędzenia. Nowa metoda pozwala zaoszczędzić aż 70% robocizny.

Ze względu na ogromną obniżkę kosztów produkcji należy spodziewać się wybitnego zwiększenia zdolności konkurencyjnej jedwabiu naturalnego.

Technologów interesuje zapewne też najnowsza literatura techniczna. Obok już wspomnianego Pakszvera (19) ukazały się obszerne wydawnictwa w języku rosyjskim: technologia włókien sztucznych, Gruzdiowa i Artemienki (22), obejmująca wszystkie typy włókien sztucznych, z głównym naciskiem na wiskoze. Druga praca to obszerny opis maszyn przemysłu włókien sztucznych — Tairowa i Czaczchianiego (23). Wreszcie najgruntowniejszą i zawierającą najobszerniejszą część teoretyczną jest książka Rogowina (24). Dużo podstawowych wiadomości o celulozie daje książka Nikitina (25).

W języku polskim ukazała się zbiorowa książka pod redakcją prof. A. Poryńca (26) zawierająca całość technologii.

Literatura

1. Pat. Franc. Phrix Werke, Nr 998.869 (1951)
2. Pat. franc. Moch Domsjö A. B., Nr 999.024 (1951)
3. F. H. Slade, Text. Manufacturer **77**, 128 (1951)
4. K. Hempel, Przem. Włók., **6**, 137, (1952)
5. Bryt. Pat. Comptoir des Textiles Artificiels, Nr 678.335 (1952)
6. Th. Kleinert, F. Pospischil, Ph. Wurm, Chem. Ing. Technik, **24**, 401, (1952)
7. Patent austriacki, Nr A 2899, Zellwolle Lenzing A. G. (1951)
8. USP. Nr 2.594.496, Am. Viscose Corp., (1952)
9. USP. Nr 2.586.970 (1952)
10. USP. Nr 2.586.971 (1952)
11. Rayon Synth. Text. **31**, 39, (1950)
12. C. R. W. Thomas, Reyon Zellwolle **30**, 347, (1952)
13. J. L. Lohrke Jr., Rayon Synth. Text. **31**, 41, (1950)
14. Société de Constructions Mécaniques de Stains, Brit. Ray. a. Silk J. **29**, 68 (1952)
15. USP. Nr 2.587.619 (1952)
16. B. P. 645.969, Courtaulds
17. Skinners Silk, **26**, 600 (1952)
18. S. Tachikawa — Rayon Synth. Text. **32**, 31, 43, 68 (1951)
19. A. B. Pakszwer, Technologia miednoamiacznowo włókna, Moskwa 1947.
20. Reyon Zellwolle, **29**, 261 (1951)
21. Y. Takamatsu, Ray. Synth. Text. **33**, 32 (1932)
22. A. N. Gruzow, W. A. Gruzdiow, M. A. Artemienko — Technologia iskusstwiennych wołkon, Gizlegprom. Moskwa 1953
23. S. A. Tairow, A. B. Czaczchiani, Maszyny i aparaty proizwodstva iskusstwiennych wołkon. Gizlegprom. Moskwa 1952.
24. Rogowin, Chimia i technologia iskusstwiennych wołkon. Gizlegprom, Moskwa 1952.
25. N. I. Nikitin, Chimia dreviesiny. Izdat. Akad. Nauk SSSR. Moskwa — Leningrad 1951.
26. B. Artyszewicz, A. Poryniec, J. Liwowski, A. Pilipeczuk, St. Ostouch, St. Wydrzycki — Fabrykacja włókien sztucznych sposobem wiskozowym. PWT Warszawa 1952.

Częściowe zastąpienie apatyty przez fosforyty krajowe przy produkcji supertomasyny

KOMUNIKAT

661.632.722

K. Akerman, E. Gryglik, S. Mrowec, T. Westfalewicz i J. Bereski

Zasoby fosforytów krajowych są bardzo znaczne (średnia zawartość P_2O_5 około 17%).

Zagadnienie zużytkowania tych fosforytów było u nas dotychczas kwestią zaniedbaną. Zasadniczą przeszkodą do ich wykorzystania w przemyśle nawozów fosforowych jest niska zawartość P_2O_5 .

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych rozwinął poprzednie doświadczenia wykorzystania fosforytów krajowych przez dodatek ich do mieszanki przy produkcji supertomasyny, eliminując przez to część surowca importowanego, wysokoprocentowego apatyty. Zadanie to zostało zlecone do rozpracowania na skalę półtechniczną jednemu z zakładów.

W skład normalnej mieszanki fabrycznej przy produkcji supertomasyny wchodzi: apatyt 39,4% P_2O_5 , soda, piasek i koks w ilościach ściśle od siebie zależnych. Należało zatem sporządzić taką mieszankę, aby część apatyty zastąpić fosforytem krajowym zachowując niezmienny stosunek składników $P_2O_5:Na_2O:SiO_2$ nie obniżając zawartości P_2O_5 niżej wartości określonej normą.

Warunki powyższe zostają zachowane, jeżeli 13,8% apatyty zostanie zastąpione odpowiednią ilością fosforytu krajowego. Dodatek fosforytu, dostarczając do mieszanki koniecz-

na ilość SiO_2 , pozwala na całkowite wyeliminowanie piasku z produkcji.

Po ustaleniu składu mieszanki przystąpiono do prób na skalę półtechniczną w piecu obrotowym. W przeprowadzanych próbach otrzymano rezultaty zupełnie zadowalające i powtarzające się.

Średnia wydajność procesu w przeprowadzanych próbach wyniosła około 90%, co pokrywa się z wydajnością otrzymywaną w próbach przy użyciu normalnej mieszanki fabrycznej. Średnia zawartość P_2O_5 w produkcie obniżyła się o 0,54%, pozostając jednak w granicach normy.

Podczas prób zwrócono uwagę na możliwość tworzenia się nalepów w piecu, tzw. „pierścieni”, powodujących poważne zaburzenia w procesie. Obawy te okazały się płonne, nie zaobserwowano bowiem aby przy zachowaniu odpowiedniej temperatury tyłu pieca nalepy tworzyły się w ilościach większych niż przy normalnej mieszance fabrycznej.

Zastosowanie opracowanej mieszanki: apatyt, fosforyt, soda, koks do produkcji supertomasyny da poważne korzyści gospodarce narodowej. Fosforyt krajowy zastępuje 13,8% apatyty co stanowi wielką oszczędność surowca importowanego. Dodatek fosforytu nie komplikuje w niczym procesu technologicznego, gdyż urządzenia służące obecnie do transportu piasku, transportowałyby fosforyt krajowy.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Otrzymywanie kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego („T 40”) w skali półtechnicznej

547.11

Z. Eckstein, A. Sacha, Zd. Dominiak i Z. Sobótka

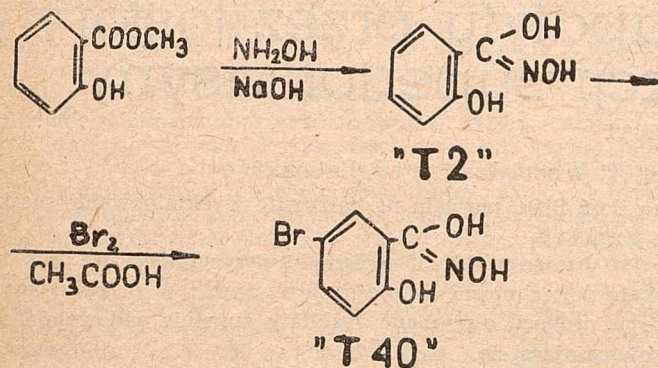
Zbadano w skali półtechnicznej metody otrzymywania kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego („T40”). Stwierdzono, że do celów produkcji na skalę techniczną nadaje się metoda polegająca na hydroksamowaniu estru metylowego kwasu 5-bromosalicylowego.

Изучены в полутехническом масштабе методы получения 5-бромсалицилгидроксамовой кислоты („T 40”). Установлено, что для производственных целей в техническом масштабе пригоден метод, основанный на реакции гидроксиламина и метилового эфира 5-бромсалициловой кислоты.

The method of obtaining 5-bromosalicylhydroxamic acid („T40”) on pilot plant scale has been investigated. It has been found that the method consisting in reaction between hydroxylamine and methyl ester of 5-bromosalicylic acid can be applied as an industrial method.

Wstępne badania kliniczne Hornunga i Krakowskiej¹⁾ kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego („T40”), zaproponowanego przez T. Urbańskiego²⁾ jako środka przeciwgruźliczego, wskazały na pewną jego wartość w leczeniu gruźlicy. W wyniku zapotrzebowania większych ilości „T40” do badań klinicznych Instytut Farmaceutyczny wyprodukował w skali półtechnicznej partię tej substancji. Wypróbowano więc przede wszystkim metodę opisaną przez T. Urbańskiego i W. Lewensteina³⁾ polegającą na następujących reakcjach:

Metoda A



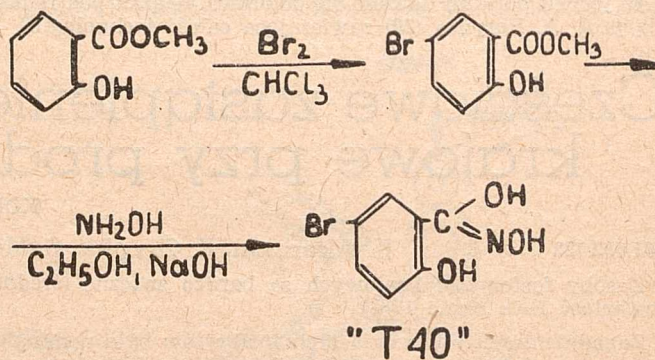
Metoda powyższa jest zachęcająca ze względu na prostotę pierwszej fazy reakcji tj. hydroksamowanie salicylanu metylu, które zachodzi łatwo w środowisku wodnym, silnie alkalicznym od nadmiaru wodorotlenku sodowego. Tworzący się na tym etapie kwas salicylohydroksamowy (tzw. „T2” czynny również przeciwgruźliczo, T. Urbański²⁾) przed dalszym użyciem do bromowania musi być oczyszczony od tworzącego się ubocznie kwasu salicylowego przez wygotowanie z dużą ilością benzenu, w którym „T2” jest trudno rozpuszczalny. Operacja ta w skali 1/4 technicznej, jak wykazały doświadczenia, jest żmudna i wymaga specjalnych urządzeń. Sączenie na gorąco roztworu benzenowego stawia wielkie wymagania pod względem bezpieczeństwa pracy. Również następny etap tej metody, tj. bromowanie „T2” w postaci zawiesiny w kwasie octowym lodowatym okazał się uciążliwy w większej skali. Regeneracja kwasu octowego, ze względu na rozpuszczony w nim bromowodor,

stawia wysokie wymagania dla materiału konstrukcyjnego aparatury.

Średnia wydajność metody (A) wynosiła 36,9% w przeliczeniu na użyty do reakcji salicylan metylu.

Bardziej praktyczną metodą otrzymania „T40” okazał się sposób opracowany przez Ecksteina i Dominiaka⁴⁾ oparty na następujących reakcjach:

Metoda B

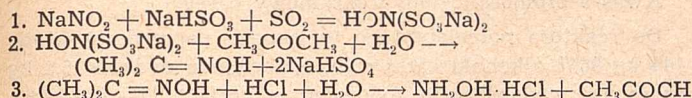


Bromowanie salicylanu metylu w roztworze chloroformowym przebiega gładko i z wysoką wydajnością. Powstający w tej reakcji bromowodor może być pochłonięty przez wodę lub wodny roztwór węgla sodowego. Otrzymuje się w ten sposób stężony kwas bromowodorowy lub roztwór bromku sodowego, które mogą być użyte do innych celów, jak np. do syntezy bromków alkilowych. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, 5-bromosalicylan metylu przekrystalizowano z alkoholu i tak oczyszczony ester używano do reakcji hydroksamowania. Hydroksamowanie 5-bromosalicylanu metylu w środowisku wodno-alkoholowym zachodzi łatwo i zależy wyraźnie od stosunku wody i alkoholu oraz ilości użytego wodorotlenku sodowego. Średnia wydajność tej metody (B) wynosiła około 58% w przeliczeniu na użyty do reakcji salicylan metylu.

Potrzebny do reakcji hydroksamowania chlorowodorek hydroksyloaminy przyrządzono metodą Raschiga, opierając

się na przepisie podanym w literaturze⁵⁾, odpowiednio zastosowany do skali półtechnicznej.

Polega ona na reakcjach:



Metoda ta daje w skali półtechnicznej niskie wydajności chlorowodoru hydroksyloaminy o czystości 97–99%, powstaje dużo produktu o niższej czystości, który do dalszego użytku musi być odpowiednio oczyszczony. Stwierdzono, że hydroksamowanie metodą (B) wymaga chlorowodoru o czystości powyżej 95%, zanieczyszczenie solami amonowymi powoduje obniżenie wydajności kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego i komplikuje jego oczyszczenie.

Jedynym racjonalnym sposobem otrzymania hydroksyloaminy w postaci jej soli wydaje się hydroliza nitroparafiny. Metoda ta jest stosowana wszędzie tam, gdzie nitroparafiny są produkowane na skalę techniczną lub półtechniczną metodą nitrowania węglowodorów parami kwasu azotowego.

Część doświadczalna

Chlorowodorek hydroksyloaminy

1. Otrzymanie roztworu soli sodowej kwasu dwusulfonowego hydroksyloaminy

Do kotła żeliwnego, emaliowanego o pojemności około 150 l, z mieszadłem drewnianym napędzanym mechanicznie, umieszczonego w kadzi drewnianej jako łaźni oziębiającej wysypano 6 kg 99,7% azotynu sodowego i 60 kg rozdrobnionego lodu. Zawartość kotła ochłodzono z zewnątrz mieszaniną lodu i soli, a następnie wiano roztwór 10,5 kg 99,3% kwaśnego siarczynu sodowego w 20 l wody przy uruchomionym mieszadle. Gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej spadła do -5° , wprowadzano do roztworu SO_2 węžem gumowym przez otwór spustowy reaktora. Wyszycanie takiej szarży trwało około 2 godzin tj. do momentu, gdy roztwór wykazał reakcję kwaśną na papierek kongo. Pod koniec wysycania daje się zauważyć wyraźnie przejściowe brązowe zabarwienie roztworu, które po chwili (5–10 minut) znika; świadczy to o końcu wysycania. W czasie wysycania temperatura roztworu nie może przekroczyć 0° . Na jedną szarżę zużywano około 7 kg SO_2 , którego ilość kontrolowano przez stwierdzenie ubytku wagi butli. Jednorazowe napełnienie łaźni oziębiającej 450 kg lodu i 80 kg soli wystarczało przeciętnie na wykonanie trzech szarż wysycania. Otrzymany roztwór (około 100 l) o c. wł. 1,05 ściągano do balonów szklanych i kilka porcji łączono razem i przerabiano na oksym acetonu.

2. Otrzymanie roztworu acetoksymu

Roztwór soli sodowej kwasu dwusulfonowego hydroksyloaminy z trzech szarż (około 315 kg) umieszczano w aparacie żeliwnym wyłożonym ołowiem, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i płaszcz grzejny. Do aparatu przy uruchomionym mieszadle wlewano 19,5 l acetonu, a następnie roztwór podgrzewano ostrożnie do 56° . W miarę dalszego ogrzewania i wiązania się acetonu, temperatura roztworu wzrasta, a maleje intensywność wrzenia. Po dojściu do 70° (w ciągu 30–40 minut) roztwór utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 2–3 godzin, a następnie zostawia na 10–12 godzin dla oziębienia się roztworu. Roztwór po oksymowaniu przenosi się do kotła emaliowanego z mieszadłem mechanicznym i płaszczem wodnym. Przy silnym chłodzeniu wodą i stałym mieszaniną, ciecz w temperaturze $15\text{--}20^\circ$ zobojętniono 50% wodnym roztworem wo-

dorotlenku sodowego (zużyto około 24 kg stałego NaOH) dokładnie do pH 7 na papierek uniwersalny. Zobojętniony roztwór acetoksymu przeniesiono do aparatu destylacyjnego ze stali nierdzewnej. Aparat ten posiadał chłodnicę destylacyjną, system ogrzewania zewnętrznego oraz barboter dla doprowadzenia przegrzanej pary wodnej. Po ogrzaniu roztworu do wrzenia, parą wodną przegrzaną do 150° oddestylowano acetoksym. Po zebraniu około 30 l destylatu kontroluje się dalsze jego partie na zawartość acetoksymu (przez ekstrakcję 100 ml destylatu przy pomocy 50 ml eteru). Destylację parą wodną przerywa się, gdy próbka destylatu po ekstrakcji eterem da wynik negatywny. Proces destylacji trwał przeciętnie 3 godziny. Otrzymano około 150 l destylatu o c. wł. 1,02.

3. Hydroliza acetoksymu

Otrzymane destylaty (przeciętnie 200 l) wlewano do emaliowanego reaktora zaopatrzonego w chłodnicę destylacyjną i zakwaszono 24 l (28,6 kg) chem. cz. stężonego kwasu solnego. Roztwór oddestylowywano powoli w temperaturze $80\text{--}85^\circ$ aż do momentu krystalizacji pobranej próbki. Czas oddestylowywania około 25–30 godzin, po ochłodzeniu wydzielone kryształy (duże, długie igły lub słupki) odsączano na nuczy i wysuszono na powietrzu lub w suszarni. Otrzymano 5 kg I-rzutu, produkt miał czystość przeciętnie 97–99% (oznaczano przez miareczkowanie metodą opisaną w literaturze⁶⁾). Przesącz przenoszono do mniejszej parownicy i po dalszym zagęszczeniu otrzymano 2 kg II-rzutu chlorowodoru hydroksyloaminy. Dalsze zagęszczenie ługów daje jeszcze 1 kg produktu. Łącznie otrzymano z 200 l destylatu około 8 kg chlorowodoru hydroksyloaminy o średniej czystości 96–99%, tj. około 34% wydajności teor. w przeliczeniu na użyty do reakcji azotyn sodowy. Z pozostałych ługów pokrystalizacyjnych po odpowiedniej przeróbce można otrzymać jeszcze znaczne ilości chlorowodoru hydroksyloaminy. Opisaną metodą przyrządzono około 102 kg chlorowodoru hydroksyloaminy o wysokiej czystości.

Metoda A

Kwas salicylohydroksamowy („T2“)

Do reaktora porcelanowego pojemności 25 l (z płaszczem przystosowanym do ogrzewania i chłodzenia) zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne wiano roztwór 1,8 kg chem. cz. wodorotlenku sodowego w 7,5 l wody destylowanej. W temperaturze 20° dodano do niego 1,28 kg 90% chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuszczonego w 7,5 l wody destylowanej; temperatura mieszaniny wzrosła do 40° . Przy stałym mieszaniną do tego roztworu wdroplono 2,3 kg salicylanu metylu, przy czym w czasie wkraplania temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła do $55\text{--}60^\circ$. Kontynuowano mieszanie jeszcze w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, a następnie zawartość reaktora ochłodzono do 20° i wkroplono powoli około 7,14 kg (około 6 l) chem. cz. stężonego kwasu solnego. Temperatura w czasie zakwaszania nie powinna przekroczyć 25° , a płyn na końcu powinien wykazywać reakcję wyraźnie kwaśną na kongo. Odsączono wydzielony kwas salicylohydroksamowy na nuczy i dobrze odmyto wodą destylowaną. Produkt wysuszono w 80° ; otrzymano 2,1 kg surowego kwasu salicylohydroksamowego.

Oczyszczenie surowego „T2“

2,1 kg surowego produktu zalano 23 l czystego benzenu i ogrzewano do temperatury wrzenia w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Gorącą zawiesinę szybko przesączono na nuczy przez sączek płócienny. Produkt wysuszono w suszarce próżniowej; otrzymano 1,45 kg oczyszczonego „T2“ tj. około 62,5% wydajności teor. w stosunku do użytego salicylanu metylu. Tak oczyszczony kwas salicylohydroksamo-

wy jest proszkiem barwy szarobiałej (niekiedy ma różowy odcień), topi się z rozkładem w 167–168°. Ługi z produkcji „T2” barwią silnie skórę rąk na brunatno, taki sam efekt wywołuje „T2”. Substancją barwiącą jest o-aminofenol powstający ubocznie w reakcji hydroksamowania. Te ślady aminofenolu trudno jest usunąć gdyż ulega on prawdopodobnie absorpcji w kwasie salicylohydroksamowym.

Kwas 5-bromosalicylohydroksamowy („T40“)

W reaktorze porcelanowym, opisanym poprzednio, umieszczono 1,4 kg oczyszczonego kwasu salicylohydroksamowego i wiano 10 kg kwasu octowego lodowatego; mieszaninę tę ogrzano do 60° stale mieszając. Następnie w tej temperaturze wkroplono powoli w czasie 3 godzin 1,49 kg bromu rozpuszczonego w 1 kg kwasu octowego lodowatego. Po wkropleniu bromu mieszano jeszcze 2 godziny tj. do zmiany zabarwienia roztworu na lekko czerwone (kontrola przez pobranie próbki). Po dodaniu 1,5 l wody destylowanej mieszano jeszcze 1 godzinę i ochłodzono zawartość reaktora do 15° przez chłodzenie z zewnątrz. Wydzielony „T40” odsączono na nuczyci, pierwszy przesącz zebrano oddzielnie dla regeneracji kwasu octowego. Otrzymany osad rozbełtano z 5 l wody destylowanej i ponownie odsączono; kwas 5-bromosalicylohydroksamowy przemyto następnie 5 l wody destylowanej i dobrze odcisnięto (przesącz z przemycania powinien być obojętny na lakmus). Osad surowego „T40” rozbełtano z 6 l 96% alkoholu etylowego i zostawiono na noc w temperaturze pokojowej. Po ponownym odsączeniu osad przemyto 2 l alkoholu etylowego, a produkt wysuszone w suszarce próżniowej w 80°. Otrzymano 1,24 kg oczyszczonego „T40” o t.t. 216–217° (z rozkładem). Wydajność oczyszczonego kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego wynosiła 58,3% w stosunku do kwasu salicylohydroksamowego użytego do bromowania, a 36,4% wydajności w stosunku do użytego salicylanu metylu. Doświadczenia otrzymania „T40” metodą (A) powtórzono kilkakrotnie, osiągnięto niewielkie odchylenia w wynikach.

Metoda B

Ester metylowy kwasu 5-bromosalicylowego

Mieszaninę 100 kg salicylanu metylu i 72 kg chloroformu umieszczono w reaktorze porcelanowym pojemności około 300 l. Reaktor ten był umieszczony w łaźni olejowej przystosowanej do ogrzewania parą wodną i chłodzenia wodą, posiadał mieszadło porcelanowe o indywidualnym napędzie mechanicznym, chłodnicę zwrotną i poziomą oraz wkraplacz. Po ogrzaniu mieszaniny do 30–35° przy stałym mieszanym wkroplono 104 kg bromu rozpuszczonego w 42 kg chloroformu. Wkraplanie bromu trwało 28 godzin, wywiązujący się bromowodór był pochłaniany przez roztwór wodorotlenku sodowego. Po wkropleniu całej ilości bromu kontynuowano mieszanie jeszcze w ciągu 2 godzin, a resztę bromowodoru wydmuchiowano sprężonym powietrzem. Usuwanie bromowodoru trwało 15 godzin, chloroform oddestylowano pod normalnym ciśnieniem, a następnie pod zmniejszonym ogrzewając pod koniec zawartość reaktora do 90°. Do pozostałości po usunięciu chloroformu dodano 250 kg alkoholu etylowego 96%, otrzymany roztwór przesączono na ciepło, a przesącz wylano na emaliowaną parownicę pojemności około 300 l. Przy wolnym mieszanym ochłodzono roztwór, wykrystalizowany bromoester odsączono na nuczyci i przemyto małą ilością alkoholu. Po wysuszeniu otrzymano 126 kg białego, krystalicznego estru o t.t. 61–63°, tj. 82,9% wydajności teor. w stosunku do użytego salicylanu metylu. Z ługów pokryształizacyjnych po zregenerowaniu alkoholu można otrzymać jeszcze pewną ilość bromoestru (około

2,8 kg). W innych doświadczeniach osiągnięto około 90% wydajności 5-bromosalicylanu metylu.

Kwas 5-bromosalicylohydroksamowy („T40“)

Do reaktora porcelanowego (opisanego poprzednio) wiano 144 kg 96% alkoholu etylowego, a następnie dodano 16,2 kg chem. cz. wodorotlenku sodowego w postaci 50% roztworu wodnego. Otrzymany roztwór ogrzano do 50° i mieszając wysypało 13,2 kg chlorowodoru hydroksyloaminy (w przeliczeniu na 100%). Temperatura roztworu wzrosła do 60°, mieszano jeszcze w ciągu 30 minut, a następnie ochłodzono do 40° i szybko dodano 41 kg krystalicznego 5-bromosalicylanu metylu. Przy stałym mieszanym podniesiono powoli temperaturę w ciągu 1 godziny do 60–65° i utrzymywano ją przez dalszych 5 godzin. Po skończonej reakcji hydroksamowania odsączono wydzielony chlorek sodowy, a filtrat po ochłodzeniu do 10° zakwaszono chem. cz. stężonym kwasem solnym (zużyto około 23 kg kwasu) do pH 4–5 na papierek uniwersalny. Temperatura roztworu w czasie zakwaszania nie może przekroczyć 20°, wydzielony osad surowego „T40” odsączono i przemyto 20 kg alkoholu etylowego. Osad chlorku sodowego, zawierający pewną ilość soli sodowej kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego, rozpuszczono w wodzie destylowanej i zakwaszono kwasem solnym. Otrzymany w ten sposób produkt dołączono do głównej masy „T40” przed jego przemycaniem alkoholem. Otrzymany osad umieszczono w naczyniu kamionkowym i zalano wodą destylowaną, zostawiono na kilka godzin mieszając od czasu do czasu. Po ponownym odsączeniu i przemyciu wodą dobrze odcisnięty osad umieszczono w naczyniu kamionkowym i zalano 60 kg alkoholu (osad należy dobrze rozszlamować). Osad pozostawiono na noc i znowu odsączono, przemyto 20 kg alkoholu, dobrze odcisnięto i wysuszone w suszarce próżniowej w temperaturze 80°. Produkt po rozdrobnieniu przesiano przez sito, otrzymano z kilku szarż średnio 58% wydajności w stosunku do użytego salicylanu metylu. Tak oczyszczony kwas 5-bromosalicylohydroksamowy miał t. t. 227° (z rozkładem), jego czystość oznaczono przez miareczkowanie w roztworze wodno-alkoholowym 1/10 n wodorotlenkiem sodowym w obecności czerwieni fenolowej jako wskaźnika. Identyfikacyjny produkt otrzymano przez dodatkowe oczyszczenie „T40” otrzymanego metodą (A) polegające na przemyciu produktu chloroformem i alkoholem.

Zestawienie surowców potrzebnych na otrzymanie 1 kg „T40“.

Metoda A	Metoda B
1,81 kg salicylanu metylu	1,38 kg
1,0 kg chlorowodoru hydroksyloaminy	0,6 kg
1,42 kg chem. cz. wodorotlenku sodowego	1,0 kg
5,6 kg chem. cz. kwasu solnego stężonego	0,95 kg
9,45 kg kwasu octowego lodowatego	—
1,21 kg bromu	1,4 kg
5,04 kg alkoholu etylowego 96%	8,1 kg
16,8 kg benzenu czystego	—
21,0 kg wody destylowanej	4,5 kg
— kg chloroformu	3,6 kg

W zestawieniu nie uwzględniono regeneracji rozpuszczalników.

Metodą (B) wyprodukowano około 100 kg „T40” w stosunkowo krótkim czasie i na oznaczony termin dzięki ofiarnej i pełnej poświęcenia pracy zespołu robotników i pracowników oraz wybitnie społecznej postawie brygady montażowej kierowanej przez majstra ob. Frenchowicza. Brygadzie tej tą drogą składamy serdeczne podziękowanie.

Otrzymano 15.7.53 r.

Literatura

- Hornung St., Krakowska M., Gruźlica 20, 469 (1952)
- Urbański T., Przem. Chem. (28)5 457 (1949); Gruźlica 18, 206 (1950); Nature 166, 267 (1950)
- Urbański T., Lewenstein W., Roczniki Chem. 26, 565 (1952)
- Eckstein Z., Dominiak Zd., Roczniki Chem. w druku
- Organic Syntheses, Coll. Vol. I. New-York, 1948
- Struszyński M., „Analiza ilościowa” tom II, Warszawa, 1950

BIULETYN INFORMACYJNY

Komisji Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego

1953 r.

Nr 1

Począwszy od niniejszego numeru będą publikowane na łamach „Przemysłu Chemicznego” biuletyny informacyjne Komisji Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

Komisja Normatywów Projektowania została powołana do życia zarządzeniem Ministra Przemysłu Chemicznego dnia 14 maja 1951 r. wydanym w oparciu o postanowienia uchwały Prezydium Rządu z dnia 21 lutego 1951 r. w sprawie oszczędności w budownictwie.

Zadaniem Komisji jest:

koordynacja prac biur projektów resortu Przemysłu Chemicznego w dziedzinie opracowywania i aktualizowania normatywów projektowania,

korygowanie i opiniowanie opracowanych normatywów, współpraca z innymi resortami na odcinku opracowywania normatywów projektowania.

W pracach Komisji, pod przewodnictwem mgr inż. Wł. Plaskury, biorą udział powołani przedstawiciele następujących biur projektów:

Biuro Projektów Przemysłu Chemicznego „Biprochem“

Biuro Projektów Przemysłu Gumowego

Biuro Projektów Przemysłu Włókien Sztucznych

Biuro Projektów Przemysłu „Erg“ (od marca 1952) i

Biuro Projektów Przemysłu Papierniczego (do kwiet. 1953).

Do dnia 31 lipca 1953 r. Komisja odbyła 65 posiedzeń, na których rozpatrzyła 122 resortowych norm wzgl. normatywów.

Opracowania Komisji w postaci: a) resortowych norm projektowania lub b) resortowych normatywów projektowania, po zatwierdzeniu ich przez ministra, stają się obowiązujące we wszystkich biurach projektowych i konstrukcyjnych resortu Przemysłu Chemicznego.

Resortowe Normy projektowania określają zasady obowiązujące przy projektowaniu urządzeń będących przedmiotem normy. Charakter i zakres odstępstw od zasad normy jest ściśle określony w tekście.

Resortowe Normatywy projektowania stanowią zbiór postanowień, wytycznych, wskazań, wzorów, wskaźników lub norm, mających za zadanie osiągnięcie najekonomiczniejszych rozwiązań projektowych oraz skrócenie czasu projektowania przy równoczesnym uporządkowaniu formy projektu.

Niżej podajemy pierwszą serię resortowych norm projektowania elementów aparatury chemicznej zatwierdzonych przez Ministra Przemysłu Chemicznego.

1. RN—52
Ch/A2—0001 Wzierniki i cieczowskazy ze szkłem refleksyjnym. Klasyfikacja.
2. RN—52
Ch/A2—0002 Wziernik wspawany, typ A ϕ 50
3. RN—52
Ch/A2—0003 Wziernik wspawany, typ A ϕ 125.
4. RN—52
Ch/A2—0004 Wziernik wspawany, typ B ϕ 50.
5. RN—52
Ch/A2—0005 Wziernik wspawany, typ B ϕ 125.
6. RN—52
Ch/A2—0006 Cieczowskaz ze szkłem refleksyjnym, przyspawany do aparatu. Wymiar 18×204.
7. RN—52
Ch/A2—0007 Cieczowskaz ze szkłem refleksyjnym przyspawany do aparatu Wymiar 18×304
8. RN—52
Ch/A2—0008 Płaszcz aparaty chemicznej. Klasyfikacja.
9. RN—52
Ch/A2—0011 Płaszcz grzejne aparatów chemicznych. Klasyfikacja.

10. RN—52
Ch/A2—0012 Płaszcz grzejne aparatów chemicznych nieodłączne.
11. RN—52
Ch/A2—0013 Płaszcz grzejne aparatów chemicznych odłączne, z przyspawanymi gładkimi kołnierzami.
12. RN—52
Ch/A2—0014 Płaszcz grzejne odłączne z przyspawanymi gładkimi kołnierzami dla aparatów chem. z dolnym wylotem.
13. RN—52
Ch/A2—0015 Płaszcz grzejne nieodłączne dla aparatów chemicznych z dolnym wylotem.
14. RN—52
Ch/A2—0016 Płaszcz grzejne aparatów chemicznych odłączne z kołnierzami z szyjką.
15. RN—52
Ch/A2—0017 Płaszcz grzejne odłączne z kołnierzami z szyjką dla aparatów chemicznych z dolnym wylotem.
16. RN—52
Ch/A2—0018 Dławiki aparatów chemicznych dla wałków. Klasyfikacja.
17. RN—52
Ch/A2—0019 Dławiki aparatów chemicznych dla wałków, dla $p_{nom} = 6$ atn.
18. RN—52
Ch/A2—0020 Dławiki aparatów chemicznych dla wałków, chłodzone, dla $p_{nom} = 16$ atn.
19. RN—52
Ch/A2—0021 Dławiki aparatów chemicznych dla rur. Klasyfikacja.
20. RN—52
Ch/A2—0027 Łapy aparatów chemicznych. Klasyfikacja.
21. RN—52
Ch/A2—0028 Łapy wspornikowe aparatów chemicznych. Wymiary.
22. RN—52
Ch/A2—0029 Łapy podporowe aparatów chemicznych. Wymiary.
23. RN—52
Ch/A2—0030 Dławiki aparatów chemicznych dla rur. Dławiki z korpusem odkutym.
24. RN—52
Ch/A2—0031 Dławiki aparatów chemicznych dla rur. Dławiki z korpusem spawanym.
25. RN—52
Ch/A2—0032 Wyprowadzenie rur z aparatów chemicznych przez króciec. Klasyfikacja.
26. RN—52
Ch/A2—0033 Wyprowadzenie rur z aparatów chemicznych przez króciec. Typ 1.
27. RN—52
Ch/A2—0034 Wyprowadzenie rur z aparatów chemicznych przez króciec. Typ 2.
28. RN—52
Ch/A2—0035 Wyprowadzenie rur z aparatów chemicznych przez króciec. Typ 3.
29. RN—52
Ch/A2—0051 Króćce aparatów chemicznych. Klasyfikacja.
30. RN—52
Ch/A2—0052 Króćce aparatów chemicznych. Króćce wspawane.
31. RN—52
Ch/A2—0053 Króćce aparatów chemicznych na wyobleniu, z luźnym kołnierzem.
32. RN—52
Ch/A2—0054 Króćce aparatów chemicznych na wyobleniu, z kołnierzem z szyjką.

c.d.n.

Wyżej podane normy są do nabycia w postaci odbitek światłoczułych pod adresem: „Biprochem“, Gliwice, ul. Marcina Strzody 11.

ZE ŚWIATA

ELEKTROLITYCZNA REDUKCJA CHLOROWCOALKILOPOCHODNYCH NITROZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

W. M. Berezowski, W. S. Warkow, *Ž. obszcz. Chim.*, **23**, 100 (1953).

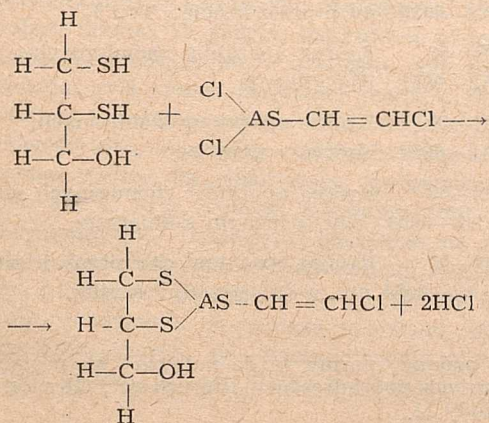
Autorzy zastosowali metodę elektrolityczną w celu uzyskania optymalnych warunków otrzymywania amin pierwszorzędowych przez redukcję chlorowcoalkilopochodnych nitrozwiązków aromatycznych. W procesie katodowym jako produkt przejściowy przy redukcji nitrozwiązku powstaje arylohydroksylamina. Szybkość dalszego uwodorniania tego związku w środowisku obojętnym lub zasadowym jest niewielka i na pierwszy plan występuje reakcja kondensacji. W środowisku kwaśnym szybkość reakcji redukcji arylohydroksylaminy jest wystarczająca dla uniknięcia kondensacji i przy odpowiednim wyborze materiału katody można otrzymać aminę pierwszorzędową z wysoką wydajnością. Autorzy otrzymali tą drogą ksyldynę przez redukcję 2-chlorometylo-4-nitrotoluenu z wydajnością 78,7% (wydajności teoretycznej) stosując katodę cynkową. Próby stosowania katod z różnych metali wykazały wzrost wydajności ksyldyny w zależności od metalu katody w porządku następującym: Sn, Ni, Cu, Hg, Pb, Zn. Różnice stężeń produktu wyjściowego w granicach 3,3 — 6,6% nie wywierały wpływu na wydajność ksyldyny. W temperaturach 30 — 40° wydajność pozostaje bez zmiany, podwyższenie jednak — a zwłaszcza obniżenie temperatury wpływa na zmniejszenie wydajności. Wpływ gęstości prądu badano w granicach 1 — 8 A/dm². Wydajność nie ulega zmianie przy gęstościach 2—4,5 A/dm². Podwyższenie jednak gęstości prądu do 8 A/dm² lub obniżenie jej do 1 A/dm² wywołuje znaczny spadek wydajności. Wpływ materiału katody na wydajność ksyldyny autorzy przypisują katalitycznemu oddziaływaniu metalu. Najaktywniejszym katalizatorem reakcji uwodornienia chlorowcoalkilopochodnych nitrozwiązków aromatycznych okazał się cynk, w mniejszym stopniu katalizuje reakcję ołów, a cyna nie przejawia żadnej aktywności katalitycznej. H. S.

DWUTIOGLICERYNA — NOWY SPECYFIK PRZY ZATRUCIACH CIĘŻKIMI METALAMI

U. Ritter, *Chem. Techn.*, **5**, 374, 1953.

W roku 1939 został odkryty przez Petersa i współpracowników 2,3-merkaptopropanol również znany pod nazwą dwutioligliceryny lub „Bal“.

Doświadczenia kliniczne wykazały, że preparat ten jest bardzo skuteczny na toksyczne działanie różnych związków metalowych. Takie związki, jak np. cysteina zawierająca jedno ugrupowanie SH, okazały się w wypadku zatrucia arsenem mało skuteczne. Skonstatowano jednak, że na zatrucia związkami arsenu wykazują dobre działanie jako odtrutki niektóre proteiny i w ogóle związki zawierające 2 grupy SH, przy czym ma tu znaczenie przynależność obu tych grup do jednej cząsteczki. Należało znaleźć odtrutkę, która ma większe powinowactwo do arsenu np. od keratyny skóry zawierającej siarkę. Takim własnościom odpowiadał wyżej wspomniany 2,3-dwimerkaptopropanol. Działanie odtruające jest tu czysto chemiczne i zachodzi wg reakcji:



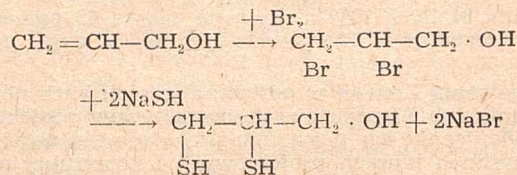
Dwie grupy SH wiążą arsen z utworzonego kompleksu metalowo-białkowego i usuwają go drogą przez nerki z organizmu. Przy dłuższym i intensywnym traktowaniu dwutioligliceryną mogą jednak zachodzić w organizmie ludzkim procesy wtórne zakłócające normalną przemianę komórkową.

Prócz zatruc arsenem zostały osiągnięte dobre wyniki przy zatruciach rtęcią, antymonem, srebrem, miedzią, kadmem, złotem, platyną, bizmutem, kobaltem i manganem. Skuteczność dwutioligliceryny przy zatruciach chromem, telurem i talem jest jeszcze niedostatecznie zbadana.

Dla uniknięcia powstawania przy zastrzykach dwutioligliceryny bolesnych nekroz próbowano ją zsyntezować z glikozą. Produkcja takiego preparatu na szerszą skalę okazała się jednak niemożliwa z powodu jego nietrwałości.

Doświadczenia na zwierzętach wykazały, że skuteczność terapeutyczna dwutioligliceryny zależy od wczesnego jej zastosowania, gdyż w tym wypadku po utworzeniu wyżej wspomnianego kompleksu metalo-dwutiolbiałkowego powstają z dwutioligliceryny i metali związki, które działają ochronnie na enzymy komórkowe.

Preparat ten jest oleistą bezbarwną cieczą o przenikliwym zapachu, łatwo rozpuszczalną w organicznych rozpuszczalnikach i trudno w wodzie. Zawartość siarki wynosi w nim 51,6%, punkt wrzenia 91—92°C przy 0,9 mm Hg, gęstość 1,24. Dwutioligliceryna otrzymywana jest z bromu i alkoholu allylowego. Powstały dwubromopropanol traktujemy wodorosiarczkiem sodu i otrzymujemy 2,3-dwutioliglicerynę wg następującego schematu reakcji:



Związek ten jest już po dłuższych badaniach wytwarzany w NRD pod nazwą „Dwutioligliceryna Rodleben“. Ten mało dotychczas stosowany preparat znalazł w krótkim czasie uznanie międzynarodowe.

UWODORNIAJĄCA I ODWODORNIAJĄCA ZDOLNOŚĆ KATALIZATORÓW NA RÓŻNYCH NOŚNIKACH

N. I. Szujkin, Ch. M. Minaczew i L. M. Feofanowa, *Izw. Ak. Nauk*, (1953), 96.

Techniczne katalizatory niklowe były najczęściej przygotowywane z dużą zawartością niklu. Proces odwodornienia węglowodorów nasyconych przy użyciu takich kontaktów w temperaturze 300°C prowadził zazwyczaj do znacznego rozpadu substratu i unieaktywnienia katalizatora. Cykloheksan np. przy zastosowaniu jako katalizatora Ni-Al₂O₃ w temperaturze około 400°C prawie całkowicie rozkładał się na metan i H₂.

W jednej z prac poprzednich Szujkin, Minaczew i Rożdżewskaja (Dokłady Akademii Nauk, SSSR **72**, 911 (1950)), zaobserwowali dobre działanie katalityczne w procesie uwodornienia benzenu katalizatorów niklowych osadzonych na węglu aktywnym, zawierających 0,5 do 4% niklu. W procesie odwodornienia okazały się takie katalizatory mniej przydatne.

W pracy niniejszej została zbadana katalityczna zdolność katalizatorów niklowych na różnych nośnikach z zawartością niklu od 12 do 20%. Jako nośniki zostały zastosowane Al₂O₃, SiO₂, azbest, węgiel aktywny, Cr₂O₃, ZnO, MgO i Fe₂O₃. Poszczególne katalizatory były otrzymywane przez jednoczesne strącanie z 1 n roztworów odpowiednich metali 30% tugiem sodowym. Utworzony osad odsączano, wmywano czystą wodą wodociągową od jonów NO₃, suszono w temperaturze 120—130°, rozcierano na proszek i tabletkowano. Do każdej próby brano 50 g tabletek (3... 4 x 5... 6 mm) i poddawano w reaktorze kontaktowym redukcji elektrolitycznym wodorem przy ostrożnym ogrzewaniu do temperatury 360°C. Redukcja tlenku niklu do niklu metalicznego zachodziła szczególnie dobrze przy NiO/ZnO i NiO/Fe₂O₃. Redukcja ta

zachodziła słabo lub wcale nie zachodziła przy stosowaniu NiO/MgO i NiO/TiO_2 , co można najprawdopodobniej wyjaśnić powstaniem związków z nośnikiem lub skłonnością jonów niklowych do przenikania do siatki krystalograficznej nośnika. Przy próbach uwodornienia benzenu niektóre katalizatory (za wyjątkiem $\text{Ni/Fe}_2\text{O}_3$) wykazały dużą aktywność, którą zachowały w ciągu dłuższego czasu. Już przy jednorazowym przepuszczeniu benzenu w temperaturze $160-170^\circ\text{C}$ (0,06 l benzenu na litr katalizatora na godzinę) otrzymano 100% cykloheksanu. Po próbach w ciągu 80 godzin w wypadku stosowania katalizatora $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ jego początkowa aktywność nie uległa zmianom, podczas gdy katalizatory $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$ i Ni/ZnO traciły 18-20% swojej aktywności.

Przy próbach odwodornienia cykloheksanu (0,31 na litr katalizatora na godzinę) katalizator $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ również dał dobre wyniki. Najmniej aktywne okazały się w tym wypadku katalizatory $\text{Ni/Fe}_2\text{O}_3$, Ni/ZnO i Ni/węgiel aktywny. Odwodornienie zachodziło dopiero w temperaturze $350-375^\circ\text{C}$, dezaktywacja katalizatora następowała tylko stopniowo. Powstania metanu przy $t. 350^\circ\text{C}$ nie zaobserwowano. B. O.

NOWY PROCES TECHNICZNY REGENERACJI — „DIP“

Rev. Gen. du Caoutch. 28 808 (1951); 29,192 (1952)

Wzrastające zainteresowanie regeneracją doprowadziło do opracowania nowego sposobu „Dip“ realizowanego w USA na podstawie U.S.P. 2,415,449 (Rubber Reclaiming Company). Sposób ten, pozwalający skrócić czas regeneracji do kilku (trzech minut), daje się stosować do kauczuków syntetycznych, a także i naturalnych.

Jest on oparty na następujących założeniach: Według współczesnych pojęć proces regeneracji, a właściwie replastykacji kauczuku wulkanizowanego polega, podobnie jak w przypadku plastykacji surowego kauczuku, na depolimeryzującym działaniu tlenu. To zjawisko aczkolwiek złożone w swej istocie zachodzi ze skończoną szybkością zgodnie z prawami szybkości reakcji chemicznych. Kinetyczne badanie przebiegu reakcji, jako zmiany plastyczności masy w zależności od czasu ogrzewania w regeneratorze, wykazało, że dla każdego rodzaju uplastyczniającego katalizatora (i bez niego) oraz każdego rodzaju odpadków otrzymuje się krzywą w kształcie wyciągniętej litery S składającą się z trzech części odpowiadających:

1. fazie szybkiego wzrostu plastyczności do maksymalnej wartości; minimum krzywej (maksimum plastyczności) osiąga się w czasie do 30 minut,
2. fazie ubywania plastyczności (do minimum) czyli twardnienia zachodzącego powoli (± 3 godziny),
3. fazie ponownego — powolnego — wzrostu plastyczności wskutek dalej trwającego ogrzewania.

Według klasycznych metod regeneracja przebiega przez wymienione trzy fazy, w procesie „Dip“ natomiast realizuje się ją w pierwszej fazie, to jest do osiągnięcia pierwszego maksimum plastyczności. W tym bardzo skróconym czasie otrzymuje się regenerat o najlepszej plastyczności i wysokich właściwościach mechanicznych.

Zbadano działanie około 50 peptyzerów i najlepszymi okazały się EPA3 (merkaptan ksylilowy), dwusiarczek izomylowy i terpinolen. Z danym peptyzerem otrzymuje się lepszy wynik (szybszą plastykację) w temp. 170° niż w 150° .

Rodzaje regeneratu	Wytrzymałość na zerwanie kg/cm^2	Wydłużenie przy zerwaniu %	Moduł 300% kg/cm^2
Proces alkaliowy	50	350	30
Proces z peptyzerami	64	500	35
Proces Dip	60	700	30

(mieszanki bez nowego kauczuku i napelniaczy, merkaptan ksylilowy 2,5%, temp. 170°).

Zalety procesu w technicznej realizacji są następujące:

1. Skrócenie czasu regeneracji z 10 godzin do 3 minut.
2. Zmniejszenie liczby czynności w cyklu produkcyjnym o ok. 40%.
3. Obniżenie temperatury z $180-200^\circ$ (zwykły proces z peptyzerami) do 175° .

4 Ciągłość pracy dzięki krótszemu czasowi trwania regeneracji.

5. Oszczędność energii i robocizny.

6. Mniejsze koszty aparatury.

Główna trudność polega na tym, aby materiał był w jak najkrótszym czasie doprowadzony do temperatury 175° i po ukończonym procesie (3—5 minut) szybko oziębiony. Niezbędna jest ścisła kontrola procesu. Materiał wprowadzany do regeneratora nie może zawierać powyżej 1,5% celulozy i powyżej 1% wody.

Według literatury opisany sposób jest ciekawy i obiecujący. w Europie dotychczas (do 1952 r.) nie wypróbowany.

W. W.

OZNACZANIE POTASU METODĄ OBJĘTOŚCIOWĄ

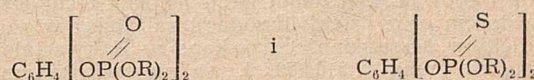
A. F. Jewiński, Ja. K. Ozoł, Z. anal. Chim., 8, 53 (1953).

Podano ulepszoną metodę oznaczania potasu przez strącanie w postaci kwaśnego winianu i następne miareczkowanie. Obecność sodu, litu i magnezu w postaci chlorków, siarczanów i azotanów nie przeszkadza oznaczaniu potasu. Ze względu na swą prostotę i względną dokładność metoda zasługuje na rozpowszechnienie. Do badanego roztworu (około 5 mg potasu na 1 ml) dodaje się alkohol etylowy lub metylowy do chwili, gdy stężenie alkoholu w roztworze dojdzie do 50%. Odczynnik do strącania potasu autorzy przygotowują w sposób następujący: 20 g kwasu d-winowego rozpuszcza się w 500 ml wody, dodaje 8 g świeżo przedestylowanej aniliny (lub 7 g pirydyny) i rozcieńcza alkoholem do objętości 1 l. Odczynnik ten dodaje się do badanego roztworu kroplami, przy stałym mieszaniu pałeczką szklaną tak długo, dopóki zabarwienie roztworu nie przejdzie w obecności oranżu metylowego w barwę żółtą nie ulegającą zmianie przy dodawaniu dalszych kropeł odczynnika. Strącanie jest wówczas ukończone i osad pozostawia się na 2 godziny. Jeśli w tym czasie zjawi się znów czerwone zabarwienie, trzeba ponownie dodawać odczynnik do chwili przejścia w zabarwienie żółte. Osad odsączony przez bibułę przemysłową czterokrotnie alkoholem. Następnie przenosi się osad wraz z sączkiem do powrotu do zlewki, w której zachodziło strącanie i rozpuszcza w 50 ml wody podgrzanej do 80° . Wodę tę doprowadza się przez dodanie NaOH w obecności fenolofaleiny do lekko różowego zabarwienia. Przy rozpuszczaniu osadu różowe zabarwienie znika. Zawartość zlewki miareczkuje się 0,05 n NaOH do zabarwienia słabo różowego. 1 ml 0,05 n NaOH odpowiada 0,0195 g K. Roztwór NaOH musi być wolny od węglanów, a miano jego nastawia się na chemicznie czysty chlorek potasu.

Z BADAŃ NAD ORGANICZNYMI INSEKTYCYDAMI

Ja. A. Mandelbaum, I. Ł. Władimirowa, N. I. Mielnikow, Z. obszcz. Chim., 23, 429 (1953).

Z estrów kwasu fosforowego i tiofosforowego stosowanych szeroko w ochronie roślin, specjalnie często stosuje się ester dwuetylo-4-nitrofenylo-4-tiofosforowy, który jako insektycyd przewyższa takie środki, jak DDT, sześcioclorocykloheksan, nikotyna i in. Wśród wielu prac ogłoszonych w dziedzinie badań tych związków, brak wiadomości o wynikach badania zależności ich aktywności od budowy. Autorzy przeprowadzili szereg syntez organicznych pochodnych kwasu fosforowego i tiofosforowego w celu zbadania związku zachodzącego między ich budową a działaniem owadobójczym. Syntezowano estry kwasów fosforowego i tiofosforowego o wzorach ogólnych:



Otrzymano dwanaście estrów i zbadano ich aktywność. Okazało się, że estry kwasu fosforowego są na ogół aktywniejsze od estrów kwasu tiofosforowego. Pochodne hydrochinonu są czynniejsze od pochodnych rezorcyny. Intensywność działania owadobójczego wzrasta ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego alifatycznego rodnika węglowodorowego. Wszystkie otrzymane przez syntezę estry okazały się mniej skutecznymi insektycydami niż ester dwuetylo-4-nitrofenylo-4-tiofosforowy.

H. S.

KRONIKA

SPRAWOZDANIE Z PRZEBIEGU RUCHU WYNAŁAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W MIN. PRZEM. CHEM. ZA II KW. 1953 r.

Zestawienie wyników
w zakresie wynalazczości pracowniczej resortu MPChem.
za II kwartał 1953 r.

Nazwa jednostek	Ilość projektów zgłoszonych przez				Ogółem zgłosz.	Stan załatwienia			Przewidyw. oszczędności w stosunku rocznym	Wypłacone wynagrodz. twórcom proj.
	robotników	prac. inżyn.-techn.	brygad. robotn. inżyn.	innych prac.		przyjęto do realiz.	oddalono	pozosta-je w załatw.		
CZP Nieorganicznego	83	23	—	8	114	148	66	30	484.746.88	26.067.40
CZP Kwasu Siark. i N.F.	95	19	23	37	174	109	32	999	14.109.151.50	46.658.21
CZP Farmaceutycznego	40	51	6	63	160	67	35	182	5.588.181.—	84.437.—
CZP Barw. i Półprod.	130	53	13	78	274	204	135	110	4.342.961.—	99.367.—
CZP Syntezy Chem.	183	63	20	61	327	260	122	267	2.757.309.—	138.784.—
CZP Gumowego	182	90	7	53	332	107	125	354	1.007.085.98	51.912.13
CZP Włókien Sztucz.	236	152	12	90	490	266	215	370	7.044.247.—	74.701.17
(Z Bud. Zakł. Chem.	35	15	3	19	72	36	15	32	830.734.—	11.139.43
ZP Farb i Lakierów	33	19	8	3	63	46	11	35	475.023.39	11.260.50
ZP Gazów Technicznych	16	6	—	4	26	17	5	27	100.853.—	4.785.—
ZP Tworzyw Sztucz.	47	21	26	14	108	70	34	90	1.324.091.31	32.519.10
Inne przemysły	91	43	15	22	171	95	49	78	3.451.666.—	31.219.—
O g ó ł e m	1171	555	133	452	2311	1425	824	1674	41.516.050.15	615.851.94

Jak widzimy w podanej tabeli wyników przebiegu ruchu wynalazczości pracowniczej w resorcie Ministra Przemysłu Chemicznego w II kwartale 1953 r. postępuje dalszy dynamiczny rozwój tego ruchu. W zgłoszeniach porównując ilość z I kw. nie widzimy dużej ilości zgłoszeń, jednak dalsze wskaźniki wykazują, że ruch wynalazczości pracowniczej w Zakładach Przemysłu Chemicznego zdobył sobie prawo obywatelstwa. Szczególnie ciekawym bardzo korzystnym objawem jest zwiększająca się ilość ważnych technicznie i ekonomicznie projektów, co przedstawia rubryka oszczędności wykazująca osiągnięcia w II kwartale przeszło 41 mil. 500 tys. zł. Trzeba przede wszystkim podkreślić, że osiągnięcie tych wyników było możliwe przez tematyczne kierowanie ruchem wynalazczym, a za tym kierowanie myśli twórczych i wysiłków racjonalizatorów na najbardziej zagrożone odcinki produkcji specjalnie ważne z punktu widzenia ekonomicznego zakładów. Ponadto w II kwartale znacznie poprawiła się działalność brygad robotniczo-inżynierskich, co miało niewątpliwie wpływ na podwyższenie oszczędności. W II kwartale 1952 ogółem wpłynęło 2311 projektów, to jest o 89 projektów więcej jak w I kw. br. Niekorzystnym objawem w zgłoszeniach jest mała wciąż ilość zgłaszanych projektów przez pracowników inżynieryjno-technicznych; zgłoszeń tych wpłynęło zaledwie 555, co świadczy o małym wciąż jeszcze zainteresowaniu inteligencji technicznej ruchem wynalazczości pracowniczej.

Najbardziej korzystnie przedstawia się wskaźnik realności projektów, przyjęto bowiem do realizacji w tym okresie 1425, tj. o 225 projektów więcej niż w I kwartale br. Osiągnięcie takich wyników było możliwe dzięki wzmoczonej w II kwartale i prowadzonej nadal akcji pomocy technicznej racjonalizatorom oraz dzięki likwidacji zaległości w załatwianiu projektów. Oszczędności uzyskane w II kwartale, które wyrażają się sumą 41.516.050 zł, są nie spotykanym dotąd w resorcie MP Chem. osiągnięciem tym bardziej, że rozkładają się w poszczególnych branżach proporcjonalnie do przebiegu ruchu wynalazczego, a za tym zanikają coraz bardziej rażące dysproporcje, które obserwowaliśmy w roku 1952. Stało się to osiągalne także dzięki tematycznemu kierowaniu wynalazczością oraz uaktywnieniu działalności brygad robotniczo-inżynierskich przez stawianie ściśle skonkretyzowanych zadań — tematów.

Jakkolwiek uzyskane wyniki w stosunku do założonego planu szczególnie w zgłoszeniach wykazują pewne niedo-

ciągnięcia, to stwierdzić należy, że uzyskanie wskaźnika umasowienia w skali resortu 10,4 wykazuje dalszy poważny postęp. Przyjęte projekty do realizacji stanowią 63,6% projektów realnych spośród rozpatrzonych, podczas gdy w ubiegłym kwartale osiągnęliśmy zaledwie 58%. Podane wyżej oszczędności uzyskane w II kwartale stanowią 158,2% wykonania planu przy przeciętnej wartości projektu w skali resortu ca 28.700 zł. Jak więc wynika z podanych wyżej w skrócie wskaźników, ruch wynalazczości pracowniczej w zakładach resortu MP Chem. rozwija się pomyślnie i śmiało twierdzić należy, że dzięki ofiarności całego aktywu wynalazczości pracowniczej ambitnie nakreślone przez plan zadania zostaną wykonane. Na szczególne wyróżnienie w zakresie wynalazczości pracowniczej zasługują Zakłady Przemysłu Barwników i Półproduktów, w których to za wyjątkiem Żarowa ruch przebiega i rozwija się w sposób właściwy. W skali całej branży uzyskano najwyższy wskaźnik umasowienia 5,1 (co piąty pracownik racjonalizatorem). 62% projektów z rozpatrzonych przyjęto do realizacji i na planowane oszczędności 3.152.700 zł uzyskano 4.342.961 zł. Przemysł Barwników i Półproduktów zawdzięcza swoje osiągnięcia zrozumieniu i ofiarnej pracy całego kolektywu wynalazczości w zakładach oraz Centralnego Zarządu. Wyniki te stanowią wzór dla pozostałych branż przemysłu chemicznego i, jak wykazała odprawa kierowników Sekcji Wynalazczości resortu MP Chem. zwołana dla podsumowania wyników I półrocza, wyniki takie są osiągalne również i w pozostałych branżach przemysłu chemicznego. Aktyw wynalazczości pracowniczej resortu MP Chem. podjął zdecydowanie wysiłki zmierzające do nadrobienia niedociągnięć z pierwszych dwóch kwartałów br. Z zaplanowanych na II półrocze środków postanowiono ogłosić konkursy na najaktywniejszego racjonalizatora na przykładzie i doświadczeniach Zakł. Przem. Gumowego „Stomil”, gdzie konkurs taki został przeprowadzony i dał zadowalające wyniki, aby osiągnąć możliwie najwyższy stopień umasowienia wynalazczości. Następnym zadaniem wynikającym z podsumowania II kwartału jest wzmoczenie jeszcze bardziej pomocy technicznej i działalności brygad robotniczo-inżynierskich, jak również właściwego i dokładnego opracowania tematyki racjonalizatorskiej dla podniesienia wskaźnika realności projektów do 65%.

Trzecim zadaniem wynikającym z podsumowania II kwartału jest osiągnięcie jeszcze wyższych oszczędności szczegól-

nie przez kierowanie tematyki na zagadnienia zmniejszenia zużycia surowców, względnie zastąpienia surowców importowanych i deficytowych innymi. W tym celu przygotowane są konkursy na najlepsze projekty racjonalizatorskie oraz konkursy na najaktywniejszą brygadę robotniczo-inżynierską. Dla właściwego ustawienia konkursów zostały one ujęte planem ogólnoresortowym i planami centralnych zarządów, aby nie przebiegały żywiołowo a były dokładnie przygotowane i stanowiły centralny punkt zainteresowania nie tylko jednego zakładu a także innych branżowo pokrewnych oraz instytutów naukowo-badawczych.

Przed aktywnym wynalazczości pracowniczego stają wciąż większe i cięższe zadania. Doświadczenia z okresów ubiegłych pozwalają nam zakładać, że zadania te zostaną wykonane a nawet w dużym stopniu przekroczone. Koniecznym warunkiem jest jednak, aby w tych zakładach, gdzie ruch racjonalizatorski nie znajduje jeszcze dotąd należytego zrozumienia i poparcia ze strony dyrekcji zakładu, podstawowych organizacji partyjnych i rad zakładowych znalazło się właściwe i należyte zrozumienie polegające nie tylko na poparciu lecz na konkretnej działalności.

W szczególności dotyczy to ogniw podstawowych związku zawodowego. Przy kierowaniu ruchu wynalazczości pracowniczego w obecnym etapie na kolektywną pracę racjonalizatorów w brygadach robotniczo-inżynierskich współdziałanie związku zawodowego jak również SIT Przem. Chemicznego jest nieodzownym warunkiem korzystnych wyników. W II kwartale br. obserwujemy znaczne ożywienie działalności brygad robotniczo-inżynierskich. Opracowując tematy zgodnie z umowami — zamówieniami socjalistycznymi — brygady robotniczo-inżynierskie racjonalizatorskie opracowały i zgłosiły wartościowe projekty, które w wielu wypadkach mają decydujący wpływ na wykonanie planów produkcyjnych w poszczególnych asortymentach dając poważne oszczędności. Do ważniejszych projektów spośród opracowanych i zgłoszonych przez brygady robotniczo-inżynierskie należy zaliczyć:

- w Zakł. Azot, w Chorzowie brygada pod kierownictwem Głazowskiego Augustyna opracowała metodę intensyfikacji gazowania na gazogeneratorach typu „Bamag“ przez skrócenie cyklu uzyskując oszczędności roczne 656.925 zł.
- w Zakł. Chem. Wizów brygada pod kierownictwem Leszczyńskiego Józefa opracowała i wprowadziła do produkcji kwasu siarkowego metodą przy użyciu mieszanki trójskładnikowej dając oszczędności w stosunku rocznym 4.171.000 zł.
- w Zakł. Elektrod Węglowych brygada robotniczo-inżynierska pod kierownictwem Giebela opracowała i zastosowała metodę produkcji Carbo medicinalis na piecach retortowych, co w stosunku rocznym przynosi oszczędności 403.274 zł.
- w przemyśle gumowym brygada robotniczo-inżynierska pod kierownictwem Renkiewicza Mariana zmechanizowała czynności pracochłonne, co w stosunku rocznym daje oszczędności 230.000 zł.

Te i inne przykłady świadczą o wyższości pracy kolektywnej racjonalizatorów nad indywidualną.

Do ważniejszych projektów opracowanych i zgłoszonych przez pracowników poza brygadami należy zaliczyć w Tarchomińskich Zakładach Farmaceutycznych projekty:

- Pac Andrzeja i Pac Alicji dotyczący otrzymywania dwuallylomalonianu etylu z odpadkowych związków allylowych; przewidywana oszczędność w stosunku rocznym wyraża się sumą 2.660 000 zł.
- Rutte i Twardowskiego dot. regeneracji surowców soli K penicyliny; przewidywane oszczędności roczne ca 380.000 zł.

Podsumowując wyniki ruchu wynalazczego w II kwartale br. należy stwierdzić, że, jakkolwiek poważne zadania stoją przed aktywnym wynalazczości pracowniczego, zostaną one niewątpliwie wykonane.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Centralny Urząd Statystyczny przy Radzie Ministrów ZSRR ogłosił, że radziecki przemysł chemiczny wykonał plan produkcji za I półrocze r. 1953 w 102%. W stosunku do analogicznego okresu z r. 1952 plan produkcji sody kaustycznej został wykonany w 113%, sody kalcynowanej — w 120%, nawozów sztucznych — w 107%, środków ochrony roślin — w 130%, barwników syntetycznych — w 107%, kauczuku syntetycznego — w 113%, papieru — w 111%, a maszyn i urządzeń chemicznych — w 125%.

*
* *
* *

W rezultacie systematycznych poszukiwań geologicznych na terytorium ZSRR znaleziono we wschodniej Syberii w dorzeczu Leny nowe źródła ropy naftowej oprócz znanych już dawniej źródeł nad Chatongą. W okolicy Jakucka źródła te są już eksploatowane. Nad Leną istnieje pięć okręgów roponośnych. Między rzekami Indygirka a Aldanem leży pole naftowe Aldan. Dalsze pola naftowe odkryto również w okolicy jeziora Bajkał. Znane są również pokłady nafty w okolicy Igarki w dolnym biegu rzeki Jenisiej. Wielkie ilości ropy transportowane są w statkach-cysternach drogą wodną przez Ob, Jenisej, Irtyś i Lenz. Jakuck staje się ośrodkiem nowego przemysłu naftowego Syberii. Jak donosi „Erdöl u. Kohle“ jeden z największych zakładów budowy maszyn Uralmaszawod osiągnął znaczne ulepszenia w produkcji sprzętu dla przemysłu naftowego. W związku z tym, że radziecki przemysł naftowy ma w r. 1955 zwiększyć produkcję o 85% w stosunku do r. 1950, specjalne zainteresowanie w ZSRR wzbudza metody szybkościowego wiercenia. To samo czasopismo podaje, że od 1 kwietnia rb. wprowadzono w ZSRR ogólną zniżkę cen na paliwa gazowe, naftę i oleje smarowe o 25%.

*
* *
* *

Z chwilą nacjonalizacji przemysłu chemicznego w Bułgarii przystąpiono przede wszystkim do stworzenia praktycznie nie istniejącego ciężkiego przemysłu chemicznego. Największy Kombinat Chemiczny im. Stalina został uruchomiony w r. 1951. W r. 1952 rozpoczęto budowę Zakładów Celulo-

zowych im. Stefana Kiridżajewa. Zakłady Sodowe im. Karola Marksa budowane są intensywnie i ruszą jeszcze w r. bieżącym. Wszystkie te socjalistyczne zakłady są wielkimi osiągnięciami w dziedzinie techniki. Kombinat Chemiczny im. Stalina produkuje na wielką skalę nawozy sztuczne, przy Zakładach Celulozowych powstaje duża fabryka papieru. Zakłady Sodowe będą pracowały na potrzeby przemysłu szklarskiego, chemicznego, włókienniczego, celulozowego, metalowego i innych. Równocześnie z tymi wielkimi kombinatami w okresie bieżącej pięcioletki powstały nowe fabryki suchej destylacji drewna, wytwórnie karbidu, ultramarynu, nikotyny, ekstraktów garbarskich, kalafonii i inne. W rezultacie przebudowy istniejących zakładów chemicznych i budowy nowych, bułgarska produkcja chemiczna w r. 1952 przekroczyła o 4,1% poziom przewidywany w planie na r. 1953. W porównaniu z r. 1948 produkcja olejów mineralnych wzrosła o 92%, olejów smarowych o 31%, kwasu solnego 2,8-krotnie, mydła i gliceryny — 3,1-krotnie, koksu — o 18% itd. Takie produkty chemiczne, jak kwas siarkowy i azotowy, nawozy azotowe, siarczan glinu, salmiak, ultramaryna, nikotyna, środki owadobójcze, niektóre preparaty farmaceutyczne itp. stanowią nowe dla kraju produkty, gdyż przed nacjonalizacją przemysłu nie były one w kraju produkowane. Współzawodnictwo i racjonalizacja zatacza w bułgarskim przemyśle chemicznym szerokie kręgi. Np. Zakłady Farb i Lakierów im. Andrzeja Jurukowa wykonały swój plan 5-letni w 3 lata i 4 miesiące, a szereg innych zakładów chemicznych wypełnił pięcioletkę w 4 lata i przedziej. Jak w całej gospodarce, tak i w przemyśle chemicznym, Bułgaria korzysta z poważnej pomocy ze strony ZSRR. Pomoc ta wyraża się w projektowaniu wielkich zakładów, w dostawie maszyn i urządzeń, w ich montażu oraz kształceniu nowych kadr przemysłowych. Bułgarscy robotnicy, technicy i inżynierowie korzystają z radzieckiej literatury fachowej i z bogatych doświadczeń techniki radzieckiej.

*
* *

Wg doniesień radio Pekin kwas galusowy otrzymywany z obficie występujących w Chinach owoców drzewa galusowego stanowi surowiec dla produkcji nowego tworzywa

sztucznego. Zbudowano już wytwórnię tego tworzywa, które ze względu na swe własności nadaje się zarówno dla stosowania w przemyśle chemicznym, jak i elektrotechnicznym. Nowe tworzywo jest odporne zarówno na substancje kwaśne jak i zasadowe i nie jest przewodnikiem ani ciepła ani elektryczności. Po przedwstępnych badaniach i pozytywnym rozwiązaniu problemów produkcyjnych fabryka ruszyła w r. 1952. W okresie obecnego planu 5-letniego chiński przemysł chemiczny wykazuje znaczny rozwój, a prace badawcze posuwają się w tempie przewyższającym wszelkie okresy poprzednie. W ciągu ostatnich 3 lat wzrosła znacznie produkcja nawozów sztucznych. Produkuje się również na wielką skalę kwas siarkowy i amoniak. W budowie jest również nowa fabryka kwasu siarkowego, która miała ruszyć w lipcu b. roku.

*
* *
*

Wg doniesień prasy zagranicznej izotopy promieniotwórcze mogą silniej zrewolucjonizować technologię niż samo wyzolenie energii atomowej. Promienie gamma wysyłane przez kobalt — 60 okazały się o wiele skuteczniejsze od promieni pozafioletowych np. przy przyspieszeniu reakcji chlorkowania benzenu. Przenikają one głębiej i bezpośrednio nawet przez grubościenną naczyń, podczas gdy promienie pozafioletowe absorbowane są tylko na powierzchni i przy ich stosowaniu dla otrzymania optymalnej wydajności konieczne jest mieszanie. Referent w dalszym ciągu omawiał przyspieszenie przez promieniowanie gamma kobaltu — 60 reakcji utleniania kwasu siarkowego do siarkowego. Wpływ jest tutaj tak silny, że dostrzegalne ilości kwasu siarkowego powstają już przy przepuszczaniu tlenu przez SO_2 . Powstała nawet sugestia oparcia na tej metodzie nowego procesu otrzymywania kwasu siarkowego.

*
* *
*

W Szwecji opatentowano metodę otrzymywania nitrofosfatu łatwo rozpuszczalnego w wodzie. Fosfority rozkłada się 50 — 60% kwasem azotowym. Otrzymaną masę, zawierającą wiele pęcherzyków powietrza, gdyż rozkład przeprowadzano bez mieszania, suszy się przepuszczając przez nią strumień gorącego powietrza, gdy temperatura masy wynosi 40 — 60°C. Strumień powietrza rozdzielany jest w całej masie w ten sposób, że przenika ją kompletnie i produkt wysuszony zawiera nadal pęcherzyki powietrza, a ilość wody w nim wynosi 2 — 3 mola na 1 mol azotanu wapnia. Przez mieszanie usuwa się następnie strukturę pęcherzykową i produkt granuluje w normalnie stosowany sposób.

*
* *
*

Prasa zagraniczna ogłasza nowy sposób przeprowadzania ciał stałych w bardzo drobne jednorodne pyły. Ciało stałe rozpuszcza się w rozpuszczalniku dobranym w ten sposób, aby jego krytyczna temperatura była niższa od punktu topliwości ciała stałego. Roztwór ogrzewa się w zamkniętym zbiorniku do temperatury pośredniej — wyższej od temperatury krytycznej roztworu lecz niższej od punktu topliwości ciała stałego. Po usunięciu par rozpuszczalnika i traktowaniu masy strumieniem powietrza, otrzymuje się ciało stałe w postaci bardzo subtelnego pyłu.

*
* *
*

Niektóre materiały wybuchowe są specjalnie wrażliwe na ładunki elektryczności statycznej, które często są powodem eksplozji. Jako ochronę próbowano stosować izotopy promieniotwórcze, które mają zdolność jonizowania atmosfery w budynkach i powinny zapobiegać powstawaniu ładunków elektrostatycznych. Praktyka potwierdziła przewidywania — izotopy powodują rozpraszanie się ładunków przez przewodnictwo.

*
* *
*

Tiomocznik nabiera wielkiego znaczenia jako odczynnik w syntezie organicznej. Ostatnio zastosowano go do syntezy kwasu 1,2-dwutycykloheksano-3-masłowego, substancji o cennych własnościach biologicznych i fizycznych. W przemyśle tworzyw sztucznych tiomocznik podobnie jak mocznik stosuje się do utwardzania żywic, a w przemyśle włó-

kienniczym zastosowanie kondensatów tiomocznika z aldehydem mrówkowym zapobiega gniciu tkanin. Ochronę wełny od moli zapewnia wprowadzenie do włókna rozpuszczalnej w wodzie soli otrzymanej przez działanie tiomocznika na dwubromek etylenu lub chlorek albo odpowiedni dwuhaloidek benzenu. W nowoczesnej technice przygotowywania tkanin wodoodpornych stosuje się kondensaty tiomocznika i estru oktaacylochlorometylowego w postaci rozpuszczalnych soli w obecności środków powierzchniowo czynnych. Następny rozkład produktu na tkaninie przez ogrzewanie lub zmydlanie udziela jej pożądaných własności. Z tiomocznika i jednochlorooctowego kwasu otrzymuje się kwas tioglikolowy stosowany w regeneracji gumy i do płynów dla trwałej ondulacji. Pochodne tiomocznika otrzymywane przez działanie nań bromku izopropylu znalazły zastosowanie w medycynie jako środki ułatwiające oddychanie oraz stosowane przy nadciśnieniu. Szereg pochodnych tiomocznika posiada narkotyczne własności, jak np. 5,5-dwutetylo-2-iminotiazolina-4 otrzymana z tiomocznika, kwasu octowego i bromodwutetylooctowego, 5,5-dwupodstawione kwasy barbiturowe otrzymywane są również z tiomocznika oraz estrów dwupodstawionych kwasu malonowego lub cyanooctowego, a 5,5-dwufenylopochothane tioglydantoiny — z odpowiednich benzoin. Przez działanie halogenków kwasów palmitynowego i stearynowego na tiomocznik i jego pochodne produkowane są liczne zmiękczacze i zmiękczacze dla przemysłu włókienniczego, papierniczego i skórzanego. Jako środki dyspergujące w farbiarstwie stosowane są S-alkilowe i S-arylowe pochodne izotiomocznika. W rolnictwie dla ochrony roślin stosowany jest produkt zawierający tiomocznik i chloropikrynę. Paląca jest potrzeba ulepszonej metody produkcji tiomocznika. Taką metodę stanowić ma ostatnio opatentowany sposób otrzymywania tiomocznika przez działanie H_2S lub rozpuszczalników polarnych wysycenych H_2S na dwuazometan w temperaturze 70°C.

*
* *
*

Nowy eksperyment stanowi spryskiwanie drzew i krzewów owocowych mocznikiem. W razie stwierdzenia deficytu azotu przy suchej wiosennej pogodzie stosowanie nawozów stałych jest procesem zbyt powolnym. Proponowane jest stosowanie roztworu mocznika o stężeniu 0,6 kg na 100 l. Na 1000 m² powierzchni spryskiwanej potrzeba około 350 l roztworu. Odpowiada to mniej więcej 4 — 5 kg siarczanu amonu. Mocznik łatwo miesza się z płynami stosowanymi normalnie do spryskiwania drzew. Pierwsze spryskiwanie powinno nastąpić przed kwitnieniem, należy je jednak kilkakrotnie powtarzać.

*
* *
*

Czerwone ciała krwi nie dadzą się przechowywać obecnie dłużej niż 3 — 4 tygodnie. Ostatnio wypracowano proces lepszej konserwacji krwi. Do krwi dodaje się środka koagulującego i mieszaninę centrifuguje. Skoro czerwone ciała krwi osiadą na dnie reaktora, odciąga się od nich plazmę. Następnie jako środka odwadniającego dodaje się gliceryny oraz roztworu mleczanu sodu, który współdziała z gliceryną. Mieszaninę pozostawia się na pół godziny i ponownie centrifuguje. Teraz usuwa się mieszaninę gliceryny i mleczanu i dodaje bardziej stężonego roztworu obu tych składników. Następnie mieszanina poddawana jest szybkiemu zamrażaniu i przechowywana w temperaturze — 70°C. Do użycia należy krew wydestać z przechowania na 3 — 4 godziny przed stosowaniem. Rozgrzewa się ją szybko przez obracanie zbiornika w kąpieli wodnej o temperaturze 39°C aż krew osiągnie temperaturę 5 — 10°C. Następnie centrifuguje się i usuwa mieszaninę gliceryny i mleczanu sodu, zastępując ją etapami przez coraz to niższe stężenia tych produktów. W końcu krwinki przemywa się i rozcieńcza do normalnego stężenia krwi roztworem chlorku sodu i laktazy. W okresie eksperymentalnym stwierdzono, że 90% krwinek przechowywanych w temperaturze — 70°C nie uległo w ciągu 6 miesięcy żadnym zmianom, a 64% przeżyło po transfuzji do organizmu ludzkiego. W podobnych doświadczeniach przechowywano krew w temperaturze — 15°C i wówczas udało się zakonserwować 79% krwinek, a 47% przeżyło po transfuzji. Przechowywać można krew zarówno w szkle jak w naczyniach metalowych. Stężenie gliceryny powinno być rzędu 10 — 20%, a koniecznym warunkiem jest, aby zarówno zamrażanie jak odmrażanie było raptowne.

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK IV

WARSZAWA, PAŹDZIERNIK 1953

NR 6

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA 180 G

547.31:542.97:542.952.6

25 — 6,53

176 W 541.128:66.097.3 25 — 6,53

Rienacker G. (Rostock): **Problemy i osiągnięcia w dziedzinie katalizatorów stałych i katalizatorów mieszanych.** „Probleme und Ergebnisse auf dem Gebiet fester Katalysatoren und Mischkatalysatoren”. Chem. Techn., t. 5, Nr 2, luty 53, s. 61; A4, 3 str., 1 poz. bibl. — Omówiono problemy z dziedziny stałych katalizatorów i katalizatorów mieszanych. Problemy te można podzielić na dwie grupy: pierwsze dotyczą związku między czysto materialną naturą katalizatora (zwłaszcza katalizatorów mieszanych) a jego własnościami katalitycznymi; drugie dotyczą wpływu formy katalizatora w najszerszym pojęciu, w szczególności rozwinięcia jego powierzchni. W I części przytoczono przykłady wpływu stężenia elektronów w katalizatorze na jego własności katalityczne, w II części poruszono zagadnienie miejsc czynnych, energii aktywacji i wpływu nośnika. Dokonano przeglądu osiągnięć i planów przyszłych prac badawczych w Instytucie Katalitycznym w Rostocku.

177 W 541.183.26:66.02 25 — 6,53

Kahle H. (Gesellschaft f. Linde's Eismaschinen A. G., Hollriegelkreuth): **„Odwracalna” adsorpcja jako środek do wstępnego oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazowych.** „Die „reversible” Adsorption als Mittel zur Vorreinigung und Zerlegung von Gasegemischen”. Chemie-Ing. — Techn., t. 65, Nr 3, marz. 53, s. 144; A4, 4,5 str., 8 rys., 4 poz. bibl. Przy pomocy wykresów i przykładów schematycznych wyjaśniono podstawy oraz stronę aparaturową i technologiczną odwracalnego w przybliżeniu oczyszczania gazu i rozdzielania przez adsorpcję. Proces ma na celu wyjątkowo wysoki stopień oczyszczenia gazu. Konieczne jest zachowanie następujących warunków: połączenie adsorberów z wymiennikami ciepła (na obu końcach adsorbera), ograniczenie załadowania i wyładowania adsorbera oraz wyładowanie przeciwpłądowe w stosunku do pozbawionych substancji adsorbowanej gazów przepływających.

178 W 536.7:545.2 25 — 6,53

Jacimirskij K. B. (Iwanowskijskij chimiko-technologičeskij institut): **Termodynamiczne kryteria stosowności reakcji chemicznych w analizie objętościowej.** „Tiermodinamiceskije kriterij primienimosti chimiceskich reakcij w objomnom analizie”. Z. anal. Chim., t. 7, Nr 4, lip.-sierp. 52, s. 206; B5, 8 str. — Podano ogólne równanie, pozwalające obliczyć stężenia reagujących substancji w punkcie równowagi, w metodach objętościowych: zobojętniania, tworzenia kompleksów, strącania i oksy-redukcji. Podano nierówności określające możliwość wykorzystania danej reakcji w analizie objętościowej do oznaczania z założonym stopniem dokładności.

179 W 546.881.5-3:541.128.5 25 — 6,53

Muchlenow I. P. (Leningradskij technologičeskij institut im. Lensowiet): **O mechanizmie zatrucia arsenikiem wanadowego katalizatora do produkcji kwasu siarkowego.** „O mechanizmie otrawienia myszjakom wanadjewo katalizatora na proizvodstwie siernoj kisłoty”. Z. prikl. Chim., t. 25, Nr 8, sierp. 52, s. 793; B5, 3,5 str., 15 poz. bibl. — Mechanizm zatrucia wanadowego katalizatora arsenikiem tłumaczony jest w ten sposób, iż trójtlenek arsenu zostaje adsorbowany na powierzchni kontaktu, potem zostaje utleniony do pięciotlenku i reagując z poliwanadzanem alkalicznym — zatrzuwa kontakt. Reakcja ubezaktywniania kontaktu przebiega wg przytoczonego równania:



Pietrow A. A., Frost A. W. (Inst. Naftowy Akad. Nauk ZSRR): **O wtórnym rozdziale wodoru w węglowodorach olefinowych na katalizatorze glinokrzemowym.** „O pierieraspriedelenij wodoroda w olefinowych uglewodorach na alumosilikatnom katalizatorie”. Z. obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 22, Nr 10, paźdz. 52, s. 1773; B5, 7,5 str., wyk. 2, 5 tab., 9 poz. bibl. — Olefiny alifatyczne, a także cykloolefiny przeprowadzono w temperaturze 250° nad katalizatorem glinokrzemowym, otrzymując ciekły katalizator (wyd. 70—90%) oraz koks na katalizatorze (wyd. 10—30%). Z ciekłego katalizatora wyodrębniono każdorazowo frakcję o niższej temperaturze wrzenia i wysokowrzącą frakcję zawierającą polimery. Cykloolefiny uległy w tych warunkach silniejszemu wysyceniu i silniejszej polimeryzacji niż olefiny alifatyczne.

181 W 66.092.4:665.521.4 25 — 6,53

Gault H., Plouri B. (Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée): **Katalityczny kraking oleju gazowego.** „Le cracking catalytique de gas oil”. Chimie et Ind., t. 67, Nr 3, marz. 52, s. 413; A4, 2 str., 1 rys. 1 tab. — Badanie procesu krakingu oleju gazowego w obecności powietrza na katalizatorach działających powierzchniowo (tlenek glinu, glinokrzemiany, kaolinit). Opis stosowanego pieca. Wyniki, w zależności od katalizatora, obejmują następujące produkty: dwutlenek węgla, węglowodory nienasycone, tlenek węgla, wódór, sadza.

III. CHEMIA ORGANICZNA

182 G 542.945.6:547.381 25 — 6,53

Dombrowskij A. W. (Kafiedra organicz. chim. Czernowisk. Gosudarstw. uniwers.): **Sulfonowanie związków nienasyconych. I. Sulfonowanie akroleiny i aldehydu krotonowego.** „Sulfirowanje nieprieditelnych sojedinienij. I. Sulfirowanje akroleina i krotonowowo aldiegida”. Z. obszcz. Chim., Moskwa-Leningrad, mies., t. 22, Nr 12, grudz. 52, s. 2136; B5, 4 str., 10 poz. bibl. — Po raz pierwszy otrzymano kwasy sulfonowe akroleiny i aldehydu krotonowego. W toku badań stwierdzono, że kwas N-pirydynosulfonowy nie nadaje się jako czynnik sulfonujący, dobrze nadaje się natomiast kwas O-dioksanosulfonowy. Reaguje on z akroleiną i aldehydem krotonowym w roztworze dioksanu już w temperaturze 0°C. przy czym szybkość reakcji jest bardzo duża. Jeżeli reakcję prowadzi się w wyższej temperaturze (20—60°C) wówczas zachodzi częściowa polimeryzacja (zesmolenie) substratów. Kolejność dodawania substratów wpływa na skład produktu. Dla otrzymania monokwasów należy kwas O-dioksanosulfonowy dodawać do aldehydu.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

183 W 543.9:546.19.04:546.762.09 25 — 6,53

Szatko P. P. (Diepropietrowskij medicinskij institut): **Oznaczanie minimalnych ilości arsenu w związkach organicznych za pomocą roztworu dwuwartościowego chromu.** „Opriedielenje minimalnych koliczestw myszjaka w organiczeskich sojedinienach pri pomosczzi rastwora dwuchwalentnowo chroma”. Z. anal. Chim., t. 7, Nr 4, lip.-sierp. 52, s. 242; B5, 2 str., 2 tab., 5 poz. bibl. — Podano szybki i dokładny sposób oznaczania arsenu w organicznych substancjach (np. moczu), oparty na redukcji arsenu do pierwiastka za pomocą dwuwartościowego chromu.

184 W 666.918.012.1 25 — 6,53

Rikiert P. E. (Tagilstroj): **Metoda kontroli procesu gaszenia wapna.** „Mietod kontrola processa gaszenja izwiesti”. Zawod.

Chemia Analityczna

Lab., t. 16, Nr 2, luty 50, s. 233; B5, 1 str., 1 poz. bibl. — Szybka, dokładna metoda oznaczania cząstek tlenków wapnia i magnezu niedostatecznie zgaszonych, polegająca na traktowaniu próbki wapna przegrzaną parą wodną w temp. 250°, po uprzednim odwodnieniu za pomocą alkoholu etylowego i wysuszeniu w 140–150° w prądzie powietrza, wolnego od CO₂ i pary wodnej. Stwierdzony przyrost ciężaru próbki odnosi się do ilości wody zużytej na utworzenie wodorotlenków wapnia i magnezu. Wprowadzenie opisanej metody kontroli procesu gaszenia wapna skróciło czas pozostawiania ciasta wapiennego w dołach z 4 tygodni do 8–10 dni. Przeprowadzono próby przyspieszonego gaszenia za pomocą 0,1n roztworu chlorku wapniowego (zamiast czystej wody), co zmniejsza okres pozostawiania ciasta w dołach do 4–5 dni.

185 W 544.81:546.65.04 25 — 6,53

Kulberg L. M., Ambrozij M. N. (Saratowskiy gosudarstwiennyj uniwersitet im. Czernyszewskiego): **Wykrywanie niektórych pierwiastków ziem rzadkich przy ich jednoczesnej obecności**. „Otkrytie niekórych riedkoziemielných elementow pri ich sowmiesnym prisustwii“. Z. anal. Chim., t. 7, Nr 4, lip.-sierp. 52, s. 233; B5, 6 str., 1 rys., 12 poz. bibl. — Opracowano metodę wykrywania lantanu za pomocą czerwieni fenolowej, ceru — z pomocą kw. fenyloantranilowego, praeodynu z pomocą o-tolidyny, w obecności innych pierwiastków ziem rzadkich. Także wykrywanie neodymu w obecności praeodymu i ceru z pomocą dwumetyloglioksymu niklu.

186 G 545.33:547.821 25 — 6,53

Pozdiewa A. G., Giepsztejn JE. M. (Wostocznyj naucznoissledowatielskij uglechimizheskij institut, Swierdłowski) **Redukcja pirydyny i jej homologów na rtęciowej elektrodzie kropłowej**. „Wosstanowlenie piridina i jowo gomologow na rtutnom kapielnom elektrodie“. Z. obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 22, Nr 11, list. 52, s. 2065; B5, 6 str., 7 wyk., 2 tab., 11 poz. bibl. — Określono potencjały półfali pirydyny, 2,6-lutydyny, β- i γ-pikolin. Podano metodę wydzielenia 2,6-lutydyny, β- i γ-pikolin z przemysłowej β-pikolinowej frakcji.

187 W 545.37 25 — 6,53

West PH. W. (Louisiana State University, Baton Rouge): **Miareczkowanie oscylometryczne**. „High frequency titrimetry“. Chem. Age, t. 68, Nr 1749, stycz. 53, s. 133, A5, 4 str., 48 poz. bibl. — Ogólna ocena oscylometrii w zastosowaniu do miareczkowania oraz przegląd aktualnych zastosowań metod oscylometrycznych w praktyce analitycznej.

188 W 542.61 25 — 6,53

Schmall M., Pifer C. W., Wollish E. G. (Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.): **Ekstrakcja i oznaczanie soli organicznych kwasów i zasad**. „Extraction and determination of salts of organic bases and acids“. Anal. Chem., t. 24, Nr 9, wrzes. 52, s. 1446; A4, 3,5 str., 6 rys., 4 tab., 10 poz. bibl. — Podano rysunki konstrukcyjne i opisy dwu szklanych aparatów do automatycznej ekstrakcji cieczy cieczą. Jeden ekstraktor przeznaczony jest do ekstrakcji rozpuszczalnikiem lżejszym od wody, drugi — cięższym od wody. Aparaty są proste w konstrukcji i obsłudze. Aparaty zastosowano do ekstrakcji uwolnionych z soli kwasów bądź zasad organicznych, które oznaczano w wyciągu przez miareczkowanie w środowisku niewodnym. Zastosowanie ekstraktorów skraca i upraszcza oznaczenie przez usunięcie szeregu czynności, niezbędnych przy przeprowadzaniu ekstrakcji przez wyklócanie w rozdzielaczu.

189 W 621.357.7 25 — 6,53

Analitik i elektroplaterowanie. „The analyst and electroplating“. Chem. Age, t. 68, Nr 1753, luty 53, s. 277; A5, 4 str. — Podkreślono znaczenie i organizację pracy chemika w przemyśle galwanoplastyki. Zagadnienia chemiczne odnoszą się do utrzymywania pożądanej jakości produkcji, do ulepszenia i rozwoju nowych procesów oraz do badań. Szczególną rolę odgrywają prace analityczne nad roztworami galwanizacyjnymi pod względem ich dokładności w określaniu właściwości roztworów, stężenia i składu.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, zasady, sole, chemikalia

190 W 667.167 25 — 6,53

Chemikalia nadające ognioodporność. „Chemikalien zum Unverbrennbarmachen“. Seifen-Öle-Fette-Wachse (Augsburg), dwutyg., t. 77, Nr 16, sierp. 51, s. 392; A4, 0,5 str. — Środki stosowane do impregnacji tkanin, są to zawiesiny tlenków (np. Sb₂O₃) w roztworze mas plastycznych w ketonach mieszanym, jak metyloetyloketon. Stosowane są też roztwory mieszanin soli kwasu fosforowego, boraksu, kw. borowego, krzemiany (sole amonowe), alkilo- i arylofosforany, siarczan mocznika, sole tytanu i antymonu. Pewne środki stosowane są przy udziale specjalnej aparatury, inne pozwalają na zwykłe zanurzenie tkaniny lub jej spryskanie. Podano wyjaśnienie ognioodporności tak impregnowanego podłoża. Nadają się dla wełny, bawełny, ich mieszanin i sztucznego jedwabiu. (w/g Chemical Industries, marzec 1950).

191 W 62.004.8:669.33:669.53:669.28:669.292:669.776 25 — 6,53

Wykorzystywanie metali z odpadków przemysłowych. Długofalowe znaczenie wzrostu zapasów rodzimych. „Recovery of metals from industrial wastes. Long term importance of increasing supplies of indigenous materials“. Chem. Age, t. 68, Nr 1756, marz. 53, s. 385; A5, 3 str. — Problem ekonomicznego pozyskiwania rzadkich metali, jak miedzi, cynku, wolframu i molibdenu wobec deficytu surowców dla przemysłu zbrojeniowego i cywilnego. Ogólnonarodowe zagadnienie wykorzystania odpadków przemysłowych obejmuje przede wszystkim regenerację rzadkich metali z wypałów pirytowych oraz wykorzystanie niektórych rud żelaza dla wydobycia wanadu i rur siarczku miedzi dla pozyskania selenu.

192 W 661.5(44) 25 — 6,53

Bricard S. (Syndicat Prof. de l'Ind. des Engrais Azotes): **Przemysł azotowy w gospodarce francuskiej**. „L'industrie de l'azote dans l'economie française“. Chimie et Ind., t. 68, Nr 6, grudz. 52, s. 937; A4, 9 str., 3 tab. — Historia przemysłu azotowego we Francji: siarczan amonu, azotniak, synteza amoniaku i nawozy pochodne, próby bezpośredniego stosowania amoniaku jako nawozu. Sytuacja obecna: produkcja azotu związanego, przerób amoniaku, surowce przemysłu azotowego, inwestycje, ceny, zużycie. Przyszłość: omówiono zwiększenie produkcji, związane z rosnącym (o 20% co pięć lat) zapotrzebowaniem. Plan Monnet.

193 W 661.251(44) 25 — 6,53

Lerolle J. M.: **Francuski przemysł kwasu siarkowego**. „L'industrie française de l'acide sulfurique“. Chimie et Ind., t. 69, Nr 3, marz. 53, s. 435; A4, 12 str., 5 rys., 6 tab. — Zużycie surowców i produktu we Francji na tle danych światowych. Omówiono: własności fizyczne i chemiczne produktów handlowych (steżenie, czystość oleum, t. topnienia, korozja), surowce (piryt, blenda, gazownictwo, anhydryt, ropa naftowa), otrzymywanie SO₂ (z siarki, z minerałów siarczkwowych — piece pyłowe i fluidalne, z gipsu i anhydrytu; rekuperacja ciepła z gazów), produkcja (metoda komorowa, kontaktowa) aparaty kontrolne.

194 W 661.25 25 — 6,53

Surowce do produkcji kwasu siarkowego. „Materials for sulphuric acid production“. Chem. Age, t. 64, Nr 1657, kw. 51, s. 563; A5, 4 str. — Możliwości wyzyskania rodzimych źródeł siarki w Wielkiej Brytanii; regeneracja siarki z gazów spalinyowych w gazowniach oraz wykorzystanie złóż pirytowych dla komorowej metody produkcji kwasu siarkowego. Omówienie ekonomicznej strony procesów.

195 W 661.217:66.004.8:576.8.097:615.37 25 — 6,53

Postępy przemysłu chemicznego w USA. „Chemical developments in the USA“. Industr. Chemistr., t. 28, Nr 334, list. 52, s. 493; A4, 2 str. — Krótki komunikat o fabrykach, produkujących siarkę z gazów odpadkowych (zawierających H₂S), oraz o nowym antybiotyku „Magnamycynie“.

Technologia Nieorganiczna

VI. B. Nawozy sztuczne

196 W 631.85:661.632 25 — 6,53

Próby na fosforanowe nawozy sztuczne. Możliwości zastosowania fosforanu dwuwapniowego. „Tests for phosphate fertilisers. Potentialities of dicalcium phosphate“. Chem. Age, t. 68, Nr 1749, stycz. 53, s. 139; A5, 2 str., 1 poz. bibl. — Rozpuszczalność nawozów sztucznych fosforanowych w wodzie lub kwasie cytrynowym jest wskaźnikiem stopnia ich przyswajalności przez rośliny. Omówiono możliwości i metody produkcji fosforanu dwuwapniowego w związku z ogólnym deficytem siarki, używanej w przemyśle nawozów sztucznych.

VI. C. Woda

197 W 663.632.48 25 — 6,53

Martin O.: Usuwanie soli mineralnych z wody za pomocą jonitów mieszanych. „Water demineralisation by mixed bed ion exchange“. Industr. Chemist., t. 28, Nr 333, paźdz. 52, s. 448; A4, 2,5 str., 1 fot., 1 rys. 1 tab. — Proces demineralizacji wody za pomocą jonitów, znamienny tym, że w jednej kolumnie znajduje się mieszanina anionitów i kationitów o różnych ciężarach właściwych. Przygotowując kolumnę do regeneracji, rozdziela się kationity od anionitów w strumieniu wody, skierowanym do góry (hydrauliczne rozdzielanie). Rozdzielone jonity regeneruje się kolejno odpowiednimi odczynnikami, dopływającymi do kolumny na różnych wysokościach. Po skończeniu regeneracji, złożę jonitów ulega ponownemu zmieszaniu.

198 W 663.63:66.066.2 25 — 6,53

Randall W.: (North Thames Gas Board): Przewrót w usuwaniu szlamu. „Revolutionary sludging“. Chem. Age, t. 68, Nr 1749, stycz. 53, s. 141; A5, 1 str. — Opisano techniczne rozwiązanie przy usuwaniu szlamu z osadników przy urządzeniach oczyszczających wodę fabryczną.

199 W 545.84 25 — 6,53

Kot A. A. (Wiesojuznyj tieplotiechniczeskij institut): Metoda zateżania anionów z roztworów rozcieńczonych. „Metod koncentrowania anionow iz razbawlennych rastworow“. Zawod. Łab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 4, kw. 50, s. 493; B5, 1 str., 2 tab., 1 poz. bibl. — Badania nad ustaleniem możności pochłaniania anionów z rozcieńczonych roztworów soli za pomocą żywic po uprzednim zastosowaniu sżenia badanych roztworów przez H-kationit. Znaczenie pozytywnych wyników w energetyce cieplnej przy kontroli jakości pary i procesów odkładania soli w przegrzewaczach.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA.

VII. A. Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary.

200 W 662.766.61:614.83 25 — 6,53

Lagarde H.: Bezpieczeństwo pracy w przemyśle rozpuszczonego acetyleny. „La securité dans l'industrie de l'acétylène dissous“. Chimie et Ind., t. 67, Nr 2, luty 52, s. 303; A4, 11 str., 1 fot., 11 rys., 2 wyk., 4 tab. — Najczęściej spotykanym sposobem magazynowania acetyleny jest jego rozpuszczenie pod ciśnieniem w acetonie, nasycającym jakąś substancję porowatą, znajdującą się w butli. Istnieją poza tym dwa inne sposoby: acetylen zestalony i acetylen skroplony z zastosowaniem odpowiednich stabilizatorów. Omówiono warunki sprzyjające wybuchowi, metody zatrzymywania fali eksplozyjnej w przewodach oraz inne aspekty zagadnienia, związane z bezpieczeństwem. Podano kilka rodzajów aparatów do przeprowadzania prób nad własnościami acetyleny.

VII. C. Masy plastyczne. Guma.

201 W 621.74.042:629.135:679.576.2.004.14 25 — 6,53

Formowanie arkuszy z poliakrylanów za pomocą siły odśrodkowej. „Centrifugal forming of acrylic sheet“. Brit. Plastics, London, mies., t. 24, Nr 269, paźdz. 51, s. 350; A4, 2 str., 3 rys., 1 fot. — Przy wyrobie szyb ochronnych dla sa-

molotów zastosowano nową metodę nadawania arkuszom z poliakrylanów cylindrycznego lub paraboloidalnego kształtu. Arkusze, ogrzane do 150°C umocowuje się w uchwytach, obracających się dokoła osi. Regulując szybkość wirowania i szybkość stygnięcia można nadawać arkuszom pożądany kształt. Opisano budowę uchwytów i sposób formowania.

202 W 634.5.004.87:677.1.004.87:679.562 25 — 6,53

Williamson R. V., Lathrop E. C. (Northern Regional Research Labor., Peoria, Ill.): Płyty z odpadków rolniczych. „Hard board from agricultural residues“. Mod. Plastics, New York, mies., t. 28, Nr 8, kw. 51, s. 126; A4, 3,5 str., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Omówiono próby zastosowania łusek ryżowych, paździerzynianych i łupin orzeszków ziemnych do wyrobu płyt przez prasowanie z dodatkiem: Vinsolu (produkt uboczny otrzymywania kalafonii) lub żywicy fenolowo-formaldehadowej i żywicy sosnowej. Podano sposób nasycania i prasowania oraz dane wytrzymałościowe otrzymywanych płyt. Wyniki otrzymane z paździerzami lnianymi i łupinami są zadowalające

203 W 678.771.22:547.391.1-264.09:547.391.1 25 — 6,53

Nowa guma syntetyczna. „New synthetic rubber“. Chem. Age, t. 64, Nr 1657, kw. 51, s. 570; A5, 0,25 str. — Własności laktoprenu BN, nowego kauczuku syntetycznego, otrzymwanego z akrylanu butylowego i akrylonitrylu.

204 W 678.053.2 25 — 6,53

Kerr T. J. (Collins N. Y.): Walce do tworzyw i ich wyposażenie pomocnicze. „The plastics calender and its auxiliary equipment“. India Rubb. World (New York), mies., t. 122, Nr 6,50, s. 675; A4, 2 str. — Walce stosowane do gumy, mają często odmienne wyposażenie, niż walce stosowane do tworzywa. Można w drugim przypadku wyeliminować mieszalnik Bandury, zastępując go urządzeniem lżejszym i ekonomiczniejszym. Regulacja grubości filmu jest trudnym zagadnieniem. Stosuje się również walce, przystosowane do wyciągania filmów, oraz walce o dużej szybkości do łącznych operacji ozdabiania, wyrównania, wytłaczania i wykończania filmów.

205 W 678.044.21 25 — 6,53

Throdall M. C., Zerbe R. O., Beaver D. J. (Monsanto Chemical Co: Nitro, W. Va.): Przyspieszacze z kwasów aminowych. „Accelerator-activators from amid acids“. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 4, kw. 51, s. 926; A4, 5 str., 9 tabl., 8 wyk., 4 poz. bibl. — Opisano nową grupę związków, obejmującą pochodne kwasów aminowych, z których pewne posiadają własności przyspieszające w procesie wulkanizacji naturalnego kauczuku i buni GR-S. Najaktywniejszymi przyspieszczami z tej grupy są sole alkiloaminowe kwasów N-alkilo-ftalaminowych.

206 W 678.771.24.014:679.574.1.014 25 — 6,53

Bachman G. B., Filar L. J., Finholt R. W. i inni (Purdue University and Purdue Research Foundation, Lafayette, Ind.): Własności nowych syntetycznych kauczuków i mas plastycznych. „Properties of new synthetic rubbers and plastics“. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 4, kw. 51, s. 997; A4, 5,5 str., 2 rys., 4 tab., 7 poz. bibl. — Metody otrzymywania szeregu nowych syntetycznych kauczuków przez kopolimeryzację butadienu z różnymi związkami winylowymi oraz mas plastycznych, uzyskanych na drodze polimeryzacji nowych pochodnych winylowych. Przebadano własności fizyczne otrzymanych związków wielkocząsteczkowych z uwzględnieniem nowej metody oznaczania współczynników refrakcji.

207 W 66.017:678.14 25 — 6,53

Guma w inżynierii chemicznej. Postępy w technologii prowadzą do nieoczekiwanych zastosowań. „Rubber in chemical engineering. Development leads to unexpected applications“. Chem. Age, t. 68, Nr 1751, stycz. 53, s. 205; A5, 3 str., 1 fot. — Przegląd możliwości stosowania kauczuku w różnych typach aparatury chemicznej, po odpowiednim przystosowaniu materiału przez dodanie substancji, nadających mu pożądane właściwości. Charakterystyka właściwości po-

Technologia Organiczna

łączeń kauczuku z żywicami termoutwardzalnymi, kauczuku chlorowanego oraz kauczuku jako materiału zastępującego olej wrzecionowy.

VII. D. Półprodukty i barwniki.

208 W 547.535.2-023:542.958.1 25 — 6,53

Haum J. W., Kobe K. A. (University of Texas, Austin, Tex.): **Mononitrowanie kumenu**. „Mononitration of cumene”. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 10, paźdz. 51, s. 2355; A4, 8 str., 3 tab., 11 rys., 1 fot., 30 poz. bibl. — Opisano dokładnie metodę technologiczną nitrowania kumenu i podano rysunki aparatury. Na podstawie uzyskanych wyników w procesie nitrowania kumenu mieszaniną nitrującą, zaproponowano zastosowanie podanej metody do badań nad nitrowaniem wszystkich węglowodorów aromatycznych.

209 W 547.426.1:547.426.4-214.09:547.426.4-216.09 25 — 6,53

Arnold M.H.M., Seaborne L. R.: **Glicerol do produkcji żywic**. „Glycerol for resin manufacture”. Industr. Chemist, t. 28, Nr 333, paźdz. 52, s. 435; A4, 6 str., 24 poz. bibl. — Przemysł produkujący żywice do lakierów, m. in. żywice alkidowe, odczuwa brak dostatecznej ilości gliceryny na rynku światowym. Możliwości zwiększenia podaży gliceryny: rozbudowa fabryk gliceryny fermentacyjnej oraz produkcja gliceryny syntetycznej a) z propylenu, b) z formaldehydu przez polimeryzację, c) z acetylenem i tlenkiem węgla. Doświadczenia niemieckie wskazują, że przemysł żywic może stosować inne alkohole trójhydroksylowe (butantriol, heksantriol) zamiast gliceryny.

VII. G. Tłuszcze, oleje, woski i detergenty.

210 W 547.426.2:542.95 25 — 6,52

Verkade P. E. (Université Technique, Delft, Pays Bas): **Badania syntezy glicerydów**. „Recherches sur la synthèse des glycérides”. Chimie et Ind., t. 69, Nr 2, luty 53, s. 239; A4, 13 str., 72 poz. bibl. — Omówienie współczesnych metod otrzymywania mono-dwu- i trójglicerydów o zdefiniowanej budowie (glicerydy proste i mieszane) oraz przegrupowania acylowego z pozycji β w pozycję α .

211 W 621.892.28:661.718.5 25 — 6,53

Müller R., Sliwiński S., Reuther H. (Dresden): **O silikonach. XIII. Oleje silikonowe**. „Über Silikone. XIII. Silikonöle”. Chem. Techn., t. 5, Nr 3, marz. 53, s. 119; A4, 6 str., 5 fot., 6 wykr., 10 tab., 15 poz. bibl. — Własności olejów silikonowych: odporność na temperaturę, niski punkt zestalania się, mały wpływ temperatury na lepkość, własności elektryczne, duża odporność na wpływy chemiczne. Omówiono poza tym zachowanie się olejów silikonowych wobec czynników chłodniczych, wobec mas plastycznych i metali.

212 W 661.718.5(43) 25 — 6,53

Müller R.: **O silikonach w Niemczech**. „Über Silikone in Deutschland”. Chem. Ind., Düsseldorf, mies., t. 4, Nr 8, sierp. 52, s. 562; A4, 2 str., 16 poz. bibl. — Rys historyczny rozwoju chemii silikonów. Historia prac badawczych nad silikonami, wykonanych w okresie od 1933 r. na terenie fabryki w Radebeul k. Drezna. Obecny stan produkcji silikonów na terenie NRD.

213 W 543.8:622.765.2:661.185 25 — 6,53

Desalbres L. (Société-Les Dérivés Résiniques et Terpéniques): **Sosnowe oleje flotacyjne**. „Les huiles de pin de flottage”. Chimie et Ind., t. 68, Nr 6, grudz. 52, s. 880; A4, 9 str., 3 wykr., 4 tab., 6 poz. bibl. — Oleje, pochodzące z przeobrażenia sosny, znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle górniczym w coraz częściej stosowanym procesie flotacji. Oleje te nie są zdefiniowane i mają różny skład. Otrzymuje się je na drodze ekstrakcji; podano szereg składników, głównie alkoholi trzecio- i drugorzędowych. Własności pianotwórcze. Analiza olejów: gęstość, skręcalność, refrakcja, destylacja, oznaczanie alkoholi.

VII. H. Środki lecznicze.

214 G 547.559.49:615.778 25 — 6,53

Guha Sircar S. S., Rout M. K. (Ravenshaw College, Cuttack-3): **Środki bakteriobójcze ze związków organicznych rtęci. Cz. V. Pochodne rtęciowe fenoli**. „Preparation of antibacterials from organo mercurials. Part V. Mercurated phenols”. J. Indian chem. Soc., Calcutta, mies., t. 29, Nr 10, paźdz. 52, s. 769; B5, 4 str., 3 tab., 4 poz. bibl. — Preparatyka dwudziestu fenoli zawierających grupę HgO.CO.CH_3 , częściowo nowych, nie notowanych dotąd związków. Określono ich aktywność bakteriobójczą oraz toksyczność dla różnych organizmów.

215 W 547.595.2:615.782 25 — 6,53

Kopp M., Tchoubar B. (Lab. de Chimiotherapie et de Pharmacodynamie du C.N.R.S.): **O kwasie 1-cykloheksylo-cykloheksanokarboksylowym i pewnych jego pochodnych o działaniu przeciwnadciśnieniowym**. „Sur l'acide cyclohexyl-1 cyclohexanecarboxylique et quelques-uns de ses dérivés doués de pouvoir spasmolytique”. Bull. Soc. chim. Fr., Nr 1-2, stycz. luty 52, s. 84; A4, 2,5 str., 18 poz. bibl. — Podano syntezę kwasu 1-cykloheksylo-cykloheksanokarboksylowego oraz szeregu estrów, tioestrów i amidów. Niektóre z tych związków posiadają silne działanie przeciwnadciśnieniowe i nie wykazują działania parasympatolitycznego. Struktura tych związków odbiega od struktury klasycznych związków przeciwnadciśnieniowych.

216 W 547.922.09:615.739 25 — 6,53

Środek przeciwrachityczny. „Anti-rachitic compounds”. Chem. Prod. chem. News, t. 16, Nr 3, marz. 53, s. 119; A4, 0,5 str. — W laboratorium Yova State College opracowano nowy związek, zbliżony w działaniu do witaminy D. Nowy preparat nazwano „607”; jest on pochodną cholesterolu. W próbach laboratoryjnych stwierdzono jego wzmacniające działanie na tkankę kostną. „607” otrzymano w postaci krystalicznej i jest on rozpuszczalny w wodzie w odróżnieniu od witaminy D. Przeprowadzono porównanie między witaminą D a preparatem „607” na korzyść tego ostatniego.

217 W 615.781 25 — 6,53

Profft E. (Magdeburg): **O wytwarzaniu nowych wysoce czynnych środków anestetycznych o szerokim zakresie działania II**. „Über die Herstellung neuer hochwirksamer Anästhetika mit grosser Wirkungsbreite II”. Chem. Techn., t. 4, Nr 6, czerw. 52, s. 241; A4, 6 str., 1 wykr., 7 tab., 16 poz. bibl. — Wymieniono zalety i przewagi nowych środków anestetycznych w stosunku do nowokainy i pochodnych. Przez dodatek adrenaliny toksyczność nowych środków jest silnie zmniejszona, przy czym wykluczone są komplikacje i wypadki śmiertelne. Zbędne jest również stosowanie corbasilu. Dalsza zaleta nowych środków anestetycznych polega na tym, że nie tworzą one przy rozkładzie w organizmie kwasu p-aminobenzoowego, substancji sprzyjającej wzrostowi bakterii. Nowe środki działają również silnie bakteriobójczo. Opisano otrzymywanie anestetyków z eterów fenolowych poprzez odpowiednie etery oksyaceto-fenonowe. Podano tabelaryczne zestawienie otrzymanych eterów, ich acetozwiązków oraz nowych anestetyków. Zamieszczono dane o sile działania poszczególnych substancji, jako anestetyków powierzchniowych i o ich toksyczności. Opisano próbę laboratoryjną, mającą na celu określenie siły działania środków anestetycznych.

218 W 615.7 25 — 6,53

Moore M. I. (Philadelphia, Pa): **Chemia środków leczniczych**. „Medicinal chemistry”. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 3, marz. 51, s. 577; A4, 12 str., 23 fot., 1 tab., 5 poz. bibl. — Omówiono historyczny rozwój chemii środków leczniczych, z podkreśleniem następujących zagadnień: 1) podstawy rozwoju chemii środków leczniczych — odkrycia dokonane w Niemczech w okresie 1870—1918; 2) rozwój metod syntezy środków leczniczych w Ameryce w czasie I-szej wojny światowej; 3) związki organo-metaliczne; 4) syntetyczne środki przeciwnadciśnieniowe; 5) sulfoamidy; 6) antybiotyki; 7) środki anestetyczne i hipnotyczne; 8) środki pobudzające; 9)

Technologia Organiczna

środki lecznicze na serce; 10) hormony; 11) aminokwasy; 12) witaminy.

219 W 615.781:615.778:547.94 25 — 6,53

Profft E. (Magdeburg): **O nowych wysoce czynnych anestetykach. III. (Działanie bakteriobójcze i własności powierzchniowo-czynne).** „Über neue hochwirksame Anästhetika. III. (Bakterizide Wirkung und oberflächenaktive Eigenschaften).“ Chem. Techn., t. 5, Nr 1, stycz. 53, s. 13; A4, 4 str., 4 tab., 3 poz. bibl. — Omówiono na wstępie rozpad falikainy, przy którym otrzymuje się eterową pochodną oksyfenylowinyloketonu obok hydrochloru pirydyny. Podano szczegółowe warunki procesu. W dalszym ciągu podano metodę analitycznego oznaczania falikainy, wyniki badań nad bakteriobójczym jej działaniem; omówiono rezultaty badań nad własnościami powierzchniowo-czynnymi falikainy i wyniki prób wytwarzania piany z jej roztworów. Jak wynika z badań, falikaina wyróżnia się nie tylko silnym działaniem anestetycznym, lecz i własnościami, których nie posiadają inne środki anestetyczne, mianowicie specyficznymi własnościami bakteriobójczymi i powierzchniowo-czynnymi.

220 W 577.16:616-006.46 25 — 6,53

Holly F. W., Perl E. W., Cahill J. J. i inni. (Merck Co., Inc., Rahway, New Jersey): **Substancje przeciwrakowe. III. 9-/l'-glycytylo-izoalloksazyny.** „Carcinolytic compounds. III. 9-/l'-glycytyl-isoalloxazines“. J. amer. chem. Soc., t. 74, Nr 16, sierp. 52, s. 4037; A4, 1,5 str., 4 poz. bibl. — Otrzymano cztery analogi ryboflawiny i zbadano pod względem farmakologicznym — nie wykazały one wpływu na cofanie się zmian rakowatych u myszy. 6,7-Dwuchloro-9-/l'-D-rybitylo-izoalloksazyna wykazała słabe działanie.

221 W 615.783:547.572.3 25 — 6,53

Wilson W. (The University, Edgbaston, Birmingham): **Syntetyczne środki przeciwbólowe i związki pokrewne. Część III. Aminoalkilowanie fenylo-podstawionych acetonów.** „Synthetic analgesics and related compounds. Part III. The aminoalkylation of phenyl - substitute acetones“. J. Chem. Soc., stycz. 52, s. 6; E5, 3 str., 8 poz. bibl. — Otrzymano szeregi 7-dwualkiloamino-ketonów z fenyloacetonu i 1,3-dwufenyloacetonu działaniem chlorków 2-dwualkiloaminoetylowych i amidku sodu w benzenie. Związki te posiadają wyraźne miejscowo-znieczulające własności. Z 1,3-dwufenyloacetonu powstają, jako produkt uboczny, symetryczne bis-2-dwumetyloaminoetylopochothane. Podano również metodę otrzymywania znanego środka przeciwbólowego 5-dwumetyloamino-3,3-dwufenylopentan-2-onu z 1,1-dwufenyloacetonu i chlorku 2-dwumetyloaminoetylowego (zła wydajność).

VII. I. Agrochemia.

222 G 541.697:547.496.2:632.95 25 — 6,53

Kerk G. J., Van Der, Klöping H. L. (T.N.O. Utrecht): **Badania nad organicznymi substancjami grzybobójczymi. VII.** „Investigations on organic fungicides“. Rec. Trav. chim. Pays Bas., Amsterdam, mies., t. 71, Nr 11, list. 52, s. 1179; B5, 19 str., 2 wykr., 2 tab., 20 poz. bibl. — Hamujące działanie na wzrost drobnoustrojów w szeregu pochodnych kwasu dwutiokarbaminowego przypisuje się występowaniu jednej z form struktury elektronowej jonu tiokarbaminowego. Wyniki badań porównawczych dla 34 pochodnych przy użyciu czterech typów mikroorganizmów (B. cinerea, P. italicum, A. niger, Rh. nigricans).

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA.

223 W 66.046.1:66.041 25 — 6,53

Badanie promieniowania płomienia. „Flame radiation research“. Chem. Age, t. 68, Nr 1756, marz. 53, s. 383, A5, 0,5 str. — W celu podniesienia wydajności pieców przemysłowych przeprowadzono badania procesów przenoszenia ciepła w radiacji płomienia przy różnych zmiennych parametrach.

224 W 66.013.5:536.5

25 — 6,53

Winkler O. (Chemische Werke Huls, Marl, Recklinghausen): **Pomiar temperatury w zakładach chemicznych.** „Temperaturmessung in chemischen Betrieben“. Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 1, stycz. 53, s. 1; A4, 11 str., 3 fot., 22 rys. 2 tab., 11 poz. bibl. — Przedstawiono w skrócie obecny stan techniki pomiaru temperatury w przemyśle chemicznym, uwzględniając ważniejsze nowości z tej dziedziny. W szczególności omówiono: elementy i przyrządy pomiarowe (oparte na rozszerzalności czynnika, termoelementy, termometry oporowe), najważniejsze układy połączeniowe, sposoby instalowania czujników w aparatach i przewodach rurowych, ochronę przed wybuchami i korozją. Przytoczono i omówiono wydane ostatnio normy (DIN) z tej dziedziny. Artykuł może służyć jako krótki przewodnik stosowanych metod. Wskazano w nim na możliwości występowania błędów pomiarowych i podkreślono szczególnie ważne momenty przy wyborze metody pomiaru.

225 W 66.084:66.02 25 — 6,53

Neppiras E. A.: **Zastosowania ultradźwięków o dużej mocy.** „Applications of high power ultrasonics“. Industr. Chemist, t. 28, Nr 332, wrzes. 52, s. 408; A4, 6 str., 7 fot. — Przemysłowe zastosowania ultradźwięków o natężeniu rzędu kilkunastu watów/cm²: otrzymywanie układów koloidalnych ciał stałych w cieczy, emulgowanie, otrzymywanie stopów metalii niemieszkających się ze sobą (żelazo-olów, glin-olów itp.). Depolimeryzacja związków wysokocząsteczkowych. Nowe modele generatorów ultradźwięków oraz aparaty do spawania metalii lekkich i cynowania małych części aluminiowych.

226 W 621.928.9:518.3 25 — 6,53

Breuil J.: **Obliczanie odpylaczy do dymów za pomocą nomogramów.** „Calcul des depoussiéreurs de fumées au moyen des abaques“. Chimie et Ind., t. 67, Nr 2, luty 52, s. 235; A4, 7 str., 6 wykr. — Podano równania, stosowane przy obliczaniu komór pyłowych i odpylaczy wirowych, oraz na ich podstawie opracowane nomogramy. Na podstawie podanych równań i nomogramu można również obliczyć zasięg osiadających pylinek jako funkcję ich średnicy, wysokości komina i szybkości wiatru.

227 W 66.08 25 — 6,53

Martin J.: **Doświadczenia badania układów fluidalnych ciał stałe-gaz.** „Etude expérimentale des systèmes fluidisés solide — gaz“. Chimie et Ind., t. 69, Nr 1, stycz. 53, s. 57; A4, 14 str., 8 fot., 1 rys., 7 wykr., 9 tabl. — Oznaczono na rozdrobnionym piasku i koksie podstawowe zależności procesu fluidyzacji: wpływ wymiarów ziarna, własności materiału, początkowej grubości złoża nieruchomego, średnicy kolumny fluidyzacyjnej. Oznaczając opory hydrauliczne złoża nieruchomego, obliczono na podstawie równania Levy czynniki kształtu cząstek: interpretacja wyników na podstawie mikrofotografii. Określono związki pomiędzy stratą ciśnienia a ciężarem złoża oraz minimalny przepływ gazu, powodujący fluidyzację.

228 W 66.047 25 — 6,53

Zagadnienia suszenia chemikali. „Chemical drying problems“. Chem. Age, t. 64, Nr 1757, kw. 51, s. 559; A5, 4 str., 7 rys. — Omówienie kilku typów suszarek, ze szczególnym uwzględnieniem suszarek z transporterami ciągłymi. Możliwości udoskonalenia procesu suszenia przez ciągłą kontrolę wilgotności materiałów suszonych i przez zautomatyzowaną szybkość transporterów.

229 W 66.067.5:621.928.3:668.733 25 — 6,53

Ambler C. M. (The Sharples Corp., Philadelphia, Pennsylvania): **Oznaczanie sprawności wirówek.** „The evaluation of centrifuge performance“. Chem. Progr., t. 48, Nr 3, marz. 52, s. 150, A4, 9 str., 8 fot., 5 rys., 3 tab., 1 poz. bibl. — Zastosowanie wirówek do procesu osadzania i filtrowania. Podstawowe równania. Omówiono superwirówki i szereg przemysłowych wirówek Sharples. Podano charakterystyczne dane układu, które muszą być wzięte pod uwagę przy wyborze właściwego typu wirówki. Przedyskutowano przykład zastosowania wirówki do odwodniania smoły, oraz przydatność

Inżynieria Chemiczna

doświadczeń laboratoryjnych do właściwego rozwiązania zagadnienia na skalę przemysłową.

230 W 66.012.1:621.52 25 — 6,53

Grenacher M. (Leuna): **O zasadach działania nowoczesnych regulatorów.** „Über das Arbeitsprinzip neuzeitlicher Regler“. Chem. Techn. t. 4, Nr 10, paźdz. 52, s. 437; A4, 6,5 str., 6 rys., 2 wykr., 10 poz. bibl. — Na wstępie omówiono cel i znaczenie techniki regulowania, jej rozwój historyczny i pierwsze praktyczne zastosowania. Szczegółowiej omówiono typy regulatorów, mianowicie regulatory o działaniu proporcjonalnym i całkowym, regulatory z urządzeniem pomocniczym i bez dodatkowego urządzenia. Omówiono problem bezwładności, „przesterowania“, sposoby przytłumiania regulatorów, dobroć regulowania i stan prac normalizacyjnych z tej dziedziny w NRD.

IX. APARATURA.

IX. A. Aparatura laboratoryjna.

231 W 532. 137 25 — 6,53

Johnson J. F., Le Tourneau R. L., Matteson R. (California Research Corp., Richmond, Calif.): **Uniwersalny lepkościomierz kapilarny.** „All-purpose capillary viscometer“. Anal. Chem., t. 24, Nr 9, wrzes. 52, s. 1505; A4, 3 str., 2-rys., 1 wykr., 5 tab., 17 poz. bibl. — Podano szczegółowe rysunki i opisano wiskozymetr kapilarny, umożliwiający pomiar lepkości od 0,5 do 100000 centistokesów w granicach temperatur od -70°C do $+260^{\circ}\text{C}$ dla przezroczystych i nieprzejrzystych smarów. Wiskozymetr jest łatwy do czyszczenia i napełniania, wymaga niewielkich ilości próbki i szybko uzyskuje równowagę temperaturową. Podano sposób kalibrowania wiskozymetru, sposoby oznaczania błędów pomiaru i wprowadzania poprawek. Przeprowadzono porównanie z innymi typami wiskozymetrów kapilarnych.

232 W 537.311.3:546.226-35 25 — 6,53

Fiałko G. M., Kostromitin L. A. (Uralskij nauczno-issledowatielskij chemiczeskij institut): **Przyrząd laboratoryjny, służący do pomiaru stężenia kwasu siarkowego i oleum.** „Laboratornyj koncentratomietr dla siernoj kisloty i oleuma“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 10, paźdz. 50, s. 1268; B5, 1,5 str., 1 fot., 1 rys. — Zasada działania przyrządu, oparta na pomiarze przewodnictwa elektrycznego kwasu siarkowego i oleum wg schematu równoważnego mostka prądu zmiennego. Przyrząd, składający się zasadniczo z 2 części, z urządzenia elektrodowego i schematu pomiarowego, pozwala w ciągu 2 minut oznaczyć stężenie kwasu siarkowego i oleum z dokładnością do $\pm 0,1\%$ H_2SO_4 i do $\pm 0,3\%$ wolnego SO_3 .

233 W 542.2:66.02 25 — 6,53

Aparatura przemysłowa i laboratoryjna. „Plant and laboratory equipment“. Industr. Chemist, t. 28, Nr 332, wrzes. 52, s. 418; A4, 2,5 str., 6 fot. — Nowe lub ulepszone modele aparatów i sprzętu laboratoryjnego, między innymi: samoczynny aparat do pobierania przeciętnych próbek materiałów usypowych i sproszkowanych (np. węgla itp.), automatyczny prądowy wyłącznik nadmiarowy hermetycznej konstrukcji, reaktor, ogrzewany za pomocą płaszcza z promienikami podczerwieni.

234 W 542.2:542.61 25 — 6,53

Human J. P. E. (Univ. of Adelaide, South Australia): **Laboratoryjny aparat do ekstrakcji.** „Laboratory extraction unit“. Chem. a. Industry, Nr 43, paźdz. 52, s. 1052; A4, 0,5 str., 1 rys. — Szklany aparat do ekstrakcji wodnych roztworów rozpuszczalnikami o mniejszej gęstości. Rozpuszczalnik wprowadza się wewnątrz osi mieszadła, tworzącego emulsję, która przechodzi do rozdzielacza. Podano szczegół konstrukcyjny miejsca, w którym wprowadza się rozpuszczalnik do mieszadła.

235 W 543.223:542.3 25 — 6,53

Morpain R. (Lab. Central des Services Chimiques de l'Etat); Tranchant J. (Lab. Central de Poudre): **Półautomatyczna biureta do miareczkowania w układzie polaryzowanych elektrod.** „Burette semi-automatique pour la methode du „dead-stop end point“. Chimie et Ind., t. 67, Nr 2, luty 52, s. 249; A4, 4 str., 3 rys., 4 tab., 9 poz. bibl. — Schemat obwodu elektrownego, zawierającego przekątnik uruchamiający elektromagnes. Elektromagnes zamyka i otwiera wylot biurety. Urządzenie sprawdzono przy oznaczaniu wody metodą Fischera; stwierdzono dobre działanie tak w normalnej skali laboratoryjnej, jak i w mikroskali.

236 W 545.82 25 — 6,53

Willits C. O., Connelly J. A. (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, Pa): **Rozpylacz dla spektrofotometrii płomieniowej.** „Atomizer for flames spectrophotometry“. Anal. Chem., t. 24, Nr 9, wrzes. 52, s. 1525; A4, 1 str., 2 rys. — Podano rysunki konstrukcyjne i opis działania całkowicie szklanego rozpylacza dla spektrofotometrii płomieniowej.

237 W 545.3:681.4 25 — 6,53

Lewis J. A.: **Polarograf i jego zastosowanie w chemii.** „The polarograph and its application in chemistry“. Industr. Chemist, t. 28, Nr 335, grud. 52, s. 531; A4, 3 str., 2 rys., 2 wykr. — Zasada działania polarografu, elementy budowy, zakres zastosowania. Metody analityczne wagowe i objętościowe dają dobre wyniki przy zawartości oznaczanego składnika nie mniej niż 1:1000, metody kolorymetryczne na ogół od 1:1000 do 1:10 000; najlepsze met. kolorymetryczne do 1:10⁶; normalny zakres stężenia dla met. polarograficznej 1:10⁶ z dokładnością $\pm 2\%$. Przykłady zastosowania polarografii w przemyśle.

IX. C. Aparatura fabryczna.

238 W 66.074 25 — 6,53

Kesper J. F.: **Nowoczesne aparaty do oddzielania składników szkodliwych z przewodów gazowych, parowych i dla sprężonego powietrza.** „Neuzeitliche Apparate zur Ausscheidung schädlicher Bestandteile aus Gas — Dampf — und Pressluftleitungen“. Seifen-Öle-Fette-Wachse (Augsburg), dwutyg., t. 77, Nr 11, maj 51, s. 258; A4, 2 str., 3 rys. — Podano rysunki i opis aparatów, służących do oddzielania wody, oleju i pyłu. Praca polega na zmianie kierunku i zmianie ciśnienia fazy gazowej w szerokich granicach. W jednym z aparatów gaz oczyszcza się, usuwając cząstki wody, pyłu lub oleju przez nadanie im dużej szybkości w ruchu odśrodkowym.

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. CINDT 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.



Dotyczy artykułu S. Kistorza „Graficzna metoda oznaczania toluenu”. *Przem. Chem.* (32)9, 301 (1953).

Po zapoznaniu się z ciekawym artykułem kol. S. Kistorza miło jest nam donieść, że sposób opisany przez kol. Kistorza zastosowaliśmy w praktyce ruchowej jeszcze w r. 1951 (dokładnie 23.II.1951 r.) wprowadzając pewne dalsze modyfikacje i uzupełnienia mające na celu wyeliminowanie wpływu ciśnienia na temperatury wrzenia próbek. W toku dalszych prac nad kontrolą zawartości toluenu opracowaliśmy inną metodę, opartą na oznaczaniu temperatury zaniku kryształów. Metoda krystalizacyjna daje wyniki niezależne od ciśnienia, co ułatwia ich interpretację, na skutek czego zaprzestaliśmy posługiwać się metodą destylacyjną, dając pierwszeństwo metodzie krystalizacyjnej. Tak czy owak, nie kwestionując ciekawych wyników otrzymanych przez Kistorza, musimy upomnieć się o pierwszeństwo w podejściu do tematu i w sposobie rozwiązania. Metoda krystalizacyjna została zgłoszona (6.III.1952 r.) jako wniosek racjonalizatorski.

Zakłady Koksochemiczne „Hajduki”
Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione

Uwaga na marginesie artykułu J. Hawliczka pt. „Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego”.

Uważam, że sprawę poruszoną przez J. Hawliczka możnaby chociaż częściowo rozwiązać przez zorganizowanie odpowiednich kursów dla personelu inżynierskiego, pracującego w chwili obecnej w ruchu. Kursy mogłyby być zorganizowane albo w Ośrodku Szkoleniowym, albo sposobem koresponden-

cyjnym. W każdym razie pozwoliłyby one na opracowanie pewnego materiału szkoleniowego i oparcie dyskusji nad zmianą szkolenia politechnicznego na bardziej realnych podstawach. Przypuszczam, że szkolenie obejmujące zagadnienia mechaniki i inżynierii chemicznej byłoby przyjęte z dużym zadowoleniem przez inżynierów i magistrów pracujących na zakładach.

H. Kozdrowicz
Gliwice

Przegląd Techniczny — organ główny Naczelnej Organizacji Technicznej Nr 9/53 zawiera następujące artykuły:

- Inżynierowie i technicy — naprzód na pierwszą linię walki o wykonanie narodowego planu gospodarczego — inż. D. Gajewski.
- O lepszą gospodarkę materiałami w budownictwie — A. Trawiński.
- Przodująca technika i industrializacja w budownictwie polskim i jej najbliższe perspektywy rozwojowe — inż. M. Zajbert.
- Typizacja w projektowaniu budownictwa — dr. J. Go-ryński.
- Ucieplnienie — inż. M. Szopa.
- Tarcze i taśmy — inż. K. Heller.
- Rewolucjonista nauki — Mikołaj Kopernik — inż. R. So-śniński.

Sprawy organizacyjne NOT i stowarzyszeń. Wśród książek i wydawnictw. Kronika, Biuletyn CINDT. Przegląd Dokumentacyjny CINDT. Biuletyn GUM.

ERRATA

W numerze 8 „Przemysłu Chemicznego” na ostatniej stronie okładki w ogłoszeniu nowości wydawniczych PWT w pozycji 2 powinno być: Chomiakow W. G., Maszowiec W. P., Kuźmin Ł. L.: **Technologia przemysłu elektrochemicznego**.

WARUNKI PRENUMERATY NA ROK 1954

DLA URZĘDÓW, INSTYTUCJI I PRZEDSIĘBIORSTW USPOŁECZNIONYCH

Komunikat Państwowego Przedsiębiorstwa Kolportażu

„RUCH”

Zgodnie z § 2 Zarządzenia Ministra Finansów z dnia 6. IX. 1952 („Monitor Polski” Nr A 88 poz. 1374) „w sprawie ewidencji towarowej i zasad fakturowania w Państwowym Przedsiębiorstwie Kolportażu „Ruch” sprzedaż towarów prenumeratorom winna się odbywać po cenie detalicznej na zasadzie pełnych przedpłat”.

W związku z powyższym zawiadamiamy, że zamówienia na prenumeratę dzienników i czasopism na rok 1954 dla potrzeb urzędów, instytucji i przedsiębiorstw uspołeczniionych, będą realizowane jedynie na warunkach pełnych przedpłat.

Przy składaniu zamówień ustala się następujące zasady:

Wszystkie zamówienia i przedpłaty na rok 1954 należy kierować do urzędów pocztowych w nieprzekraczalnym terminie do dnia 10 grudnia 1953 r.

Instytucje, urzędy i przedsiębiorstwa zamawiające prenumeratę dla podległych jednostek wg rozdzielnika i opłacające ją z kredytów centralnych mogą zamówienia kierować bezpośrednio do PPK „Ruch” nie później jednak niż do dnia 1 listopada 1953 r.

Zamówienia należy w tym wypadku sporządzić w dwóch egzemplarzach i wycenić, podając tytuły zamawianych czasopism, ilość egzemplarzy, cenę i wartość oraz ogólną sumę wartości całego zamówienia.

Zamówienia należy składać w oddziałach wojewódzkich PPK „Ruch” zamawiając dokładnie tylko te tytuły, które są w administracji danego oddziału wojewódzkiego.

PPK „Ruch” po sprawdzeniu zamówienia potwierdzi na kopii do dnia 20 listopada 1953 r. przyjęcie prenumeraty do realizacji podając ostateczną sumę należności, którą należy uregulować do dnia 10 grudnia 1953 r.

Ze względu na to, że PPK „Ruch” nie będzie wystawiało faktury, potwierdzenie zamówienia posłuży za podstawę do uregulowania należności.

Zaznacza się, że PPK „Ruch” będzie mogło realizować tylko te zamówienia, które zostaną złożone w ustalonym terminie, tj. do dnia 1 listopada br. i będą poparte przedpłatą do dnia 10 grudnia br.

W związku z powyższym prosimy o uwzględnienie w preliminarzu budżetowym na IV kwartał 1953 r. odpowiednich sum potrzebnych na opłacenie prenumeraty czasopism na rok 1954.

Aktualny cennik dzienników i czasopism znajduje się w każdym urzędzie pocztowym oraz w delegaturach i oddziałach PPK „Ruch”, które udzielą wszelkich informacji o warunkach prenumeraty.

GENERALNY DYREKTOR

(E. HERBST)

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- CZACHÓRSKI J.: Urządzenia benzolowni i ich obsługa. 1953, s. 72, zł 5.—
- CZEMPIŃSKI S.: Roboty zbrojarskie w budownictwie. 1953, s. 83, zł 5.60
- Cynowanie galwaniczne. Tłum. z ang. K. Tarnowski. 1953, s. 32, zł 2.40
- Elastomery i plastomery. Tom III — Badania i analiza oraz własności w układzie tabelarycznym. Tłum. z ang. zespół. 1953, s. 155, zł 22.— (w oprawie)
- INICHOŃ G. S., BRIO N. P.: Analiza chemiczna produktów mleczarskich. Tłum. z ros. L. Kalinowski. 1953, s. 295, zł 31.50
- JASIONOWICZ W.: Technologia wykończalnictwa. Część III — Drukowanie tkanin. 1953, s. 323, zł 13.50
- KADZIAŁKO S.: Fundamentowanie. 1953, s. 166, zł 18.50
- KLICH P.: Filtry próżniowe i ich obsługa. 1953, s. 59, zł 4.50
- KOTARSKI Z.: Trzcina i jej zastosowanie w budownictwie. 1953, s. 92, zł 6.50
- KOWALIK J.: Zakłady materiałów budowlanych. 1953, s. 135, zł 9.—
- KRASNODEBSKI M.: Technologia jedwabiu naturalnego. 1953, s. 168, zł 12.30
- LEBIDIEW W. S.: Produkcja płyt stolarskich. Tłum. z ros. A. Zakrzewski. 1953, s. 60, zł 5.—
- LIPCZYŃSKI S.: Gaszenie i sortowanie koksu. 1953, s. 67, zł 4.50
- MAZANEK T., SPLEWIŃSKI J.: Czadnice stalownicze i ich obsługa. 1953, s. 56, zł 4.—
- MAZANEK T., SPLEWIŃSKI J.: Obsługa hali odlewniczej w stalowni. 1953, s. 76, zł 5.—
- MAZUR M.: Elektryczne urządzenia grzejne. 1953, s. 378, zł 36.50 (w oprawie)
- MOSZYŃSKI W.: Wykład elementów maszyn. Część I — Połączenia. Wyd. 3 przejrane i uzupełnione. 1953, s. 364, zł 32.—
- NOWICKI W.: Zasady teletransmisji przewodowej. Tom I. 1953, s. 414, zł 39.50 (w oprawie)
- PASZKOWSKI B., HENNEL J.: Lampy elektrownie. 1953, s. 303, zł 33.10 (w oprawie)
- PASZCZENKO N. E.: Współczesne metody montażu instalacji ogrzewczych i sanitarnych w domach mieszkalnych. Tłum. z ros. I. Rozenberg. 1953, s. 75, zł 5.10
- POPOWA E. I.: Przenośniki montażowe w przemyśle drzewnym. Tłum. z ros. T. Sawicki. 1953, s. 127, zł 9.80
- Praca tkacza w tkalni wełny. Praca zbiorowa. 1953, s. 72, zł 5.—
- PRZEGALIŃSKI S.: Katalog stali konstrukcyjnych. Wyd. 2 poprawione. 1953, s. 124, zł 11.—
- RADLIŃSKI A.: Nawozy sztuczne. 1953, s. 84, zł 5.40
- SCHWERTFEGER W.: Technika pomiarów elektrycznych. Tom II. Tłum. z niem. A. Szulce. 1953, s. 260, zł 17.20
- ŚMIAŁOWSKI M.: Podstawy chemii fizycznej 1953, s. 260, zł 12.—
- SOLECKI T.: Zakłady kąpielowe. Projektowanie i budowa. 1953, s. 128, zł 9.70
- SZAREJKO W.: Wielowarstwowe wiązanie murarskie. 1953, s. 106, zł 6.—
- SZPER S.: Ochrona odgromowa. Tom I. 1953, s. 410, zł 51.50 (w oprawie)
- TOMASZKIEWNICZ L.: Eksploatacje ropy i gazu ziemnego. 1953, s. 28, zł 2.—
- URBAN J., ŻYŁA J.: Bezpieczna praca w kopalniach gazowych. 1953, s. 52, zł 3.50
- WALIDUDA A.: Ogólne wiadomości o nalcie. 1953, s. 88, zł 5.50
- ZYSS B.: Technologia klejów zwierzęcych. 1953, s. 224, zł 17.70 (w oprawie)

* * *

W celu najszerzej popularyzacji czytelnictwa i krzewienia umiejętności korzystania z książki technicznej, zwłaszcza wśród nowych kadr przybywających do przemysłu — Państwowe Wydawnictwa Techniczne wydają biuletyn pod nazwą „Książka Techniczna“, przeznaczony dla fabryk, związków zawodowych, bibliotek, klubów techniki i racjonalizacji, urzędów, instytucji.

Biuletyn „Książka Techniczna“ zawiera dokładne informacje o treści i cechach wydawniczych książek PWT, które ukazały się ostatnio w sprzedaży księgarskiej oraz o książ-

kach, których ukazanie przewiduje się w najbliższej przyszłości; zawiera ponadto recenzje dotyczące niektórych książek uprzednio wydanych, część artykułową i informacyjną oraz dział poradnictwa czytelniczego.

Biuletyn „Książka Techniczna“ rozsyłany jest bezpłatnie do fabryk, bibliotek, klubów techniki i racjonalizacji, kół zakładowych NOT, urzędów, instytucji — które zgłoszą do PWT, Warszawa, ul. Mazowiecka 2/4, zapotrzebowanie na stałe otrzymywanie biuletynu „Książka Techniczna“.

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki

