

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 12

GRUDZIEŃ 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
O świadomy i zorganizowany ruch chemików-przodowników	601	D. Ciecierska, K. Gorczyńska i J. Świętosławska — Spektrofotometryczne oznaczanie czystości antracenu	616
W. Tomassi — Elektrody proszkowe i ich zastosowanie do badań nad kontaktami	603	D. Wolszlegier — Przyczynek do żelazicyjankowej mikrometody oznaczania cukrów redukujących	623
A. Krause i W. Wolski — O aktywnych pierwiastkach śladowych i katalizatorach wieloskładnikowych nadających się do zadań laboratoryjnych i pokazów wykładowych	606	N. Porowska i J. Boehm — Pikrynian butezyny	624
M. Sarnowski i J. Zygałło — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych — (Komunikat)	608	K. Heller — Konstrukcja oprawy z węzki mierniczej	625
W. Zacharewicz, J. Krupowicz i J. Kopcewicz — Wykorzystanie produktów pirolizy kalafonii do otrzymywania pokostów	610	L. Leśniewicz — Postępy naziemnego zgazowania paliw stałych	628
M. Taniewski i E. Piekutowska — Liczby hydroksylowe zagęszczonych olejów lnianych	612	T. Rogoziński — Ekstrakcja jodu z solanek jodonośnych	639
J. Janicki, J. Pawełkiewicz, St. Stawicki i K. Zdrojewski — Oznaczanie witaminy B ₁₂ przy pomocy Euglena gracilis	614	Narada aktywu gospodarczego w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego	644
		BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM	
		J. Minczewski, J. Waclawik i A. Woroniecki — Oznaczanie małych ilości dwutlenku węgla w gazach	
		konduktometryczną metodą ciągłą	651
		ZE ŚWIATA	655
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	656
		LISTY DO REDAKCJI	656

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ



	Стр.		Page
Сознательная организация движения химиков — передовиков труда	601	Conscious Organized Movement of Leading Chemists	601
В. Томасси — Порошковые электроды и их применение в исследовательских работах по контактам	603	Powder Electrodes and Their Application in Catalysts Investigation — by W. Tomassi	603
А. Краузе и В. Вольский — Активные следовые элементы и многокомпонентные катализаторы пригодные для лабораторных задач и лекционных опытов	606	Active Trace Elements and Multicomponent Catalysts Suitable for Laboratory Use and for Lecture Experiments — by A. Krause and W. Wolski	606
Я. Зыгадло и М. Сарновский — Исследования упругости паров трехкомпонентных водных растворов	608	Investigation of the Course of Vapour Pressure in Three-Component Water Solutions — by M. Sarnowski and J. Zygađło	608
В. Захаревич, Я. Крупович и Г. Копцевич — Использование продуктов пиролиза канифоли для получения олиф	610	Utilization of Products of Colophony Pyrolysis for Varnish Production — by W. Zacharewicz, J. Krupowicz and J. Kopcewicz	610
М. Таневский и Е. Пекутовская — Гидроксильные числа полимеризованных льняных масел	612	Hydroxyl Value of Flax Oil Polymerized in Different Degree — by M. Taniewski and E. Piekutowska	612
И. Яницкий, Г. Павэлкевич, Ст. Ставицкий и К. Зодров — Определение витамина В ₁₂ при помощи Euglena gracilis	614	Determination of Vitamin B ₁₂ by Using Euglena Gracilis — by J. Janicki, J. Pawelkiewicz, St. Stawicki and K. Zodrow	614
Д. Цецерская, К. Горчинская и Я. Свентославская — Спектрофотометрическое определение чистоты антрацена	616	Spectrophotometric Determination of the Purity of Anthracene — by D. Ciecierska, K. Górczyńska and J. Świętosławska	616
Д. Вольшлегер — К вопросу феррицианидного микрометода определения восстановительных сахаров	623	Contribution to the Ferricyanide Micromethod of Determining Reducing Sugars — by D. Wolszlegier	623
Н. Поровская и Я. Бэм — Пикрат бутезина	624	Picrate of N-Buthyl-p-Aminobenzoate — by N. Porowska and J. Boehm	624
К. Геллер — Конструкция фланш измерительной диафрагмы	625	Fittings Design of Measuring Nozzle — by K. Heller	625
Л. Лесневич — Успехи газификации твердого топлива	628	Progress in Underground Gasification of Solid Fuels — by L. Leśniewicz	628
Т. Рогозинский — Экстракция иода из соляных рассолов содержащих иод	639	Extraction of Iodine from Brine — by T. Rogoziński	639
Конференция хозяйственного актива Министерства Химической Промышленности	644	Economic Conference in the Ministry of Chemical Industry	644
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Г. Минчевский, Г. Вацлавик и А. Воронецкий — Определение небольших количеств двуокиси углерода в газах по непрерывному кондуктометрическому методу	651	Continuous Conductometric Method of Determining Small Quantities of Carbon Dioxide in Gases — by J. Minczewski, J. Waclawik and A. Woroniecki	651
ЗА РУБЕЖОМ	655	FROM THE WORLD	655
ИЗ НОВЫХ КНИГ	656	BOOKS REVIEW	656
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	656	LETTERS TO THE EDITOR	656

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 kalendaryzowy.

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 3.XII.53 r. Druk ukończ. 15.XII.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. 2239. 4-B-21431.

O świadomy i zorganizowany ruch chemików-przodowników*)

Przemysł chemiczny znajduje się na fali szybkiego tempa wzrostu. W ciągu kilku lat istnienia Polski Ludowej przemysł chemiczny wzrósł kilkakrotnie w stosunku do przedwojennego i wysunął się na jedno z czołowych miejsc w Europie. W warunkach naszego ustroju chemia staje się jednym z głównych motorów rozwoju całej gospodarki. Rozwój syntezy chemicznej na bazie bogatych złóż węgla, prawidłowa eksploatacja istniejących surowców mineralnych, przerób prostych i tanich materiałów na cenne złożone produkty oraz ogólna chemizacja procesów wytwórczych we wszystkich gałęziach produkcji — oto w czym leżą istotne siły i przyszła jeszcze większa rola chemii w rozwoju sił wytwórczych.

Bilans Narady

Co pokazała Narada chemików - przodowników?

Pokazała naprawdę burzliwy rozwój ruchu chemików, stosujących przodujące metody pracy w naszym przemyśle. Pokazała poważny dorobek i osiągnięcia szczególnie w przemysłach: gumowym, papierniczym i kwasu siarkowego, a na tym tle wspaniałych ludzi, którzy wiedzą czego chcą i dokąd zmierzają.

Narada pokazała wzrastającą rolę i udział inżynierów i techników w ruchu. Pokazała wreszcie próby organizacyjnego ujednolicenia ruchu i powiązania przodujących metod pracy z konkretnymi zadaniami przemysłu chemicznego.

Widząc te osiągnięcia, nie trzeba jednak zamykać oczu na braki i niedociągnięcia, jak:

- Słabe jeszcze panowanie nad przenoszeniem i wiązaniem ogólnych form ruchu stachanowskiego ze specyfiką i warunkami pracy przemysłu chemicznego.
- Brak wskutek tego koncentracji uwagi dokoła zagadnień techniki i technologii chemicznej.
- Brak śmiałości i rozmachu w rozwijaniu oryginalnych polskich przodujących metod pracy, na co szczególną uwagę zwrócił dziś przedstawiciel nauki radzieckiej prof. Siergiejenko.

Wiązać przodujące metody pracy z technologią procesów chemicznych.

Rozwój przemysłu chemicznego opiera się na stałym wprowadzaniu do produkcji najnowszych osiągnięć i wyników badań naukowych. Ta jedność teorii i praktyki nigdzie nie występuje tak wyraźnie jak w chemii. Dzięki powiązaniu z przodującą techniką Związku Radzieckiego polski

przemysł chemiczny dokonał w ubiegłym okresie poważnych osiągnięć. Przy pomocy i w oparciu o instytuty naukowo-badawcze wprowadzono do przemysłu nie tylko nowe produkcje, ale również nowe, lepsze metody pracy.

Opanowano i wprowadzono w krótkim czasie do przemysłu nowe klasyczne produkcje, jak: benzyny syntetycznej, fenolu, metanolu, kwasu octowego syntetycznego i całego szeregu innych.

Szeroko przedstawiono się na ciągłe metody produkcji, które prowadzą nie tylko do zwiększenia wydajności i jakości produkcji, ale również znacznie polepszają warunki pracy i bezpieczeństwo personelu obsługującego. Opanowano i rozszerzono znacznie technikę stosowania katalizatorów. Dokonano poważnej modernizacji technicznej i przebudowy przemysłu kwasu siarkowego, która dała w wyniku blisko dwukrotnie większą wydajność. Wreszcie poczyniono niemałe postępy w dziedzinie wprowadzenia automatyzacji i mechanizacji.

Jest jasne, że pozostaje jeszcze więcej do zrobienia, zwłaszcza na odcinku techniki. Dalszy rozwój przemysłu chemicznego wymaga od chemików stosujących przodujące metody pracy wyjątkowego skoncentrowania zainteresowań na ulepszaniu technologii chemicznej. Zainteresowania chemików - przodowników winny iść w kierunku ścisłego powiązania nowych metod pracy z intensyfikacją procesów technologicznych, a w szczególności:

- Szerszego niż dotąd stosowania procesów ciągłych w podstawowych produkcjach, np. w przemyśle barwników, farmaceutyków, włókien sztucznych itp.;
- Zwiększania wydajności aparatury, zwłaszcza w przemyśle syntezy chemicznej, np. wydajności generatorów i konwerterów.
- Osiągnięcia bardziej zadowalających wyników przy stosowaniu katalizatorów.
- Bardziej planowego i systematycznego wprowadzania mechanizacji, zwłaszcza w przemysłach, gdzie stosuje się dużo pracy przy ładowaniu i dowożeniu surowców (kwas siarkowy, soda, nawozy itp.).

Przestrzeganie i ostra kontrola reżimu technologicznego z jednoczesnym czuwaniem nad stałą poprawą wydajności procesów, to największa tajemnica wszelkich naszych powodzeń i sukcesów.

*) Fragment przemówienia Ministra Przemysłu Chemicznego inż. Bolesława Rumińskiego na Naradzie Chemicznych w Stalinogrodzie dnia 17.X.1953.

Walka o utrzymanie i usprawnienie reżimu technologicznego powinna przejawiać się we wszystkich formach współzawodnictwa socjalistycznego w przemyśle chemicznym.

Otoczyć chemików - przodowników — większą opieką

Wszystkie uwagi i zarzuty postawione na naradzie pod adresem Resortu, są słuszne.

Jakie z tego Resort wyciągnie wnioski?

Resort zobowiązuje się do otoczenia ruchu wzmożoną opieką techniczną i organizacyjną.

Powinno się to wyrazić w stworzeniu na szczeblach Resortu i centralnych zarządów komórek organizacyjnych, których zadaniem będzie okazywanie fachowej pomocy przy badaniu, przyswajaniu i rozpowszechnianiu przodujących metod pracy. Szczególnym zadaniem projektowanych komórek będzie opracowywanie planów w zakresie wymiany doświadczeń i udzielanie informacji o osiągnięciach w poszczególnych gałęziach przemysłu i zakładach.

Resort powinien postawić również przed służbą techniczną przemysłu chemicznego zadanie opracowania instruktażu i dokumentacji w zakresie przodujących metod pracy, bez których ruch przodownictwa nie może się rozwijać.

Bez tej podbudowy technicznej ruch przodownictwa będzie nadal ruchem żywiołowym, to jest bez programu i perspektywy, bez gwarancji osiągania sukcesów.

Do współpracy należy w pełni włączyć instytuty naukowo-badawcze, zwłaszcza w zakresie informowania przodowników pracy o nowych zdobyczach wiedzy, o postępach techniki, o możliwości zmiany reżimów technologicznych itp.

Najlepszych przykładów w tym zakresie dostarcza nam Związek Radziecki, gdzie nie szczędzi się wysiłku dla szczegółowej analizy, charakterystyki i upowszechniania przodujących metod pracy. W Związku Radzieckim np. Ministerstwo Przemysłu Chemicznego przeprowadziło w oparciu o instytuty badawcze szereg badań i obserwacji pracy przodujących aparatowych, prowadzących te same oddziały na różnych zakładach pracy.

Tą drogą na przykład w radzieckim przemyśle chemicznym w wyniku szeregu obserwacji pracy stachanowców, prowadzonych metodą Kowalowa, usprawniono znacznie reżim technologiczny i zmniejszono zużycie surowców.

Trzeba abyśmy w oparciu o te osiągnięcia i bazując na wspaniałych przykładach przodujących chemików polskich przeprowadzili w 1954 roku bardziej planowe i systematyczne prace, mogące w efekcie przynieść poprawę pracy zakładów i całych gałęzi przemysłu chemicznego.

Ujawniać rezerwy produkcyjne zakładów

Zadania, postawione w planie 6-letnim, wymagają od zakładów fabrycznych i przodowników pracy prawidłowego stosunku do zagadnień ekonomiki i organizacji produkcji. Chemicy, stosujący przodujące metody pracy, powinni główną uwagę zwracać na ujawnienie i wykorzystanie ukrytych rezerw. W pierwszym rzędzie dotyczy to ujawnienia pełnej zdolności produkcyjnej przedsiębiorstw.

Mieliśmy ostatnio wypadki w niektórych zakładach, że wyłączanie z ruchu pewnych agregatów, które określano jako wąskie gardło, wcale nie powodowało zmniejszenia planowanej dziennej produkcji. To wskazuje, że planowana zdolność produkcyjna wielu fabryk chemicznych jest źle obliczona, a zakłady posiadają poważne rezerwy.

Swego czasu to samo zagadnienie, a mianowicie ustalenie zdolności produkcyjnej przedsiębiorstw, oddziałów produkcyjnych oraz poszczególnych agregatów, było przedmiotem poważnej dyskusji w przemyśle chemicznym Związku Radzieckiego.

W wyniku tej dyskusji przyjęto bardzo ostre i obowiązujące kryteria (norma produkcyjna obiektu na jednostkę czasu, liczba roboczogodzin obiektu na rok, zakładane rezerwy itp.).

Kryteria te powinny stać się przedmiotem szerokiej mobilizacji chemików polskich i być bezwzględnie przyjęte jako obowiązujące w polskim przemyśle chemicznym.

Chemicy, stosujący przodujące metody pracy, powinni być wyczuleni na aktualne bolączki i trudności w rozwoju konkretnych odcinków przemysłu chemicznego. Walka o zmniejszenie zużycia surowców w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych, o lepszą jakość w przemyśle gumowym i włókien sztucznych, o usprawnienie remontów w przemyśle syntezy chemicznej itp. — oto są niektóre aktualne problemy i zagadnienia, których rozwiązania podjąć się muszą chemicy stosujący przodujące metody pracy. To jest ich największym zadaniem i obowiązkiem.

Zorganizować świadomy ruch chemików - stachanowców

Na bazie zrozumienia sytuacji, w jakiej nasze ofiarne załogi walczą o wykonanie trudnych zadań planu, rodzi się i rośnie młody, żywy ruch chemików stosujących przodujące metody pracy. Ruch ten ma ambicje stać się ruchem stachanowskim, tj. świadomym i zorganizowanym ruchem, zdolnym do przełamania największych trudności.

Od stachanowców wymaga się nie tylko wiedzy technicznej. Każdy stachanowiec, każdy twórczy pracownik Związku Radzieckiego wie, że jego obowiązkiem jest walczyć o podniesienie poziomu ideologicznego zarówno swego jak i towarzyszy pracy.

Podobnie każdy nasz przodownik pracy winien być najgorliwszym zwolennikiem i propagatorem polityki Partii i Rządu. Wszyscy chemicy, stosujący przodujące metody pracy, winni rozumieć, że praca polityczna wśród ogółu załóg fabrycznych wpływa dodatnio na całokształt wyników produkcyjnych, na efekty ich pracy. Bez tego przodujące metody pracy są nierealne i nieosiągalne.

Ta świadomość i przekonanie pozwolą nam śmiało i odważnie wypracowywać i wprowadzać nowe, oryginalne polskie przodujące metody pracy, które podobnie jak i stachanowskie mogą dokonać rewolucji w przemyśle chemicznym. Ta świadomość i przekonanie uczynią z młodego i niezorganizowanego żywiołu ruch świadomy i zorganizowany, ruch chemików - stachanowców, zdolnych do wykonania wielkich zadań, jakie przed nami stawia Partia i Rząd w latach 1954 — 1955.

Elektrody proszkowe i ich zastosowanie do badań nad kontaktami

W. Tomassi

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej

Opisano elektrody proszkowe jako układy utworzone z drutu metalicznego otoczonego drobno sproszkowaną substancją pomieszczoną w małej szklanej probówce. Przez otworek w ścianie próbówki roztwór znajdujący się wewnątrz próbówki łączy się z większą jego ilością w naczyniu zewnętrznym. Cały ten układ stanowi półogniwo o charakterystycznym potencjale, na którego wartość ma duży wpływ jakość, rozdrobnienie i przygotowanie powierzchni sproszkowanej substancji. W związku z tym z wartości potencjału elektrody proszkowej, gdy substancja rozdrobniona będzie kontaktem, można wnioskować o jego przygotowaniu i zdolności katalitycznej. Opisano wyniki badań tego typu nad kilkoma kontaktami i niektóre inne własności elektrod proszkowych.

Описаны порошковые электроды, являющиеся системой, состоящей из металлической проволоки, окруженной мелким порошкообразным веществом, находящемся в стеклянной пробирке. Раствор внутри пробирки соединяется при помощи отверстия в стенке пробирки с большим его количеством во внешнем сосуде. Вся эта система является полужеломом с характеристическим потенциалом, на значение которого влияет в сильной степени количество, размельчение и приготовление поверхности порошкообразного вещества. В связи с этим можно на основании значения потенциала порошкового электрода, в случае если размельченное вещество будет контактом, делать выводы относительно приготовления и каталитической способности этого контакта. Приведены результаты таких исследований для нескольких контактов и также рассмотрены некоторые другие свойства порошковых электродов.

Powder electrodes as systems composed of metallic wire surrounded by finely pulverized substance in a small glass vessel have been described. The solution inside the small vessel is connected through an aperture in the wall with its greater quantity in an outward vessel. The whole system forms a half-cell of a characteristic potential, on which a great influence exert the quality, the pulverization degree and the preparation of surface of the pulverized substance. Therefore, when this substance is a catalyst it is possible to appreciate its catalytic preparation and properties by the value of the potential of powder electrode. The results of such investigation of some catalysts as well as other properties of powder electrodes have been described.

1. Elektroda proszkowa

Elektrodą proszkową nazwaliśmy półogniwo o specjalnej budowie. Wtopiony w szkło drucik platynowy, ewentualnie pokryty dowolnym metalem, zostaje otoczony drobno sproszkowaną substancją. Może nią być rozdrobniony metal pokrywający drucik platynowy lub zupełnie inna substancja metaliczna lub niemetaliczna. Drut wraz z proszkiem znajdują się w niewielkiej probóweczce szklanej z otworkiem. Wysokość próbówki wynosi ok. 2 cm, średnica wewnętrzna — ok. 5 mm. Probówka ta znajduje się w większym naczyniu zawierającym dowolny roztwór, który przez otwór wchodzi również do wnętrza próbówki pokrywając zarówno proszek, jak i drut. Roztwór ten może zawierać substancję rozpuszczoną o jonach wspólnych z metalem na elektrodzie lub też zupełnie obcą. Całość zestawu zwanego elektrodą proszkową przedstawia rys. 1.

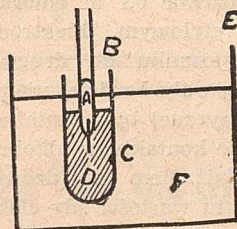
Materiał rozdrobniony oddziałuje silnie na roztwór wypełniający kanaliki między ziarnami zmieniając aktywność jonów. Stąd potencjał na granicy drucika i roztworu zostaje znacznie zmieniony obecnością substancji rozdrobnionej.

Potencjał elektrody proszkowej może być mierzony dwójako. W pierwszym wypadku do roztworu w większym naczyniu należy wstawić drut platynowy pokryty tym samym metalem co drut w elektrodzie proszkowej. Mierzac siłę elektromotoryczną takiego ogniwa otrzymujemy bezpośrednio miarę wpływu substancji rozdrobnionej na wartość potencjału elektrody, gdyż gdyby nie było substancji rozdrobnionej, siła elektromotoryczna równałaby się zeru. Drugi sposób pomiaru potencjału elektrody proszkowej polega na połączeniu jej w ogniwo z dowolną elektrodą porównawczą (np. normalną elektrodą kalomelową) w sposób uniemożliwiający zanieczyszczenie roztworu elektrody proszkowej.

Wpływ substancji rozdrobnionej na potencjał otoczonej nią elektrody jest znany¹⁾, jednakże stwierdzane wartości siły elektromotorycznej uzyskiwane pierwszą ze wskazanych metod pomiaru były bardzo niewielkie. Gdy natomiast do budowy elektrody proszkowej zastosować substancję kontaktową lub aktywny nośnik, uzyskuje się tą samą metodą bardzo znaczne wartości siły elektromotorycznej²⁾ (zbliżające się nawet do 1 wolta).

2. Badanie kontaktów za pomocą elektrod proszkowych.

Rozważania teoretyczne wskazują, że aktywność katalityczna kontaktu powinna iść w parze (przynajmniej dla niektórych kontaktów) z wielkością wpływu tego kontaktu na potencjał otoczonej nim elektrody. Skłoniło to nas do wykonania na terenie naszej katedry szeregu pomiarów sprawdzających tę koncepcję³⁾. We wszystkich przypadkach stwierdziliśmy, że potencjał elektrody proszkowej, zawierającej kontakt jako substancję rozdrobnioną, jest wrażliwy na jakość, przygotowanie, rozdrobnienie i domieszki użytej substancji kontaktowej. Doświadczenia wykazały, że badane tu być mogą kontakty metaliczne i niemetaliczne, bez nośnika i osadzone na nośniku.



Rys. 1

A — elektroda platynowa (wyprowadzająca); B — probówka; C — otworek; D — substancja sproszkowana; E — naczynie zewnętrzne; F — roztwór.

W celu uzyskania reprodukowalnych się wyników należało w doświadczeniach uwzględnić następujące czynniki: 1) rozpuszczalnik, 2) stężenie i jakość jonów w roztworze, 3) materiał elektrody stykającej się z rozdrobnionym kontaktem, 4) elektrodę odniesienia, 5) czas trwania pomiaru.

Badanie wyliczonych niżej substancji przeprowadzono tworząc z elektrody proszkowej ogniwo w ten sposób, że w roztworze w większym (zewnętrznym) naczyniu (E na rys. 1) umieszczano taką samą elektrodę jak otoczona kontaktem. Mierzono następnie siłę elektromotoryczną tego ogniwa za pomocą potencjometru lampowego z dokładnością do 1 mV. Gdyby usunąć kontakt z próbówki, siła elektromotoryczna teoretycznie powinna wynosić zero, w rzeczywistości mogła odbiegać od zera nawet o kilka lub kilkanaście miliwoltów. Większość doświadczeń wykonano w temperaturze pokojowej bez termostatu.

Zanim omówimy naszą pracę doświadczalną wspomnimy, że próbę podobną w swej zasadzie do naszej wykonali już kilkanaście lat temu Hüttig i Herrman⁴⁾. Probowali oni badać potencjometrycznie kontakt miedziany mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa, którego jedna miedziana elektroda umieszczona była w warstwie sproszkowanego kontaktu znajdującego się na dnie naczynia, druga zaś również miedziana elektroda była zanurzona w wodnym roztworze soli miedziowej ponad warstwą kontaktu. Uzyskano niewielkie wartości siły elektromotorycznej (do 30 mV), metoda została zarzucona.

Szczegółowy opis naszej pracy doświadczalnej i jej wyników zamieściliśmy w artykule wspólnym z W. Palczewską³⁾. Tu zostanie podane tylko streszczenie wyników.

Zostały zbadane: nikiel Raneya, miedź Raneya, kontakt kobaltowy do syntezy Fischera-Tropscha, nośniki krzemionkowe do tego ostatniego kontaktu, tlenek miedziowy (będący tylko substratem właściwego kontaktu) i pięciotlenek wanadu. Stwierdzono na ogół duże wartości uzyskiwanej siły elektromotorycznej. W ciągu kilku pierwszych godzin pomiaru siła elektromotoryczna zmienia się, następnie powoli ustala się w granicach ok. 10 mV. Dla większości badanych substancji za charakterystyczne uważaliśmy wartości wykazane w ciągu 24 godzin od rozpoczęcia doświadczenia (od zmontowania ogniwa), gdyż wtedy wartość siły elektromotorycznej pozostawała już przez dłuższy czas stała. Jedyne dla nośników krzemionkowych i tlenku miedziowego musieliśmy przyjąć krótszy okres czasu.

We wszystkich przypadkach stwierdziliśmy, że wartość siły elektromotorycznej jest dla badanej próbki substancji rozdrobnionej charakterystyczna, przy czym zależy od składu, sposobu otrzymywania, nośnika i wieku kontaktu.

Nikiel Raneya

Dosyć dobrze reprodukuje się wyniki uzyskano stosując: jako elektrody niklowaną platynę, roztwór 0,1 m chlorku niklawego w absolutnym alkoholu etylowym. Elektroda proszkowa miała potencjał ujemny w stosunku do drugiej. Kontakty aktywne katalitycznie wykazywały bardziej ujemny potencjał, wartość siły elektromotorycznej była mniejsza dla starych kontaktów. Przechowywanie kontaktu w alkoholu etylowym nie chroniło go przed obniżaniem jego działania w ogniwie. Najwyższe uzyskiwane tu wartości siły elektromotorycznej wynosiły 450 mV.

Miedź Raneya

Zastosowano platynę miedziowaną i miedź miedziowaną elektrolitycznie na elektrody oraz wodny 0,5 m roztwór chlorku potasowego. Uzyskano wartości siły elektromotorycznej od 90 do 130 mV, elektroda proszkowa była ujemna. Poszczególne próbki kontaktów różniły się temperaturą ługowania podczas przygotowywania i stąd aktywnością katalityczną.

Pomiar potencjometryczny pozwolił na odróżnienie poszczególnych prób od siebie. Spadkowi aktywności katalitycznej towarzyszyła niższa wartość siły elektromotorycznej.

Kontakt kobaltowy do syntezy Fischera-Tropscha.

Zastosowano elektrody platynowe oraz 0,5 m roztwór wodny chlorku potasowego. Uzyskiwano bardzo wysokie wartości siły elektromotorycznej dochodzące do 1 wolta. Elektroda proszkowa była ujemna. Uzyskiwane wartości siły elektromotorycznej były w wyraźny sposób zależne od: 1) składu kontaktu (stężenia aktywatorów), 2) rodzaju nośnika, 3) alkalizacji kontaktu (zależnej od czasu przemycania kontaktu). Najniższe wartości siły elektromotorycznej dawały kontakty najmniej aktywne katalitycznie.

Nośnik krzemionkowy do kontaktów kobaltowych.

Stosowano elektrody platynowe oraz 0,5 m roztwór wodny chlorku potasowego. Uzyskiwane wartości siły elektromotorycznej wahały się dla tego samego nośnika w dosyć szerokich granicach (ok. 100 mV), natomiast wyniki średnie z co najmniej 10 pomiarów można było przyjąć za charakterystyczne dla danej porcji nośnika. Te wartości średnie leżały w granicach od 0 do 300 mV. Przeważnie elektroda proszkowa była dodatnia. Za wynik pomiaru przyjmowaliśmy wartości potencjału uzyskiwane po godzinie.

Surowa ziemia okrzemkowa dawała niskie (około zera) wartości siły elektromotorycznej, nośniki aktywowane wykazywały wartości średnie charakterystyczne dla pochodzenia i sposobu aktywacji. Elektrody proszkowe z nośnikiem o wysokim stopniu kontrakcji i dużej powierzchni właściwej wykazywały wysokie potencjały dodatnie.

Tlenek miedziowy.

Badany tlenek miedziowy był substancją, z której droga redukcji otrzymuje się właściwy kontakt miedziany.

Zastosowano platynę miedziowaną i 0,5 m wodny roztwór siarczanu miedziowego. Elektroda proszkowa była ujemna, uzyskiwane wartości siły elektromotorycznej wynosiły po kilkadziesiąt miliwoltów. Charakterystyczne dla badanej substancji są wartości siły elektromotorycznej z kilku pierwszych godzin doświadczenia. Tlenek dający po redukcji aktywniejszy kontakt dawał wyższą wartość siły elektromotorycznej.

Pięciotlenek wanadu.

Zastosowano elektrody platynowe i 0,5 m wodny roztwór chlorku potasowego. Zbadano 3 porcje kontaktu: 1) z aktywatorami na nośniku, 2) ten sam kontakt po używaniu, 3) czysty pięciotlenek wanadu.

Porcja pierwsza dała w elektrodzie proszkowej potencjał ujemny (średnio -75 mV), porcja druga — dodatni (średnio $+71$ mV) i porcja trzecia — również dodatni (średnio $+147$ mV).

Aktywność katalityczna tych kontaktów malała w następującej kolejności: 1), 2), 3).

Jak wynika z przytoczonego materiału, potencjometryczna metoda pomiaru wykorzystując elektrody proszkowe pozwala na różnicowanie sproszkowanych kontaktów i ocenę ich własności, gdy posiada się już odpowiedni materiał porównawczy.

3. Inne własności elektrod proszkowych

Stwierdzenie silnego wpływu rozdrobnionej substancji kontaktowej na potencjał elektrody przez nią otoczonej skłoniło nas do podjęcia badań mających na celu wyjaśnienie mechanizmu zachodzących tu procesów i ujęcie matematyczne wyników pomiarów.

Aby cele te osiągnąć, rozpoczęliśmy na terenie naszej katedry badania nad: 1) wpływem czasu liczonego od zmontowania ogniwa z elektrodą proszkową na wartość jej potencjału, 2) wpływem stężenia użytego roztworu, 3) wpływem uprzedniego przechowywania kontaktu w roztworze takim, jaki zostaje potem użyty w ogniwie, 4) wpływem trucizn danego kontaktu na uzyskiwany potencjał, 5) różnicą w uzyskiwanej wartości potencjału, gdy rozdrobniony kontakt dotyka drutu otoczonej nim elektrody i nie dotyka (w pracy doświadczalnej biorą tu udział W. Palczewska, U. Stolarczykowa, A. Frąckiewicz).

Dla ogniwa np., którego elektrodę proszkową stanowi drut platynowy niklowany otoczony niklem Raneya, a drugą — taka sama elektroda niklowana w naczyniu zewnętrznym (E na rys. 1), roztwór zaś — 0,1 m NiCl_2 w alkoholu etylowym, stwierdzono następujące zależności: 1) W ciągu 25 dni siła elektromotoryczna nie doznaje poważniejszych zmian, 2) Trucizny niszczące działalność katalityczną kontaktu nie wywierają widocznego wpływu na wartość potencjału elektrody proszkowej, gdy zostaną dodane do roztworu, 3) Przechowywanie niklu Raneya przez 14 dni w codziennie odświeżanym 0,1 m roztworze chlorku niklowego w alkoholu etylowym nie wpłynęło na wartość potencjału elektrody proszkowej utworzonej przy użyciu tego niklu w porównaniu z niklem Raneya przechowywanym w czystym alkoholu etylowym, 4) Stwierdzono zarówno dla roztworu wodnego, jak i etanolowego chlorku niklowego, że potencjał elektrody proszkowej zależy od stężenia roztworu jakościowo zgodnie z przewidywaniami wzoru Nernsta. Roztwory złane po kilku dniach stykania się z elektrodą proszkową nie wykazują zmiany składu w granicach dokładności oznaczeń miareczkowych, 5) Stwierdzono, że w roztworach wodnych chlorku niklowego elektroda proszkowa z niklem Raneya nie jest wrażliwa na napowietrzenia całego układu, gdy elektroda niklowa pierwszego rodzaju wymaga atmosfery beztlenowej do ustalenia się wartości jej potencjału.

Pomiary prowadzone z elektrodami proszkowymi, w których rozdrobniony kontakt nie dotyka powierzchni elektrody

wyprowadzającej otaczanej przezeń, a roztwór ją omywający musiał przejść przez warstwę kontaktu, wykazały istnienie wpływu styku substancji rozdrobnionej z elektrodą wyprowadzającą na wartość potencjału elektrody proszkowej.

Również elektroda proszkowa utworzona z posrebrzanego drutu platynowego, rozdrobnionego srebra i roztworu azotanu srebra wykazała siłę elektromotoryczną różną od zera, gdy drugą elektrodą był srebrzony drut platynowy umieszczony w tym samym roztworze w naczyniu zewnętrznym. Potencjał tej elektrody proszkowej zmieniał się w zależności od stężenia podobnie jak dla elektrody srebrnej pierwszego rodzaju.

Znacznie lepiej ustalają się wartości siły elektromotorycznej, gdy elektroda proszkowa tworzy ogniwo z elektrodą kalomelową. Reprodukacja wyników jest tu znacznie lepsza i stałość potencjału zostaje szybciej osiągnięta. W prowadzonych u nas obecnie badaniach mających na celu tylko charakteryzowanie kontaktów przechodzimy na stosowanie nasyconej elektrody kalomelowej jako elektrody odniesienia. Dla bezpośredniego uchwycenia wpływu substancji rozdrobnionej na potencjał elektrody ciekawsze są podawane wyżej liczby, uzyskane dla ogniw o elektrodzie odniesienia identycznej z elektrodą wyprowadzającą w elektrodzie proszkowej.

Wspomnimy na zakończenie, że elektrochemiczne własności substancji rozdrobnionych z różnych powodów budzą coraz większe zainteresowanie. Niedawno ogłoszona praca Winklera⁵⁾ donosi o stosowaniu w akumulatorze Edisona żelaznej elektrody utworzonej ze sprasowanego pod ciśnieniem 175 at. proszku żelaznego, umieszczonego w dziurkowanej osłonie. Roztwór elektrolitu i elektroda niklowa pozostają niezmienione, takie, jak w zwykłych akumulatorach Edisona. Akumulator z elektrodą z proszku żelaznego wykazuje cenne własności.

Otrzymano 3. IX. 53

Literatura

1. S. Minc, Z. Oleszczyk, Roczniki Chemii, **25**, 454 (1951)
2. W. Tomassi, Roczniki Chemii, **27**, 304 (1953)
3. W. Tomassi, W. Palczewska: „Potencjometryczne badanie substancji kontaktowych. I. Badania wstępne”. Praca przyjęta do druku w Rocznikach Chemii.
4. G. F. Hüttig, E. Herrman, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 235 (1941)
5. H. Winkler, Deutsche Elektrotechnik **6**, 355 (1952).

E R R A T A

W numerze 10 naszego czasopisma w artykule E. Borowskiego pt. „Izolowanie czystej teiny — antybiotyku szczepu „Bacillus Pumilus” zauważono następujące błędy:

str.	wiersz	j e s t	w i n n o b y ć
504	28 od dołu prawa szpal.	„(w stosunku do pierwotnej objętości użytej hodowli 6%) roztworem..."	„(w stosunku do pierwotnej objętości użytej hodowli) — 6%) roztworem...."
505	20 od góry prawa szpal.	...(10)...	...(9)...
506	17 od góry prawa szpal.	55	33
507	legenda do rys. 9	— — — — — azot	azot
509	7 od góry prawa szpal.	...Tropik, 4, 301..	...Tropik, 3, 301...

O aktywnych pierwiastkach śladowych i katalizatorach wieloskładnikowych nadających się do zadań laboratoryjnych i pokazów wykładowych

A. Krause i W. Wolski

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

0,1 g azotniaku + 5 mg Mn^{++} (w 5 ml wody dest.) rozkładają roztwór H_2O_2 (90 ml 0,2 n) w temp. pokojowej tak silnie, że po upływie 2 minut miano H_2O_2 spada do zera. Azotniak lub jony Mn^{++} z osobna zachowują się biernie w opisanym doświadczeniu. Wspomniany katalizator wieloskładnikowy: azotniak/ Mn^{++} jest do tego stopnia czynny, że w temp. 37° już obecność 10^{-6} g Mn^{++} zaznacza swój wpływ. W jednym przypadku dolna granica działania śladowych ilości Mn^{++} sięgała nawet do 10^{-9} g Mn^{++} w rozcieńczeniu 1:150 miliardów. W tych warunkach 1 gramoatom Mn rozkłada w ciągu 1 sekundy więcej niż 20000 moli H_2O_2 . Działanie tego sztucznego superfermentu sprowadza się do powstawania śladowych ilości powierzchniowych związków kompleksowych o strukturze rodnikowej. Podobnie jak jony Mn^{++} działają jony Co^{++} .

0,1 г цианамид кальция + 5 мг Mn^{++} (в 5 мл дестилированной воды) разлагают раствор H_2O_2 (90 мл 0,2 н) при комнатной температуре в такой сильной степени, что в продолжении 2 минут температура H_2O_2 понижается до 0. Отдельно цианамид кальция или ионы Mn^{++} нейтральны в описанном опыте. Вышеупомянутый многокомпонентный катализатор: цианамид кальция/ Mn^{++} активен до такой степени, что при температуре 37° С присутствие даже 10^{-6} г Mn^{++} оказывает свое влияние. В одном случае нижний предел действия следовых количеств Mn^{++} достигал 10^{-9} г Mn^{++} при разбавлении 1:150 миллиардов. В этих условиях 1 граммоатом Mn разлагает в течение 1 секунды более 20000 молей H_2O_2 . Действие этого искусственного суперфермента сводится к получению следовых количеств поверхностных комплексных соединений, имеющих структуру радикалов. Ионы Co^{++} действуют как ионы Mn^{++} .

The decomposition of the solution of 0,2 n H_2O_2 (90 ml) by using 0,1 g of calcium cyanamide fertilizer + 5 mg of Mn^{++} (in 5 ml of distilled water) in room temperature is so strong that the titre of H_2O_2 falls to zero during 2 minutes. Calcium cyanamide or ions Mn^{++} separately are inert in the described experiment. The mentioned multicomponent catalyst cyanamide Mn^{++} is so highly active, that at the temperature of 37° even the presence of 10^{-6} g Mn^{++} is still detectable. In a single case the lower limit of action Mn^{++} trace quantities reached 10^{-9} g Mn^{++} in dilution of 1:150 milliards. In these conditions 1 gramme-atom of Mn decomposes during 1 sec more than 20 000 mols of H_2O_2 . The action of this artificial superferment consists in forming trace quantities of surface complex compounds of radical structure. The action of Co^{++} ions is analogous to that of Mn^{++} ions.

Śladowe ilości różnych pierwiastków względnie jonów mogą być bardzo czynne w układach redukcyjno-oksydacyjnych o ile są ułożone na odpowiednim nośniku. Układ jon/nośnik należy do typu katalizatorów wieloskładnikowych i przypomina w swej konstrukcji budowę enzymów naturalnych. W układach tego rodzaju istnieje niebywałe bogactwo wyboru jonów i nośników, co znalazło swój wyraz w licznych publikacjach tutejszego Zakładu na ten temat.¹⁾ W badaniach tych, obejmujących prawie wszystkie pierwiastki układu periodycznego, napotkaliśmy na bardzo efektywne przykłady wspomnianych katalizatorów zespołowych nadających się do zadań laboratoryjnych. Między innymi zasługują na wyróżnienie następujące układy:

- 1) jony Cu^{++} wraz z bibułą papierosową jako nośnikiem w katalitycznym rozkładzie wody utlenionej,
- 2) jony Co^{++} z $Zn(OH)_2$ w peroksydatywnym utlenianiu indygo karminu lub soku czerwonych buraków,
- 3) jony Cu^{++} + magnetyt sztuczny w peroksydatywnym utlenianiu kwasu mrówkowego.

Odpowiednie doświadczenia udają się dobrze w temperaturze 37° , ponieważ w tych warunkach szybkość odnośnej reakcji katalitycznej jest dostatecznie duża. Materiały potrzebne do tych zadań są wprawdzie dość łatwo dostępne, wymagają jednak pewnego przygotowania i zabiegów laboratoryjnych przekraczających z reguły czas przeznaczony na ćwiczenia studenckie.

Nawiązując do dawniejszych naszych prac dydaktycznych na tym odcinku chemii²⁾ szukaliśmy nowych, a przede wszystkim łatwych przykładów, uwzględniając przy tym specjalnie potrzeby ćwiczących i wymagania wykładowcy —

eksperymentatora. Chodziło nam o to, by 1) materiały były łatwo i zawsze dostępne, 2) nie wymagały o ile możliwości większego przygotowania, 3) pomiary dały się wykonać w temperaturze pokojowej i 4) w stosunkowo najkrótszym czasie. Dla pokazów wykładowych należało uwzględnić jeszcze jeden dodatkowy i najważniejszy postulat, a mianowicie duży efekt zewnętrzny doświadczenia, uchwytne wzrokowo.

W poszukiwaniu układu katalizującego, który odpowiadałby wyżej stawianym warunkom, znaleźliśmy kilka katalizatorów zespołowych, z których chcielibyśmy zaproponować jon Mn^{++} + azotniak. Azotniak jest do nabycia w gotowej formie, podobnie i sól manganawa. Innych materiałów nie potrzeba, z wyjątkiem wody utlenionej ok. 0,3%. Katalizator ten bardzo energicznie rozkłada H_2O_2 w temperaturze pokojowej. Śladowe ilości jonów Mn^{++} nie są czynne w tej reakcji, o ile pozbawione są nośnika. Jednak łącznie z azotniakiem (nośnikiem) zdobywają dużą aktywność. Układ ten badaliśmy początkowo w temp. 37° korzystając w tym celu z termostatu wodnego. Wyniki tych badań podane są w tabeli 1 i 2.

Jak wynika z powyższych danych, aktywność jonów Mn^{++} zanika dopiero, gdy stężenie ich wynosi $< 10^{-6}$ g Mn^{++} w 150 ml H_2O_2 (około 0,3%) przy użyciu 0,01 g azotniaku. Należy porównać działanie jonów Mn^{++} z osobna oraz samego azotniaku, który jest mało czynnym katalizatorem, choć nie każdy azotniak działa jednakowo. W tabl. 1 i 2 umieszczone są dwa azotniaki o różnym składzie, który nie pozostaje bez wpływu na ogólną sprawność katalizatora. W jednym przypadku (tabl. 3) nawet ilość 10^{-9} g Mn^{++} była uchwytne jako dolna granica czynnego stężenia jonów Mn^{++} umieszczonych

T a b l i c a 1

Rozkład wody utlenionej (150 ml ok. 0,3 %) w temp. 37° przez 0,01 g azotniaku (az) + jony Mn^{..} w podanym stężeniu w 1 ml
Badany azotniak zawierał 19,10 % N. 10 ml roztworu = a₀ ml 0,1 n KMnO₄

Czas w min	H ₂ O ₂ + az	H ₂ O ₂ + 10 ⁻³ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻³ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁴ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁵ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁶ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁷ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ bez katalizatora
a ₀ →	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
20	17,7	17,3	0	6,1	16,4	17,2	17,2	17,7
40	17,6	17,2	—	0,5	16,0	17,0	17,2	17,6
60	17,2	17,0	—	—	15,1	16,0	16,9	17,6

T a b l i c a 2

Rozkład wody utlenionej (150 ml 0,3 %) w temp. 37° przez 0,01 g azotniaku (az) + jony Mn^{..} w podanym stężeniu w 1 ml.
Badany azotniak zawierał 19,24 % N. 10 ml roztworu = a₀ ml 0,1 n KMnO₄.

Czas w min	H ₂ O ₂ + az	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻³ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁴ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁵ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁶ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁷ g Mn ^{..}	H ₂ O ₂ bez katalizatora
a ₀ →	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
20	17,7	0	7,0	16,7	17,5	17,5	17,7
40	17,6	—	1,2	16,0	17,3	17,5	17,7
60	17,2	—	—	15,3	17,0	17,1	17,7

(adsorbowanych) na powierzchni azotniaku. W tych warunkach 1 gramoatom Mn potrafi rozłożyć w 1 sekundzie więcej niż 20000 moli H₂O₂ w temp. 37° i to w rozcieńczeniu 1:150 miliardów. Katalizator ten jest zatem aktywniejszy niż naturalny enzym katalaza, wobec czego należy go zaliczyć do sztucznych superfermentów.³⁾ (tabl. 3).

Opisane doświadczenia można również wykonać w temperaturze pokojowej (18,5° lub niższej), ostatecznie i bez termostatu, o ile zadowolili się liczbami względnymi przy porównywaniu aktywności jonów Mn^{..}, azotniaku oraz jonów Mn^{..} + azotniak.

Przy sposobności podajemy dokładny opis wspomnianych pomiarów nadających się jako zadanie do ćwiczeń laboratoryjnych. Potrzebne są cztery kolby Erlenmeyera o pojemności 200 ml, oznaczone nr 1, nr 2, nr 3, i nr 4 (por. tabl. 4). Do nr 1 i 2 wsypuje się odważkę 0,1 g azotniaku. Następnie nr 2 i 3 zadaje się 1 ml roztworu MnSO₄ zawierającego 1 mg Mn^{..}, nr 1 zaś i 4 — 1 ml H₂O, po czym do wszystkich kolb wprowadza się po 100 ml mianowanej wody utlenionej (ok. 0,3%). Po jednorazowym wymieszaniu w poziomym ruchu kolistym, trzymając naczynie w pozycji mniej więcej pionowej, pozostawia się mieszaninę reagującą w spokoju aż do

ukończenia pomiarów nakrywając jedynie naczynia małymi szkiełkami zegarkowymi. Pomiary należy wykonać w ten sposób, że co 5 lub co 10 minut pobiera się ze wszystkich kolb po 10 ml roztworu, miareczkując go następnie za pomocą 0,1 n KMnO₄ po uprzednim zakwaszeniu 20 ml ok. 2 n H₂SO₄. Wyniki tych pomiarów są bardzo przekonujące (tabl. 4), gdy porównać działanie śladów Mn^{..} bez nośnika oraz razem z nośnikiem. W ostatnim przypadku (nr 2) wysuwa się szczególne znaczenie katalizatora zespołowego (dwuskładnikowego), badanego w tym zestawieniu po raz pierwszy przez autorów niniejszego artykułu. Zakres opisanych doświadczeń można oczywiście dowolnie zwiększyć, rozcieńczając roztwór soli manganawej aż do osiągnięcia dolnej granicy czynnego stężenia Mn^{..}. Odnośne wyniki zestawione są w tabl. 4.

Jeśli chodzi o pokaz wykładowy, należy korzystać z tego samego katalizatora Mn^{..}/azotniak z tym jednak, że trzeba przede wszystkim położyć nacisk na efekt zewnętrzny. Można to z łatwością osiągnąć biorąc większe stężenie jonów Mn^{..}, mianowicie 5 mg. Poniżej podajemy dokładny przepis wykonania i przygotowania doświadczenia podczas wykładu.

T a b l i c a 3

Rozkład wody utlenionej (150 ml ok. 0,3 %) w temp. 37° przez 0,01 g azotniaku (az) + jony Mn^{..} w podanym stężeniu w 1 ml.
Badany azotniak zawierał 19,23 % N. 10 ml roztworu = a₀ 0,1 n KMnO₄.

Czas w min	H ₂ O ₂ + az	H ₂ O ₂ + Mn ^{..} (10 ⁻⁵ g)	H ₂ O ₂ + az + Mn ^{..} (10 ⁻⁵ g)	H ₂ O ₂ + az + Mn ^{..} (10 ⁻⁶ g)	H ₂ O ₂ + az + Mn ^{..} (10 ⁻⁷ g)	H ₂ O ₂ + az + Mn ^{..} (10 ⁻⁸ g)	H ₂ O ₂ + az + Mn ^{..} (10 ⁻⁹ g)	H ₂ O ₂ + az + Mn ^{..} (10 ⁻¹⁰ g)	H ₂ O ₂ bez katalizatora
a ₀ →	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
20	16,6	17,7	14,2	15,0	15,3	15,6	16,0	16,5	.
40	16,0	17,7	12,8	14,4	15,0	14,8	15,2	15,9	.
60	15,7	17,6	11,5	14,0	14,7	14,6	14,9	15,7	.
80	15,6	17,6	10,0	13,7	14,3	14,5	14,7	15,6	.
100	15,5	17,6	9,3	13,2	13,7	13,9	14,5	15,5	17,6

T a b l i c a 4

Rozkład wody utlenionej (100 ml ok. 0,3%) w temp. 18,5° przez 0,1 g azotniaku (az) + jony Mn²⁺ w 1 ml w podanym stężeniu
Badany azotniak zawierał 17,04% N. 10 ml roztworu = a₀ ml 0,1 n KMnO₄.

Czas w min	H ₂ O ₂ + az	H ₂ O ₂ + 10 ⁻³ g Mn ²⁺	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻³ g Mn ²⁺	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁴ g Mn ²⁺	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁵ g Mn ²⁺	H ₂ O ₂ + az + 10 ⁻⁶ g Mn ²⁺	H ₂ O ₂ bez katalizatora
a ₀ →	17,6	17,6	17,6	17,6	17,7	17,7	17,6
5	16,7	17,6	5,4	13,8	—	—	17,6
10	16,1	17,5	0,3	11,3	15,6	15,7	17,6
20	15,4	17,5	—	9,3	14,6	15,3	17,6
	nr 1	nr 3	nr 2				nr 4

Trzy cylindry o pojemności 100 ml, nr I, nr II i nr III, należy napełnić w ten sposób, że do nr I i nr III wsypuje się po 0,1 g azotniaku, po czym zadaje się nr I 5 ml wody destylowanej, nr II i III zaś 5 ml roztworu MnSO₄ zawierającego 5 mg Mn²⁺. Następnie wszystkie trzy cylindry napełnia się 90 ml wody utlenionej (ok. 0,3%) wlewając ją możliwie szybko i równocześnie. Efekt końcowy jest naprawdę doskonały:

T a b l i c a 5

Pokaz wykładowy rozkładu wody utlenionej (90 ml ok. 0,3%) w temp. 18,5° przez 0,1 g azotniaku (az) + Mn²⁺.
10 ml roztworu = a₀ ml 0,1 n KMnO₄.

Czas w minutach	H ₂ O ₂ + az	H ₂ O ₂ + 5 mg Mn ²⁺	H ₂ O ₂ + az + 5 mg Mn ²⁺	H ₂ O ₂ bez katalizatora
a ₀ →	17,6	17,6	17,6	17,6
2	17,3	17,4	0	17,6
	I	II	III	

Uwaga do tabl. 1—4: Jon Mn²⁺ był stosowany w postaci świeżo przyrządzonego roztworu wodnego MnSO₄ (Merck, pro anal.) Do zadań laboratoryjnych i pokazów wykładowych nadaje się również MnSO₄ o mniejszym stopniu czystości.

W cylindrach nr I i nr II nie widać zmian, podczas gdy w cylindrze nr III woda utleniona rozkłada się gwałtownie tworząc piankę unoszącego się tlenu. Dodatkowo można po upływie 2 minut roztwory nr I, nr II i nr III zmiearkować 0,1 n KMnO₄, pobierając w tym celu po 10 ml każdego roztworu z osobną zakwaszając je uprzednio. Rezultat oznaczenia manganometrycznego potwierdza w pełni jakościową próbę wzrokową, jak to wynika z liczb zawartych w tabl. 5.

Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych

Komunikat wstępny

M. Sarnowski i J. Zygałło

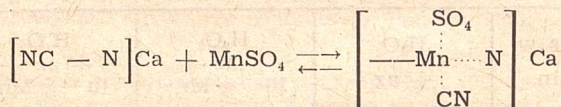
Instytut Syntezy Chemicznej Oddział w Tarnowie

Z początkiem 1950 r. rozpoczęto badania nad przebiegiem prężności par układów: dwie sole plus woda (np. azotan wapniowy plus azotan amonowy, azotan wapniowy plus azotan potasowy, mocznik plus azotany względnie chlorki Ca, Mg, Li, itp.).

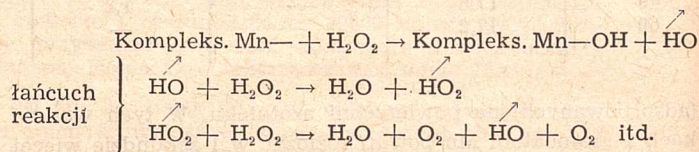
Zagadnienie to nabrało ważności w związku z problemem higroskopijności niektórych nawozów sztucznych itp. (np. saletry wapniowej).

W wyniku przeprowadzonych kilkuletnich badań nad w/w układem jak również innymi układami stwierdzono, co następuje:

W sprawie mechanizmu reakcji i działania katalizatora zespolowego Mn²⁺/azotniak należy szukać przyczyny w tworzeniu się związku kompleksowego powstałego w początku na powierzchni nośnika w jego miejscach aktywnych:^{4,5)}



Kompleks ma strukturę rodnikową,¹⁾ co może zainicjować nieprzerwany łańcuch reakcji katalitycznej:



Na zakończenie pragnęlibyśmy zaznaczyć, że powyższe doświadczenia udają się również, gdy zamiast soli manganowej stosować sól kobaltową.

W powyższych badaniach brał udział Jan Nosel.

Otrzymano 10.IV.53

Literatura

1. A. Krause, Kataliza i Katalizatory, Warszawa, 1952, Roczn. Chem. **27**, 9 (1953)
2. A. Krause, Roczn. Chem., **19**, 367 (1939)
3. A. Krause, J. Kajewski, Comt. rend. m. Acad. Pol. cl. math. et nat. nr 5—10 (1951)
4. A. Krause, W. Wolski. Roczn. Chem. **27** 321 (1953)
5. A. Krause, Przem. Chem., (29)7, 575 (1950)
L. A. Nikołajew, Ž. fiz. Chim., **25**, 1437 (1951)
G. A. Bogdanow, Ž. fiz. Chim., **25**, 1450 (1951)

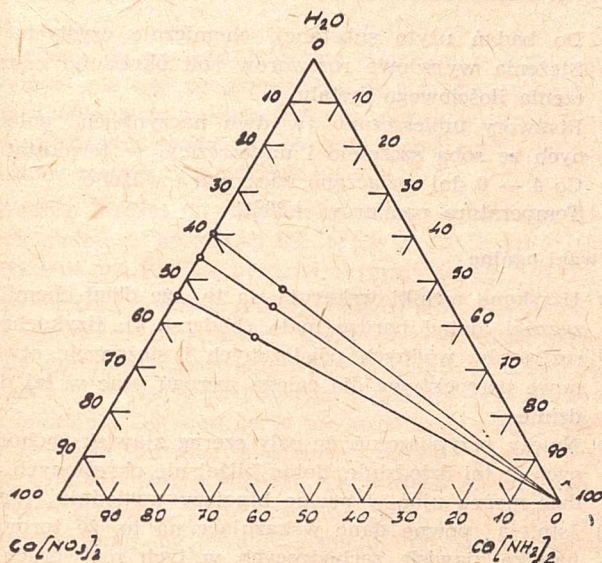
1) Przebieg prężności par układów: dwie sole plus woda wykazuje dla wielu układów znaczne odchylenia od dotychczas obowiązujących praw względnie reguł.

2) Istnieją pewne dane upoważniające do przypuszczenia, że w układach: dwie sole plus woda woda występuje jako czynny składnik tworząc tzw. „solwaty“, które ze swej strony charakteryzują specyficzne prężności par.

3) Istnieją pewne dane upoważniające do przypuszczenia, że w roztworach wodnych pólstężonych względnie stę-

zonych istnieją solwaty soli podwójnych.

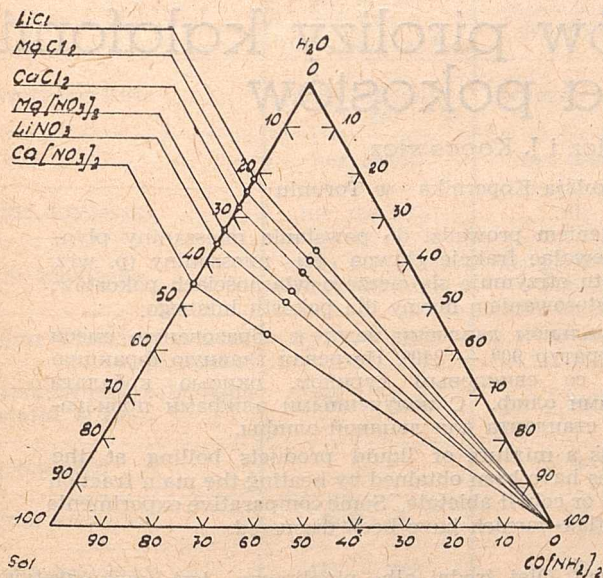
- 4) Przy wielu układach dwie sole plus woda istnieją zakresy o stałej prężności par pomimo zmiany (wagowej) stosunku jednej soli do drugiej. Przyczyną tego zjawiska są przypuszczalnie powstałe w tych warunkach „solwaty o równych prężnościach par”.



Rys. 1

Przykład 1

Do roztworu wodnego 53,3% saletry wapniowej dodawano mocznika (rys. 1). Uzyskany w ten sposób roztwór (układ trójskładnikowy) miał prężność pary wyższą niż roztwór wyjściowy (53,3% roztwór saletry wapniowej). Natomiast roztwór wodny saletry wapniowej 40% miał po dodaniu tej samej ilości (procentowo) mocznika — prężność pary niższą aniżeli roztwór wyjściowy (40% roztwór saletry wapniowej).



Rys. 2

Nasunęło się zatem logiczne przypuszczenie, że między roztworem 40% a 53,3% saletry wapniowej znajduje się roz-

twór, który po dodaniu mocznika nie wykaże zmian prężności pary, czyli będzie roztworem izobarycznym.

Doświadczalnie stwierdzono, że takim roztworem jest roztwór wodny 45% saletry wapniowej. W ten sam sposób zbadano wpływ mocznika na roztwory wodne CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , LiNO_3 i LiCl .

Stwierdzono, że wpływ dodatku mocznika na prężność par roztworów tych soli jest podobny jak w przykładzie 1 (rys. 2).

Stężenia roztworów dla tych układów są następujące:

26,5%	roztwór wodny	CaCl_2
33%	„	„ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
22,5%	„	„ MgCl_2
36%	„	„ LiNO_3
21%	„	„ LiCl

Prężności par dla w/w roztworów są następujące:

45%	roztwór	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	} ok. 12,5 mm Hg (+ 20°C)
33%	„	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
26,5%	„	CaCl_2	
22,5%	„	MgCl_2	
21%	„	LiCl	} prężności nieco niższe
36%	„	LiNO_3	

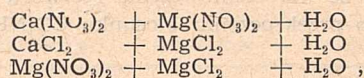
Przykład 2

Porównywano prężność pary roztworu wodnego 45% saletry wapniowej z prężnościami par roztworów otrzymanych przez zmieszanie roztworów:

45%	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	} roztwory izobaryczne
26,5%	CaCl_2	

Roztwór trójskładnikowy, powstały przez zmieszanie tych dwu roztworów dwuskładnikowych (w dowolnym procencie), posiada praktycznie biorąc taką samą prężność pary jak oba roztwory wyjściowe. Dodając do tego roztworu mocznika (do 20% licząc na końcową ilość) otrzymujemy roztwór praktycznie izobaryczny.

Podobnie zachowują się układy:

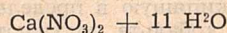


powstałe przez zmieszanie roztworów dwuskładnikowych:

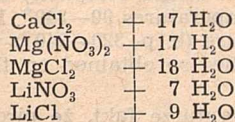
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	+ H_2O	— roztwór 45%
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	+ H_2O	— „ 33%
CaCl_2	+ H_2O	— „ 26,5%
MgCl_2	+ H_2O	— „ 22,5%

Przykład 3

Rozważając bliżej w/w roztwory izobaryczne nasuwa się przypuszczenie, że woda jako jedna ze składowych układu odgrywa w tym przebiegu pewną rolę. Tak więc np. roztwór izobaryczny saletry wapniowej (45%) możemy przedstawić jako solwat:



podobnie otrzymamy:

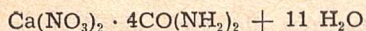


Powodem stałej prężności par w/w roztworów — po dodaniu mocznika — może być tworzenie się soli podobnych, w wyniku czego następuje podział wody

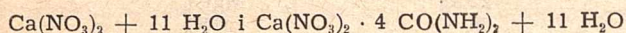
pomiędzy sól a sól podwójną, przy czym powstałe solwaty mają równe prężności par.

Biorąc zatem pod uwagę np. roztwór 45% saletry wapniowej odpowiadający solwatowi $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 11 \text{H}_2\text{O}$ i dodając do tego roztworu mocznika (do 20%) — mamy przypuszczalnie następujące zjawisko:

Część drobin $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ istnieje nadal jako solwat a pozostała część związana została z mocznikiem na sól podwójną tworząc solwat:

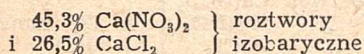


Ponieważ prężność par — jak to stwierdzono doświadczalnie — nie ulega zmianie, można przyjąć, że oba solwaty

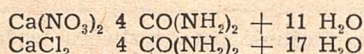


mają równe prężności par.

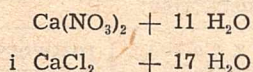
Brak zmiany w prężności par roztworu, który otrzymujemy przez zmieszanie roztworów:



i następne dodawanie mocznika — w ilości mniejszej niż jest potrzebna na związanie się $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i CaCl_2 na sól podwójną — możemy wytłumaczyć tym, że tworzą się również w tym wypadku solwaty soli podwójnych:



o prężności równej solwatom:



Ze zmiany prężności par H_2O roztworu soli odpowiednio stężonego przy dodatku drugiej soli lub mocznika można wywnioskować, czy w roztworze powstają sole podwójne, czy też nie.

Dodając np. mocznik do roztworu wodnego CaCl_2 o stężeniu poniżej 26,5% otrzymujemy obniżenie prężności pary, natomiast roztwory o stężeniach ponad 26,5% wykazują podwyższenie prężności pary. Zwykła prężności par H_2O powiększa się ze wzrostem stężenia roztworu soli i dodatku mocznika. Po przekroczeniu stosunku $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{CaCl}_2 =$

4 : 1 prężność roztworu zaczyna już maleć. Podobne zjawisko zaobserwowano dodając mocznik do 40% wodnego roztworu azotanu litu, przy czym stwierdzono, że po przekroczeniu stosunku $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{LiNO}_3 = 2 : 1$ prężność par H_2O już maleje.

Z roztworów o stosunku $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{LiNO}_3 = 2 : 1$ oraz 2,5 : 1 wyodrębniono sól podwójną. Analiza chemiczna wykazała w obu wypadkach stosunek $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{LiNO}_3 = 2 : 1$

Uwagi odnośnie doświadczeń

- 1) Do badań użyto substancji chemicznie czystych.
- 2) Stężenia wyjściowe roztworów soli określano z oznaczenia ilościowego metalu.
- 3) Roztwory umieszczano w dwu naczynkach połączonych ze sobą szczelnie i umieszczano w termostatach.
- 4) Co 4 — 6 dni rozłączano naczynka i ważono.
- 5) Temperatura pomiarów $+20^\circ\text{C}$.

Uwagi ogólne

- 1) Uzyskane wyniki wskazują na to, że dział chemii fizycznej, dotąd bardzo mało zbadany, tj. fizykochemia roztworów wodnych półstężonych i stężonych, otwiera nowe perspektywy dla całego szeregu prac w tej dziedzinie.
- 2) Należy przypuszczać, że cały szereg zjawisk zachodzących w tej dziedzinie, dotąd bliżej nie określonych, będzie można ująć w pewne hipotezy względnie reguły.
- 3) Istnieją pewne dane wskazujące na to, że termodynamika zjawisk, zachodzących w tych roztworach, da nam dalsze naświetlenie tych zjawisk.
- 4) Należy przypuszczać, że cały szereg znanych danych fizykochemicznych, jak widma Ramana itp., znajdzie tutaj swoje dodatkowe zastosowanie.
- 5) Fizykochemia roztworów wodnych półstężonych i stężonych będzie miała duże znaczenie i praktyczne zastosowanie w przemyśle chemicznym, zwłaszcza w tzw. „wielkiej chemii“.

Profesorowi dr. W. Tomassiemu składamy serdeczne podziękowanie za głębokie zainteresowanie się powyższym tematem i za cenne wskazówki.

Otrzymano 29.VIII.53.

Wykorzystanie produktów pirolizy kalafonii do otrzymywania pokostów

W. Zacharewicz, J. Krupowicz i J. Kopcewicz

Zakład Chemii Organicznej im. Mikołaja Kopernika w Toruniu

Piroliza polskiej kalafonii żywicznej pod normalnym ciśnieniem prowadzi do powstania mieszaniny płynnych produktów reakcji wrzących w t. $90^\circ\text{—}340^\circ\text{C}$. Ogrzewając frakcję główną tej mieszaniny (p. wrz. $320^\circ\text{—}340^\circ\text{C}$) z minią, tlenkiem kobaltu, abietynianem kobaltu otrzymuje się cieczę o własnościach pokostów, z którymi przeprowadzono szereg prób porównawczych, z zastosowaniem normy dla pokostu lnianego.

Пиролиз огечественной смолистой канифоли при нормальном давлении ведет к образованию смеси жидких продуктов реакции, кипящих в пределах температур $90^\circ\text{—}340^\circ$. Нагревая главную фракцию этой смеси, кипящую в пределах температур $320^\circ\text{—}340^\circ$, со свинцовым суриком, окисью кобальта и абиеатом кобальта получают жидкости со свойствами олиф. С полученными олифами производились некоторые сравнительные опыты с применением стандарта для льняной олифы.

Pyrolysis of Polish colophony under normal pressure yields a mixture of liquid products boiling at the range of temperatures $90^\circ\text{—}340^\circ$. Liquids of varnish properties have been obtained by heating the main fraction of the mixture (b. p. $320^\circ\text{—}340^\circ$) with red lead, cobalt oxide or cobalt abietate. Some comparative experiments with varnishes so obtained on the basis of standards for flax-varnish have been discussed.

Znany jest w literaturze fakt, że piroliza kalafonii pod zwykłym ciśnieniem bez katalizatora prowadzi do otrzymania olejów: lekkiego, średniego, zwanego „essence vive“ lub pinoliną, oraz oleju ciężkiego, zwanego niekiedy olejem zie-

lonym. Olej średni albo pinolinowy jest wykorzystywany w malarstwie do produkcji pokostów i lakierów (1). Nie spotykamy wzmianki o wykorzystaniu do tych celów oleju ciężkiego.

W badaniach nad pirolizą polskiej kałafonii żywicznej z „*pinus silvestris*“ i produktami tej pirolizy zwróciliśmy uwagę na olej ciężki (temp. wrz. 320–340°) — główny produkt pirolizy o własnościach wybitnie nienasyconych — w kierunku jego wykorzystania do produkcji pokostów.

W tym celu przeprowadziliśmy szereg prób, ogrzewając główny produkt pirolizy kałafonii z tlenkami i żywiczaniem.

Stosowano przy tym taką ilość tych ostatnich, by stężenie metalu było optymalne (dla mydeł kobaltowych wynosiło optymalne stężenie 0,13% Co, dla ołowiowych — 0,45% Pb).

Mieliśmy tu na uwadze znane zjawisko, że działanie sykatywów nie jest proporcjonalne do ich zawartości w olejach. Działanie to wzrasta tylko do określonej granicy, a potem gwałtownie spada, gdy zostanie przekroczone optymalne stężenie metalu w sykatywie.

Według Fokina (2) aktywność metali użytych w sykatywach maleje w kolejności $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb}$ itd, faktycznie zaś Pb jest bardziej aktywny od Cr i Ni (3).

Do naszych doświadczeń wybraliśmy dwa metale Pb i Co i przeprowadziliśmy cztery próby otrzymywania pokostów przez godzinne ogrzewanie frakcji oleju ciężkiego (temp. wrzenia 320–340°) otrzymanego z pirolizy polskiej żywicznej kałafonii. Ogrzewanie to prowadziliśmy z minią ołowianą, tlenkiem kobaltu, mieszaniną minii i tlenku kobaltu oraz z abietynianem kobaltu. We wszystkich czterech wypadkach powstały gęste oleiste ciecze od barwy jasnobrązowej (przy ogrzewaniu z minią) do barwy wiśniowej (przy ogrzewaniu z tlenkiem oraz abietynianem kobaltu). Te wszystkie cztery ciecze posiadały cechy pokostów, różniły się jednak pod względem własności. Ciecze te poddaliśmy próbom porównawczym z pokostem lnianym i okazało się, że posiadają one cechy zbliżone do pokostu lnianego szczególnie w zakresie liczby kwasowej, jodowej, zawartości popiołu, lotnych domieszek, przezroczystości. Ciecze te różniły

się od pokostu lnianego ciężarem właściwym, współczynnikiem załamania, czynnością optyczną, a szczególnie liczbą zmydlenia. Czas schnięcia tych czterech pokostów był mniejszy od czasu schnięcia pokostu lnianego, a pokost kobaltowy odznaczał się po wyschnięciu piękną połyskliwą, twardą powierzchnią. Zostało więc stwierdzone, że olej ciężki (320–340°), otrzymany z pirolizy polskiej kałafonii żywicznej nadaje się do produkcji pokostów zastępujących pokost lniany. Ze względów ekonomicznych, w związku z zapotrzebowaniem na lepsze gatunki kałafonii, należałoby wykorzystać gorsze gatunki kałafonii do pirolizy celem ewentualnego przygotowania pokostów. To ostatnie zagadnienie jest rozpracowywane przez nas.

Część doświadczalna

Piroliza kałafonii. 1 kg. kałafonii żywicznej gatunku WG o t. mięk. 63° umieszczono w dwulitrowej kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewano w ciągu 50 godzin w temperaturze ca 230°. W czasie ogrzewania wydzielaly się białe dymy. Produkty reakcji pirolizy poddano frakcjonowaniu pod zwykłym ciśnieniem zbierając następujące frakcje:

t. wrzenia frakcji	ilość w g	ilość w %
90-135	35,5	3,55
135-280	23,3	2,33
280-340	790,0	79,0
pozostałość nielotna straty	131,2 20,0	13,12 2,0

Frakcję główną wrzącą w temperaturze 280–340° pod norm. ciśnieniem poddano wtórnemu frakcjonowaniu zbierając: (patrz tablica 1)

Frakcja główna wtórnego frakcjonowania posiadała następujące stałe fizyczne: t. wrz. 320–340° (ciśn. norm.);

Tablica 2

cechy ogólne	pokost lniany	pokosty z produktów pirolizy kałafonii fr. wrzącej 320 — 340°			
		s y k a t y w y			
		ołowiowy	ołowiowo-kobaltowy	kobaltowy	abietynian kobaltu
barwa	nie silniej niż 0,04 n roztwór J w KJ	jasnobrązowa jak lniany	silniej niż 0,04 n roztwór J w KJ	wiśniowa silniej niż 0,04 n J w KJ	wiśniowa
przezroczystość	przezroczysty	przezroczysty	przezroczysty po odstaniu	przezroczysty po odstaniu	przezroczysty
osad	bez osadu	bez osadu	osad minimalny	osad mały	bez osadu
lotne domieszki	nie zawiera	nie	nie	nie	nie
czas schnięcia	maks. 24 godz. brak odcisku	maks. 18 godz odcisk	maks. 18 godz odcisk słaby	maks. 18 godz brak odcisku	maks. 18 godz brak odcisku
ciężar właściwy w 20°	0,933 — 0,960	0,9932	0,9906	0,9871	0,9955
współczynnik załamania światła w 20°	1,479 — 1,486	1,5475	1,5480	1,5490	1,5510
skręcalność	—	+ 41,8°	—	+ 49,9°	—
liczba kwasowa	maks. 9	12	ca 10	8 — 10	7 — 8
liczba zmydlenia	185 — 195	36	11	18	23
liczba jodowa	160 — 190	118	118	106	107
zawartość popiołu	maks. 0,8	maks. 0,31%	maks. 0,36%	maks. 0,17%	maks. 0,43

Tabela 1

t. wrzenia frakcji	ilość w g
do 260°	22
260—315	49
315—320	32
320—340	400
340—360	165
360—365	46
pozostałość nielotna	65
straty	11

$n_D^{20} = 1,5492$; $\alpha_D = +45,6^\circ$; $d_{20} = 0,9517$. Liczba kwasowa 18,54; liczba jodowa 106,4; liczba zmydlania 20,37. Kolor frakcji brązowy, fluoryzujący z odcieniem fioletowym, zapach ostry, przenikliwy.

Przygotowanie pokostów. Cztery porcje po 50 g frakcji o temp. wrzenia 320—340° ogrzewano w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną. Porcję pierwszą ogrzewano z 0,8 g minii (teoria 0,76 g dla 0,45% Pb), porcję dru-

gą ogrzewano z 0,10 g tlenku kobaltu (CoO) (teoria 0,089 g CoO przy 0,13% Co), porcję trzecią z 0,01 g tlenku kobaltu i 0,258 g minii (teoria 0,0064 g CoO i 0,76 g minii) i porcję czwartą z 0,9 g abietynianu kobaltu (teoria 0,76 g abietynianu przy 0,13% Co).

W powyższy sposób uzyskano cztery gęste oleiste płyny od barwy jasnobrażowej do barwy wiśniowej. Płyny te o własnościach pokostów poddaliśmy próbom porównawczym z pokostem lnianym posługując się polskimi normami (4).

W tablicy 2 podajemy porównawczą charakterystykę pokostu lnianego i czterech pokostów otrzymanych przez nas z produktów pirolizy kałafonii (frakcji ciężkiej wrzącej w granicach 320—340°).

Otrzymano 31.VII.53.

L i t e r a t u r a

1. G. Dupont, Les essences de terébinthine. Paris (1926)
2. S. Fokin, Zh.R.F.Ch.O., 307 (1907) i 274 (1908)
3. A. Drinberg, Technologie plenkobrazujuszczich wieszcstw, Moskwa (1948).
4. PN — Pokost lniany PN (C — 301) 1947.

Liczby hydroksylowe zagęszczonych olejów lnianych

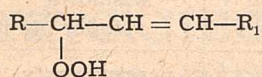
M. Taniewski i E. Piekutowska

Oznaczono liczby hydroksylowe różnie zagęszczonych olejów lnianych nieco zmodyfikowaną metodą pirydynową opracowaną przez „Międzynarodową Komisję do badań tłuszczów“, aby w związku z tym ustalić własności olejów i wybrać właściwą metodę zagęszczania. Opracowano zależność liczb hydroksylowych od szeregu parametrów jak lepkość, temperatura zagęszczenia i in.

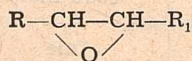
Определены гидроксильные числа в разной степени полимеризованных льняных масел, отчасти модифицированным пиридоновым методом, разработанным „Международной Комиссией исследования жиров“, чтобы в связи с этим установить свойства масел и выбрать надлежащий метод полимеризации. Исследована зависимость гидроксильных чисел от таких параметров, как вязкость, температура полимеризации итд.

By using a modified pyridine method given by the „International Commission of Fats Investigation“ hydroxyl value of flax oils polymerized in different degree have been determined to establish the properties of these oils and to find a proper method of oil polymerization-Hydroxyl value dependence on some parameters as viscosity, temperature of polymerization etc. have been discussed.

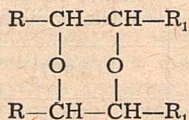
Zmiany zachodzące w olejach schnących wobec dużych ilości powietrza lub tlenu polegają głównie na powstawaniu nadtlenuków typu ROOR₁. Powstałe z nich rodniki przylączają atomy wodoru, dając wodoronadtlenki:



W miejscach podwójnych wiązań pod wpływem aktywnego tlenu powstają tlenki typu:



względnie dimery:



Jednocześnie powstają dimery zawierające grupy hydroksylowe.

Ten ostatni rodzaj dimerów ma szczególnie wpływ na własności powłok, powstałych z oleju lnianego zagęszczonego w atmosferze powietrza lub tlenu, z uwagi na silnie polarny charakter grup hydroksylowych oraz ich hydrofilność. Polarność tych grup powoduje lepszą przyczepność do podłoża błon powstałych z takich olejów, natomiast ich hydrofilność pogarsza wodoodporność błon. W związku z tym prowadzone były oznaczenia liczb hydroksylowych różnie

zagęszczonych olejów lnianych. Miały one na celu zbadanie własności różnie preparowanych olejów lnianych lub wybór metody zagęszczania pod aspektem wykorzystania dodatniego wpływu nieznacznej ilości grup hydroksylowych i uniknięcia ich nadmiaru ze względu na hydrofilność.

Liczba hydroksylowa oleju (LOH) podaje ilość mg wodorotlenku potasowego potrzebnego do zobojętnienia kwasu octowego, związanego przez 1 g oleju.

Liczbę hydroksylową oznacza się najlepiej metodą pirydynową, opracowaną przez „Międzynarodową komisję do badań tłuszczów“.

Podane w niniejszej pracy wyniki otrzymano przy zastosowaniu powyższej metody, przy czym zmodyfikowano nieco skład mieszaniny acetylującej. Oznaczenia wykonano w sposób następujący.

W kolbie (poj. 150 ml, wymiary szyjki: dł. 55 mm, śred. 20 mm) odważa się ok. 2 g badanego oleju i dodaje za pomocą pipety 5 ml mieszaniny acetylującej. Mieszaninę sporządza się z 20 ml ch. cz. bezwodnika kwasu octowego i 80 ml ch. cz. pirydyny. Przechowywać ją należy w suchym miejscu zabezpieczonym przed dostępem kwasu węglowego i kwaśnych par. W szyjce kolbki umieszcza się następnie mały lejek, zastępujący chłodnicę zwrotną. Wymiary lejka: dł. nóżki 50 — 55 mm, śr. lejka ok. 35 mm.

Kolbkę umieszcza się w łaźni glicerynowej, uprzednio podgrzanej do 80°C, zanurzając ją do głębokości 1 cm.

Temperaturę łaźni podnosi się do 100°C i utrzymuje w ciągu 1 godz. U nasady kolbki umieszcza się kołnierz z papieru

azbestowego celem niedopuszczenia do zbyt wielkiego ogrzania szyjki.

Po upływie 1 godz. wyjmuję się kolbkę z łaźni glicerynowej i po jej ostygnięciu dodaje pipetą 1 ml wody destylowanej. Zawartość kolbki ogrzewa się na skutek egzotermicznego charakteru reakcji powstawania kwasu octowego. Ewentualnie powstałe zmętnienie usuwa się przez dodanie kilku kropel pirydyny.

Kolbkę umieszcza się powtórnie w łaźni na przeciąg 10 min. Po ostygnięciu spłukuje się lejek oraz szyjkę kolbki 5 ml zubożonego alkoholu. Powstały wolny kwas octowy miareczkuje się, wobec błękitu alkalicznego 6B w ciemnych roztworach, względnie — fenoloftaleiny w jasnych roztworach, 0,5 n alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego.

Liczbę hydroksylową oblicza się wg równania:

$$\text{LOH} = \frac{28,05 (a - b) + \text{LK}}{e}$$

a — ilość ml 0,5 n KOH, użytego do miareczkowania ślepej próbki

b — ilość ml 0,5 n KOH, użytego do miareczkowania badanej próbki

e — ilość g oleju użytego do oznaczenia

LK—liczba kwasowa badanego oleju obliczona wg równania:

$$\text{LK} = \frac{\text{ml} \cdot \text{KOH} \times \text{miano} \times 5,611}{g}$$

g — ilość oleju użytego do oznaczenia.

Celem stwierdzenia, czy metoda ta daje zgodne i powtarzalne wyniki, określono liczbę hydroksylową oleju rycynowego farmaceutycznego, którego LOH jest znana.

Wobec tego, że wyniki były zgodne z danymi literatury, wykonano oznaczenia liczb hydroksylowych oleju lnianego surowego oraz trzech olejów lnianych zagęszczonych w podwyższonej temperaturze z przedmuchiwaniami powietrza na aparaturze fabrycznej. Wyniki zestawione są w tabeli 1.

Tabela 1

Lp.	Rodzaj oleju	Lepkość w cP	LK	LOH
1	olej rycynowy farmaceutyczny	940	1,25	162
2	olej lniany surowy	50	2,5	7,5
3	olej lniany nieodbiałczony dmuchany w 100°C w ciągu 92 godz.	306	2,6	33,9
4	olej lniany nieodbiałczony dmuchany w 100°C w ciągu 120 godz.	542	4,0	45,5
5	olej lniany nieodbiałczony dmuchany w 100°C w ciągu 177 godz.	986	4,0	60,0

Lepkość oznaczono kubkiem Frenkla o śr. otworu 3,5 mm w 20°C (1 sek. na kubku Frenkla o śr. 3,5 mm odpowiada 23,5 cP.).

Z tabeli 1 wynika, że LOH oleju lnianego powiększa się ze wzrostem ilości przedmuchiwanego powietrza, a w związku z tym ze wzrostem lepkości.

W celu wyznaczenia zależności liczby hydroksylowej oleju od sposobu zagęszczania, sporządzono w laboratorium olej lniany odbiałczony, który zagęszczano bez dostępu powietrza lub z przedmuchiwaniami powietrza w 100°C, 180°C i 260°C.

Odbiałczenie oleju wykonano przez ogrzewanie go z dodatkiem 3% ziemi bielącej w temp. 100—110°C w ciągu 1 godziny i następujące po tym odfiltrowanie ziemi.

Wyniki badań podane są w tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Rodzaj oleju	Lepkość w cP	LK	LOH
1	olej lniany odbiałczony dmuchany w 100°C	282	3,9	40,4
2	olej lniany odbiałczony dmuchany w 100°C, następnie grzany 1/2 h w 180°C	353	2,2	40,6
3	olej lniany odbiałczony zagęszczony w 280°C bez przedmuchiwania powietrza	317	2,6	7,0
4	olej lniany odbiałczony dmuchany w 180°C	341	1,7	30,5
5	olej lniany surowy dmuchany w 180°C	282	1,6	29,8
6	olej lniany odbiałczony dmuchany w 260°C	306	1,7	24,7

Powyższe badania wykazały, że:

1. Liczba hydroksylowa olejów zagęszczanych w atmosferze powietrza w jednakowej temperaturze rośnie ze wzrostem lepkości.

2. Liczby hydroksylowe olejów o tej samej w przybliżeniu lepkości są tym niższe, im temperatura zagęszczania była wyższa.

3. Na wysokość liczb hydroksylowych nie wpływa odbiałczanie oleju lnianego.

4. Kolor zagęszczanego oleju jest tym ciemniejszy, im temperatura zagęszczania była wyższa.

5. Kolor zagęszczanego w temperaturze 100°C w atmosferze powietrza oleju lnianego odbiałczonego jest jaśniejszy od koloru oleju lnianego wyjściowego.

6. Liczby hydroksylowe oleju lnianego zagęszczanego bez przedmuchiwania powietrza pozostają takie same jak LOH oleju wyjściowego.

W końcu należy zaznaczyć, że niższe liczby hydroksylowe olejów zagęszczanych w atmosferze powietrza w temperaturach wyższych można wytłumaczyć zachodzącą jednocześnie z dimeryzacją tlenową również dimeryzacją termiczną, która nie pociąga za sobą wzrostu liczby hydroksylowej.

Otrzymano 1.IX.53.

Literatura

1. Farmer, E. H., J. chem. Soc. **64**, 121, (1942)
2. Atherton Hilditch, T. P., J. chem. Soc., **66**, 195, (1944).
3. Skellon, J. H., Feuell, A. J., J. chem. Soc. **74**, 59, (1952).
4. Fette und Seifen **45**, 233, (1938).

E R R A T A

W artykule M. Struszyńskiego, T. Nowickiej i Z. Marczenko pt. „Fotokolorymetryczne oznaczanie srebra za pomocą p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny“ na str. 577 bieżącego rocznika w lewej szpalcie 3 wiersz od góry:

wydrukowano
5 ml roztworu rodaniny (dokładnie
odmierzonego pipetą).

powinno być
50 ml kwasu azotowego

Oznaczanie witaminy B₁₂ przy pomocy *Euglena gracilis**)

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

Zakład Technologii Rolnej W.S.R. w Poznaniu

Zastosowano *Euglena gracilis* var. *bacillaris* do oznaczania witaminy B₁₂ w materiale pochodzącym z hodowli promieniowców i bakterii. Zastosowano zmodyfikowaną pożywkę Rossa. Szczep *Euglena*, przed użyciem go do oznaczeń, pasażowano na pożywcę bez witaminy B₁₂. Wyniki oznaczeń były zgodne z wynikami uzyskanymi metodą spektrofotometryczną.

Применен вид *Euglena gracilis* var. *bacillaris* для определения витамина B₁₂ в материале, происходящем из культур лучистых грибов и бактерий. Применена модифицированная питательная среда Росса. Вид *Euglena* до употребления подвергался пасажу в питательной среде, не содержащей витамина B₁₂. Результаты определений согласуются с результатами, полученными по спектрофотометрическому методу.

Euglena gracilis var. *bacillaris* has been used to determine vitamin B₁₂ in material from the culture of Actinomycetes and bacteria. Modified Ross nutrient has been used. Before the determination the strain of *Euglena* has been cultivated on a nutrient without vitamin B₁₂. The results of determining have been in agreement with those obtained by spectrophotometric method.

Ilościowe oznaczanie witaminy B₁₂ przy pomocy *Euglena gracilis* należy do najbardziej czułych i specyficznych metod określania jej zawartości w różnych środowiskach. Huttner, Provasoli, Stokstad, Hoffmann, Belt, Franklin i Jukes (1949)⁴) używali *Euglena gracilis* do badania zawartości witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych. Robbins, Hervey i Stebbins⁶) (1950) stosowali ją do oznaczania witaminy B₁₂ w hodowlach drobnoustrojów, glebie, wodzie i różnym materiale roślinnym. Ross^{7,8}) (1950, 1952) używał *E. gracilis* do badania zawartości witaminy B₁₂ w płynach ustrojowych. W niniejszej pracy zastosowano *Euglena* do oznaczania witaminy B₁₂ w komórkach promieniowców i bakterii oraz w płynach fermentacyjnych uzyskanych z ich hodowli.

Część doświadczalna

1. Wykonanie pożywki

Do badań użyto szczepu *Euglena gracilis* var. *bacillaris* otrzymanego od Rossa. Hodowlę *Euglena* i oznaczenia witaminy B₁₂ przeprowadzano na pożywcę podanej przez Rossa (1952), zmodyfikowanej przez zastąpienie w niej kwasu jabłkowego kwasem winowym. Skład pożywki przedstawia się następująco:

1. Woda destylowana	900 ml
2. Forforan jednopotasowy, KH ₂ PO ₄ , (5% roztwór)	20 ml
3. Siarczan magnezu, MgSO ₄ · 7 H ₂ O (5% roztwór)	20 ml
4. Siarczan cynku, ZnSO ₄ · 7 H ₂ O (8,8% roztwór)	1 ml
5. Węglan wapnia, CaCO ₃ (1% zawiesina)	10 ml
6. Siarczan żelaza, FeSO ₄ · 7 H ₂ O (0,3% roztwór)	10 ml
7. Siarczan manganu, MnSO ₄ · 4 H ₂ O (1,62% roztwór)	1 ml
8. Siarczan miedzi, CuSO ₄ · 5 H ₂ O (3,92% roztwór)	0,1 ml
9. Siarczan kobaltu, CoSO ₄ · 7 H ₂ O (1,73% roztwór)	0,1 ml
10. Molibdenian sodu, Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O (1,01% roztwór)	0,1 ml
11. Kwas borowy, H ₃ BO ₃ (1,41% roztwór)	2,0 ml
12. Kwas glutaminowy	10 g
13. Kwas winowy	2 g
14. Aneuryna	2 mg
15. Uzupełnić wodą destylowaną do 1 000 ml	

Wszystkie składniki powinny być najwyższej jakości i czystości. Zestawiając składniki pożywki według powyższej kolejności, dodawano następny po całkowitym zmieszaniu

względnie rozpuszczeniu poprzedniego. Po zmieszaniu wszystkich składników doprowadzano pH pożywki do wartości 3,6 za pomocą 10% roztworu kwasu fosforowego lub ługu sodowego. Następnie stawiano pożywkę do wrzącej łaźni wodnej na 30 minut. Po wyjęciu z łaźni wodnej studzono ją do temperatury pokojowej, sprawdzano i ew. korygowano pH, sączono przez bibułę i wyjaławiano w autoklawie w temperaturze 110° w ciągu 10 minut. Przed użyciem rozlewano pożywkę jałowo po 2 ml do epruwetek o rozmiarach 120 × 15 mm.

Pożywkę wykonywano świeżo co tydzień. Poszczególne roztwory wchodzące w skład pożywki przygotowywano w jałowej wodzie destylowanej i przechowywano w lodówce w temp. 4°. Odnawiano je co miesiąc. Epruwetki używane do rozlewania pożywek, pipety i inne szkło myto mieszaniną chromową, a następnie płukano godzinę w bieżącej wodzie wodociągowej i godzinę w trzykrotnie zmienianej wodzie destylowanej.

Wykonana w ten sposób pożywka jest pożywką podwójnie stężoną. Była ona zawsze rozcieńczona w stosunku 1:1 przez dodanie do epruwetek 2 ml znanego roztworu witaminy B₁₂ albo badanego roztworu lub wody destylowanej.

2. Hodowla *Euglena gracilis*

Szczep *Euglena gracilis* hodowano na pożywcę z dodatkiem 2 ml roztworu witaminy B₁₂ (do każdej epruwetki) zawierającego 160 µg B₁₂/ml. W ten sposób w epruwetce znajdowało się 4 ml pożywki (rozcieńczonej), zawierającej 80 µg B₁₂/ml. Każdą epruwetkę zaszczipiano jedną kroplą 7-dniowej hodowli *Euglena*, doprowadzonej uprzednio wodą destylowaną do gęstości odpowiadającej 35% przepuszczalności światła mierzonej na fotokolorymetrze Leitza przy użyciu filtru czerwonego. Epruwetki stawiano następnie do statywów drucianych, które umieszczano na płycie szklanej oświetlonej od dołu z odległości 50 cm lampami jarzeniowymi. Urządzenie oświetlające znajdowało się w pokoju - cieplarni o temperaturze 27—28°.

Rozwój *Euglena* dawał się już zauważyć około piątego dnia hodowli, a stawał się intensywny po 7 dniach. Kultury *Euglena* przechowywano w lodówce w temperaturze 4°, przeszczipiając je co tydzień na świeżą pożywkę. W ten sposób utrzymywane szczepy nadawały się do oznaczania witaminy B₁₂ po przeszło półtorarocznym okresie przeszczipiania. Prze-

*) Referat wygłoszony na posiedzeniu sekcji A, XII Zjazdu Mikrobiologów Polskich w Łodzi w dn. 8—10. XI. 1952 r.

konano się także, że Euglena przechowywana bez przeszczepteń w lodówce (przy 4°) w ciągu 8 miesięcy była również dobra do oznaczania.

3. Przygotowanie Euglena gracilis do oznaczeń

Siedmiodniowe kultury Euglena na pożywce zawierającej 80 μg B₁₂/ml użyte do zaszczepienia nie dawały pożądanych różnic w intensywności rozwoju na pożywkach z różnymi ilościami witaminy. W celu „uczulenia” Euglena na witaminę B₁₂ pasażowano ją na pożywkę bez tej witaminy rozcieńczonej w stosunku 1:1 wodą destylowaną. O znaczeniu wygłodzenia kultur Euglena z witaminy B₁₂ wspomniano w dyskusji nad pracą Hamiltona, Hutnera i Provasoli²⁾ (1952).

W celu pasażowania Euglena doprowadzano 7-dniową jej kulturę na pożywkę zawierającą 80 μg B₁₂/ml do 35% przepuszczalności światła przy pomocy wody destylowanej. Jedną kroplą tak przygotowanej kultury zaszczepiano pożywkę rozcieńczoną uprzednio w stosunku 1:1 wodą destylowaną i hodowano na urządzeniu oświetlającym przez 7 dni. Rozwój Euglena na pożywkę bez witaminy był bardzo słaby. Z kulturą uzyskaną po pierwszym pasażu wykonano dla celów doświadczalnych dalsze pasáže. Wyniki tych doświadczeń ilustruje tabela 1.

Tabela 1

	% przepuszczalności światła ¹⁾
Kultura po pierwszym pasażu	85—92
„ „ drugim „	92—95
„ „ trzecim „	97—99
„ „ czwartym „	100

Z tabeli 1 wynika, że każdy pasaż na pożywkę bez witaminy B₁₂ prowadził do coraz słabszego rozwoju Euglena. Do oznaczeń zawartości witaminy B₁₂ w badanym materiale używano kultur po pierwszym pasażu. Rozwijały się one dobrze i reagowały na zmiany zawartości witaminy B₁₂ lepiej niż kultury po przejściu drugiego względnie dalszych pasażów.

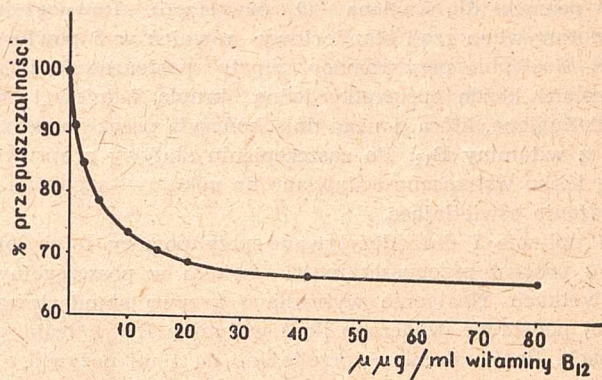
4. Hodowla Euglena na pożywkach ze znaczną ilością witaminy B₁₂

Rozwój Euglena na pożywkach rozcieńczonych w stosunku 1:1 badanymi roztworami określano w procentach przepuszczalności światła. Otrzymane wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi z tak zwanego rzędu standartowego. Rząd ten składał się z 10 epruwetek zawierających po 2 ml pożywki dla Euglena, do których dodano kolejno: do pierwszej 2 ml wody destylowanej, a do następnych po 2 ml roztworu witaminy B₁₂ zawierającego 2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 80 i 160 μg B₁₂/ml. Uzyskiwano w ten sposób w kolejnych epruwetkach następujące stężenia witaminy B₁₂ w pożywce: 0, 1,25, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 40 i 80 μg B₁₂/ml. Rząd standartowy wykonywano w pięciu powtórzeniach.

Każdą eprówetkę zaszczepiano przy pomocy pipety pasteurowskiej jedną kroplą hodowli Euglena po pierwszym pasażu na pożywkę bez witaminy B₁₂ i hodowano 7 dni w wyżej podanych warunkach. Po upływie tego czasu odczytywano procent przepuszczalności światła we wszystkich epruwetkach rzędu standartowego, obliczano średnie z pięciu powtórzeń i wykreślano krzywą. Na wykresie 1 podano przykład krzywej standartowej.

¹⁾ Procent przepuszczalności światła mierzono we wszystkich doświadczeniach na fotokolorymetrze Leitza przy użyciu filtra czerwonego.

Z krzywej standartowej wynika, że największe różnice w intensywności wzrostu przypadają na zawartość witaminy B₁₂ w pożywce w granicach od 1—20 μg B₁₂/ml pożyw-



Wykres 1. Rozwój Euglena w zależności od ilości witaminy B₁₂ w pożywce (Krzywa standartowa)

ki. Dlatego też w późniejszych doświadczeniach wyeliminowano z rzędu standartowego epruwetki zawierające 40 i 80 μg B₁₂/ml pożywki. Rząd standartowy nastawiano każdorazowo z badaną serią prób.

5. Przygotowanie prób do oznaczeń

Zawartość witaminy B₁₂ oznaczano w hodowlach promieniowców oraz bakterii. Materiałem do oznaczania były sfermentowane pożywki wraz z komórkami drobnoustrojów, odwirowane komórki (grzybnia) drobnoustrojów lub płyny fermentacyjne uzyskane po odwirowaniu komórek. Podobnie jak wielu autorów np. Tarr⁹⁾ (1951), Jackson, Witfield, De Vries, Nelson i Evans¹⁾ (1951), stosowaliśmy uwalnianie witaminy B₁₂ z komórek.

Uwalnialiśmy witaminę w następujący sposób: W wypadku badania zawartości witaminy B₁₂ w sfermentowanej pożywce zawierającej komórki drobnoustrojów dodawaliśmy po ukończonym okresie fermentacji 10% roztworu KCN (1 ml roztworu na 100 ml pożywki), doprowadzaliśmy pH do 6,0—6,5 i pozostawialiśmy na jedną godzinę, po czym autoklawowaliśmy 10 min. w 115°. W przypadku badania zawartości witaminy B₁₂ w komórkach drobnoustrojów odwirowane komórki (grzybnie) zadawano wodą destylowaną, zwykle w ilości równej połowie objętości pożywki, po czym dalej postępowano jak ze sfermentowaną pożywką (dodawano KCN itd). W obu powyższych przypadkach, to jest przy badaniu sfermentowanej pożywki i badaniu odwirowanych komórek, stosowano także uwalnianie witaminy B₁₂ za pomocą ogrzewania zakwaszonego kwasem trójchloroctowym (do pH 3,0) materiału w ciągu 15 min. w temp. 60°. W wypadku badania płynów fermentacyjnych uzyskanych po odwirowaniu komórek postępowano w ten sposób, że do płynu dodawano (jak wyżej) roztworu KCN, nastawiano pH na 6,0—6,5 i pozostawiano na 1 godzinę, po czym ogrzewano w ciągu 30 minut w aparacie Kocha.

Tak przygotowany materiał rozcieńczano wodą destylowaną. Rozcieńczenia dobierano w zależności od badanego materiału tak, aby zawarta w roztworze rozcieńczonym witamina przypadała na korzystny do porównania odcinek krzywej standartowej. W dobrze dobranym rozcieńczeniu na 1 ml powinno przypadać od 1—20 μg B₁₂. Na przykład materiał otrzymywany z hodowli promieniowców glebowych rozcieńczano zwykle w granicach od 1:10 000 do 1:100 000.

6. Wykonanie oznaczeń

Z rozcieńczenia badanego materiału pobierano jałowo po 2 ml i dodawano kolejno do 5 epruwetek zawierających po 2 ml pożywki dla *Euglena* (5 powtórzeń). Równocześnie przygotowywano rząd standartowy również w 5 powtórzeniach. Następnie przy pomocy pipety pasteurowskiej zaszczepiano każdą epruwetkę jedną kroplą 7-dniowej hodowli *Euglena*, która danego dnia kończyła pasaż na pożywce bez witaminy B₁₂. Po zaszczepieniu statywy z epruwetkami lekko wstrząsano i stawiano do pokoju — cieplarki na urządzenie oświetlające.

Po upływie 7 dni odczytywano przy pomocy fotokolorymetru procent przepuszczalności światła w poszczególnych epruwetkach. Następnie wykreslano krzywą standartową i na jej podstawie oznaczano ilość witaminy B₁₂ w badanych próbach. Ilość witaminy przeliczano na 1 ml pożywki, na której hodowano badany drobnoustrój.

Omówienie wyników

Metoda oparta na zastosowaniu *Euglena gracilis* jest jedną z najlepszych metod biologicznego oznaczania witaminy B₁₂ (Heinrich 1952). Szczególnie duże usługi oddaje ona przy badaniu złożonego chemicznie materiału, jakim są sfermentowane pożywki, gdzie zawodzą lub następczą duże trudności metody fizykochemiczne. Poza tym, z uwagi na swą wielką czułość, metoda z *Euglena* jest nie do zastąpienia w badaniach materiału zawierającego mało witaminy B₁₂, jak np. w produktach spożywczych, wodach zbiorników naturalnych itp.

W naszych doświadczeniach metoda z *Euglena* dawała dobre wyniki, przy czym odchylenia nie przekraczały 8% błędu. Sprawdziliśmy ją spektrofotometrycznie⁵⁾ (Janicki, Pawełkiewicz, Stawicki i Zodrow, 1953). Porównanie wyników oznaczania szeregu prób metodą z *Euglena* i metodą spektrofotometryczną przedstawione jest w tabeli 2.

Tabela 2

Porównanie wyników oznaczenia witaminy B₁₂ w grzybniach promieniowców. Oznaczano metodami: z *Euglena* i spektrofotometryczną

<i>Euglena gracilis</i> μg B ₁₂ /ml pożywki	Metoda spektrofotometryczna μg B ₁₂ /ml pożywki
0,00	0,00
0,02	0,00
0,20	0,24
0,31	0,33
0,50	0,61
0,51	0,56
0,83	0,86
0,91	0,82

Wadą metody z *Euglena* jest długi okres trwania oznaczenia. Z uwagi jednak na swą specyficzność i czułość metoda ta wydaje się być jedną z najlepszych do oznaczania witaminy B₁₂ w badaniach przyrodniczych.

Otrzymano 25.VII.53

Literatura

1. Jackson, W. G., Witfield, G. B., De Vries, W. H., Nelson, H. A., Evans, J. S. J. A. Chem. Soc., **73**, 337, (1951).
2. Hamilton L. D. Hutner, S. H., Provasoli, L., The Analyst, **77**, 618, (1952)
3. Heinrich, H. C. Z. Anal. Chem. **135**, 251, (1952).
4. Huttner, S. H., Provasoli, L., Stokstad, E. L. R., Hoffmann, C. E., Belt, M., Franklin, A. L., Jukes, T. H., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **70**, 118, (1949)
5. Janicki, J., Pawełkiewicz, J., Stawicki, St., Zodrow, K., Przem. Chem. (32) **IX**, 509 (1953)
6. Robbins, W. J., Hervey, A., Stebbins, M., Bulletin of the Torrey Botanical Club, **77**, 423, (1950)
7. Ross, G. I. M., Nature, **166**, 270, (1950)
8. Ross, G. I. M., J. Clinical Pathology, **5**, 250, (1952)
9. Tarr, H. L. A. Canadian Journal of Technology, **29**, 391, (1951)

Spektrofotometryczne oznaczanie czystości antracenu

D. Ciecierska, K. Gorczyńska i J. Świętosławska
Zakład Fizyki Technicznej I.Ch.O.

Opracowano na drodze spektrofotometrii w nadfiolecie (spektrofotometr Beckmana Model DU) metodę, oceny czystości antracenu zawierającego domieszki fenantrenu i karbazolu. Oznaczano antracen w produkcie oczyszczonym — metodą zwykłą (błąd względny do 0,8%) i różnicową (błąd względny do 0,7%), sumarycznie karbazol i fenantren oraz orientacyjnie fenantren i karbazol, każdy oddzielnie.

Разработан способ определения чистоты антрацена с примесью фенантрена и карбазола спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовой части спектра с применением спектрофотометра Бекмана, модель DI. Антрацен определялся в очищенном продукте по обыкновенному методу (относительная ошибка до 0,8%) и по разностному методу (относительная ошибка до 0,7%). По этому методу можно кроме того определить количество карбазола и фенантрена совместно и каждого из них в отдельности.

A method of determining the purity of anthracene by using ultraviolet sepctrophotometry (Beckman spectrophotometer Model DU) has been worked out. Determining anthracene in purified product by usual method (relative error no higher than 0,8%) and by differential method (relative error no higher than 0,7) determining phenanthrene and carbazole together and each of this impurities separately have been described.

1. Wstęp

Antracen jest cennym surowcem chemicznym, szczególnie poszukiwanym przez przemysł farbiarski. Do syntezy barwników konieczny jest produkt o dużej i znanej zawartości antracenu. Czystość antracenu oznacza się dwiema metodami chemicznymi: jedna z nich polega na utlenianiu antracenu do antrachinonu i oznaczaniu antrachinonu wagowo (1,7); druga

opiera się na wiązaniu antracenu z bezwodnikiem maleinowym i oznaczaniu niezwiązanej części bezwodnika alkalimetrycznie (7). Metody te dają wyniki wystarczająco dokładne, jednakże wykonanie oznaczenia jednej próbki np. metodą antrachinonową wymaga ok. 8 godzin czasu i z tego względu w przemyśle jest dość kłopotliwe. Zastosowanie metody spektrofotometrycznej miało na celu między innymi skrócenie czasu oznaczeń.

2. Literatura

Mniej więcej dziesięć lat temu zaczęły pojawiać się próby stosowania metody spektrofotometrycznej do oznaczania antracenu.

W 1944 r. ukazała się praca Croppera i Stafforda (3). Autorowie oznaczali antracen po wydzieleniu go na kolumnie chromatograficznej na podstawie absorpcji roztworu antracenu w chlorobenzenie przy $\lambda_1 = 370 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 380 \text{ m}\mu$.

W 1946 r. Morton i Stubbs (8, 9) na przykładzie oznaczania antracenu omawiają metodę eliminacji na drodze spektrofotometrycznej niezidentyfikowanych zanieczyszczeń. Korzystali oni jako z analitycznych z następujących długości fali:

$\lambda_1 = 356 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 366 \text{ m}\mu$, i $\lambda_3 = 375 \text{ m}\mu$.

Metodę tę opracowali dokładniej i znacznie uprościli Hazlett, Hannan i Wells (5). Oznaczali oni antracen w produktach o zawartości 35—90% antracenu stosując również metodę eliminacji niezidentyfikowanych zanieczyszczeń podłoża. Autorowie jako z analitycznych korzystali z następujących długości fal: $\lambda_1 = 358 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 376 \text{ m}\mu$. Wyniki zgodne z oznaczeniami chemicznymi otrzymywali dla pomiarów przy $\lambda_2 = 376 \text{ m}\mu$. Błąd względny oznaczenia wynosił ok 2%.

Metodę spektrofotometryczną zastosował również Golumbic (4) do oznaczania antracenu, fenantrenu i karbazolu rozdzielanych metodą ekstrakcji w przeciwnym kierunku. Mieszaninę rozdzielał na karbazol i sumę fenantrenu i antracenu i oznaczał je kolejno stosując $\lambda_1 = 234 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 375 \text{ m}\mu$.

W 1953 r. ukazała się praca Żukarewa i Andrejewa (10) opisująca przystosowanie fotometrów wizualnych do badań absorpcyjnych w nadfiolecie. Przy zastosowaniu tego przyrządu autorowie oznaczali między innymi antracen.

3. Sposób rozwiązania zadania

Wyczerpująca charakterystyka czystości związku chemicznego powinna zawierać pełną analizę ilościową próbek. Analiza spektrofotometryczna mieszanin wieloskładnikowych nasuwa obecnie jeszcze duże trudności, dlatego nie można było rozwiązać zadania w sposób powyżej podany. W pracy tej, posiadającej charakter wstępny, czystość próbek antracenu oceniano opierając się na następujących danych otrzymanych na drodze spektrofotometrycznej:

- Zawartości procentowej czystego antracenu w próbce
- Orientacyjnym oznaczeniu karbazolu, fenantrenu i sumy karbazolu i fenantrenu, które stanowią domieszki najczęściej występujące w antracenie.

4. Część doświadczalna — ogólna

4. 1. W pracy tej stosowano następujące oznaczenia wielkości występujących we wzorze na prawo Lamberta — Beera

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k c l$$

A — wartość absorpcji

I_0 — natężenie promieniowania po przejściu przez rozpuszczalnik

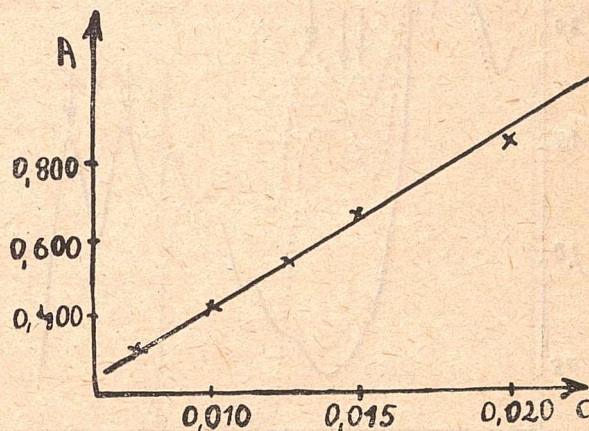
I — natężenie promieniowania po przejściu przez roztwór substancji badanej

k — współczynnik absorpcji charakteryzujący ośrodek badany, liczkowo równy absorpcji roztworu przy jednostkowym stężeniu i jednostkowej grubości warstwy

c — stężenie wyrażone w gramach substancji na litr roztworu

l — grubość warstwy absorbującej wyrażona w centymetrach.

4. 2. Stosowalność do prawa Lamberta — Beera sprawdzano wykonując wykres $A = f(c)$ lub też przez stwierdzenie dostatecznej stałości współczynników absorpcji wyznaczonych na podstawie pomiarów absorpcji kilku roztworów wzorcowych danego związku o różnych stężeniach. Dla ilustracji podano na rys. 1 wykres wzorcowy $A = f(c)$ dla roztworów antracenu przy $\lambda = 357 \text{ m}\mu$, a w tabeli 1 dane pomiarowe.



Rysunek 1.
Wykres zależności $A = f(c)$ dla etanolowych roztworów antracenu wzorcowego

Tabela 1

Zestawienie wartości absorpcji i współczynników absorpcji dla etanolowych roztworów antracenu wzorcowego $\lambda = 357 \text{ m}\mu$

Stężenie w gram./litr	Wartość absorpcji	Współcz. absorp.	K śred.
0,0200	0,8569	42,85	42,84
0,0150	0,6576	43,84	
0,0125	0,5361	42,89	
0,0100	0,4283	42,83	
0,0075	0,3135	41,80	

4. 3. Stężenia roztworów wzorcowych, mieszanin wzorcowych, a także i próbek dobierano tak, by wartości absorpcji leżały w granicach 0,2—0,7 (6).

Jako rozpuszczalników używano: alkohol etylowy z P.M.S. i chloroform ch.cz. (nomenklatura dawna) F.O.Ch. — Gliwice. Alkohol był znacznie wygodniejszy do pracy, jednakże ze względu na małą rozpuszczalność bardziej zanieczyszczonych próbek antracenu, w niektórych przypadkach konieczne było stosowanie chloroformu.

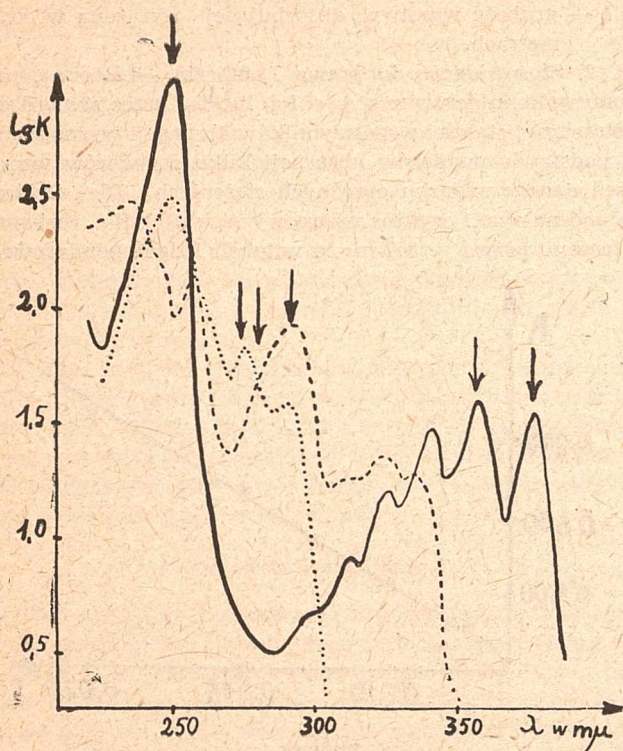
Jako substancje wzorcowe stosowano: antracen, fenantren i karbazol ch.cz. f-my Eastman-Kodak, dla których zakładano 100% zawartości czystych substancji.

Pomiary absorpcji wykonywano na spektrofotometrze Beckmana Model D.U. Jako źródło światła stosowano lampę wodorową stanowiącą wyposażenie przyrządu. Pomiary wykonywano przy użyciu naczynek o grubości warstwy: 1 cm i 0,33 cm.

5. Część doświadczalna — szczegółowa

5. 1. Na wstępie wykonano pomiar absorpcji roztworów wzorcowego antracenu, fenantrenu i karbazolu w alkoholu etylowym. Punktowano co 5 $\text{m}\mu$ przy szerokości szczeliny: 220 — 250 $\text{m}\mu$ 2 — 1 mm 250 — 350 $\text{m}\mu$ 1 — 0,4 mm zestawiono krzywe absorpcji dla tych trzech związków na jednym rysunku (rys. 2).

Urozmaicony przebieg krzywych umożliwia rozwiązanie postawionego zadania — oznaczenie czystości antracenu — w różny sposób.



Rysunek 2.

Przebieg krzywych absorpcji etanolowych roztworów wzorcowego:

— antracenu
 - - - karbazolu
 fenantrenu

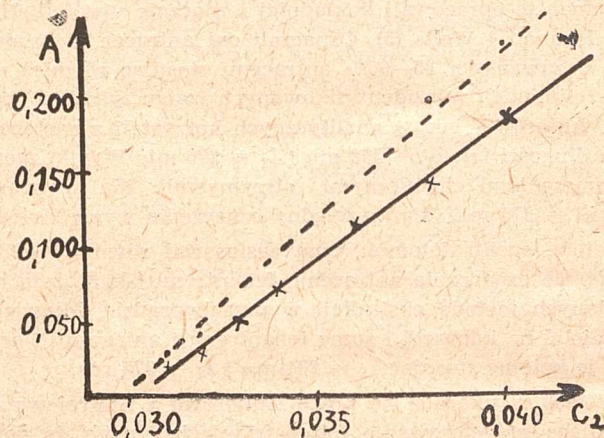
- a) Wykonując pomiary przy $\lambda_1 = 357 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 376 \text{ m}\mu$, można oznaczyć zawartość antracenu w mieszaninie z pominięciem absorpcji związanej z obecnością karbazolu i fenantrenu,
- b) W nieobecności fenantrenu z pomiarów absorpcji przy $\lambda = 292 \text{ m}\mu$, po odliczeniu absorpcji znanej ilości antracenu, oznaczyć ilościowo karbazol.

c) Wykonując pomiary przy $\lambda = 280,5 \text{ m}\mu$, po odliczeniu absorpcji antracenu oznaczać ilościowo sumę fenantrenu i karbazolu.

d) Wykonując pomiary przy $\lambda = 274 \text{ m}\mu$ i $\lambda = 292 \text{ m}\mu$, po odliczeniu absorpcji antracenu oznaczać fenantren i karbazol, każdy osobno.

5. 2. Oznaczanie antracenu w próbach o zawartości antracenu 85—100% wykonywano dwiema metodami:

5. 2. 1. Dla zakresu widma powyżej $350 \text{ m}\mu$ fenantren i karbazol wykazują tak małe współczynniki absorpcji, że absorpcja mieszaniny, przy małej zawartości domieszek, zależy praktycznie tylko od antracenu. Wyniki oznaczeń antracenu w mieszaninach wzorcowych zawierających antracen i karbazol zebrane są w tabeli 2.



Rysunek 3.

Wykres wzorcowy do oznaczania antracenu metodą różnicową:

— $\lambda_1 = 357 \text{ m}\mu$
 — $\lambda_2 = 376 \text{ m}\mu$

5. 2. 2. Zastosowano także do oznaczania antracenu w tym samym zakresie widma metodą różnicową (6). W metodzie tej jako „odnośnik” stosowano roztwór wzorcowy antracenu

Tabela 2

Zestawienie wyników oznaczeń antracenu w mieszaninach wzorcowych metodą zwykłą

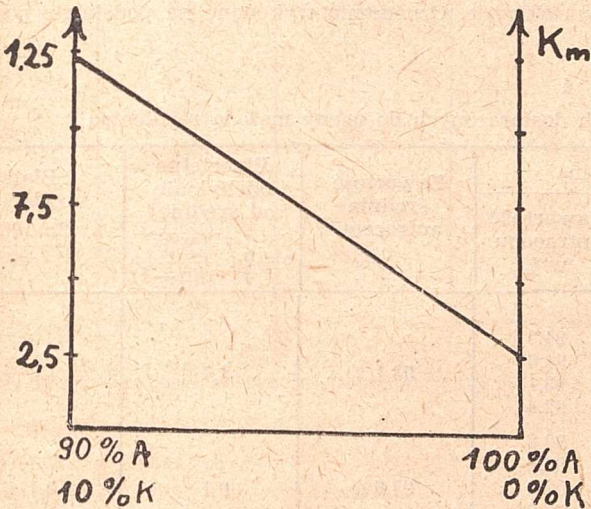
Nr mieszaniny	Stężenia sumaryczne	Wartość absorpcji A	Stężenia wyznaczone	Wyznaczona zawartość antracenu c%	Wyznaczona średnia zawartość antracenu c _w %	Zawartość założona c _z %	Przeciętne odchylenie od średniej $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$ *)	Błąd względny $\frac{2\sigma \cdot 100}{c_w}$	Odchylenie wyznacz. wartości średniej od c _z - δ	Błąd względny $\frac{\delta \cdot 100}{c_z}$
1	0,010	0,3345	0,00904	90,4	90,3	93,0	0,6	1,3%	2,7	2,9%
	0,0095	0,3232	0,00873	91,9						
	0,0085	0,2823	0,00763	89,8						
	0,0080	0,2644	0,00714	89,3						
2	0,010	0,3506	0,00948	94,8	94,6	95,0	0,7	1,5%	0,4	0,4%
	0,0095	0,3261	0,00881	92,7						
	0,0090	0,3205	0,00866	96,2						
	0,0080	0,2806	0,00758	94,7						
3	0,0095	0,3261	0,00881	92,7	96,4	97,0	1,3	2,7%	[0,6	0,6%
	0,0090	0,3269	0,00884	98,2						
	0,0085	0,3090	0,00833	98,0						
	0,0080	0,2865	0,00774	96,8						
4	0,0095	0,3467	0,00937	98,6	98,7	99,0	0,8	1,6%	0,3	0,3%
	0,0090	0,3224	0,00871	96,8						
	0,0085	0,3171	0,00857	100,8						
	0,0080	0,2916	0,00788	98,5						
5	0,010	0,3545	0,00905	98,5	99,5	99,5	0,6	1,2%	0	0%
	0,0095	0,3645	0,00958	100,8						
	0,0090	0,3326	0,00899	99,9						
	0,0085	0,3115	0,00842	99,0						
Ś r e d n i a							0,8	1,7%	0,8	0,6%

*) $\Delta = c_w - c_z$

o stężeniu 0,03 g/l w etanolu. Korzystano z prawa Lamberta — Beera w postaci:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = k \cdot l \cdot (c_2 - c_1) \text{ gdzie:}$$

- I_1 — natężenie promieniowania po przejściu przez „odnośnik” — roztwór wzorcowy o znanym stężeniu
- I_2 — natężenie promieniowania po przejściu przez roztwór badany
- k — współczynnik absorpcji
- l — grubość warstwy
- c_2 — stężenie roztworu badanego
- c_1 — stężenie roztworu wzorcowego — „odnośnika“.

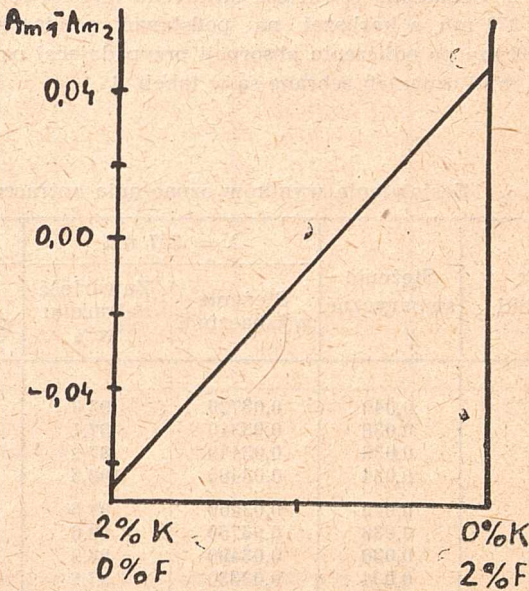


Rysunek 4.

Wykres wzorcowy $K_m = f(c)$ dla mieszanin wzorcowych o składzie 90–100% antracenu, 0–10% karbazolu.

W metodzie tej korzystano z tych samych wartości długości fali odpowiadających maksymalnym absorpcjom $\lambda_1 = 357 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 376 \text{ m}\mu$ i stosowano metodę graficzną wyznaczania zawartości. Wykres wzorcowy przedstawiający zależność $A = f(c_2)$ wykonano na podstawie pomiarów absorpcji dla siedmiu etanolowych roztworów antracenu wzorcowego o stężeniach bliskich stężeniu „odnośnika” — rysunek 3.

Wyniki oznaczeń antracenu w mieszaninach wzorcowych zawierających antracen 95–100% i karbazol podane są w tabeli 3. Dokładność oznaczenia nie wzrasta tu o tyle, ile moż-



Rysunek 5.

Wykres zależności $A_{m1} - A_{m2} = f(c)$ dla mieszanin o zawartości sumarycznej fenantrenu i karbazolu 2%.

Tabela 3

Zestawienie wyników oznaczania antracenu w mieszaninach wzorcowych metodą różnicową

Nr mie- sza- niny	Stężenie suma- ryczne	$\lambda = 357 \text{ m}\mu$		$\lambda = 376 \text{ m}\mu$		Zawar- tość średnia antrace- nu c_w	Zawar- tość za- łożona antrace- nu c_z	Przeciętne odchylenie od średniej $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$	Błąd względny $\frac{2\sigma \cdot 100}{c_w}$	Odchyle- nie wy- znaczon. wartości średn. od założon. δ	Błąd względny $\frac{\delta \cdot 100}{c_z}$
		Stężenie wyzna- czone c_w	Zawar- tość an- tracenu $c \%$	Stężenie wyzna- czone	Zawar- tość an- tracenu $c \%$						
I	0,040	0,03887	97,2	0,03841	96,0	97,6%	98,0%	0,5	1%	0,4	0,4%
	0,038	0,03785	99,6	0,03658	96,3						
	0,036	0,03441	95,6	0,03472	96,4						
	0,034	0,03373	99,2	0,03357	98,7						
	0,032	0,03165	98,9	0,03140	98,1						
II	0,040	0,03980	99,5	0,03842	96,0	98,2%	98,0%	1,0	2%	0,2	0,2%
	0,038	0,03743	98,5	0,03582	94,3						
	0,036	0,03515	97,6	0,03462	96,2						
	0,034	0,03310	97,4	0,03334	98,1						
	0,032	0,03150	98,8	0,03399	105,6						
III	0,040	0,03965	99,1	0,03930	98,3	98,7%	98,0%	0,5	1%	0,7	0,7%
	0,038	0,03720	97,8	0,03729	98,1						
	0,036	0,03545	98,7	0,03605	100,1						
	0,034	0,03247	95,5	0,03417	100,5						
	0,032	0,03180	99,4	0,03590	99,7						
IV	0,040	0,03775	94,4	0,03732	93,3	96,0%	95,0%	0,6	1,2%	1,0	1,0%
	0,038	0,03630	98,2	0,03568	93,9						
	0,036	0,03470	96,4	0,03505	97,4						
	0,034	0,03252	95,6	0,03337	98,1						
	0,032	0,03057	95,5	0,03100	96,9						
V	0,040	0,03892	97,3	0,03891	97,3	95,9%	95,0%	0,1	0,2%	0,9	0,9%
	0,038	0,03630	95,5	0,03631	95,5						
	0,036	0,03413	94,8	0,03400	94,4						
	0,034	0,03252	95,6	0,03281	96,5						
	0,032	0,03065	95,7	0,03081	96,3						
Ś r e d n i a								0,54	1,1%	0,7	0,7%

na byloby spodziewać się na podstawie danych z pracy Hiskeya (6). Wykonano także oznaczenia metodą różnicową zawartości antracenu w próbkach oczyszczonego antracenu. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 4.

5. 3. Do wyznaczania zawartości domieszek karbazolu w antracenie zastosowano trzy metody spektrofotometryczne:

5. 3. 1. Oznaczanie zawartości antracenu i karbazolu w mieszaninach wzorcowych na podstawie układu dwóch równań (2), dla analitycznych długości fali: $\lambda_1 = 292 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 357 \text{ m}\mu$. Wyniki oznaczeń zebrane są w tabeli 5.

5. 3. 2. Oznaczano zawartość antracenu metodą różnicową z $\lambda = 376 \text{ m}\mu$, a karbazol na podstawie pomiarów przy $\lambda = 292 \text{ m}\mu$ po odliczeniu absorpcji przypadającej na antracen. Wyniki oznaczeń zebrane są w tabeli. 6.

5. 3. 3. Oznaczano zawartość antracenu i karbazolu w mieszaninie na podstawie wykresu wzorcowego:

$$k_m = f(c)$$

k_m — współczynnik absorpcji mieszaniny

$$k_m = \frac{A_m}{c_m}$$

A_m — absorpcja mieszaniny
 c — skład procentowy mieszaniny
 c_m — stężenie sumaryczne mieszaniny

Wykres wzorcowy kreślono w oparciu o dwa punkty, które wyznaczano na podstawie znanych współczynników absorpcji antracenu i karbazolu dla dwu mieszanin o określonym składzie. Oznaczenia wykonano na podstawie pomia-

T a b e l a 4
Zestawienie wyników oznaczania antracenu w próbkach dostarczonych do oceny metodą różnicową

Nr próbki	Stężenie sumaryczne	$\lambda = 357 \text{ m}\mu$		$\lambda = 376 \text{ m}\mu$		Zawartość średnia antracenu c	Przeciętne odchylenie od średniej $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$	Błąd względny $\frac{2\sigma \cdot 100}{c}$
		Stężenie wyznaczone	Zawartość antracenu w %	Stężenie wyznaczone	Zawartość antracenu w %			
1.	0,040	0,03720	93,0	0,03778	94,5	93,1 %	1,7	1,8 %
	0,038	0,03310	87,1	0,03595	94,6			
	0,036	0,03440	87,2	0,03350	93,1			
	0,034	0,03485	102,5	0,03140	92,4			
2.	0,040	0,03900	97,5	0,03975	99,8	97,6 %	0,1	0,1 %
	0,038	0,03750	98,6	0,03725	98,0			
	0,036	0,03490	96,9	0,03495	97,1			
	0,034	0,03330	97,6	0,03295	96,9			
3.	0,032	0,03120	97,5	0,03085	96,4	96,5 %	0,13	0,13%
	0,040	0,0387	96,0	0,03837	95,9			
	0,038	0,0367	96,5	0,03881	96,9			
	0,036	0,0348	96,6	0,03455	96,0			
	0,034	0,03255	100,4	0,03239	95,3	średnia	0,65	0,7 %
	0,032	0,0306	95,6	0,03049	95,6			

T a b e l a 5
Zestawienie wyników oznaczania antracenu i karbazolu w mieszaninach wzorcowych z układu dwóch równań.

Nr mieszaniny	Stężenie sumaryczne		Współczynnik absorp. miesz.		Wyznaczona zawartość		Średnia zawartość cw		Zawartość założona cz		Przeciętne odchyl. od śred. σ		Błąd wzgl. $\frac{2\sigma \cdot 100}{C_w}$		Odchylenie wyznacz. wart. śred. od założ. δ		Błąd wzgl. $\frac{\delta \cdot 100}{C_z}$	
	$\lambda=292$ mμ	$\lambda=357$ mμ	$\lambda=292$ mμ	$\lambda=357$ mμ	antra- cenu	karba- zolu	antra- cenu	karba- zolu	antra- cenu	karba- zolu	antra- cenu	karba- zolu	antra- cenu	karba- zolu	antra- cenu	karba- zolu	antra- cenu	karba- zolu
I	0,050	0,010	9,29	38,0	88,8	7,09	87,8%	6,81%	93,0%	7%	0,8	0,09	1,8%	2,6%	5,2	0,19	5,6%	2,7%
	0,0475	0,0095	9,13	38,3	89,5	6,70												
	0,0425	0,0085	8,9	37,0	86,4	6,75												
	0,0400	0,0080	8,9	36,9	86,4	6,76												
II	0,10	0,010	7,1	39,25	91,7	4,82	88,0%	4,91%	95,0%	5%	1,9	0,1	4,3%	4%	7,0	0,09	7,4%	1,8%
	0,095	0,0095	6,9	38,9	90,9	4,67												
	0,090	0,0090	7,3	36,2	84,6	5,22												
	0,080	0,0080	7,0	36,2	84,6	4,92												
III	0,095	0,0095	5,1	38,8	90,6	2,89	93,9%	2,71%	97,0%	3%	1	0,07	2%	5%	3,1	0,29	3,2%	9,7%
	0,090	0,0090	5,0	41,0	95,8	2,67												
	0,085	0,0085	5,0	40,6	94,8	2,69												
	0,080	0,0080	4,9	40,4	94,4	2,59												
IV	0,095	0,0095	3,4	40,2	93,9	1,26	94,6%	0,99%	99,0%	1%	0,9	0,1	1,9%	10%	4,4	0,01	4,4%	1%
	0,090	0,0090	3,3	40,5	94,6	1,01												
	0,085	0,0085	3,1	39,3	91,8	0,88												
	0,080	0,0080	3,1	40,9	95,6	0,79												
V	0,20	0,010	2,6	40,8	95,3	0,3	96,1%	0,23%	99,5%	0,5%	0,7	0,03	1,5%	26%	3,4	0,27	3,4%	54%
	0,19	0,0095	2,6	41,8	97,7	0,24												
	0,18	0,0090	2,5	40,6	94,6	0,21												
	0,17	0,0085	2,5	41,5	96,9	0,15												
Średnia											1,1	0,08	2,7%	9,3%	4,6	0,17	4,8%	13,8%

T a b e l a 6

Zestawienie wyników oznaczania karbazolu z $\lambda = 292\mu$ po odliczeniu absorpcji antracenu

Nr mieszaniny	Wyznaczona zawartość karbazolu w %	Zawartość średnia c_w	Zawartość założona c_z	Przeciętne odchylenie od średniej σ	Błąd względny $\frac{2 \cdot \sigma \cdot 100}{c_w}$	Odchylenie wyznaczonej wartości średniej od założonej δ	Błąd względny $\frac{\delta \cdot 100}{c_z}$
I	7,04	6,81%	7,0%	0,09	2,63%	0,19	2,7%
	6,88						
	6,94						
	6,61						
	6,58						
II	4,77	4,74%	5,0%	0,05	2%	0,26	5%
	4,67						
	4,91						
	4,65						
	4,70						
III	2,80	2,71%	3,0%	0,15	10%	0,29	9,7%
	2,73						
	2,68						
	2,78						
	2,55						
IV	1,11	0,96%	1,0%	0,17	34%	0,04	4%
	1,05						
	0,92						
	0,81						
	0,93						
Średnia				0,12	12,2%	0,19	5,4%

Dla zawartości antracenu poniżej 1% nie daje się stosować tej metody.

T a b e l a 7

Zestawienie wyników oznaczania antracenu i karbazolu z prostej wzorcowej

Nr miesza- niny	Zawartość wyznaczona w %		Średnia zawart. c _w		Zawartość założona c _z		Przeciętne odchylenie od średniej σ		Błąd względny $\frac{2 \cdot \sigma \cdot 100}{c_w}$		odchylenie wart. średniej od założ. δ		Błąd względny $\frac{\delta \cdot 100}{c_z}$	
	antracen	karbazol	antrac.	karbaz.	antrac.	karbaz.	antrac.	karbaz.	antrac.	karbaz.	antrac.	karbaz.	antrac.	karbaz.
I	90,5	9,5	90,3 %	9,66 %	90,0 %	10,0	0,13	0,12	0,3 %	2,4 %	0,3	0,34	0,3 %	3,4 %
	90,0	10,0												
	90,3	9,7												
	90,7	9,3												
	90,2	9,8												
II	93,2	6,8	93,4 %	6,6 %	93,0 %	7,0	0,09	0,09	0,2 %	3 %	0,4	0,4	0,4 %	6 %
	93,4	6,6												
	93,4	6,6												
	93,6	6,4												
	93,6	6,4												
III	95,4	4,6	95,4 %	4,6 %	95,0 %	5,0	0,05	0,05	0,1 %	2 %	0,4	0,4	0,4 %	8 %
	95,6	4,6												
	95,3	4,7												
	95,4	4,6												
	95,4	4,6												
IV	97,3	2,7	97,5 %	2,5 %	97,0 %	3,0	0,06	0,06	0,1 %	5 %	0,5	0,5	0,5 %	17 %
	97,4	2,6												
	97,5	2,5												
	97,5	2,5												
	97,6	2,4												
V	99,0	1,0	99,3 %	0,9 %	99,0 %	1,0	0,08	0,08	0,2 %	20 %	0,3	0,1	0,3 %	10 %
	99,2	0,8												
	99,3	0,7												
	99,3	0,7												
	99,5	0,5												
ś r e d n i a						0,08	0,08	0,2 %	6,5 %	0,4	0,15	0,4 %	8,9 %	

rów absorpcji mieszanin wzorcowych przy długości fali $\lambda = 292 m\mu$ — rys. 4. Wyniki oznaczeń zebrano w tabeli 7. Zaletą tej metody jest to, że pozwala ona na oznaczanie dwu składników na podstawie pomiarów absorpcji przy jednej długości fali, co zmniejsza liczbę pomiarów i rozcieńczeń oraz bardzo przyspiesza wykonanie oznaczenia.

5. 4. Do orientacyjnego oznaczania domieszek fenantrenu i karbazolu w antracenie można było zastosować szereg metod spektrofotometrycznych (rys. 2).

5. 4. 1. Pierwszą próbą rozwiązania tego zadania było korzystanie z układu trzech równań dla: $\lambda_1 = 254 \text{ m}\mu$, $\lambda_2 = 270 \text{ m}\mu$ i $\lambda_3 = 292 \text{ m}\mu$. Niestety uzyskane wyniki nie były dostatecznie dokładne.

5. 4. 2. Na podstawie danych umieszczonych w 5. 2. 2: stwierdzono, że oznaczanie antracenu metodą różnicową dawało dość dużą dokładność. Istniała więc możliwość odliczania absorpcji antracenu dla każdej żądanej długości fali sprowadzając zadanie do rozwiązania układu dwuskładnikowego. Pomiaru wstępne przeprowadzono dla szeregu mieszanin wzorcowych — trójskładnikowych, w których nie oznaczano antracenu, lecz odliczano jego absorpcję biorąc za podstawę obliczeń założoną zawartość antracenu w mieszaninie. Sumaryczną zawartość karbazolu i fenantrenu wyznaczano korzystając z jednakowych współczynników absorpcji tych związków przy $\lambda = 280,5 \text{ m}\mu$.

W celu wyznaczenia zawartości karbazolu i fenantrenu każdego oddzielnie wybrano analityczne długości fali: $\lambda_1 = 274 \text{ m}\mu$ i $\lambda_2 = 292 \text{ m}\mu$ wykazujące, jak widać z rysun-

ku 2, dość dużą rozbieżność współczynników absorpcji. Wyznaczano zawartość każdego ze składników graficznie z różnicy absorpcji dla analitycznych długości fali (2), rysunek 5. Wykres wzorcowy sporządzano oddzielnie dla każdej wyznaczonej z pomiarów przy $\lambda = 280,5 \text{ m}\mu$ zawartości sumarycznej fenantrenu i karbazolu. Wykres kreślono odkładając na osi rzędnych różnicę absorpcji mieszaniny przy 274 i 292 $\text{m}\mu$ po odliczeniu absorpcji antracenu, na osi odciętych — zawartość procentową karbazolu i fenantrenu. Prostą wzorcową przeprowadzano przez dwa punkty obliczone na podstawie współczynników absorpcji karbazolu i fenantrenu dla mieszanin o określonym składzie. Zestawienie wyników oznaczania tych trzech składników w mieszaninie o znanym składzie podaje tabela 8. Wykonano także oznaczenia antracenu, fenantrenu i karbazolu w próbce oczyszczonego antracenu. Wyniki oznaczeń zebrano w tabeli 9.

6. Wyniki

1) Opracowano metodę oznaczania antracenu w próbkach zawierających 85—100% antracenu obok karbazolu i fenantrenu oraz w próbkach oczyszczonego antracenu, w

T a b e l a 8

Zestawienie wyników orientacyjnej analizy mieszaniny wzorcowej trójskładnikowej o składzie założonym: 85% antracenu, 8% karbazolu i 7% fenantrenu

A n t r a c e n				Sumarycznie fenantren i karbazol				K a r b a z o l				F e n a n t r e n			
Zawartość wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Błąd wzgl. $\% 100$ c_z	Zawartość wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Błąd wzgl. $\% 100$ c_z	Zawartość wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Błąd wzgl. $\% 100$ c_z	Zawartość wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Błąd wzgl. $\% 100$ c_z
87,5 %	0,7	1,7	0,3 %	14,5 %	0,4	5,3 %	4 %	8,0 %	0,08	2 %	0 %	7,7 %	0,08	2,1 %	10 %
83,7 %				15,4 %				8,2 %				7,5 %			
83,9 %				15,7 %				8,0 %				8,0 %			
87,0 %				15,4 %				8,2 %				7,8 %			
84,0 %				15,4 %				7,7 %				7,5 %			
85,0 %				15,0 %				7,9 %				7,7 %			
511,1 %				93,4 %				48,2 %				46,2 %			
średnia 5,2 %				15,6 %				8,0 %				7,7 %			

T a b e l a 9

Zestawienie wyników oznaczeń antracenu, fenantrenu i karbazolu w próbce oczyszczonego antracenu.

A n t r a c e n			Sumarycznie fenantren i karbazol			K a r b a z o l			F e n a n t r e n		
Zawart. wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Zawart. wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Zawart. wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w	Zawart. wyznac. c_w	Przecięt. odchyl. od średniej σ	Błąd wzgl. $2 \cdot \sigma 100$ c_w
85,6	0,5	1,2 %		0,2	2,6 %	12,6	0,13	1 %	2,4	0,13	5 %
84,9			14,4			12,8			2,2		
83,6						12,2			2,8		
85,9			15,7			12,4			2,6		
88,0						50,0			10,0		
83,9			15,4								
86,3			14,8								
85,9			60,3								
684,1											
średnia 85,51			15,1			12,25			2,5		

których mogły być jeszcze inne niezidentyfikowane domieszki. Średni błąd względny wynosił: 0,3—0,8%.

2) Opracowano na mieszaninach wzorcowych metodę oznaczania zawartości 0—10% karbazolu w antracenie. Średni błąd względny wynosił: 4—9%.

3) Opracowano metodę orientacyjnego oznaczania sumy fenantrenu i karbazolu w mieszaninach: antracenu, fenantrenu i karbazolu oraz w próbkach oczyszczonego antracenu. Błąd względny poniżej 10%.

4) Opracowano metodę orientacyjnego oznaczania fenantrenu i karbazolu oddzielnie, w mieszaninach wzorcowych oraz w próbkach oczyszczonego antracenu. Błąd względny poniżej 10%.

Serdeczne podziękowania składamy mgr inż. J. Riedlowi za ofiarowanie wzorcowego antracenu, fenantrenu i karbazolu, co umożliwiło nam wykonanie tej pracy.

Otrzymano 14.VII.53.

Literatura

1. Berl — Lunge, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, t. IV, Berlin, 1933.
2. Ciecierska D., Gorczyńska K., Świętosławska J., Spektrofotometria absorpcyjna świetlna i nadfioletowa, Sprawozdanie I.Ch.O.
3. Cropper F. R., Stafford N., J. Soc. chem. Ind., 63, 268 (1944)
4. Golumbic C., Anal. Chem., 22, 579 (1950)
5. Hazlett F., Hannan R. E., Wells J., Anal. Chem., 22, 1132 (1950)
6. Hiskey C. F., Anal. Chem., 21, 1440 (1949)
7. Lastowski R. P., Technicheskij analiz w proizvodstwie promięzutočných produktů i krasitielej, Moskwa, 1949
8. Morton R. A., Stubbs L. A., Analyst, 71, 348 (1946)
9. Sinjakowa C. J., Iwanow N. P., Ž. anal. Chim., 7, 349 (1952)
10. Żukarew S. A., Andrejew S. N., Ž. anal. Chim., 8, 22

Przyczynek do żelazicyjankowej mikrometody oznaczania cukrów redukujących wg Fujita Akiji i Danzo Iwatake

D Wolszlegier

Laboratorium Biochemiczne IUNG

W metodzie żelazicyjankowej Fujita Akiji i Danzo Iwatake oznaczania cukrów redukujących stężenie odczynników może być poważnie zredukowane, na skutek czego koszty analizy mogą być czterokrotnie obniżone.

При определении восстановительных сахаров по феррицианидному методу Фуита Акии и Данцо Иватаке можно в значительной степени уменьшить количество применяемых реактивов, в связи с чем уменьшится также в 4 раза стоимость анализа.

The concentration of reagents in the Fujita Akiji and Danzo Iwatake ferricyanide method of determination of reducing sugars can be considerably diminished and therefore the costs can be reduced about four times.

Stosowana powszechnie metoda oznaczania cukrów redukujących Hagedorna Jensena w modyfikacji Fujita Akiji i Danzo Iwatake (1) okazuje się w praktyce kosztowna ze względu na znaczne ilości używanych odczynników. W związku z powyższym w ramach zobowiązania 1-majowego w 1953 r. podjęto próby zmodyfikowania tej metody. Wychodząco z założenia, że ewentualne obniżenie ilości odczynników takich jak dwu- i trózzasadowy fosforan potasu, siarczan cynku, jodek potasu zredukuje poważnie koszty analizy przy utrzymaniu pierwotnej dokładności.

Doświadczenia przeprowadzono na czystych roztworach glukozy.

Tablica 1 przedstawia próby obniżenia ilości buforu fosforanowego. Z tablicy tej wynika, że ilość buforu można zredukować przeszło 4-krotnie z zachowaniem pierwotnej dokładności metody.

W tablicy 2 podane są wyniki analiz glukozy przy obniżonych stężeniach mieszaniny $ZnSO_4 + NaCl$ z KJ z zachowaniem pierwotnego stosunku 3:2. Tablica ta wykazuje, że stężenie mieszaniny można obniżyć 2,5-krotnie. Przy rozcieńczeniu 6-krotnym nie można uzyskać wyraźnego końcowego punktu miareczkowania.

W celu potwierdzenia dokładności metody przy zastosowaniu zmniejszonych ilości odczynników wykonano analizę glukozy w czystych roztworach w ilościach od 0,2 do 1,0 mg glukozy.

Doświadczenia te wykazują, że przy podanym niżej zmienionym składzie odczynników:

- 1) Bufor fosforanowy — 5,04 g K_2HPO_4 + 15,3 g K_3PO_4 w 1 litrze wody
- 2) Siarczan cynku — 20 g $ZnSO_4$ + 100 g $NaCl$ w 1 litrze wody

Tablica 1

L. p.	$K_3Fe/CN/6$; bufor : H_2O	Użyto $n/200$ $Na_2S_2O_3$ ml	średnia	m g g l u k o z y	
				użyto	wykryto
1	5 : 5 : 0	1,14 1,15	1,15	0,200	0,200
2	5 : 4 : 1	1,13 1,16	1,15	0,200	0,200
3	5 : 3 : 2	1,14 1,13	1,14	0,200	0,198
4	5 : 2 : 3	1,16 1,16	1,16	0,200	0,201
5	5 : 1,2 : 3,8	1,13 1,15	1,14	0,200	0,198

Tablica 2

L. n.	ZnSO ₄ : KJ : H ₂ O			Użyto N/200 Na ₂ S ₂ O ₃ ml		średnia	m g g l u k o z y	
							użyto	wykryto
1	15	:	10	:	0	1,16	0,200	0,201
2	15	:	10	:	0	1,14	0,200	0,200
3	12	:	8	:	5	1,14	0,200	0,198
4	9	:	6	:	10	1,16	0,200	0,201
5	6	:	4	:	15	1,15	0,200	0,200
6	6	:	4	:	15	1,15	0,200	0,200
7	3	:	2	:	20	1,14	0,200	0,200

koniec miareczkowania nieuchwytny

Tablica 3

100 mg glukozy na 500 ml wody

mg glukozy	przy pierwotnym stęż. odczyn.			przy zmniejszonym stęż. odczyn.		
	Użyto n/200 Na ₂ S ₂ O ₃ ml	Średnia	Wykryto mg glukozy	Użyto n/200 Na ₂ S ₂ O ₃ ml	Średnia	Wykryto mg glukozy
0,200	1,14 1,18	1,16	0,201	1,18 1,16	1,17	0,203
0,400	2,32 2,33	2,32	0,403	2,28 2,28	2,28	0,397
0,600	3,47 3,49	3,48	0,605	3,46 3,46	3,46	0,598
0,800	4,64 4,65	4,64	0,807	4,64 4,68	4,66	0,810
1,000	5,78 5,78	5,78	1,005	5,80 5,81	5,80	1,009

3) 4 g jodku potasu w 1 litrze

(Siarczan cynku i jodek potasu zmieszać przed użyciem w stosunku 3 : 2).

jodkiem potasu — 2,5-krotnie, przy czym dokładność metody pozostała niezmienną.

Otrzymano 17.X.53.

Koszty analizy zostały kilkakrotnie obniżone ze względu na to, że użyta ilość buforu fosforanowego została zmniejszona przeszło czterokrotnie, ilość mieszaniny siarczanu cynku z

Literatura

1. Fujita Akiji, Danzo Iwatake, Biochem. Z., 242, 43, (1932)

Pikrynian butezyny (pikrynian p-aminobenzoesanu n-butyłu)

N. Porowska i J. Boehm

Notatka laboratoryjna

Estry kwasu p-aminobenzoowego są oddawna znane jako środki anestetyczne — z nich najsilniej działa ester n-butyłowy (butezyna), który znalazł w późniejszych czasach zastosowanie w lecznictwie, jako środek przeciw oparzeniom pod nazwami: „Scuroform“ i „Paraform“^{1,2)}

Bardziej skutecznie niż wolny ester działa przeciw oparzeniom jego pikrynian o składzie: 2 NH₂C₆H₄COOC₄H₉.C₆H₂(NO₂)₃OH, znany w lecznictwie pod nazwą pikrynianu butezyny.

Pikrynian butezyny należy do środków działających w równym stopniu anestetycznie i antyseptycznie. Stwierdzono, że nasycony roztwór wodny pikrynianu butezyny przy działaniu na oko królika w ciągu jednej minuty wywołuje kompletne znieczulenie trwające 15 minut. Własności antyseptyczne pikrynianu butezyny sprawdzono, działając nasyconym roztworem wodnym tego związku na czyste kultury Staphilococcus aureus i Streptococcus pyogenes, które ulegały zniszczeniu w ciągu 5—15 minut.

Pikrynian butezyny mimo silnych własności antyseptycznych jest praktycznie nietoksyczny: nasycony wodny roztwór, podany bezpośrednio do obiegu krwi królika (4,5 ml/1 kg wagi ciała) nie wywołuje żadnych ujemnych oznak³⁾.

W badaniach klinicznych również nie stwierdzono toksyczności pikrynianu butezyny i tylko w jednym przypadku na 6.000 stwierdzono objawy uczulenia na ten związek⁴⁾.

Mimo wielu wzmianek o pikrynianie butezyny w literaturze zagranicznej, środek ten nie jest znany w Polsce.

W Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej stosujemy pikrynian butezyny przeciw oparzeniom i jako środek bakteriobójczy z bardzo dobrymi wynikami. Środek ten stosujemy pod postacią nasyconego roztworu wodnego (około 0,05%), maści (1%), przysypki z talkiem (1—2%) lub roztworu alkoholowo-wodnego (1—2%).

W celu spopularyzowania tego środka, który ze względu na wielką użyteczność powinien się znaleźć we wszystkich podręcznych apteczkach, opracowaliśmy dokładny przepis jego syntezy. Przepisy podane w literaturze ograniczają się do lakonicznych wzmianek bez podania szczegółów preparatywnych i wydajności.

p-Aminobenzoesan n-butyłu (butezyna)

Do kolby kulistej poj. 500 ml wprowadza się 13,7 g (0,1 mola) kwasu p-aminobenzoowego, 49 g (0,66 mola) alkoholu n-butyłowego i 12,8 g (0,115 mola) kwasu siarkowego 92%. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin, po czym wlewa się do kolby 100 ml wody i poddaje destylacji z parą wodną; regeneruje się w ten sposób 30 g butanolu.

Zawartość kolby po destylacji chłodzi się w wodzie z lodem; z roztworu krystalizuje siarczan estru o t. 184—189°. Osad rozpuszcza się w gorącej wodzie i ostrożnie alkalizuje się ok. 15 ml stężonego amoniaku. Z roztworu wydziela się wolna butezyna w postaci oleju krzepnącego w temp. ok. 45°; zawieszinę estru w wodzie chłodzi się w strumieniu zimnej wody, sący się i suszy w eksykatorze próżniowym lub na powietrzu. Surowy ester krystalizuje się z lekkiej benzyny, rozcieńczonego alkoholu etylowego lub destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem 173—174°/8 mm Hg. Wydajność czystego produktu o t. t. 58°—59° wynosi 13,5—14 g (70—72% wyd. teor.).

p-Aminobenzoesan n-butyłu można również otrzymać przez estryfikację kwasu p-aminobenzoesowego wobec HCl⁵⁾ z soli sodowej lub potasowej kwasu p-aminobenzoesowego i chlorku n-butyłu⁶⁾ lub przez redukcję p-nitrobenzoesanu n-butyłu^{7,8)}.

p-Nitrobenzoesan n-butyłu

p-Nitrobenzoesan n-butyłu otrzymuje się w zwykły sposób przez estryfikację kwasu p-nitrobenzoesowego z zastosowaniem ciągłego usuwania wody w azeotropie z benzenem.

W kolbie kulistej zaopatrzonej w urządzenie do azeotropowego usuwania wody umieszcza się 41, 75 g kwasu p-nitrobenzoesowego, 26 g n-butanolu, 5 g st. kwasu siarkowego i 100 ml benzenu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin. Powstały surowy ester kwasu p-nitrobenzoesowego rozpuszczony w nadmiarze benzenu przemywa się niewielką ilością wody i nasyconego roztworu NaHCO₃. Po oddestylowaniu benzenu destyluje się ester pod zmniejszonym ciśnieniem T. wrz. 168—170°/10 mm Hg. Wydajność produktu o t. t. 34—34,5° wynosi 49,5 g (90% wyd. teor.).

Redukcja p-nitrobenzoesanu n-butyłu

W kolbie z 3 szczytami zaopatrzonej w silne mieszkadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr umieszcza się 18 g opiłek żelaznych i dodaje się 50 ml technicznego kwasu solnego. Zawartość kolby ogrzewa się do 80° i silnie mieszając wlewa się 22,3 g stopionego p-nitrobenzoesanu n-butyłu. Temperatura reakcji podnosi się do 110°; ażeby zapobiec zbyt

silnemu pienieniu się, kolbę należy ochłodzić zimną wodą, a następnie utrzymywać temperaturę wewnątrz kolby ok. 90°. Po upływie pół godziny dodaje się do kolby 18 g opiłek żelaznych i 30 ml kwasu solnego. Zawartość kolby miesza się energicznie i ogrzewa jeszcze w ciągu 1,5 godziny. Chlorowodorek estru wytrąca się z mieszaniny reakcyjnej w postaci oleju. Reakcja jest zakończona, jeśli pobrana próbka rozpuści się w rozcieńczonym kwasie solnym. Po ukończeniu reakcji wlewa się do kolby 100 ml wody, zakwasza się kwasem solnym, ogrzewa do wrzenia i sący na gorąco. Osad (tlenki żelaza i nieprzereagowane żelazo) przemywa się niewielką ilością gorącej wody zakwaszonej kwasem solnym. Z przesączy krystalizuje po oziębieniu osad chlorowodoru butezyny. Odsączony osad należy przemyć niewielką ilością benzenu, aby usunąć ewentualny nieprzereagowany nitroester. Dalsze postępowanie — jak przy opisanym siarczaniu butezyny. Wydajność czystej butezyny 70—72% wyd. teor.

Pikrynian butezyny

W 100 ml alkoholu etylowego 95° rozpuszcza się 5,72 g (0,025 mola) suchego kwasu pikrynowego i 9,66 g (0,05 mola) butezyny. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1/2 godz. Roztwór chłodzi się do temp. pokojowej i silnie mieszając wkrapla się do 700 ml zimnej wody. Z mieszaniny wypada obfity drobno krystaliczny osad pikrynianu. Osad sący się i suszy na powietrzu. Wydajność 95% wyd. teor.

Własności: żółty krystaliczny proszek o t. t. 110—111,5° dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszczalność w wodzie 1:2000, w oleju lnianym 1:100.

Otrzymano 21.VII.53.

Literatura

1. P. Champalbert Industrie Chimique 9, 498 (1922); Chem. Abstr. 17, 613
2. J. Tipres, J. Therap. Swiss Apoth. Ztg. 62, 376 (1924) Chem. Abstr. 18, 2944
3. F. K. Thayer, Am. J. Pharm 97, 39 (1925) Chem. Abstr. 19, 1030
4. O. G. King West. Va. Med. J. 34, 28 (1938) Chem. Abstr. 32, 5509
5. Soc. Chim. d. Usines de Rhone. Pat. Szwajc. 90590 Chem. Abstr. 17, 1243
6. Abbot Lab. Pat. Bryt. 252870 Chem. Abstr. 21, 2478
7. R. Adams, E. H. Volwiler, Pat. Amer. 1,44652
8. S. Hazlet, C. Dornfeld. J. am. Chem. Soc. 66, 1781 (1944)

Konstrukcja oprawy zwężki mierniczej

K. Heller

ZPA Tarnów

Coraz większe zapotrzebowanie gazu w dużych zakładach przemysłowych takich, jak hutnicze, gazów ziemnych, spożywcze, wodne, naftowe itp. wymagają specjalnego pomiaru gazu, kontroli jego przepływu. Pomiar ten opiera się na różnicy ciśnień. Jest to pomiar różnicy ciśnień wytworzonej na tzw. zwężce, względnie dyszy lub rurze Venturiego. Z tych trzech konstrukcji najpopularniejsza jest zwężka, gdyż ze względu na swą prostotę może być wykonana w każdym warsztacie mechanicznym rozporządzającym tokarką. Konstrukcja oprawy takiej zwężki nie była dotąd przedyskutowana przynajmniej na tyle, aby uchronić konstruktorów na licznych zakładach od stosowania wykonania niekorzystnych lub od poszukiwania znanych już rozwiązań. Z praktyki można

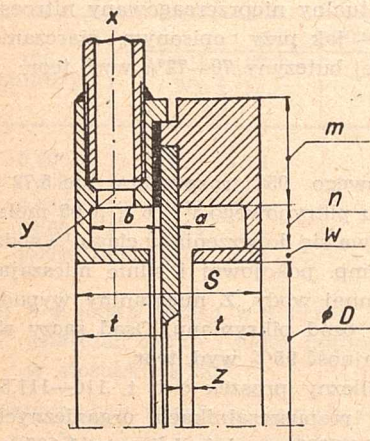
jednak podać przykłady właściwego racjonalnego rozwiązania oprawy zwężki pomiarowej.

W konstrukcji zwężki zwrócić należy uwagę przede wszystkim na następujące zasady wynikające z długich doświadczeń, na których oparły się również normy, np. niemieckie DIN 1952. Przypomnieć należy, że:

1. Materiał zwężki musi być odporny na korozję w środowisku chemicznym, jednakże nawet dla środowisk pozornie nieagresywnych takich jak para, woda, powietrze, gaz ziemny itp. zawsze opłaca się stosować stal nierdzewną, przynajmniej dla samej wewnętrznej tarczy zwężki. Materiał nierdzewny zapewnia bowiem zawsze stałą dokładność pomiaru.

2. Tarcza zwężki powinna być wymiennalną, często zachodzi bowiem potrzeba zmiany średnicy otworu.
3. Pomiar ciśnienia należy przeprowadzić o ile możliwości tuż przy samych powierzchniach tarczy zwężki, przy czym istnieją tu trzy możliwości:

a) Pomiar szczelinowy (np. jak podano na rys. 1): przez szczeliny do komór pierścieniowych, w których wyrównują się różnice ciśnień występujące często wzdłuż obwodu rury. Zewnętrzna średnica rurki łączkowej warunkuje szerokość t pierścienia komorowego, a więc i całkowitą szerokość S oprawy zwężki. Zaleca się stosowanie rurek nie mniejszych niż $3/8''$ R. Jest to pomiar poprawny.

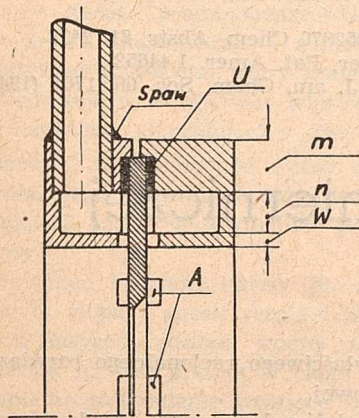


Rys. 1

b) Pomiar wielopunktowy przez większą ilość otworów (rys. 9) połączonych rurkami 1,2 ... ze wspólną rurą wyrównawczą K o średnicy co najmniej $1/2''$ R, lepiej $3/4''$. Tej konstrukcji jednak należy raczej unikać.

c) Pomiar przez 1 otwór. Taka konstrukcja nadaje się jedynie do pomiarów orientacyjnych, w których kilka procent błędu nie odgrywa roli.

4. Cała zwężka powinna być rozbieralna ze względu na łatwość czyszczenia. Zalety tej nie posiada np. konstrukcja podana na rys. 3.

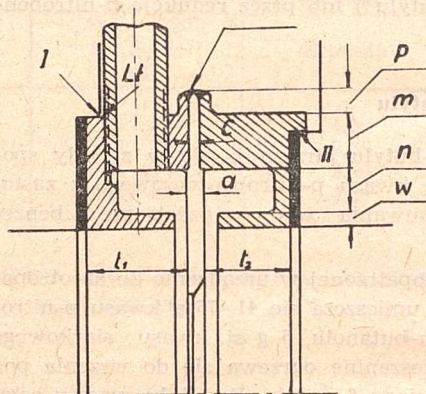


Rys. 2

5. Bardzo ważnym warunkiem jest żądanie takiego dimensionowania zwężki i jej oprawy, aby można było zastosować zwyczajne kołnierze rur, normalne dla danej średnicy nominalnej i grubości ścianki.
6. Należy unikać uszczelek wewnętrznych w stosunku do oprawy zwężki (jak np. na rys. 1 i 2), gdyż jakiegokolwiek nieszczelnosci w tych miejscach powodują niedokładności pomiaru trudne do wykrycia.
7. Uszczelki leżące między kołnierzami a oprawą (jak np. na rys. 3) nigdy nie powinny wystawać w głąb rury.

Najlepiej jeśli są tak obcięte, aby po ściśnięciu śrubami doszły do lica z zewnętrzną ścianą rury (jak na rys. 3). Wymagania te są uwarunkowane koniecznością spokojnego prowadzenia strug mierzonego środowiska przy ścianie rury. Z tego i z innych względów najodpowiedniejsze dla zwęzek są uszczelki drutowe A . Nowaka, stale przeze mnie stosowane (patrz. „Przemysł Chemiczny“ (31)8, 567 (1952)). Właściwe położenie drutów tej uszczelki, a raczej drutu wewnętrznego, podaje rys. 11.

8. Konstrukcja oprawy zwężki powinna dawać łatwą możliwość centrycznego zamontowania zwężki w rurze. Jest to dla dokładności pomiarów warunek wręcz istotny. Można tutaj sprecyzować następujące główne sposoby:
 - I. Kołnierz rury wytoczony w ten sposób, że obejmuje oprawę zwężki (rys. 3, I).



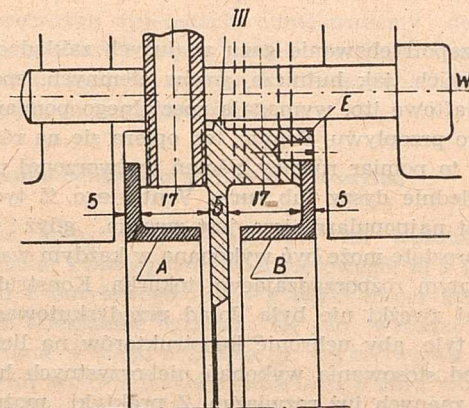
Rys. 3

II. Kołnierz rury wytoczony w ten sposób, że jest objęty przez oprawę zwężki (rys. 3, II).

- III. Oprawa zwężki ma wystający wieniec (rys. 4, III), który opiera się o trzy sworznie W ułożone w odpowiednie otwory w kołnierzach. Po skręceniu kołnierzy śrubami włożonymi w inne otwory (których musi być znowu co najmniej 3) wyjmuje się sworznie W i wkłada w nie zwykłe śruby.

Każdy z tych trzech sposobów da się dowolnie stosować niemal do każdego z opisanych poniżej głównych rodzajów oprawy.

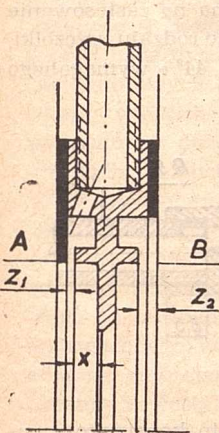
Często stosowana oprawa zwężki podana na rys. 1 powinna być zarzucona, albowiem jest szeroka, wymiar S wynosi około 60 mm, jeśli rurka ma mieć jak należy około 17 mm ($3/8''$). Ścianka w powinna mieć około 5 mm, n około 8 do 10, a ze względu na uszczelkę m wypada duże i w rezultacie oprawa często nie mieści się pod śrubami normalnych kołnierzy. Poza tym oprawa wymaga dużo toczenia z pierścieni o szerokości 35 i 45 mm, które trzeba zwykle specjalnie odkuwać. Co najważniejsze, nieszczelnosc uszczelki wewnętrznej jest bardzo szkodliwa dla dokładności pomiarów.



Rys. 4

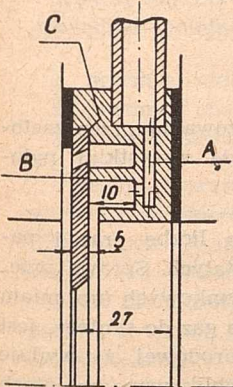
Uszczelka nie może być za cienka, albo łatwa do zgniecenia, gdyż wtedy szczelina z lewa wypadnie zbyt wąska. Konstrukcja według rys. 2 może być wykonana ze szczelinami jak rys. 1 albo z wycięciami prostokątnymi jak na rys. 2. Tego sposobu zalecanego przez normy niemieckie z r. 1947 należy unikać, gdyż bardzo łatwo zdarzyć się może, że oba pierścienie przy ściskaniu śrubami kołnierzy oprą się o płytę zwężki i uszczelka nie będzie dostatecznie ściśnięta.

Stosowana przez czas pewien konstrukcja według rys. 3 nie ma wady głównej wykonać poprzednich uszczelki wewnętrznej. Spawanie zwężki z pieścieniami komorowymi przeprowadza się na wieńcu środkowym wysokości kilku milimetrów, dzięki czemu rozbierność jest zapewniona przez stoczenie szwu, który powinien być zawsze dość płytki. Konstrukcja ta, zresztą równie szeroka jak poprzednie i zbyt wysoka, dobra jest dla płynów czystych, gdzie demontaż potrzebny jest rzadko.



Rys. 5

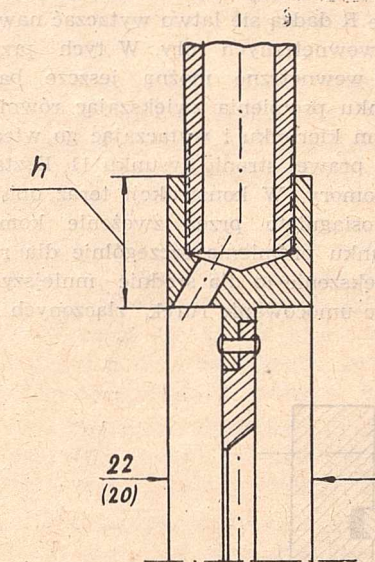
Bardzo proste rozwiązanie przedstawia zwężka podana na rys. 5. Założenie uszczelki według A jest fałszywe, a dobre według B, Z konstrukcją tą spotkałem się ostatnio w wykonaniu firmy Junkalor z NRD. Niestety mimo swej prostoty obciążona jest ona błędem zasadniczym, który ją dyskwalifikuje: oto szczeliny odbiorcze dla ciśnień odsunięte są od płaszczyzny tarczy zwężki o wielkość x — co jest niezgodne z normami. Odstępstwo niewielkie dla średnic dużych, zupełnie niedopuszczalne dla małych, jest zawsze o tyle niewskazane, że przy różnicowych pomiarach przepływów ma się tyle nieuniknionych źródeł różnych błędów, że należy każde z nich bezwzględnie usuwać, jeśli tylko istnieje możliwość ku temu. Konstrukcja według rys. 6, dość wąska bo tylko 27 mm, ma zasadniczy błąd konstrukcyjny: wymaganie równoczesnego przylegania na 2 płaszczyznach C i B, przy czym szczelność w B szczególnie ważna dla dokładności pomiaru jest trudna do utrzymania, wymaga bardzo czystego i starannego montażu i dobrze utrzymanych powierzchni. Otwór



Rys. 6

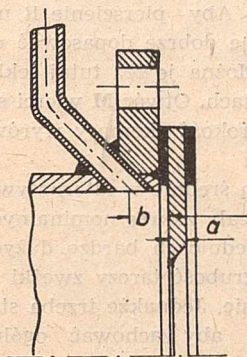
A bywa zwykle za wąski, a lewa uszczelka nie dość szeroka. Konstrukcja ta jest więc niepraktyczna. Najmniejsze możliwe wymiary uzyskuje się w konstrukcji według rys. 7, ale daje ona tylko jednopunktowy pomiar, jest więc niewłaściwa

i można stosować ją tylko dla pomiarów orientacyjnych. Podobną wadę ma również konstrukcja na rys. 8 powiększoną jeszcze przez zbyt duży wymiar b z dodatkami niewygodnego spawania.



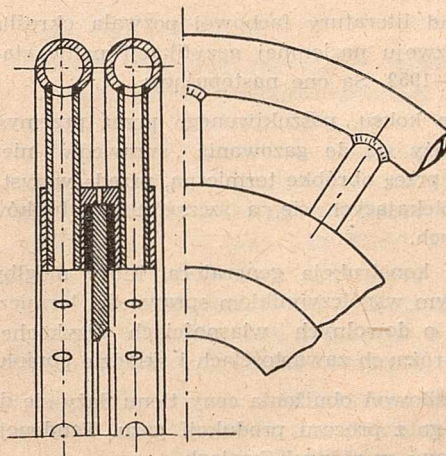
Rys. 7

Przy bardzo dużych średnicach rur wykonywanie komór pierścieniowych według rysunków 1—7 staje się kosztowne. W tych razach bardzo często stosuje się zamiast szczelin odbiór wielopunktowy i wykonanie komory wyrównawczej w postaci pierścienia z rury $1/2''$ R, lepiej $3/4''$ R według rys. 9.



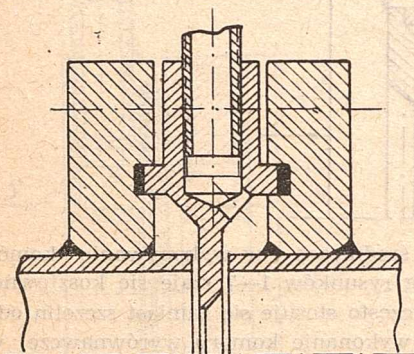
Rys. 8

Konstrukcję taką można też wykonać według rys. 8 z dodatkami rury pierścieniowej. Wszystkie komory rurowe mają zmniejszoną dokładność pomiaru. Oprawy zwężek i zwężki same dla rur o średnicach bardzo małych (poniżej 70 wzgl. 50 mm) wykonywuje się zazwyczaj według rys. 10. Wykonanie to jest zupełnie poprawne.



Rys. 9

Opracowana przeze mnie konstrukcja oprawy zwężki podana na rysunku 11 osiąga wyjątkowo małą szerokość 25 mm, daje więc bardzo łatwe odkucie, ewentualnie nawet pozwala na wycięcie oprawy z grubej blachy np. 30-milimetrowej. Grube i mocne pierścienie R dadzą się łatwo wytaczać nawet przy dużych średnicach wewnętrznych rury. W tych przypadkach bowiem komory wewnętrzne można jeszcze bardziej wydłużyć w kierunku promienia zwiększając również pierścień R w tym samym kierunku i wytaczając go wtedy wg kształtu podanego po prawej stronie rysunku 11. Kształt ten zwiększa przekrój komory. W konstrukcji teraz opisywanej zwężenie całości osiągnięto przez zwężenie komór powiększając je w kierunku promienia szczególnie dla rur o dużej średnicy. Powiększenie to dla średnic mniejszych uzyskuje się przez płytkie umocowanie rurek złączonych X.

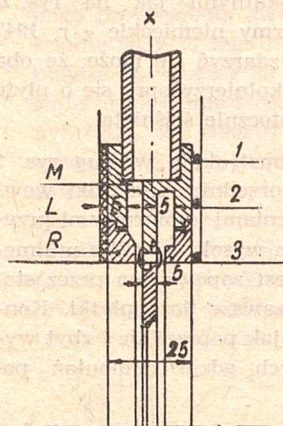


Rys. 10

Przy zastosowaniu spawania, względnie lutowania na twarde uchwyt taki zupełnie wystarcza. Aby pierścienie R nie wypadły podczas montażu, należy je dobrze dopasować do wykroju w oprawie w miejscu L. Można je też tutaj lekko uderzyć punktakiem w 3 lub 4 punktach. Otwór M wierce się wiertłem tej samej średnicy co szerokość komory wyrównawczej.

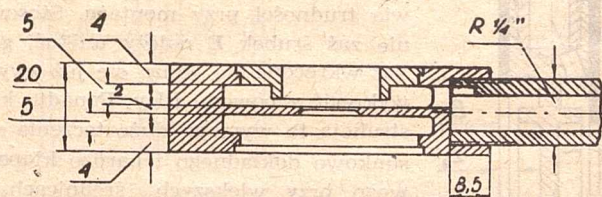
Konstrukcja ta (podana dla małych średnic w alternatywie na rys. 12) w zupełności opanowuje cały zakres nominalnych średnic od 20 do 1000 mm. Przy średnicach bardzo dużych należy stosować większą od 5 mm grubość tarczy zwężki ze względu na obróbkę i wichrowanie się. Jednakże trzeba staczać ją pod nitami znowu do 5 mm, aby zachować ogólną

grubość 25 mm. Konstrukcja „25 mm“, tj. taka jak na rys. 11 i 12, daje możliwie najmniejszą grubość całkowitą przy grubości pierścieniowej dającej się zawsze dostosować do



Rys. 11

każdego kołnierza normalnego. Pozwala ona na zastosowanie dowolnego sposobu centrowania i dowolnego rodzaju uszczelki, a przy tym redukuje ilość toczenia do ok. 44% wymaganego przy wykonaniu według rys. 1.



Rys. 12

Poza tym teoretycznie pomiarowo jest to konstrukcja zupełnie poprawna tak, że uchodzić może za rozwiązanie bodaj że najkorzystniejsze i uniwersalne. Rozwiązanie to zostało zgłoszone jako usprawnienie w Zakładach Przemysłu Azotowego im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie. Pomiary w ruchu w różnych środowiskach, jak para, woda, amoniak itp. dały po kilkumiesięcznej już pracy rezultaty nie ustępujące innym, przy znacznej oszczędności materiału i robocizny.

Otrzymano 20.II.53.

Postępy naziemnego zgazowania paliw stałych

L. Leśniewicz

Krytyczny przegląd literatury fachowej pozwala określić główne kierunki rozwoju naziemnej gazyfikacji paliw stałych w latach 1948—1952. Są one następujące:

- 1) Zamiast drogiego koksu, poszukiwanego przez przemysł metalurgiczny, dąży się do gazowania surowców nieuszlachetnionych przez obróbkę termiczną, przede wszystkim węgla niespiekających się, a szczególnie gatunków niskowartościowych.
- 2) Celem prac jest konstrukcja generatora, który mógłby przerabiać z dużym współczynnikiem sprawności termicznej paliwa stałe o dowolnych własnościach fizykochemicznych oraz o różnych zawartościach i składzie popiołu.
- 3) Niezależnie od usiłowań obniżenia ceny tlenu dąży się do wyeliminowania go z procesu produkcji gazu. Tendencje te nie są jednakowe w różnych krajach.

- 4) Dąży się do ulepszenia procesu zgazowania przez zastosowanie metod ciśnieniowych, przede wszystkim pyłowych i fluidyzacyjnych.

Ubiegłe pięćdziesiąt lat przyniosło wielką liczbę prac i patentów dotyczących zgazowania paliw stałych. Sprawa przerobu paliw stałych, szczególnie niskogatunkowych (np. miału węglowego) na cenne paliwo gazowe lub gaz do syntezy, jest tak aktualna dla naszej gospodarki narodowej, że wydaje się celowe zebrać i porównać opublikowane w latach 1948—1952 prace, aby określić główne kierunki rozwoju techniki zgazowania.

Zagadnienia zgazowania paliw stałych były w omawianym okresie przedmiotem coraz większego zainteresowania ze strony wielu podstawowych przemysłów. Analiza współczynników wykorzystania kalorii węglowych w urządzeniach

grzejnych i siłowniach wskazuje na to, że stosowanie gazu może być źródłem znacznych oszczędności węgla w gospodarce narodowej. Oszczędność ta wynika stąd, że gaz otrzymany przez zgazowanie węgla może być wykorzystany ze znacznie lepszym współczynnikiem sprawności termicznej, aniżeli węgiel bezpośrednio spalany. 1 Nm³ gazu zużytego do celów gospodarstwa domowego lub hutnictwa daje oszczędność 1 kg węgla¹⁾. Racjonalne metody zgazowania paliw, szczególnie niskogatunkowych, posiadają duże znaczenie tak dla przemysłu gazowniczego (pokrycie zwiększonego zapotrzebowania gazu), jak i węglowego (przerób mialu węglowego i paliw odpadkowych). Przemysł chemiczny jest odbiorcą wielkich ilości gazu do syntezy chemicznej (syngazu), a ponieważ koszt syngazu stanowi od 30% do 50% kosztów produktu (paliw syntetycznych, nawozów sztucznych, chemikaliów), przemysł ten zainteresowany jest generatorami o dużej wydajności dającymi tani syngaz z niskowartościowymi asortymentów paliwa.

Coraz więcej uwagi poświęca zgazowaniu przemysł energetyczny i motorowy. W omawianym okresie wykonano szereg badań mających na celu opracowanie zespołów gazogeneratorowych do napędu turbin gazowych. Dotyczy to zarówno wielkich jednostek stałych, jak i małych zwartych agregatów o dużej mocy, które mogłyby być zastosowane na okrętach, samochodach itp. Znaczenie paliwa gazowego w przemyśle metalurgicznym jest znane. Jednakże wspomnieć tu należy o przygotowanych teoretycznie i znajdujących się w początkowej fazie realizacji pracach modyfikacji procesu wielkopiecowego. Proponuje się zastosowanie czystego gazu wodnego jako czynnika redukującego, podmuchu wzbogaconego w tlen i ciśnienia do 20 at. Przewiduje się znaczne zmniejszenie wymiarów wielkiego pieca (obniżenie kosztów inwestycyjnych), zwiększenie kilka —, a nawet kilkunastokrotnie jego zdolności produkcyjnej oraz 40% oszczędności paliwa²⁾. Obecnie czynione są próby zastosowania ciśnienia (do paru at.) w wielkich piecach w skali technicznej.

Orientacyjnie przewidywane zapotrzebowanie roczne gazu w naszym kraju (jako paliwa i surowca chemicznego) podane przez A. Szpilewicza¹⁾ przedstawia się następująco:

1. Gospodarstwa domowe	3.300 × 10 ⁶ Nm ³
2. Przemysł ciężki	2.160 × 10 ⁶ „
3. Motoryzacja	750 × 10 ⁶ „
4. Przemysł chemiczny	700 × 10 ⁶ „

Według Szyszakowa³⁾ głównymi odbiorcami gazu są (w odpowiedniej kolejności):

1. przemysł ciężki, ceramiczny i metalowy,
2. przemysł chemiczny,
3. gospodarstwa domowe (gaz miejski).

Przegląd literatury wskazuje, że prace dotyczące zgazowania paliw stałych postępowały zarówno w kierunku gazyfikacji pod — jak i naziemnej. Zagadnienie gazyfikacji podziemnej, jako zupełnie specjalne, o aspekcie górniczym, nie wchodzi w zakres tego artykułu. Zaznaczyć tylko należy, że prace związane z tym zagadnieniem są najdalej zaawansowane w Związku Radzieckim, a ostatnio prowadzone we wszystkich uprzemysłowionych krajach świata. Istnieją i pracują (na potrzeby przemysłu energetycznego) pola węglowe eksploataowane w pełnej skali³⁾. Wypowiadane są poglądy, że zgazowanie podziemne może stanowić długofalowe rozwiązanie sprawy zapotrzebowania gazu, jednakże w chwili obecnej za mało jest danych dostępnych dla właściwej oceny możliwości tej metody.

Jeśli chodzi o prace dotyczące naziemnych metod zgazowania paliw, to są one bardzo różnorodne, a obejmują metody tlenowe i beztlenowe, ciśnieniowe i pracujące pod ciśnieniem normalnym itd. Ogólnie jednak panuje tendencja do stosowania paliw niskogatunkowych, względnie odpadkowych.

Prace dotyczące znanych i stosowanych w skali przemysłowej metod zgazowania (np. generator Winklera, Schmalfeldta) nie będą omawiane w tym artykule. Szczegółową analizę przemysłowych metod zgazowania podaje Laidler²⁰⁾.

Celem artykułu tego jest natomiast zestawienie i krytyczne opracowanie literatury dotyczącej nowych różniących się od dotychczasowych metod i konstrukcji tak, aby na tej podstawie można było ocenić główne kierunki rozwoju naziemnej gazyfikacji paliw stałych. W związku z tym uwzględniono dostępną literaturę patentową.

Za podstawę klasyfikacji materiału przyjęto warunki pracy złoża paliwa w generatorze (złóże nieruchome, fluidalne, zawieszinowe i strumieniowo-pyłowe).

Dla scharakteryzowania metod lub aparatów posługiwało się (por. tabl. 2) następującymi wskaźnikami:

- a) Zdolność produkcyjna generatora — ilość produkowanego gazu, wyrażona w Nm³/h.
- b) Zdolność przerobowa generatora, tj. ilość przerobionego paliwa, t/h.
- c) Natężenie zgazowania liczone na gaz, tj. ilość gazu na godzinę i m² powierzchni przekroju szybu, Nm³/m².h.
- d) Natężenie zgazowania, liczone na paliwo, kg/m².h.
- e) Objętościowe natężenie zgazowania (analogicznie do d, lecz liczone na jednostkę objętości komory zgazowania), kg/m³.h.
- f) Obciążenie cieplne komory zgazowania, tj. ilość kcal wywiązywanych lub możliwych do uzyskania na godzinę i jednostkę objętości komory zgazowania, kcal/m³.h.
- g) Uzysk gazu — ilość gazu otrzymana z tony paliwa, Nm³/t.
- h) Liczba obiegu paliwa (w generatorze fluidyzacyjnym) — stosunek szybkości masowej złoża paliwa (w pewnym przekroju aparatury) do szybkości masowej zasilania pierwotnego (tj. paliwa świeżego wprowadzanego do obiegu).

Szczegółowy przegląd metod

A. Złóże nieruchome

1. Ulepszony generator ciśnieniowy⁴⁾

Mamy tu dalsze rozwinięcie metody ciśnieniowej Lurgi i jej kombinację z nowym sposobem obróbki gazu surowego (Rectisol-Verfahren wg Lurgi — Linde). Surowiec: nieplukany węgiel kamienny o granulacji 5 — 20 mm. Można stosować węgiel płomienne o zawartości 25% popiołu. Podmuch tlenowo-parowy. Przerobowość właściwa 1200 kg węgla/m².h, uzysk gazu 1200 Nm³/t węgla, wartość opałowa gazu 3950 kcal/Nm³.

Zużycie tlenu 0,22 m³/m³ czystego gazu. Dane te odnoszą się do generatora półtechnicznego o średnicy szybu 1 m. Współczynnik sprawności termicznej zgazowania 78,5%.

W porównaniu z dotychczasowymi generatorami ciśnieniowymi przerobowość jest powiększona 3,4 × dla węgla kamiennego, lub 2,5 × dla węgla brunatnego.

Projekt zakładu dla produkcji 10^6 Nm³ gazu o wartości opałowej 4600 kcal/m³ przewiduje 12 generatorów (z tego 2 rezerwowe) o powierzchniach szybów po 6 m².⁴⁾

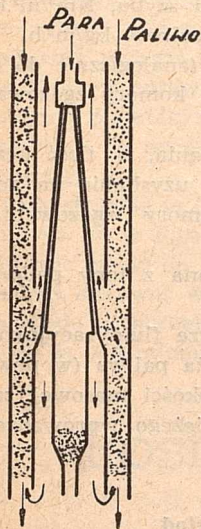
2. Dwustopniowa metoda ciśnieniowego zgazowania mieszanek

Sposób ten ma na celu otrzymanie gazu o dużej wartości opałowej, np. gazu miejskiego z węgla bitumicznych. I stopień polega na zgazowaniu węgla za pomocą gazów z II stopnia (o dużej zawartości wodoru), w temperaturze poniżej 900°C. II stopień: zgazowanie pozostałości z I stopnia za pomocą tlenu i pary wodnej w generatorze odciekowym. Metan powstaje w I stopniu w reakcjach (silnie egzotermicznych) uwodornienia substancji lotnych, tworzących się przy odgazowaniu węgla. W małym stopniu metan powstaje również w reakcjach uwodornienia tlenku węgla. Aparatura wykazuje wysoki współczynnik sprawności zgazowania I stopnia.

Tę samą metodę próbuje się przystosować do zgazowania węgla w złożu fluidalnym (por. punkt B. 1).

3. Generator z ogrzewaniem zewnętrznym^{5, 20)}

Jest to pierścieniowa retorta do odgazowania i zgazowania paliw węglowych. (Rys. 1), Paliwo osuwa się w przestrzeni pierścieniowej utworzonej przez dwie współśrodkowe rury metalowe przechodząc kolejno przez strefy pod suszenia, odgazowania i zgazowania. Wewnętrzną rurą odpływa gaz ogrzewając w przeciwnym kierunku parę wodną.



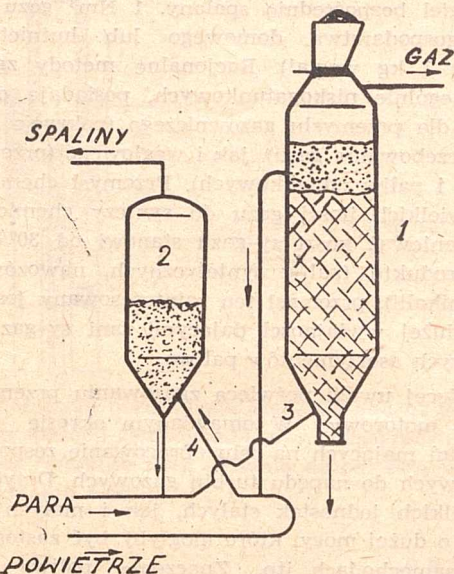
Rys. 1. 1 — przestrzeń paliwowa, 2 — przewody parowe, 3 — popiołnik do popiołu lotnego.

Po ogłoszeniu patentu opublikowano bliższe dane o tej metodzie⁶⁾. Od dłuższego czasu prowadzono próby zgazowania lignitów i młodych węgli, które ze względu na ich wysoką reaktywność mogą być zgazowane w temperaturze poniżej 1100°C. Umożliwia to stosowanie ścianki metalowej przy ogrzewaniu przepływającym. Wadą jest znaczny koszt aparatury. Otrzymany gaz może być źródłem wodoru, nadaje się też jako syngaz. Zbudowana w r. 1948 retorta o średnicy ok. 120 cm (48") przystosowana została do zgazowania lignitu dając 455 m³ gazu/godz. o wartości opałowej 2670 kcal/m³. Współczynnik sprawności termicznej aparatury jest 71%.

4. Generator do zgazowania węgla grubego przy pomocy obojętnego, fluidalnego złoża pomocniczego⁷⁾

Aparat (rys. 2) składa się z komory zgazowania i komory spalania. Komora zgazowania zawiera ładunek grubego węgla zasypywanego z góry. Cechą zmienną tej metody jest zastosowanie obojętnego materiału sypanego jako nośnika ciepła. Materiał ten porywany jest prądem pary przegrzanej i wraz z parą przepływa przez przewód 3 oraz przez warstwę grubego paliwa. Szybkości przepływu są tak dobrane, aby nad warstwą nieruchomego paliwa utworzyła się faza fluidalna, złożona z materiału obojętnego i pyłu węglowego powstającego z paliwa grubego. Mieszani-

na ta „spływa“ w dół, zostaje porwana strumieniem powietrza w przewodzie 4 i spalona w komorze spalania 2. Ilość pomocniczego złoża jest w dużym nadmiarze do ilości pyłu węglowego, a ciepło powstające podczas spalania pyłu ogrzewa obojętny materiał, krążący między komorą



Rys. 2. 1 — komora zgazowania, 2 — komora spalania, 3 — przewód parowo-pyłowy, 4 — przewód powietrzno-pyłowy.

spalania i zgazowania. Bliższa liczbowo charakterystyka procesu nie jest dostępna.

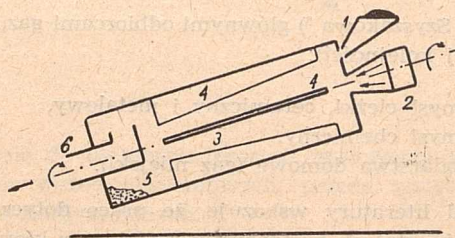
5. Generator z ogrzewaniem indukcyjnym⁸⁾

Szybem generatora jest gruby korpus żeliwny, na zewnątrz którego znajduje się spirala prądowa. Przy zasilaniu prądem zmiennym powstające w żeliwie prądy indukcyjne nagrzewają korpus, który oddaje ciepło złożu węgla.

Metoda polecana jest do przerobu łupków i innych materiałów bitumicznych.

6. Generator z komorą obrotową⁹⁾

Istotną cechą aparatu jest zgazowanie paliw stałych w prądzie skrzyżowanym (rys. 3).



Rys. 3. 1 — podajnik paliwa, 2 — komora spalania, 3 — przestrzeń między przegrodami, 4 — przegrody, 5 — przestrzeń popiołowa, 6 — odpływ gazów.

Paliwo podawane jest do reaktora obrotowego przez podajnik 1, podczas gdy poosiowo dopływają do aparatury spaliny o dostatecznie wysokiej temperaturze wytwarzane w komorze spalania 2. Reaktor jest wewnątrz uzbrojony w przegrody 4 proste lub helikoidalne. Przegrody te powodują w miarę obrotu reaktora podnoszenie paliwa, a następnie przesypywanie go w prądzie skrzyżowanym w stosunku do strumienia gazów. Popiół zbiera się w przestrze-

ni 5, produkty gazowe uchodzą przez 6. Bliższych danych liczbowych brak.

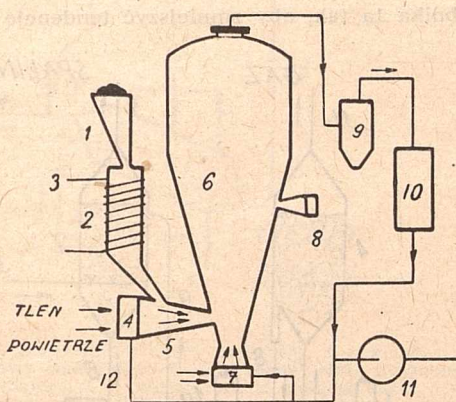
B. Złoże fluidalne

1. Ciśnieniowe uwodorniające zgazowanie węgla w złożu fluidalnym za pomocą mieszanki ($H_2 + CO$)⁵⁾.

Celem metody jest produkcja gazu o dużej wartości opałowej (np. miejskiego) przez zgazowanie węgla bitumicznych. Próby zgazowania półkoks, względnie węgla za pomocą wodoru dały następujące wyniki: półkok, ciśnienie 40 at, 900°C, uzysk gazu 600 Nm³ CH₄/t paliwa; węgiel gazowo-płomieniowy daje w tych samych warunkach 820 Nm³ CH₄/t. Konieczny duży nadmiar wodoru. Przy zastosowaniu mieszanki ($H_2 + CO$) do zgazowania wydatek metanu zależy od cząstkowego ciśnienia wodoru w mieszaninie. Metoda jest prawdopodobnie dwu- lub kilkostopniowa.

2. Zmodyfikowany generator Winklera⁹⁾

Modyfikacja polega na zastosowaniu wstępnej obróbki termicznej (podsuszenia i odgazowania) surowego paliwa przed wprowadzeniem go do szybu generatora (rys. 4).



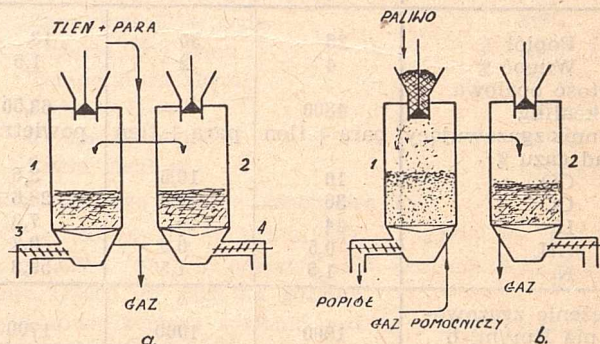
Rys. 4. 1 — zasobnik paliwa, 2 — komora suszenia, 3 — spirala grzejna, 4 — komora spalania, 5 — komora odgazowania i podgrzewania paliwa, 6 — generator, 7 — komora spalania, 8 — doprowadzenie gazów pomocniczych, 9 — dezintegrator, 10 — wymiennik ciepła, 11 — turbina gazowa.

Działanie: paliwo o uziarnieniu np. 0,1 mm z zasobnika 1 przechodzi przez komorę suszącą 2 ogrzewaną oporem elektrycznym. Niezbędną energię elektryczną uzyskuje się przy pomocy turbiny gazowej 11. Podsuszone paliwo porywane jest strumieniem spalin, powstających w komorze 4 przez spalenie pewnej ilości gazu (doprowadzonego przez 12) za pomocą tlenu lub powietrza. Rozżarzony pył dopływa przez 5 do właściwego generatora 6, w którym ulega zgazowaniu w strumieniu gazów wytwarzanych w drugiej komorze spalania 7. Do komory tej doprowadza się gaz palny (z obiegu), parę wodną, powietrze lub tlen oraz w razie potrzeby CO₂. Produkty gazowe przechodzą przez dezintegrator 9 dle oczyszczenia od pyłu, przez wymiennik ciepła 10 i zostają doprowadzane do turbiny gazowej 11.

3. Dwuszybowy zmodyfikowany generator Winklera (Flesch — Winkler¹⁰⁾)

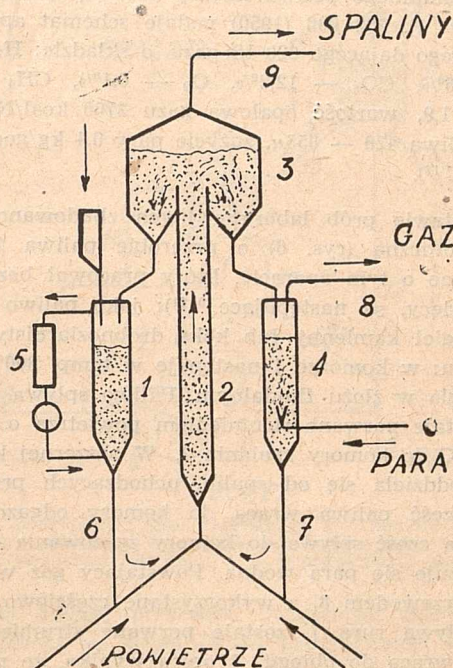
Cechą charakterystyczną metody jest zastosowanie złoża nieruchomego i fluidalnego, zmiana kierunku podmuchów i odprowadzanie gazów dołem poprzez warstwę paliwa (rys. 5).

Surowcem jest węgiel kamienny lub brunatny o grubości 0—8 mm. Działanie aparatu jest następujące: w biegu gazowym (rys. 5a) paliwo zgazowuje się mieszaniną pary z tlenem, przepływającą równolegle przez oba szyby z góry w dół. Popiół w złożu paliwa ulega przy tym spiekaniu, względnie stopieniu. W następnym biegu (rys. 5b) odcina



Rys. 5. 1, 2 — szyby generatora, 3, 4 — urządzenia do odpowielania, a — okres gazowania, b — okres ładowania.

się górny podmuch parowo-tlenowy i do jednego z dwu szybów generatora wsypuje się świeże paliwo, przepuszczając jednocześnie od dołu przez złożę strumień pary lub gazu obiegowego. Powoduje to rozluźnienie złoża (podobnie, jak przy fluidyzacji), a utworzona szlaka opada na dno szybu. Jednocześnie świeże paliwo uклада się w warstwie według granulacji, tj. grubsze kawałki na spodzie, drobne na wierzchu. Pył zawarty w paliwie, względnie powstający podczas ładowania, zostaje wywiany do drugiego szybu; podczas biegu gazowego zostaje on natychmiast zgazowany. Prawidłowe (odpowiednio do grubości ziarna) ułożenie warstwy paliwa polepsza warunki przepływu gazu



Rys. 6. 1 — komora do półkoksowania węgla, 2 — komora spalania, 3 — komora rozdzielcza, 4 — komora zgazowania, 5 — zbiornik obiegowego gazu z półkoksowania

(mniejsze opory) i zmniejsza zawartość pyłu w gazach „filtrujących się” przez tę warstwę (30 mg pyłu na 1 Nm³ gazu). Fluidyzacja złoża zachodzi co 15 minut. Gaz przepływający z góry w dół oddaje swe ciepło dolnym warstwom paliwa, co znacznie obniża jego temperaturę i polepsza ter-

miczny współczynnik zgazowania. Zestawienie wyników uzyskanych w próbnej instalacji zawiera tablica 1.

Tablica 1

Paliwo	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Miał koksowy
Popiół %	26	30	13
Wilgoć %	4	2	1,5
Wartość opałowa kcal/kg	4800	—	63,50
Czynnik zgazowujący	para + tlen	para + tlen	powietrze
Skład gazu %			
CO ₂	16	16,5	3,6
CO	36	41,9	28,6
H ₂	44	40	7,8
CH ₄	0,5	0,9	0,7
N ₂	1,5	1,5	59,3
Natężenie zgazowania Nm ³ /m ² ·h	1500	1000	1700
Temp. produktów gazowych °C	350	360	350

Metoda ta może być także stosowana jako periodyczna do otrzymywania gazu wodnego (bieg gorący — bieg zimny) lub do otrzymywania gazu słabego przy podmuchu powietrznym. Ostatnio wykonuje się próby na instalacji półtechnicznej o przerobowości 100 t/dobę (Oppau) umożliwiającej stosowanie ciśnienia do 10 at.

4. Generator fluidyzacyjny^{10, 11, 12, 13}.

Jest to metoda beztlenowa, znamieną rozdzielaniem komór spalania i zgazowania. Ciepło potrzebne do reakcji endotermicznej zgazowania uzyskuje się przez obieg rozżarzonego fluidalnego paliwa między komorą spalania i zgazowania. F. P. 962 006 (1950) podaje schemat aparatu laboratoryjnego dającego 620 l/h gazu o składzie: H₂ — 56%, CO — 20,6%, CO₂ — 12,2%, O₂ — 0,1%, CH₄ — 8,2%, C_nH_{2n} — 1,9, wartość opałowa gazu 2700 kcal/Nm³. Granulacja paliwa 420 — 855 μ , zużycie pary 0,4 kg/godz., temp. pary 300°C¹².

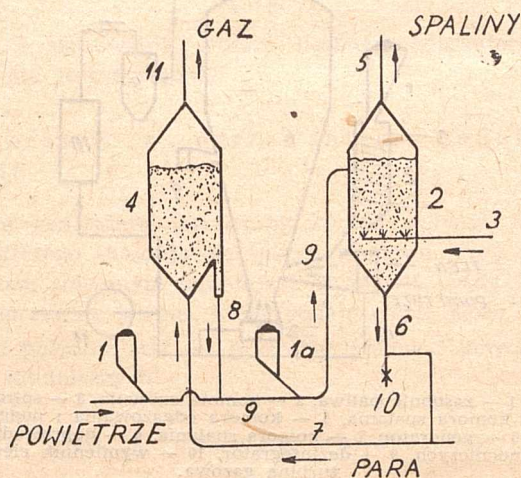
Na podstawie prób laboratoryjnych zbudowano instalację półtechniczną (rys. 6) o przerobie paliwa 250 kg/h. Bliższe dane o tym aparacie, który pracował bez przerwy kilka miesięcy, są następujące^{10, 11}): jako paliwo stosować można węgiel kamienny lub koks drobnodziarnisty. Działanie aparatu: w komorze 1 następuje w temp. 800°C wytłanianie węgla w złożu fluidalnym. Paliwo sypie przez rurę 6 i zostaje porwane strumieniem powietrza o temperaturze 500°C do komory spalania 2. W obszernej komorze 3 materiał oddziela się od spalin, uchodzących przez przewód 9. Część paliwa wraca do komory odgazowania 1, a pozostała część sypie do komory zgazowania 4, w której fluidyzuje się parą wodną. Powstający gaz wodny odsysa się przewodem 8, a wykorzystane częściowo fluidalne paliwo sypie rurą 7, zostaje porwane strumieniem powietrza i wraca do obiegu. Z opisu wynika, że popiół odprowadzony jest ze spalinami (względnie gazem wodnym) jako pył.

Średnica komory spalania wynosi 300 mm, wysokość 9750 mm, średnica komory zgazowania 1100 mm. Wysokość złoża w komorze zgazowania 3,6 m. Temperatura w komorze spalania 1020°C. Zużycie pary 150 kg/h. Aparat zgazowywał maks. 200 kg koksu dając do 160 Nm³/h mieszanki wodoru z tlenkiem węgla, albo do 400 kg/h węgla

kamiennego dając 300 Nm³/h gazu przy 70—75% rozkładzie pary wodnej. Temperatura zgazowania 950°C, zużycie pary 0,5 kg/Nm³ (CO + H₂). Skład gazu: 12,5% CO₂, 0% C_nH_m, 30,9% CO, 47,1% H₂, 1,7% CH₄, 7,8% N₂. Charakterystyczny jest niezwykle intensywny obieg paliwa: 10 — 20 t/h przy przerobie 200 kg/h koksu, co odpowiada 100-krotnej liczbie obiegu. Wskutek tego można osiągnąć małe różnice temperatury między komorą spalania i zgazowania, np. 20° — 40°C, przy maksymalnej temperaturze w komorze spalania 1020°C. Temperatura ta ograniczona jest punktem mięknięcia popiołu. Paliwo znajdujące się w obiegu zawiera do 70% popiołu. Wadą metody są duże straty paliwa w lotnym pyłu (20—27%) oraz b. wysoka temperatura gazu, co powoduje konieczność zastosowania kotła — utylizatora. Wydajność gazu na 1 m² powierzchni przekroju komory zgazowania jest 360 Nm³/h.

5. Ulepszony generator fluidyzacyjny do produkcji gazu wodnego¹⁴.

Generator fluidyzacyjny z obiegiem paliwa (rys. 7). Działanie aparatury: z zasobnika 1 paliwo (węgiel, koks) o ziarnie 840 μ porywane jest strumieniem gazu utleniającego (powietrze, tlen itp.) do komory spalania 2. Do strumienia gazowo - pyłowego można domieszać innego paliwa z zasobnika 1a tak, aby zmniejszyć tendencję do aglo-



Rys. 7. 1 — zasobnik paliwa, 1a — pomocniczy zasobnik paliwa, 2 — komora spalania, 3 — doprowadzenie powietrza wtórnego, 4 — komora zgazowania.

meracji. Mieszanka wchodzi do komory 2 po stycznej. Przewodem 3 dopływa wtórne powietrze przegrzane do 350° — 650°C. Odpływ spalin przez 5. Rozżarzone fluidalne złożo sypie przez 6, zostaje porwane strumieniem pary przegrzanej do 300°C i niesione jest przez 7 do komory zgazowania 4, w której zachodzi reakcja w 900°—1000°C. Częściowo zużyte paliwo wraca przez 8 i 9 do komory spalania 2. Popiół odprowadza się przez 10, gaz wodny przez 11. Część gazu wodnego zwracana jest do obiegu przez 7.

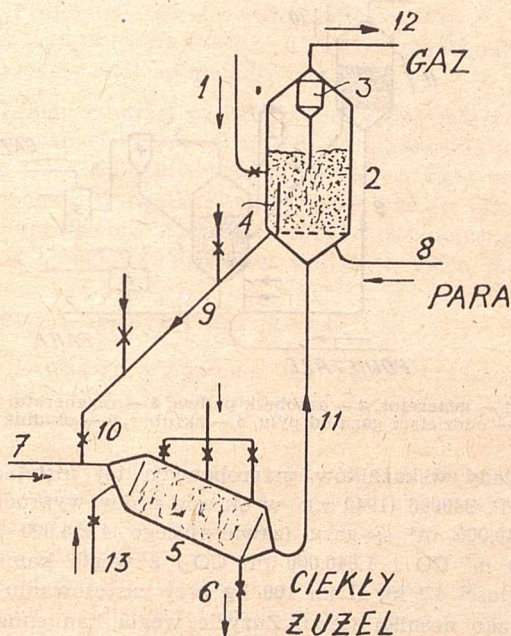
Działanie aparatu ilustruje następujący przykład:

Komora zgazowania o średnicy wewn. 1,22 m, komora spalania o średnicy wewn. 1,22 m, wewnątrz wyłożona wykładziną ceramiczną. Średnica przewodu powietrzno-pyłowego 9 ok. 330 mm. Przepływ powietrza 14,85 Nm³/min (temp. 650°C), paliwa 3,55 kg/min. Obieg koksu 86,5 kg/min, temp. koksu przy odpływie z komory spalania 1150°C, przy odpływie z komory zgazowania 975°C. Przez przewód 7 dopływa 3,95 kg/min pary o temp. 650°C porywającej i niosącej do komory zgazowania 86,5 kg koksu.

Strumień pary powoduje fluidyzację koksu. Stopień rozkładu pary 60%. Z komory zgazowania otrzymuje się 5,66 Nm³/min gazu wodnego o składzie: 53% H₂, 38% CO, 7% CO₂, 2% N₂.

6. Generator fluidyzacyjny z obiegiem spalin jako nośnika ciepła¹⁵).

Aparat (rys. 8) może służyć do produkcji gazu generatorowego lub wodnego z różnego rodzaju paliw, np. z węgla kamiennego.



Rys. 8. 1 — przewód zasilający paliwowy, 2 — komora zgazowania, 3 — cyklonowy łapacz pyłu, 4 — „przelew” złoża fluidalnego, 5 — palenisko cyklonowe, 6 — odprowadzenie ciekłego żużla, 7 — doprowadzenie powietrza lub tlenu, 8 — doprowadzenie pary wodnej.

Paliwo podawane jest przez 1 do komory generatora 2, gdzie ulega zgazowaniu w złożu fluidalnym w strumieniu pary lub powietrza doprowadzanych przez 8. Gaz przechodzi przez cyklonowy łapacz pyłu 3 i odpływa przez 12. Część fluidalnego paliwa spływa przez 4, 9 i 10, miesza się ze strumieniem gazu utleniającego doprowadzanego przez 7 i spala się w cyklonowym palenisku 5. Szybkość strumienia gazowo-pyłowego jest 90–210 m/sek. Jeżeli produkuje się gaz powietrzny, to przez 7, 9 i 13 wprowadza się powietrze, jeżeli gaz wodny — tlen. Para wodna dla produkcji gazu wodnego dopływa przez 8. Z paleniska cyklonowego odprowadza się ciekły żużel przez 6. Spaliny o wysokiej temperaturze wracają do generatora 2 przewodem 11 powodując fluidyzację złoża.

Działanie aparatury ilustruje następujący przykład:

Produkcja gazu z węgla kamiennego bitumicznego przy zastosowaniu tlenu i pary wodnej. Granulacja paliwa może być następująca: 75 μ (1 — 70%), 295 μ (20–40%), 500 μ (40–60%), 6,35 mm (80–100%). Węgiel zawiera 33% substancji lotnej oraz 10% popiołu o temperaturze topnienia 1371°C.

Zużycie węgla 45300 kg/h.

Komora zgazowania 2:

Temperatura

982°C

Zastępcza prędkość gazu

0,45 m/sek

Gęstość złoża fluidalnego

0,28

Węgla (C) w złożu

40%

Stopień rozkładu pary

80%

Komora spalania 5:

Temperatura

1650°C

Zużycie pyłu z generatora

7520 kg/h

Zawartość C w pyłe

40%

Zużycie 95% tlenu

33107 kg/h

Temperatura tlenu

427°C

Zużycie H₂O

33522 kg/h

Temperatura pary

927°C

Żużla ciekłego

4530 kg/h

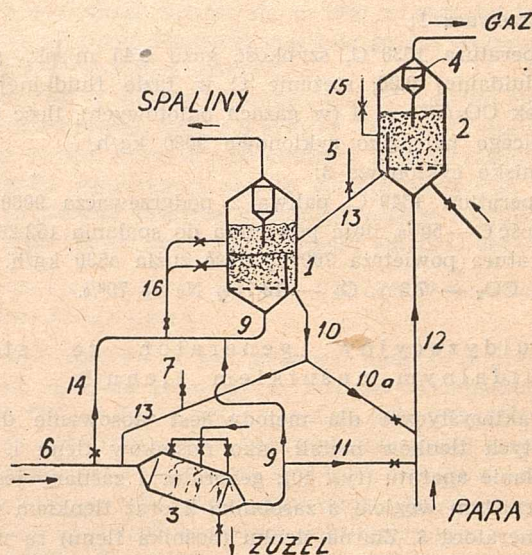
Skład suchego gazu z generatora 2:

CO — 56,9%; H₂ — 30,6%; CO₂ — 8,5%; N₂ — 1,1%; CH₄ — 2,9%. Wartość opałowa 1727 kcal/m³. Aparat produkuje 115000 m³ gazu na godzinę.

Cyklonowa komora spalania jest to stalowy leżący cylinder z wykładziną ceramiczną. W ściankach cylindra znajduje się węzownica, do której doprowadza się wodę lub parę. Mieszaninę paliwa z tlenem wprowadza się tak, aby w komorze spowodować ruch wirowy, a ciekły żużel odprowadza się z najniższej części cylindra.

7. Generator fluidyzacyjny z obiegiem paliwa jako nośnika ciepła¹⁵).

Działanie aparatu (rys. 9): Rozdrobnione paliwo dopływa przez 15 do komory zgazowania 2, miesza się ze znajdującym się tam fluidalnym złożem i częściowo zgazowuje. Produkty gazowe przez cyklonowy łapacz pyłu 4 od-



Rys. 9. 1 — podgrzewacz złoża fluidalnego, 2 — komora zgazowania, 3 — palenisko cyklonowe, 4 — cyklonowy łapacz pyłu, 5, 6, 7 — doprowadzenie powietrza lub tlenu, 8 — doprowadzenie pary wodnej.

plywają do dalszej przeróbki. Częściowo zużyte paliwo fluidalne przepływa przez 13 do podgrzewacza 1, w którym zostaje pogrzone przez spaliny o wysokiej temperaturze dopływające z paleniska cyklonowego 3 przez 9. Ponadto dla osiągnięcia jeszcze wyższej temperatury obiegowego złoża część jego zostaje spalona w podgrzewaczu 1 przez dodatkowe doprowadzenie powietrza przez 16 lub tlenu przez 5. Strumień rozżarzonego paliwa, opuszczający podgrzewacz 1 przez 10 rozdziela się na dwie części i większa część płynie przez 10a i 12 do generatora 2 dostarczając ciepła do reakcji zgazowania. Pozostała ilość zostaje doprowadzona przez 13 do paleniska cyklonowego 3, gdzie

ulega spalaniu. Powietrze lub tlen do spalania doprowadzane są przez 6 i 7. Gorące spaliny płyną przez 9 do podgrzewacza 1, powodując podgrzanie złoża i jego fluidyzację. Część spalin może być skierowana przez 11 do przewodu 12 i generatora 2. Obieg paliwa jest więc oznaczony przez 13 — 1 — 10 — 10a — 12 — 2 — 13. Do podgrzewacza 1 doprowadza się powietrze w ilości dostatecznej dla uniknięcia tworzenia się CO z CO₂, znajdującego się w podgrzewaczu (włączając CO₂ z gazów spalinowych dopływających z paleniska 3).

Ilość złoża obiegowego (w przekroju przewodu 10a) 50—500 kg na 1 kg zgazowanego C, albo (w przekroju przewodu 13) 50 — 500 kg na 1 kg węgla załadowanego przez 15.

Przy produkcji gazu wodnego przez 8 doprowadza się parę wodną, przy czym ciśnienie w generatorze 2 może być podwyższone do 28 kg/cm² celem otrzymania gazów bogatych w CH₄.

Działanie aparatu ilustruje następujący przykład produkcji gazu wodnego z węgla bitumicznych:

Do generatora doprowadza się 45300 kg/godz. węgla zawierającego 1,5% wilgoci, 33% substancji lotnej, 55% C^b*, 10% popiołu. Temperatura mięknięcia popiołu 1371°C.

Komora zgazowania:

Temperatura 1038°C, szybkość gazu 0,45 m/sek, gęstość stoż fazy fluidalnej 0,28, zawartość C w fazie fluidalnej 50%, temperatura pary 982°C, współczynnik rozkładu pary wodnej 80%.

Z generatora 2 odpływa złoża fluidalnego 4.847.100 kg/h oraz gazu (licząc na suchy) 102.000 Nm³/godz o wartości opałowej 2636 kcal/Nm³ i o składzie: CO — 39,1%, H₂ — 50,8%, CO₂ — 5,8%, N₂ — 1,0%, CH₄ — 3,3%.

Podgrzewacz 1:

Temperatura 1038°C, szybkość gazu 0,45 m/sek, gęstość fazy fluidalnej 0,28, stężenie C w fazie fluidalnej 50%, stosunek CO₂/CO = 4 (w gazach odlotowych), ilość paliwa zasilającego palenisko cyklonowe 9060 kg/h.

Palenisko cyklonowe 3:

Temperatura 1649°C, paliwa z podgrzewacza 9060 kg/h, zawartość C — 50%, ilość powietrza do spalania 152.208 kg/h, temperatura powietrza 760°C, ilość żużla 4530 kg/h. Skład spalin: CO₂ — 7,3%, O₂ — 13,7%, N₂ — 79%.

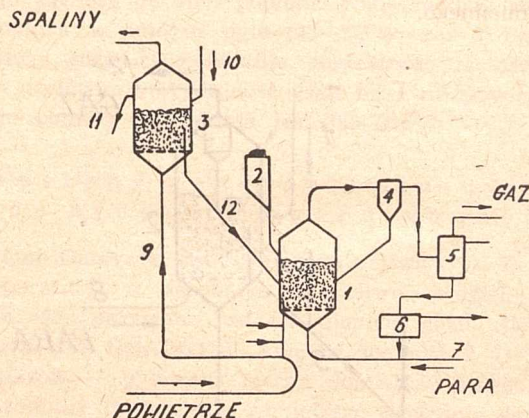
9. Fluidyzacyjny generator ze stałym fluidalnym nośnikiem tlenu¹⁶⁾

Charakterystyczne dla metody jest stosowanie drobnoziarnistych tlenków metali jako nośników tlenu i ciepła.

Działanie aparatu (rys. 10): generator 1 zasilany jest drobnoziarnistym węglem z zasobnika 2 oraz tlenkiem metalu z regeneratora 3. Ziarna tlenku (nośnika tlenu) są większe od ziaren paliwa. Para przegrzana dopływa przez 7. Temperatura pary przy rozruchu 1200 do 1600°C. Popiół unoszony jest gazem, który odpływa z generatora przez rozdzielacz 4, skrubler 5 i przewód 8 do dalszego oczyszczenia i przerobu. Pył lub szlam z osadnika 6 wraca do generatora przewodem parowym. Wykorzystany (częściowo zredukowany) tlenek metalu spływa w stanie fluidalnym z generatora i jest porywany strumieniem powietrza w przewodzie 9 do regeneratora fluidyzacyjnego 3. Temperatura w regeneratorze 800 — 1370°C.

Świeży tlenek metalu dopływa przez 10, utworzony zaś pył usuwa się przez 11. Zregenerowany tlenek metalu wraca przez 12 z dodatkiem pary wodnej do generatora. Gaz

odpadowy z syntezy może być dodatkowo doprowadzany przewodem 7 dla modyfikowania składu gazowego produktu. Regenerator pracuje pod ciśnieniem normalnym, natomiast generator przy ciśnieniach od normalnego do 27 at, zależnie od żadanego składu gazu (stosuje się ciśnienie, gdy ma być otrzymany gaz z dużą zawartością metanu). Jako surowce stosuje się węgiel, koks, torf lub materiały zawierające celulozę. Jako nośniki tlenu i ciepła stosowane są tlenki żelaza, niklu, miedzi, wanadu, mieszane ewentualnie z SiO₂.



Rys. 10. 1 — generator, 2 — zasobnik paliwa, 3 — regenerator tlenków metali, 4 — oddzielnik gazu od pyłu, 5 — skrubler, 6 — osadnik szlamu.

Przykłady wskaźników przerobowych tej instalacji podaje F. P. 949986 (1949 r.): w okresie próby wyprodukowano 11.749.000 m³ sy-gazu (zawierającego 4.954.000 m³ H₂, 4.954.000 m³ CO i 1.840.000 m³ CO₂) z węgla kamiennego o zawartości 4,2 kg H na 100 kg przy zastosowaniu tlenku żelaza jako nośnika tlenu. Zużycie węgla kamiennego 190 t/h, pary 200 t/h, powietrza (w regeneratorze) 8900 m³/min. Cyrkulacja materiału stałego między generatorem i regeneratorem jest 1.219,2 t/min. Temperatura w gazogeneratorze 982°C, ciśnienie 7 kg/cm². Temperatura w regeneratorze 1038°C. Przybliżona wysokość rury między regeneratorem a generatorem ok. 30 m. Temperatura podgrzania pary i powietrza 593°C.

Uwaga: charakterystyczna jest wielkość obiegu między generatorem a regeneratorem. Cyfry wskazują, że jest to właściwie pełna skala przemysłowa. Poza patentem¹⁶⁾ nie znaleziono publikacji dotyczącej podobnej instalacji, natomiast warto zauważyć, że kinetyka utleniania węgla tlenkami metali w stanie fluidalnym była przedmiotem obszernych prac, opublikowanych w r. 1951¹⁷⁾.

10. Generator fluidyzacyjny z ogrzewaniem zewnętrznym¹⁸⁾

Laboratoryjny aparat, reaktor z rury o średnicy 50 mm, ze stali chromowo-niklowej, ogrzewany spiralą oporową, przystosowany do systematycznych badań procesu zgazowania paliw stałych w złożu fluidalnym. W aparacie tym określono warunki fluidyzacji złoża paliwa w wysokich temperaturach oraz wpływ uziarnienia paliwa, szybkości przepływu pary, temperatury, wysokości warstwy i innych parametrów na współczynniki rozkładu pary wodnej i szybkość zgazowania. Maksymalna temperatura złoża 1000°C. Zgazowując koks o uziarnieniu 0,25 — 0,42 mm w temp. 950°C uzyskano gaz o składzie: H₂ — 58,3%, CO — 20,4%, CO₂ — 20,7%, CH₄ — 0,2%.

Natężenie zgazowania: 216 Nm³/m²·h.

*) Zawartość węgla w substancji bezwodnej i bezpopiołowej.

11. Generator fluidyzacyjny z ogrzewaniem zewnętrznym¹⁰⁾

Aparatura laboratoryjna, średnica rury (żeliwnej) 229 mm, wysokość złoża fluidalnego 2,74 m. Ogrzewanie zewnętrzne przez spalanie gazu wodnego; próby spalania antracytu w złożu fluidalnym.

Surowiec: węgiel słabo spiekający się lub półkoks.

Temperatura złoża 900°C, uziarnienie 0 — 1,8 mm. Stopień rozkładu pary 50%. Skład gazu (843°C): CO — 14,9%, CO₂ — 20%, H₂ — 57,4%, CH₄ — 7,7%.

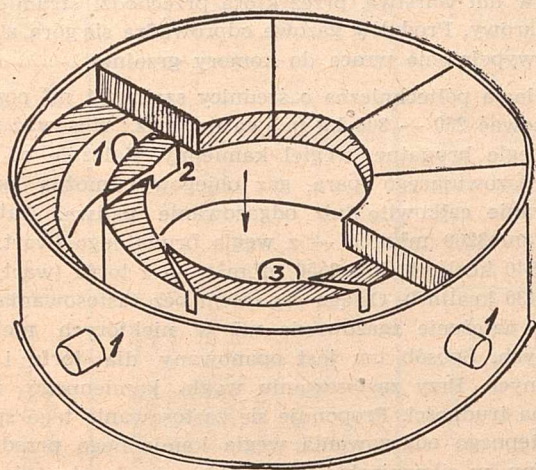
Maksymalne natężenie zgazowania (przy 911°C): 440 Nm³/m².h. Projektuje się generator półtechniczny o średnicy wewn. 1 m, z wymurówką, z zewnętrznymi elementami grzejnymi ze stali specjalnej.

Omówione powyżej przykłady nie wyczerpują wszystkich opublikowanych opisów aparatów do zgazowania paliw stałych w złożu fluidalnym. Są to pewne wybrane generatory, które mogą być uważane jako typowe. Istnieje około 40 patentów opracowanych w latach 1949 — 1952 dotyczących zgazowania i odgazowania paliw stałych w złożu fluidalnym.

C. Złoże zawieszinowe i strumieniowe

1. Generator Vortex do zgazowania pyłu węglowego za pomocą pary wodnej i tlenu^{20, 21, 22)}

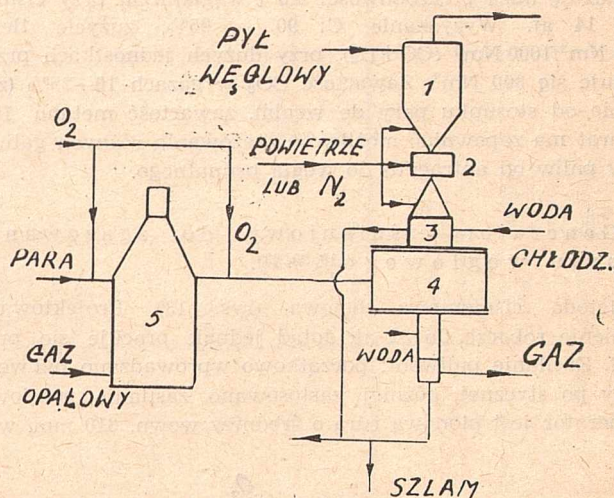
Najistotniejszą częścią generatora jest cylindryczna, płaska komora reakcyjna (rys. 11) z materiału ceramicznego, odpornego na wysoką temperaturę. Mieszanka pary z tlenem dopływa przez cztery symetryczne wloty 1, ogrzewa się (do 820°C) od ścianki wewnętrznej ograniczającej przestrzeń reakcyjną. W ścianie tej znajdują się wąskie szczeliny 2, doprowadzające strumienie parowo - tlenowe po stycznej, co powoduje silny ruch wirowy w komorze.



Rys. 11. Komoła zgazowania aparatu Vortex. 1 — doprowadzenie pary i tlenu, 2 — szczeliny doletowe, 3 — odpływ gazu.

Komora zasilana jest pyłem węglowym od góry, produkty gazowe odprowadzane są dołem przez 3 wraz z popiołem w postaci stałej lub ciekłej. Aparat laboratoryjny zgazowywał 18 kg/h węgla o granulacji 200 mesh (poniżej 0,074 mm) w temperaturze 980—1540°C²⁰⁾. Cechą charakterystyczną jest, podobnie jak w paleniskach cyklonowych, wielkie obciążenie cieplne przestrzeni reakcyjnej: do 18 mil. kcal/m³.h. Schemat aparatury do zgazowania 50 kg/h pyłu węglowego przedstawia rys. 12²¹⁾. Parę i tlen przegrzewa się w przegrzewaczu 5 do ok. 700°C. Pył węglowy z zasob-

nika 1 przepływa w strumieniu gazu obojętnego do podajnika 2 i specjalnego talerzowego mechanizmu zasilającego 3 chłodzonego wodą. Wirująca tarcza powoduje równomierne zasilanie reaktora 4 pyłem węglowym. Bezpośrednio pod reaktorem strumień gazu zraszany jest wodą i odprowadzany do skrubera.



Rys. 12. 1 — zasobnik pyłu węglowego, 2 — podajnik 3 — talerzowy mechanizm zasilający, 4 — reaktor, 5 — przegrzewacz pary i tlenu

Przy badaniu warunków pracy kilku reaktorów o tej samej średnicy (ok. 650 mm) lecz różnych wysokościach: 50, 100, 200, 600 i 900 mm, najlepsze wyniki osiągnięto w największym aparacie, gdy część tlenu doprowadzono z pyłem. W tych warunkach zużywa się na 1000 m³ gazu 540 kg węgla oraz 247 m³ tlenu. Szybkość zasilania pyłem węglowym jest 168 kg/h.m³ objętości reaktora.

Prace nad tą metodą prowadzone są w dalszym ciągu pod kątem dostarczenia gazu do syntezy Fischera-Tropscha. Generator Vortex stosowano do zasilania turbiny gazowej mocy 200 kW²²⁾. Przypuszcza się, że wielkie obciążenie cieplne reaktora pozwoli znacznie zmniejszyć wielkie objętości obecnych generatorów przy podwyższeniu ich przerobowości.

2. Generator pyłowy do otrzymywania gazu powietrznego⁴⁾

Komora zgazowania jest pionowa, mieszanka pyłowo-powietrzna dopływa przez dysze styczne. Temperatura powietrza 600° — 650°C. Ziarno paliwa 16% < 60μ (75% pozostaje na sicie DIN o 4900 oczkach). Obciążenie cieplne komory zgazowania: 4—4,5 mil. kcal/h.m³. Stosuje się nadmiar paliwa, które zawraca się do generatora. Doświadczenia wykonywano na dwóch aparatach półtechnicznych o przerobie 5 i 15 t/dobę. Termiczna sprawność większego aparatu była 72%. Projektuje się generator o przerobie 100 t/dobę, który przy średnicy szybu 2 m produkować będzie 10⁵ m³ gazu na dobę. Przewidywany termiczny współczynnik sprawności będzie 84% dla węgla kamiennych lub 88% dla węgla brunatnych (wliczając wykorzystanie ciepła fizycznego gazów).

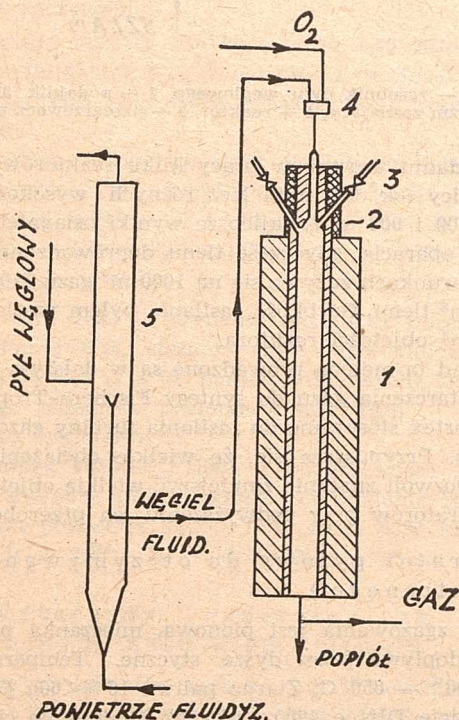
3. Metoda „Texaco” zgazowania pyłu węglowego za pomocą pary wodnej i tlenu pod ciśnieniem^{5, 10)}

Sposób ten polega na zgazowaniu pyłu węglowego o uziarnieniu 0,0 — 0,32 mm tlenem z parą wodną, pod ciśnieniem 20—30 at., a wyróżnia się sposobem doprowadzania pyłu do generatora. Pył zarabia się wodą na breję (stosunek ilości węgla do wody od 40/60 do 60/40), która pompowana jest do

przegrzewacza. Powstający przez odparowanie wody strumień pary porywa pył do generatora. Temperatura mieszanki parowo-pyłowej 370° — 540°C . Generator zasilany jest po stycznej lub poosiowo. Tlen doprowadza się oddzielnie. Żużel odprowadza się ciekły i granuluje do wody. Generator posiada płaszcz wodny dla chłodzenia ścian. Aparat wykazuje dużą przerobowość: $4,8\text{ t}$ węgla/ m^3h , przy ciśnieniu 14 at . Wyzyskanie C: 90 — 95% , zużycie tlenu $350\text{ Nm}^3/1000\text{ Nm}^3$ ($\text{CO}+\text{H}_2$); przy dużych jednostkach przewidyuje się 300 Nm^3 . Zawartość CO_2 w gazach 10 — 25% (zależnie od stosunku pary do węgla), zawartość metanu 1% . Aparat ma zapewniać możliwość zgazowania różnych gatunków paliw od antracytu do węgla brunatnego.

4. Generator ciśnieniowy do zgazowania pyłu węglowego^{10, 20, 23}.

Metoda ciśnieniowa tlenowa (rys. 13). Projektowane ciśnienie robocze do 32 at , dotąd jednak pracuje się przy 7 at . Zasilanie paliwem: początkowo wprowadzano pył węglowy po stycznej, później zastosowano zasilanie poosiowe. Generator jest pionową rurą o średnicy wewn. 310 mm , wy-



Rys. 13. 1 — generator, 2 — głowica chłodzona wodą, 3 — palniki do rozgrzewania wstępnego, 4 — komora mieszania pyłu węglowego z tlenem, 5 — ciśnieniowy podajnik fluidyzacyjny.

sokości ok. 1170 mm , wewnątrz wyłożoną węglikiem krzemu. Ściany chłodzone są wodą. Granulacja paliwa 0 — 64μ , zasilanie za pomocą specjalnego podajnika ciśnieniowo-fluidyzacyjnego (równomierność zasilania $\pm 1\%$ przy ciśnieniu 32 at). Temperatura pary 500°C . Żużel ciekły jest granulowany do wody. Aparat przerabia przy 7 at 225 kg pyłu węglowego na godz. Na 1 Nm^3 otrzymanej mieszanki ($\text{CO}+\text{H}_2$) zużywa się $0,203\text{ kg}$ pary, $0,625\text{ kg}$ węgla oraz $0,34\text{ Nm}^3$ tlenu. Skład gazu: 85% ($\text{CO}+\text{H}_2$), poniżej 10% CO_2 , 1% CH_4 , reszta N_2 . Szybkość dopływu paliwa do dyszy 60 — 90 m/sek , czas przebywania w generatorze $1,5\text{ sek}$. Natężenie zgazowania (licząc na paliwo): przy 7 at $1,95\text{ t/m}^3\text{ h}$, przewidywane przy 32 at $8\text{ t/m}^3\text{ h}$.

Aparat tego typu stosowano do badania przydatności różnych paliw do przerobu na sy-gaz²³.

5. Zgazowanie pyłu węglowego na gaz słaby, w strumieniu pulsującym⁴

Jest to ciekawa próba zastosowania pewnego rodzaju palnika strumieniowego (tzw. rury Schmidta) do zgazowania paliw. Zasada działania jest następująca: jeżeli do rury odpowiednich rozmiarów, zaopatrzonej w jednym końcu w specjalne wentyle, wprowadzić mieszanę gazów palnych z powietrzem, to po zapaleniu następuje wyrzucenie gorących spalin z rury; tworzące się po fali ciśnienia podciśnienie powoduje otwarcie wentyli i zassanie nowej porcji mieszanki wybuchowej, która zapala się samorzutnie od poprzedniego frontu wybuchu itd. Urządzenie takie przystosowano do napędu na pył węglowy uzyskując cieplne obciążenie przestrzenne rzędu $5\cdot 10^7\text{ kcal/m}^3\text{ h}$ (normalne palenisko pyłowe $5\cdot 10^5$, palenisko cyklonowe $5\cdot 10^6\text{ kcal/m}^3\text{ h}$). Laboratoryjny aparat o średnicy rury 100 mm i długości 3 m przerabia 5 t węgla/dzień dając 20000 m^3 gazu o wartości opałowej 900 kcal/m^3 . Metoda ta nie wyszła jeszcze poza próby laboratoryjne.

6. Aparat do ciągłego odgazowania i zgazowania pyłu węglowego za pomocą stałego, ruchomego nośnika ciepła^{4,24}.

Sposób ten polega na przedmuchiwaniu strumienia pyłu węglowego i pary, względnie powietrza, przez złożo (ruchome, lecz nie fluidalne) gruboziarnistego materiału stałego, ogrzanego do wysokich temperatur. Jest to więc niejako odwrócenie metody omówionej w p. A. 4 (zgazowanie węgla grubego przy pomocy obojętnego, fluidalnego złoża pomocniczego). Osiąga się przy tym dużą powierzchnię zetknięcia paliwa z nośnikiem ciepła i skraca czas ogrzania cząstek węgla. Generator jest podobny do specjalnego typu kulowego podgrzewacza (tzw. „Pebbleheater“): z komory grzejnej rozgrzane kulki korundowe o średnicy 10 — 12 mm spadają do właściwej komory zgazowania tworząc, osuwając się w dół warstwę, przez którą przechodzi strumień pyłowo-parowy. Produkty gazowe odprowadza się górą, a ochłodzone wypełnienie wraca do komory grzejnej.

Instalacja półtechniczna o średnicy szybu $0,1\text{ m}^2$ pozwalała zgazować 250 — 300 kg paliwa na godz.; stosować można torf, węgle brunatne, węgiel kamienny. Zależnie od czynnika zgazowującego (para, gaz obiegowy) można uzyskać zgazowanie całkowite lub odgazowanie paliwa. Natężenie zgazowania $3200\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ h}$ — z węgla brunatnego (wart. opał. gazu 2940 kcal/m^3), lub $2350\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ h}$ — z torfu (wart. opał. gazu 3430 kcal/m^3). Osiąga się zatem bez zastosowania tlenu wyższe natężenie zgazowania niż w niektórych metodach tlenowych. Sposób ten jest opanowany dla torfu i węgla brunatnych. Przy zastosowaniu węgla kamiennego napotkano na trudności. Proponuje się zastosowanie tego sposobu do wstępnego odgazowania węgla kamiennego przed spalaniem (np. w siłowniach); przypuszcza się, że stopień wykorzystania energii cieplnej węgla wzrośnie do $39,4\%$ ²⁴). Zestawienie omówionych metod zgazowania zawiera tablica 2

Tendencje rozwojowe techniki naziemnego zgazowania paliw stałych

Zebrany materiał obejmuje prace wykonane i opublikowane w latach 1948 — 1952 , bądź prace wykonane nieco wcześniej, a opublikowane w omawianym okresie. Do tych ostatnich zaliczyć należy szereg opisów aparatów fluidyzacyjnych. Bliższe dane o wielu z nich nie zostały dotąd opublikowane, chociaż niewątpliwie, jak wynika z notatek dotyczących głównie sprzętu pomocniczego (aparatura pomia-

T a b l i c a 2

Porównawcze zestawienie metod zagazowania (t. m. p. = temperatura mięknięcia popiołu)

Lp.	M e t o d a	Rodzaj i granulacja paliwa	T l e n		Powietrze	P a r a	Tempe- ratura złoża °C	Ciśnienie at,	Popiół	G a z			Skala aparatu	Natężenie zgazowania		Obciążenie cieplne kcal/m³,h	U w a g i
			+	zużycie Nm³/Nm³						Skład %	Wartość opałowa kcal/Nm³	Uzysk Nm³/t		wg paliwa kg/m²,h	wg gazu Nm³,m²,h		
A. Złoże nieruchome																	
1	Ulepszony generator ciśnieniowy¹)	Węgle kamienne lub brunatne, zawierające do 25% popiołu. Granulacja 5–20 mm	+	0,22	—	+	poniżej t. m. p.	20 (?)	stały		3950	1200	Półtech, Ø 1 m	1200			
2	Uwodorniające zgazowanie pod ciśnieniem²)	Półkoks lub węgiel bitumiczny (granulacja)		H₂ lub (CO+H₂)			900°	40	stały	głównie metan			Półtech.				
3	Generator z ogrzewaniem zewnętrznym³) 26)	Lignity, orzech	—	—	—	+	poniżej t. m. p.	normalne	stały		2670		Półtech.				
4	Generator z pomocniczym złożem fluidalnym⁷)	Węgiel (jaki?), gruby				+	poniżej t. m. p.	normalne	stały								
5	Generator z ogrzewaniem indukcyjnym⁸)	Łupki i in. materiały bitumiczne	—	—	—	+											
6	Generator z komorą obrotową⁹)	(brak danych)					poniżej t. m. p.	normalne	stały								
B. Złoże fluidalne																	
1	Uwodorniające zgazowanie pod ciśnieniem²)	Węgle bitumiczne		H₂ lub (CO + H₂)			900°	40	stały	głównie metan		600–800	Półtechn.				
2	Zmodyfikowany generator Winklera⁴)	Węgiel (?), 0,1 mm	+		+	+	poniżej t. m. p.	norm.	stały								
3	Dwuszybowy generator Winklera¹⁰)	Węgiel kamienny lub brunatny 0,8 mm Miał koksowy	+		—	+	powyżej t. m. p. (w biegu gorącym)	normal. lub 10 at.	stały	CO₂—16 CO—36 H₂—44 CH₄—2,5			Półtechn.	1000(w. kam.) 1500 (w. brun.) 1700 (koks)			Można stosow. jako metodę beztlenową o działaniu nieciągłym
4	Generator fluidyzacyjny z obiegiem paliwa¹⁰) 11) 12) 13)	Węgiel kamienny lub koks drobnziarnisty	—	—	+	+	poniżej t. m. p. np. 950°	normal.	stały	CO₂—12,5 CO—30,9 H₂—47,1			Półtechn.	360			liczba obiegu 100
5	Generator fluidyzacyjny z obiegiem paliwa¹⁴)	Węgiel kamienny lub koks, ziarno 840µ	—	—	+	+	poniżej t. m. p. np. 1000°	normal.	stały	CO₂—7 CO—38 H₂—53			Półtechn.	290 *)			*) Wielkość obliczona
6	Generator fluidyzacyjny z obiegiem spalin¹⁵)	Węgle kamienne bitumiczne, 0–6,35 mm	+		+	+	poniżej t. m. p.	normal.	stały z komory zgazowania, ciekły z paleniska	CO₂—8,5 CO—56,9 H₂—30,6	1727		Technicz.				
7	Generator fluidyzacyjny z obiegiem paliwa¹⁶)	Węgle bitumiczne, drobnziarniste	+		+	+	poniżej t. m. p.	normal. lub do 28 at.	„	CO₂—5,8 CO—39,1 H₂—50,8	2636		Technicz.				Liczba obiegu paliwa do 500
8	Generator ze stałym fluidalnym nośnikiem tlenu¹⁶)	Węgiel kamienny drobnziarnisty	—	—	+	+	982°	7	stały	CO₂—15 CO—42 H₂—42			Technicz.				Obieg nośnika tlenu 400 kg/kg zgazow. węgla
9	Generator fluidyzacyjny z ogrzewaniem zewnętrznym¹⁷)	Koks 0,25–0,42 mm	—	—	—	+	950°	normal.	stały	CO₂—20,7 CO—20,4 H₂—58,3			Laborat. (reaktor 50 mm Ø)	216 (koks)			
10	Generator fluidyzacyjny z ogrzewaniem zewnętrznym¹⁰)	Węgiel lub półkoks 0–1,8 mm	—	—	—	+	903°	normal.	stały	CO₂—14,9 CO—20 H₂—57,4 (przy 843°C)			Laborat. (reaktor 229 mm Ø)	440 (półkoks)			
C. Złoże zawieszinowe i strumieniowe																	
1	Generator cyklonowy Vortex²¹) 21) 22)	Dowolne paliwo, ziarno 0,07 mm	+	0,247	—	+	980°–1540°	normal.	stały lub ciekły				Półtechn.	168 kg/m²,h *)	—	18.10°	
2	Generator pyłowy⁴)	Węgiel kamienny lub brunatny, pył	—	—	+	+	powyżej t. m. p.	normal.	ciekły				Półtechn.		1370	4,5.10°	
3	Generator pyłowy Texaco²¹) 19), ciśnieniowy	Dowolny węgiel, pył 0–0,32 mm	+	0,35	—	+	powyżej t. m. p.	14	ciekły	(CO + H₂) 75–90			Półtechn.	4800kg/m²,h *)			
4	Generator pyłowy ciśnieniowy¹⁹) 26) 28)	Dowolny węgiel, pył 0–0,064 mm	+	0,34	—	+	powyżej t. m. p.	do 32	ciekły	(CO + H₂) 85		1600	Półtechn.	1950 kg/m²,h do 8000 kg/m²,h *)			
5	Zgazowanie w strumieniu pulsującym⁴)	Węgiel kamienny, pył	?		+	—?	?				900		Laborat.		ok. 10000 **)	50.10°	***) Wielkość obliczona
6	Generator pyłowy ze stałym ruchomym nośnikiem ciepła⁴) 24)	Torf lub węgiel brunatny. Węgiel kamienny (tylko odgazowanie)	—	—	+	+	poniżej t. m. p.	normal.	stały		2940 (torf)		Półtechn.	do 3000 kg/m²,h	3200 (w. brun.) 2350 (torf)		

rowa, aparaty dozujące itp.), pracuje się nad nimi od co najmniej 8 — 10 lat i prawdopodobnie były budowane jednostki aparaturowe o pełnej skali produkcyjnej¹⁵⁾.

Rozpatrując zebrany materiał z punktu widzenia użytego surowca, dążenia do wyeliminowania tlenu, stosowania metod ciśnieniowych oraz z punktu widzenia sposobu pracy złoża dochodzi się do następujących wniosków:

1) Zwiększone zapotrzebowanie wysokowartościowego koksu do celów metalurgicznych oraz tendencje do obniżania ceny gazu spowodowały dążenie do zgazowania surowców węglowych, nieuszlachetnionych przez wstępną obróbkę termiczną, bądź paliw niskowartościowych o dużej zawartości popiołu. Próbuje się wykorzystać takie surowce, jak np. szlam odpadkowy z płuczek węglowych (Niemcy), antracyty o zawartości ok. 35% popiołu (St. Z. A.), miał węglowy itp., stawiając jednocześnie wysokie wymagania nie tylko co do jakości produktu, lecz także odnośnie przerobowości generatora. Aparat powinien umożliwić zgazowanie dowolnego paliwa, niezależnie od jego własności fizykochemicznych, zawartości popiołu i temperatury mięknięcia popiołu, z wysokim współczynnikiem sprawności termicznej umożliwiając osiągnięcie dużych natężeń zgazowania^{20, 25)}. Cele takie próbuje się realizować przez stosowanie generatorów pyłowych, odciekowych, niekiedy o działaniu cyklonowym oraz przez stosowanie ciśnień.

2) Niezależnie od dążeń do obniżenia ceny tlenu zauważyć można tendencje do jego eliminacji z procesu produkcji gazu. Tendencje te nie wszędzie zresztą są jednakowe. Tak np. na 6 nowych prac dotyczących zgazowania paliw stałych (referowanych w 1952 r. według¹⁰⁾), tylko 3 omawiają metody tlenowe. Z powyższych 6 prac 2 stosują pył węglowy, 3 — paliwo drobnoziarniste, 1 — paliwo grube. Z innych trzech prac opublikowanych w tymże roku⁴⁾ tylko jedna stosuje tlen. Można zauważyć ogólnie, że na kontynencie przeważają metody beztlenowe, w USA — metody tlenowe.

3) Coraz większe zainteresowanie wzbudzają metody ciśnieniowe zgazowania paliw. Próby mają na celu zarówno ulepszenie metody Lurgi, jak i opracowanie nowych metod. Zwrócić tu należy uwagę na próby uwodorniającego zgazowania węgla mieszkanką ($H_2 + CO$) w procesie kilkustopniowym oraz na dążenie do przystosowania techniki ciśnieniowej do zgazowania paliw pyłowych i drobnoziarnistych. Górna granica stosowanych ciśnień 30—40 at. Abstrahując od wywołanych podwyższeniem ciśnienia zmian składu produktów gazowych, stwierdzić należy, że wzrost ciśnienia umożliwia proporcjonalne powiększenie przerobowości generatorów, szczególnie pracujących na paliwie drobnoziarnistym. W aparatach tego typu natężenie zgazowania ograniczone jest stabilnością złoża (ilością porwanego strumieniem gazu paliwa); podwyższenie ciśnienia, powodując zmniejszenie szybkości liniowej gazu, pozwala powiększyć zdolność przerobową aparatu.

Wydaje się, że rozwój zgazowania ciśnieniowego wiąże się z bardzo intensywnymi i licznymi badaniami, które były i są wykonywane dla opracowania zwartej, ciśnieniowej komory spalania jako elementu turbiny gazowej (por. odp. literatura patentowa za lata 1948 — 1952). Warto również zanotować, że rosnące zainteresowanie omawianymi zagadnieniami przejawia się również w pracach dotyczących analizy procesu zgazowania pod ciśnieniem, w oparciu o rachunek termodynamiczny, w zakresie aż do 1000 at.²⁾

Przykładem zwiększenia przerobowości generatorów przez zwiększenie ciśnienia może być następujące zestawienie metod pyłowo-tlenowych (tablica 3).

Tablica 3

Metoda	Ciśnienie	Natężenie zgazowania $kg/m^3 \cdot h$
Vortex	atmosferyczne	168
Texaco	14 at	4800
Gen. pyłowy ^{20, 23)}	32 at	8000

4) Zebrany materiał wskazuje, że większość opublikowanych w okresie 1948—52 r. nowych metod dotyczy zgazowania bądź w złożu fluidalnym, bądź pyłowym. Ilość proponowanych aparatów o złożu nieruchomym jest nieznaczna, a zarówno literatura patentowa, jak i inne dostępne publikacje nie zawierają zasadniczo nowych nietypowych pomysłów. W tym zakresie zauważyć należy dążenie do ulepszenia metody Lurgi zgazowania w złożu nieruchomym, próby polepszenia ogrzewania przeponowego (pierścieniowa retorta metalowa) oraz obrotowy aparat do odgazowania i zgazowania paliw stałych. Opis tego ostatniego jest dość niejasny, brak jest charakterystyki liczbowej procesu.

Zestawienie niniejsze zasadniczo pomija gazogeneratory o ogrzewaniu elektrycznym oporowym, których zastosowanie w naszym kraju nie ma podstaw. Większość patentów odnośnie generatorów o złożu nieruchomym dotyczy sprzętu pomocniczego lub czynności nie stanowiących istoty procesu (np. urządzenie do automatyzacji zmiany biegów, ulepszony ruszt obrotowy do usuwania popiołu itp.).

Zasadniczo inną sytuację mamy, gdy idzie o aparaty pracujące na złożu fluidalnym. Opublikowano tu dwa istotne, a zasadniczo różne od siebie ulepszenia generatorów Winklera. Jedno z nich⁹⁾ polega na wprowadzeniu dodatkowej komory do wstępnej obróbki termicznej paliwa przed zgazowaniem. Jest to kierunek wynikający z analizy warunków pracy generatora Winklera, wskazany przez Czuchanowa²⁵⁾, a zrealizowany odmiennie w generatorze WNIGI³⁾. Drugie ulepszenie¹⁰⁾ stanowi daleko idącą modyfikację pierwotnego generatora Winklera polegającą na wprowadzeniu bliźniaczego szybu, zmiany kierunku podmuchu i na ograniczeniu zastosowania fluidyzacji tylko do jednego cyklu roboczego. Charakterystyczne jest przy tym, że czyni się próby przejścia na ciśnieniowy sposób pracy. Zupełnie nową ideą jest zastosowanie fluidalnego złoża paliwa jako nośnika ciepła. Zastosowanie gazowych nośników ciepła (cyrkulacja gazu) jest znane od dawna; w ten sposób pracuje szereg instalacji przemysłowych. Stosowanie stałych nośników ciepła jest również dawno znane, lecz obieg materiału (przeważnie kul ceramicznych) realizowano zwykle przy pomocy mechanicznych urządzeń podnośnych²⁴⁾. Technika fluidyzacyjna daje możliwość operowania wielkimi strumieniami rozżarzonego paliwa o szybkościach masowych do 1000 t/min.¹⁶⁾, co pozwala osiągnąć kilkusetkrotną liczbę obiegu paliwa w aparaturze¹⁵⁾. Oznacza to możliwość skierowania wielkich ilości ciepła bez dodatkowych urządzeń mechanicznych do dowolnego przekroju aparatury. Jak rozwiązano występujące tu z pewnością znaczne trudności materiałowe (erozja), nie wiadomo. Obieg gazowy proponowany jest w generatorach fluidyzacyjnych znacznie rzadziej. Na ogół, mimo różnorodności form konstrukcyjnych, wydaje się, że cechą charakterystyczną tych generatorów jest stosowanie obiegu paliwa.

W chwili obecnej brak jeszcze dostatecznych danych, aby poprawnie ocenić wartość tej metody. Nie ma na ten temat prawie żadnych publikacji¹⁰⁾ poza patentami.

Nową koncepcją jest zgazowanie paliwa za pomocą tlenków metalu jako nośników tlenu i ciepła przy zastosowaniu

obiegu złoża fluidalnego¹⁰⁾. Wydaje się, że zagadnienie to było i jest nadal pilnie opracowywane.

Zastosowanie ogrzewania przepływającego do złoża fluidalnego było przedmiotem dwóch prac^{10, 19)}, z których jedna została wykonana w kraju¹⁹⁾. Uzyskane wyniki liczbowe wykazują dobrą zgodność. Jednakże uzyskane natężenia zgazowania są niższe od wskaźników dla innych generatorów fluidyzacyjnych.

W coraz szerszym zakresie proponuje się zastosowanie umiarkowanych ciśnień do zgazowania fluidyzacyjnego.

Jeżeli idzie o złożo pyłowo-strumieniowe, to należy zanotować tendencję do konstruowania komory zgazowania na podobieństwo paleniska cyklonowego z odprowadzaniem stopionego żużla. Osiąga się przy tym maksymalne obciążenia cieplne przestrzeni reakcyjnej. Również i tu proponuje się zastosowanie ciśnień.

Zupełnie nową koncepcją jest zgazowanie pyłu węglowego w strumieniu pulsującym; metoda ta jest obecnie badana w skali laboratoryjnej⁴⁾, a jej źródłem były prace związane z konstrukcją silników odrzutowych.

Ogólne zarysy tendencji rozwojowych gazyfikacji paliw stałych można zatem wyrazić krótko następująco: dąży się do opracowania zwartych aparatów umożliwiających zgazowanie dowolnego paliwa z wielkimi natężeniami zgazowania przy zastosowaniu techniki pyłowej lub fluidyzacyjnej oraz umiarkowanych ciśnień.

Wydaje się, że w pracach radzieckich główny nacisk kładzie się na daleko zaawansowane metody podziemnej gazy-

fikacji węgla. W innych krajach europejskich opracowuje się przeważnie metody beztlenowe naziemnej gazyfikacji. W pracach amerykańskich przeważają metody tlenowe.

Literatura

1. Szpilewicz A., Gaz, woda, techn. sanit. **26**, 134 (1952)
2. Gumz W., Gas Producers and Blast Furnaces, New York, 1950
3. Szyszakow N., Osnovy proizvodstva gorjuczich gazow, Moskwa 1948.
4. BWK, **4**, 261, (1952)
5. BWK, **4**, 30 (1952)
6. B.P. 630.142 oraz Ind. Eng. Chem. **40**, 627 (1948)
7. U.S.P. 2.538.219
8. B.P. 630.048; F.P. 957.207
9. F.P. 978.750
10. BWK, **4**, 269 (1952); D.P. 808.058 (1951); D.P. 817.337 (1951)
11. B.P. 582.055
12. F.P. 962.006
13. Petroleum **13**, Nr. 9 (1950)
14. F.P. 964.242 (1950)
15. F.P. 953.587 (1949)
16. B.P. 636.206; F.P. 949.986 (1949)
17. Gilliland E., Chem. Engng. Progress **47**, 251 (1951)
18. U.S.P. 2.527.197 i 2.527.198
19. Ciborowski J., Leśniewicz L., Przem. Chem. (31)**8**, 501, 544 (1952)
20. Martin P., Chem. Industries (1950), 365
21. Elliott M., Perry H., Ind. Engng. Chem., **44**, 1074 (1952)
22. BWK, **4**, 320 (1952); B.P. 676.263 (1952)
23. Sebastian J., Ind. Engng. Chem. **44**, 1175 (1952)
24. Gas- u. Wasserfach, **93**, 537 (1952); B.P. 679.996 (1952)
25. Czuchanow Z., I.A.N. — OTN, 1948, Nr. 7, 1101.
26. Laidler K., w zbiorze Chemia i Technika, t. VIII, Warszawa 1950.

Ekstrakcja jodu z solanek wgłębnych w Polsce

T. Rogoziński

Omówiono możliwości produkcji jodu w Polsce. Opisano metodę umożliwiającą otrzymanie jodu w Polsce z solanek zawierających jod w ilości około 100 mg na litr. Metoda polega na uwolnieniu jodu z solanki przez dodanie kwasu siarkowego oraz chloru i następnie uzyskanie go przez wydmuchanie strumieniem powietrza. Podano sugestie wzmoczenia poszukiwań geologicznych oraz prac badawczych celem stworzenia w Polsce poważnego przemysłu otrzymywania jodu z solanek.

Рассмотрены возможности отечественной продукции иода. Описан метод, по которому можно получить иод в Польше из рассолов, содержащих его в количестве около 100 мг в литре. Метод состоит в выделении иода из рассола прибавлением серной кислоты и хлора и затем в получении иода выдуванием струей воздуха. Указана необходимость более интенсивного ведения геологических поисков и исследовательских работ целью развития отечественной промышленности получения иода из рассолов.

The possibility of iodine production in Poland has been discussed. A method of obtaining iodine from Polish brine containing it in quantity of ca 100 mg/l has been given. The method consists in liberating iodine by adding sulphuric acid and injecting chlorine (gas) to the brine and by recovering iodine in blowing-out process. The necessity of intensifying geological explorations and chemical research to establish strong Polish iodine industry from brine has been emphasized.

Pierwiastkiem chemicznym, który wywołał wzmożone zainteresowanie w świecie, jest jod. Otrzymywany do niedawna wyłącznie saletry chilijskiej i z wodorostów morskich, był monopolem krajów, które tymi źródłami surowcowymi dysponowały.

Jednak odkrycie jodu w solankach wgłębnych uniezależniło wiele krajów od importu, a spowodowana tym obniżka cen wytworzyła nowe możliwości zastosowania tego cennego pierwiastka na wielką skalę w szeregu przemysłów zwłaszcza organicznym i fotochemicznym.

Polska należy do tych szczęśliwych krajów, które zapotrzebowania na jod mogą pokryć z własnych źródeł surowco-

wych. Na południu Polski znajdują się bowiem solanki bogate w jod, którego stężenie dochodzi do 145 mg/l. Obecność metanu występującego w odwiertach na terenie, na którym znajdują się solanki, wskazuje na pochodzenie biogeniczne jodu. Na możliwość eksploatacji przemysłowej solanek wgłębnych w Polsce zwrócił uwagę Władysław Chajec (1). Przeprowadził on analizę chemiczną tych solanek oraz opracował metodę wydobywania jodu, polegającą na utlenieniu jodków za pomocą azotynu sodowego i na adsorpcji utworzonego jodu na węglu aktywnym. Adsorbowany na węglu jod destylował w temperaturze około 450°C, powodując osadzanie się jodu pod postacią krystaliczną w odbieralniku.

Ciekawe z punktu widzenia naukowego są studia geologiczne dotyczące polskich solanek jodonośnych. Według danych geologicznych nagromadzenie jodu w solankach na terenie Polski nastąpiło około 25 milionów lat temu w epoce miocenijskiej. W tym czasie na całym obszarze Polski panował klimat tropikalny, o czym świadczą odciski liści drzew bananowych, laurowych, cynamonowych i innych w pokładach węgla brunatnego, utworzonych w tej samej epoce. O klimacie tropikalnym świadczą również pokłady niektórych minerałów, np. garnierytu (Szklary na Dolnym Śląsku), powstałe w epoce miocenijskiej przez intensywne wietrzenie pierwotnych skał krzemianowych niklonośnych i przekształcenie się ich w koloidalne hydrokrzemiany pod wpływem gorących wiatrów i deszczów.

Solanki jodonośne wypełniają warstwy piaskowca na głębokości od 200 — 1200 m i są pozostałością morza, które w toronie*) zalewało te ziemie. Piaskowce te leżą bezpośrednio na warstwie karbonu. Fakt bliskiego sąsiedztwa warstw dwóch odległych znacznie od siebie epok geologicznych możemy wytłumaczyć przemieszczeniem warstw, spowodowanym zaburzeniami górotwórczymi. Z zaburzeniami tymi związana była w epoce miocenijskiej działalność wulkanów, której ślady odnajdujemy obecnie pod postacią bentonitów**), które są sedymentem tufogenicznym utworzonym z popiołów wulkanicznych i występują w piaskowcach torońskich. Celowo starano się zebrać wszystkie istniejące dane dotyczące pochodzenia geologicznego solanek jodonośnych, gdyż znajomość ich ma znaczenie podstawowe dla przemysłu jodowego w Polsce.

Niestety dotychczasowy materiał geologiczny nie pozwala sformułować zdecydowanej odpowiedzi na zasadnicze pytanie, a mianowicie, czy zasoby solanki jodonośnej są dostatecznie duże dla nieprzerwanej wieloletniej eksploatacji przemysłowej.

ca 75 mg/l. Nie wiadomo jednak, czy stężenie to nie podlega większym wahaniom w miarę eksploatacji solanki. Nieznana też jest ilość minimalna jodu, jaką można by rocznie otrzymać z jednego odwiertu, czyli innymi słowami, jaka ilość odwiertów zapewniłaby określoną produkcję jodu. Wprawdzie wykonano liczne analizy solanek z różnych odwiertów i w próbkach pobranych na różnych głębokościach; otrzymane wyniki jednak nie pozwalają wyciągnąć wniosków w sprawach tutaj poruszonych. Należałoby dotychczasowy materiał analityczny uporządkować i w dalszym ciągu gromadzić wyniki wykonując systematycznie analizy i badając wzajemny stosunek jonów, np. stosunek J do Cl lub Na' do Mg'' w solance na różnych głębokościach. W oparciu o te badania można by określić strukturę „basenu jodonośnego“ i zbadać, czy w rozkładzie solanki nie występują nieciągłości, które mogłyby znacznie obniżyć wydajność poszczególnych odwiertów. Solanka jodonośna znajduje się na głębokości 500 — 800 m i prace związane z wykonaniem odwiertów są niezmiernie kosztowne. Gdyby więc okazało się, że wydajność solanki z odwiertu jest mniejsza od spodziewanej, musiałoby to wpłynąć niewątpliwie na cenę produkowanego jodu.

Badania nad wydobywaniem jodu z solanek są przeprowadzane obecnie w Instytucie Chemii Nieorganicznej. Obrona metoda wydobywania jodu jest oparta na znanym procesie produkcji bromu z wody morskiej (2), (3), (4), (5), (6), (7) i polega na utlenieniu jodków zawartych w solance za pomocą chloru do wolnego jodu i na desorpcji jego strumieniem powietrza. Desorbowany jod ulega absorpcji i redukcji do jodowodoru w roztworze kwasu siarkawego. Przez ponowne utlenienie chlorem wydziela się jod stały, który odsącza się na nuczycy. W procesie tym zachodzą następujące reakcje chemiczne:

T a b l i c a 1

Utlenianie solanki naturalnej wodą chlorową przy różnych pH solanki.

pH = 2,5 Stechiom. ilość ml. Cl ₂ aq = 8,8 ml			pH = 2,78 Stechiom. ilość ml Cl ₂ aq = 5,37			pH = 3,0 Stechiom. ilość ml Cl ₂ aq = 5,27 ml			pH = 3,5 Stechiom. ilość ml Cl ₂ aq = 8,3 ml			pH = 5 Stechiom. ilość ml Cl ₂ aq = 9,3 ml		
ml Cl ₂ aq	% stech. il. ml Cl ₂ aq	% utl. I'	ml Cl ₂ aq	% stech. il. ml Cl ₂ aq	% utl. I'	ml Cl ₂ aq	% stech. il. ml Cl ₂ aq	% utl. I'	ml Cl ₂ aq	% stech. il. ml Cl ₂ aq	% utl. I'	ml Cl ₂ aq	% stech. il. ml Cl ₂ aq	% utl. I'
10,5	5,6	6	1	18,6	10,5	0,5	9,4	8,7	0,7	8,4	4,1	1,3	13,9	5,7
1	11,3	12	2	37,2	36,8	1,0	18,9	16,6	1,3	15,6	7,6	2,8	30,1	12,2
2	22,7	25	3	55,8	53,5	2	37,7	33,3	2,15	25,9	12,6	5,9	60,2	25,7
4	45,4	50	4	74,4	67,5	3	56,9	48,2	2,95	35,5	17,3	9,1	97,6	39,7
6	68,1	73	4,5	83,7	73,6	4	75,9	61,4	6,2	74,6	36,5	9,9	106,4	43,2
7	79,5	85	4,7	89,3	75,8	4,5	85,3	67,5	8,9	107,2	52,4	10,0	107,5	43,6
8	90,8	94	4,9	91,2	78,5	5	94,8	70,1	9,9	119,2	58,3	10,3	110,7	44,9
8,5	96,5	97	5,1	94,9	80,2	5,2	98,6	72,8	10,4	125,3	61,2	10,9	117,2	47,5
9	102,2	100	5,3	98,6	82,0	5,4	102,4	74,5	10,9	131,2	64,2	11,3	121,5	49,3
			5,5	102,4	83,3	5,6	106,2	75,4	11,6	139,7	68,3			
			5,7	106,1	84,2	5,8	110,0	77,1	12,1	145,7	71,2			
									12,5	150,5	73,6			
									12,9	155,4	76,0			

Teren, na którym przeprowadzono wiercenia poszukiwawcze i stwierdzono obecność jodu w solankach z odwiertów, liczy ca. 16 km długości i około 8 km szerokości. Stanowi więc basen jodonośny dość rozległy, na którym według otrzymanych informacji, średnia zawartość jodu w solance wynosi

- 1) $2 \text{ NaJ} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ NaCl} + \text{J}_2$
- 2) $\text{J}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{ HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 3) $2 \text{ HJ} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ HCl} + \text{J}_2$ (stały).

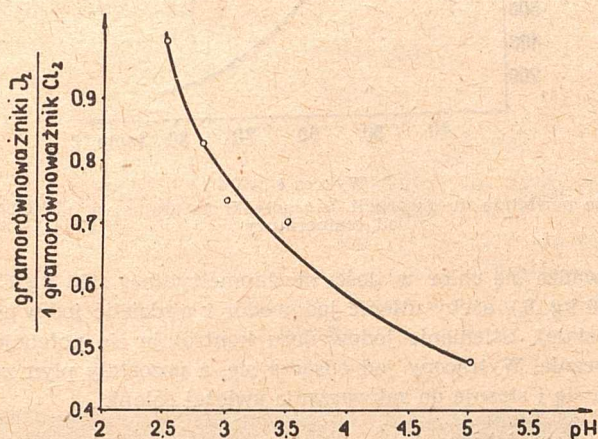
Reakcja 1) zależy w wybitnym stopniu od pH solanki. Jeśli utlenienie i ekstrakcję jodu przeprowadzić przy pH naturalnym solanki (około 7), wydajność reakcji jest niewielka. Przyczyną tego jest hydroliza jodu wolnego powstałego w reakcji w obecności dużych ilości wody zgodnie z równaniem:



*) Miocen dzielimy na akwitan, burdygal, helwet, torton i sarmat.

**) Bentonit jest produktem ilastym o zdolnościach adsorpcyjnych, powstałym przez rozkład szklawa wulkanicznego pod wodą; głównym składnikiem jego jest minerał montmorylonit $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_n \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.

Hydroлизie tej można zapobiec i reakcję powyższą odwrócić przez zakwaszenie roztworu. Badania*) przeprowadzone z solanką z jednego z odwiertów wykazały, że przy pH 2,5 zachodzi utlenienie jodków do jodu w ilościach prawie gramorównoważnych i że reakcje uboczne nie mają miejsca. Jak wynika z podanych w tablicy 1 pomiarów, uzyskuje się przy pH 5 jedynie ca. 40,5% utlenienia jodu, stosując ilość chloru gramorównoważną ilości jodków; przy pH 3,5 procent utlenienia wzrasta i przy pH = 3,0 osiąga wartość 73,5%. Podane w tablicy 1 wyniki są ujęte na wykresie 1. Pożądane dla całkowitego utlenienia jodków stężenie jonów wodorowych uzyskuje się przez dodanie kwasu siarkowego. Ilość tego kwasu przypadająca na 1 tonę solanki wyznacza się mierząc zmianę pH solanki w zależności od ilości ml dodanego n/10 H₂SO₄. Wykres 2 podaje wyniki tych pomiarów. Od dokładnego nastawienia pH oraz stopnia utlenienia w solance zależy wydajność jodu oraz zużycie dodanych chemikali (Cl₂ i H₂SO₄). Ażeby więc unikać strat, kontroluje się w produkcji jodu metodą ciągłą stężenie jonów wodorowych, oraz potencjał redox w sposób automatyczny. Do pomiarów pH stosuje się elektrodę szklaną oraz kalomelową, które łączy się z urządzeniami sterującymi, regulującymi dopływ kwasu siarkowego. Rys. 1 przedstawia automatykę dla kontroli pH solanki identyczną z aparaturą stosowaną w procesie wydobywania bromu z wody morskiej (8).



Wykres 1

Utlenienie jodków w solance naturalnej przez 1 gramorównoważnik Cl₂ w zależności od pH solanki

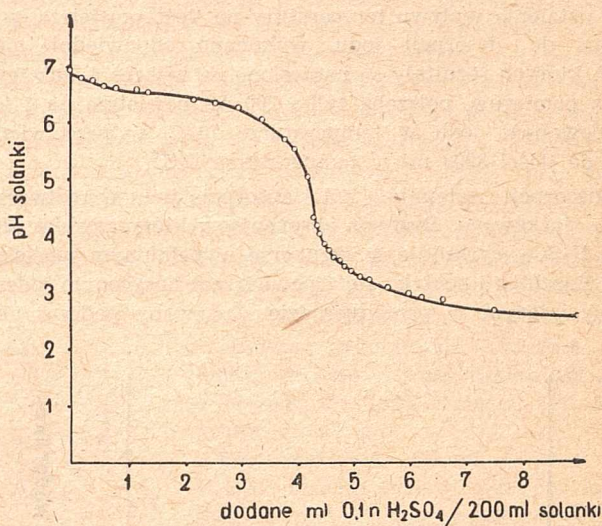
Do pomiarów potencjału redox w solance stosuje się elektrody platynową oraz kalomelową (10). Zgodnie z teorią potencjał redox systemu J₂/J' wyraża się następującym wzorem:

$$E = e_0 - 0,0591 \log c,$$

gdzie E jest siłą elektromotoryczną w woltach, e₀ siłą elektromotoryczną roztworu o stężeniu normalnym (e₀ = 0,535 V) i c = stężenie jonów J' w gramjonach na litr. Potencjał taki występuje wtedy, gdy wolny jod znajduje się w roztworze obok jonów jodu. Przyjmuje on wartość charakterystyczną, która różni się od wartości potencjału innych jonów, np. jonów Cl'. Wartość jego wzrasta ze spadkiem stężenia jonów J' w roztworze. Krzywa b na wykresie 3 przedstawia teoretyczną zmianę potencjału w miarę utleniania jodków chlorem. W punkcie gramorównoważnikowym krzywa b wykazuje charakterystyczny skok potencjału. W praktyce jednak podczas utleniania jodków w solance wobec dużego stężenia chlorków taki skok potencjału nie zachodzi (krzywa a).

*) Pomiary potencjometryczne podane w niniejszej pracy wykonali pracownicy Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach: Ob. Wąsik Józef oraz Prajsnar Danuta.

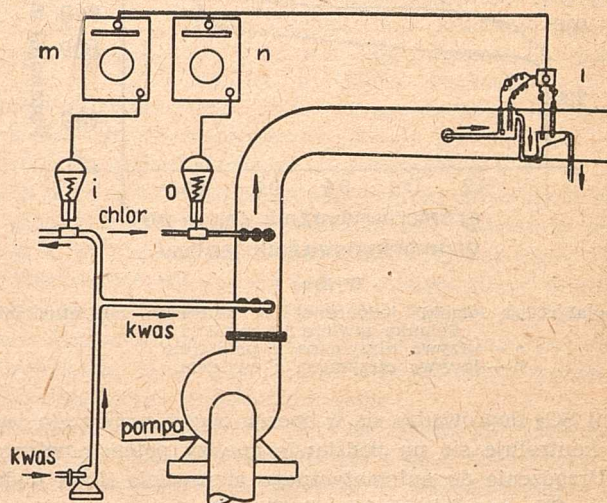
Krzywa wzrasta stopniowo i w punkcie odpowiadającym wartości potencjału 538 mV (wykres 3) całkowita ilość jodków ulega utlenieniu do jodu. Podczas produkcji jodu



Wykres 2

Zależność pH solanki naturalnej (200 ml) od ilości dodanego 0,1 n H₂SO₄

metodą ciągłą wskazania elektrod, mierzących potencjał redox, przenosi urządzenie sterujące na wentyl, kontrolujący dopływ chloru do solanki (8) (Rys. 1). Ilość chloru, którą stosuje się do utlenienia w praktyce, jest nieco wyższa od ilości teoretycznej i wynosi 0,28 kg Cl₂ na 1 kg jodu obecnego w solance.



Rys. 1. Automatyczna kontrola pH i potencjału redox w solance jodonośnej:

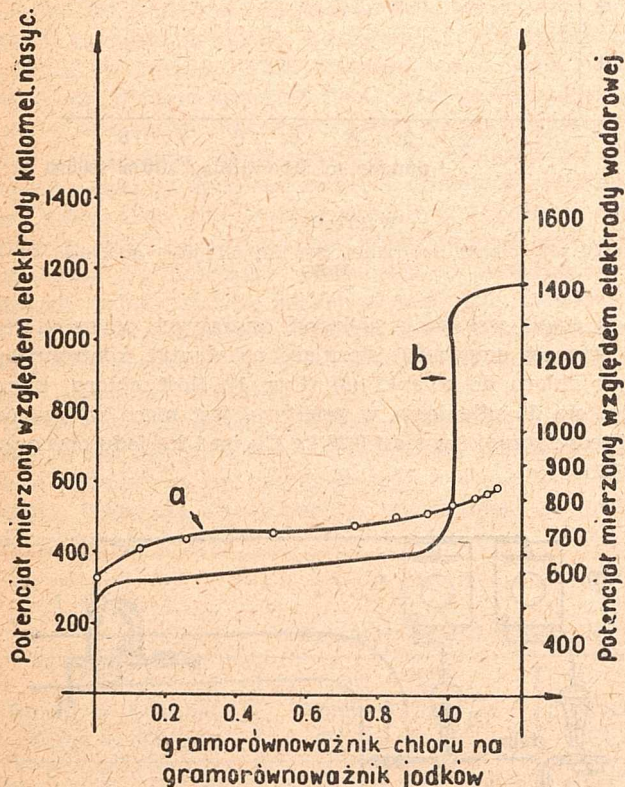
1 — system elektrod dla pomiaru pH i potencjału redox
m-n — regulatory z rejestracją wskazań
i-o — wentyle regulujące dla chloru i kwasu
g — pompa obiegowa.

Po utlenieniu należy wydzielić jod z solanki przez desorpcję strumieniem powietrza. Do tego celu stosuje się aparaturę składającą się z wieży, wyłożonej cegłą kwasoodporną i wypełnioną pierścieniami Raschiga. Utleniona solanka i strumień powietrza spotykają się w przeciwnym kierunku. W literaturze podaje się ilość 5000 m³ (9) jako normę zużycia powietrza w stosunku do 1 kg jodu. Brak jednak danych temperatury, do której należy odnieść tę ilość powietrza zużytego do desorpcji.

Również od temperatury zależy wydajność desorpcji, która, jak to wynika z literatury (2), osiąga wielkość 88 — 92%. Jod nidesorbowany uchodzi w odciekach solankowych.

Dla ustalenia wpływu temperatury na ilość powietrza, potrzebną do desorpcji jodu, wykonano odpowiednie pomiary, których rezultaty są naniesione na wykres 4. Jak wynika z pomiarów, potrzeba tylko 300 m³ powietrza na 1 kg desorbowanego jodu w temperaturze 70°C, w przeciwieństwie do ilości 3200 m³ w temperaturze 30°C.

Po desorpcji następuje z kolei absorpcja jodu w roztworze kwasu siarkawego. Roztwór absorbujący, który zawiera HJ, SO₂ i H₂SO₄, cyrkuluje w skruberze wypełnionym pierścieniami Raschiga i spotyka się z powietrzem nasyconym jodem i napływającym w przeciwnym kierunku. Zużywany podczas ab-



Wykres 3

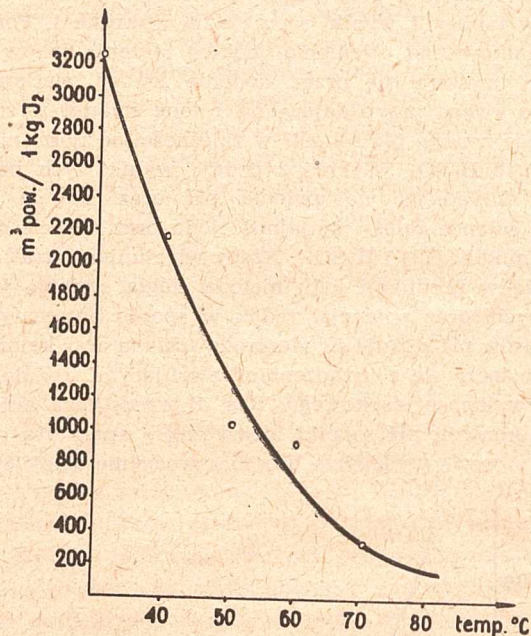
Potencjał redox solanki jodonośnej w zależności od utleniania. Solanka zawiera 139 mg J⁰/l
a — krzywa otrzymana z pomiarów
b — krzywa otrzymana z wyliczeń

sorpcji SO₂ doprowadza się w sposób ciągły, przy czym jego ilość kontroluje się na podstawie analizy potencjometrycznej. Urządzenie do automatycznego sterowania ilości dodawanego SO₂ przedstawia rys. 2 (8).

W miejscu a przed dopływem SO₂ odprowadza się niewielką ilość powietrza nasyconego jodem; w analogiczny sposób odprowadza się z miejsca b mieszaninę gazową po redukcji za pomocą SO₂. Pobrane próbki gazów miesza się i wprowadza do pionowej rurki c, w której znajduje się pręt szklany długości 25 cm zwilżony rozcieńczonym kwasem. Dzięki rozwinętej powierzchni w kwasie tym absorbują się poszczególne składniki zawarte w mieszaninie gazowej wprowadzanej do C. Roztwór spływający z pręta z szybkością 1—2 krople na sekundę, pada na urządzenie pomiarowe, które składa się z dwóch elektrod platyna — kalomel (e). Elektrody są umieszczone w taki sposób, że kontakt pomiędzy nimi istnieje jedynie w momencie dotknięcia spływającej kropli. Potencjometr f (rys. 2) rejestruje potencjał redox, a w wypadku automatyzacji jest połączony z wentylem g,

regulującym dopływ mieszaniny SO₂ — powietrze. Dopływ ten ustala się w taki sposób, ażeby pracować z potencjałem redox, odpowiadającym wartości 200 — 400 mV w stosunku do elektrody kalomelowej (stroma część krzywej a na wykresie 3).

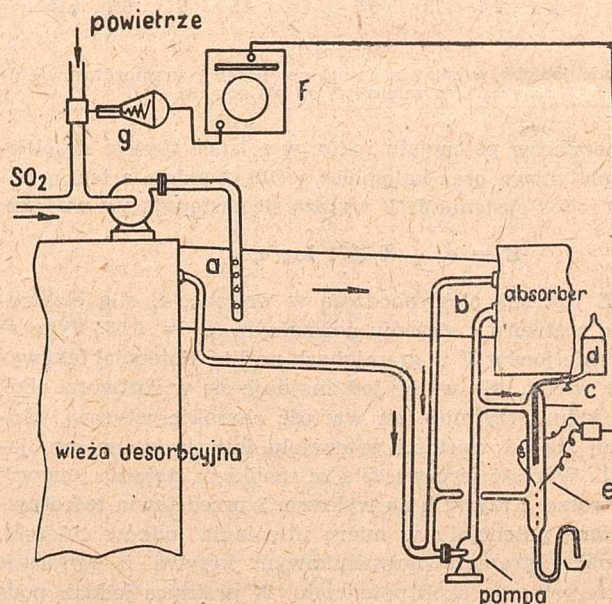
Ostatnim procesem jest wydzielenie stałego jodu. Część płynu absorpcyjnego ze skrubera odprowadza się do naczynia o dnie stożkowym zaopatrzonego w mieszadło. Do płynu



Wykres 4

Zużycie powietrza do desorpcji J₂ z solanki naturalnej w zależności od temperatury

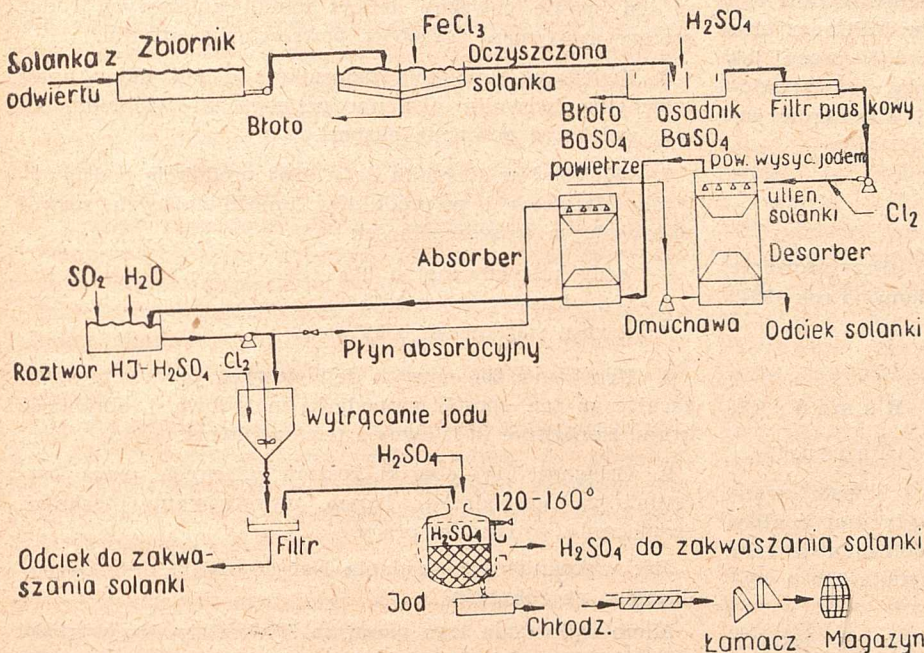
wprowadza się chlor w ilości stechiometrycznej (125 kg Cl₂ na 450 kg J₂), ażeby utlenić jodowodór i wydzielić jod w postaci stałej. Utlenienie jodowodoru kontroluje się potencjometrycznie. Wytrącony jod odsącza się, a pozostały płyn zawraca się i stosuje do zakwaszania świeżej solanki.



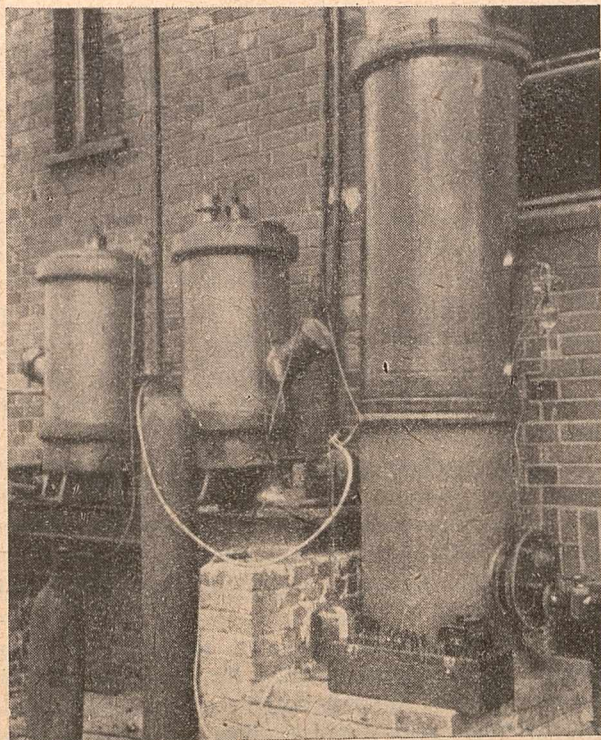
Rys. 2. Automatyczna kontrola ilości SO₂ zużywanego do redukcji J₂
a — pobieranie gazu w miejscu desorpcji
b — pobieranie gazu w miejscu absorpcji
c — pręt szklany
d — butelka z kwasem
e — system elektrod
f — potencjometr
g — wentyl regulujący

W przeróbce dalszej wprowadza się jod do kwasu siarkowego 60% i ogrzewa w temperaturze 120 — 160°C. Ma to na celu zniszczenie substancji organicznych i odwodnienie jodu. Po stopieniu dekantuje się kwas siarkowy, a jod wylewa się z kotła i zestala w formach emaliowych. Tak otrzymany jod po przejściu przez łamacz stanowi produkt 99,8%.

Schemat produkcji jodu tą metodą przedstawia rys. 3. Opisany tutaj proces otrzymywania jodu z solanek wydaje się prosty z punktu widzenia chemicznego. W praktyce jednak następuje poważne trudności spowodowane intensywną korozją przewodów i aparatury produkcyjnej. Korodująco działają przy tym zarówno płyny i gazy obiegowe w trakcie absorpcji, jak również solanka.



Rys. 3



Aparatura cwiértochnicza do ekstrakcji jodu

Konieczność ścisłego dozowania chloru i dwutlenku siarki w procesie otrzymywania jodu wymaga dobrze wyszkolonego personelu oraz niezawodnej aparatury kontrolnej. Jakiegokolwiek niedociągnięcia w dozowaniu powodują bowiem spadek wydajności jodu i wzrost zużycia chemikalii. Zastosowanie potencjometrycznych metod kontroli jest doskonałym zabezpieczeniem się przed tymi stratami; bez tych metod kontroli proces wydobycia jodu z solanek byłby nierentowny.

Do omówienia pozostaje jeszcze zagadnienie wykorzystania odcieków solankowych po desorpcji jodu. Tam, gdzie odwierty solankowe znajdują się w pobliżu dużych rzek lub morza, problem ten nie istnieje ze względu na możliwość spławiania odcieków. W Polsce jednak, gdzie odwierty solankowe znajdują się w terenie pozbawionym tej możliwości, jedynym rozwiązaniem wydaje się warzenie solanki, co nie bardzo kalkuluje się z powodu niskiego stężenia soli wynoszącego 50 g/l.

Dla przyszłej produkcji jodu w Polsce ważną rzeczą jest zbadanie różnych metod stężenia soli i wybranie najbardziej celowej pod względem ekonomicznym. Od obranego sposobu stężenia solanki zależeć będzie bowiem cena jednostkowa produkowanego jodu. Nasuwające się w pracy niniejsze wnioski dotyczące sprawy przemysłu jodowego w Polsce można zreasumować w sposób następujący: rozwój produkcji jodu przede wszystkim jest zależny od poznania geologicznego terenu jodonośnego. Stwierdzono wprawdzie obecność bogatych w jod solanek, nie zbadano jednak, czy i na jak długo stężenie to utrzyma się w miarę eksploatacji. Wykonanie systematycznych analiz w poszczególnych punktach i na różnych głębokościach terenu jodonośnego jest niezbędne dla zorientowania się w wydajności solanki. W badaniach technologicznych osiągnięto stadium pozwalające podjąć produkcję jodu w skali półtechnicznej. Należałoby jednak opracować całkowitą automatyzację dotychczasowej metody. Rentowność eksploatacji jodu z solanek zależy bowiem od oszczędnego dozowania chemikalii: kwasu siarkowego, chloru i dwutlenku siarki. Rozchód chemikalii zaś jest nieproporcjonalnie duży, gdy zamiast automatyzacji wprowadzić obsługę ręczną w produkcji jodu.

Z oszczędnością chemikalii wiąże się nigdzie nie opracowana dotychczas sprawa wykorzystania kwasu siarkowego w odciekach solankowych. Zagadnienie to prawdopodobnie da się rozwiązać przez zastosowanie jonitów. W ten sposób większa część kwasu siarkowego mogłaby być zawrócona, co niewątpliwie obniżyłoby znacznie koszty produkcji.

Literatura

1. Chajec W., Doświadczalne podstawy produkcji jodu i bromu z polskich solanek węglanych, Kraków, 1951.
2. Sawyer F., Ind. Eng. Chem., **41**, 1547, (1949).
3. Stewart L., Ind. Eng. Chem., **26**, 361, (1934).
4. Shigley M., J. Metals, **3**, 25, (1951).
5. Robertson G., Ind. Eng. Chem., **26**, 376, (1934).
6. USP, **1**, 918, 039 (1933).
7. USP, **2**, 120, 218 (1938).
8. Bock R., Chem. Ing. Techn., **25**, 245, (1953).
9. Pozin M., Technologia soli mineralnych, Warszawa, 1953.
10. USP, **1**, 944, 738 (1934).

Narada aktywu gospodarczego przemysłu chemicznego w sprawie wykonania planu produkcji w 1953 r. i przygotowania do realizacji planu 1954 r.

W dniu 15. X. br. zorganizowana została przez Ministerstwo Przemysłu Chem. narada aktywu gospodarczego na powyższy temat. W naradzie tej wzięli udział: Min. Rumiński jako przewodniczący narady, wiceministrowie i dyrektor generalny, dyrektorzy departamentów MPChem. oraz dyrektorzy centralnych zarządów i zakładów pracy, jak również szeroki aktyw gospodarczy składający się z przodujących robotników, mistrzów, techników i inżynierów zatrudnionych w przemyśle chemicznym.

Na porządek dzienny obrad złożyły się:

1. Zagajenie
2. Referat wiceministra B. Tabana pt. „Przygotowanie przemysłu chemicznego do realizacji planu na rok 1954”
3. Dyskusja
4. Podsumowanie.

Naradę zagał minister inż. B. Rumiński.

Z kolei wygłosił referat wiceminister Taban.

Na zasadzie podsumowania wyników za 3 ubiegłe kwartały i na podstawie krytycznej i samokrytycznej analizy wytyczono właściwe kierunki i formy mobilizacji w celu pełnego wykonania planu IV kwartału decydującego o wykonaniu planu rocznego.

Zadania roku 1953 były o 26% wyższe niż wykonanie w roku 1952.

Główny przyrost wartości naszej produkcji przypada na nowo uruchamiane inwestycje, znaczny jednak przyrost uzyskać winniśmy przez intensyfikację i lepsze wykorzystanie zdolności produkcyjnych i rezerw.

Przemysł chemiczny przez swoją produkcję przyczynia się bezpośrednio do wzrostu dobrobytu szerokich mas społeczeństwa, a równocześnie warunkuje rozwój i normalną pracę wielu gałęzi przemysłu i wytwórczości, a zatem rytmiczne i pełne wykonanie planów decyduje o planowym zaspokojeniu potrzeb społeczeństwa oraz o normalnej pracy różnych gałęzi przemysłu.

Narodowy plan roku 1953 określał zadania przemysłu chemicznego w sposób następujący:

1. Dać rolnictwu nawozów azotowych o 41,3% więcej, fosforowych — o 15,8% więcej; zwiększyć w ten sposób nawożenie na 1 ha z 3,8 kg w r. 1952 na 5,4 kg azotu w r. 1953.

Dać o 31% więcej środków owadobójczych dla walki o lepsze i wyższe plony.

2. Dać o 49% więcej włókien sztucznych i syntetycznych, co oznacza około 67 milionów metrów tkanin z krajowych surowców.

3. W stosunku do r. 1952 dać penicyliny o 31,2% więcej, salicylanów — o 24,6%. Zdecydowanie polepszyć zaopatrzenie ludności w leki.

4. Rozwijającej się motoryzacji i mechanizacji na wsi, nowym fabrykom samochodów osobowych i ciężarowych, traktorom dostarczyć o 26% więcej opon i wyrobów gumowych. Oznacza to praktycznie ogumienie około 41.000

samochodów ciężarowych, około 20.000 samochodów osobowych, 850.000 rowerów i 25.000 motocykli.

5. Zwiększyć produkcję tworzyw o 43,5% pokrywając w ten sposób poważny deficyt metali kolorowych i dać szerszy asortyment wyrobów powszechnego użytku.

6. Zwiększyć produkcję barwników o 9% dając nowe szlachetne barwniki naszemu przemysłowi włókienniczemu, zwiększyć poważnie eksport.

7. Zwiększyć w stosunku do r. 1953 produkcję podstawowych surowców i półproduktów umożliwiających rozwój przemysłu, a w szczególności:

sody kalcynowanej o 9%
„ kaustycznej o 12%
kwasu siarkowego o 12%

8. Uruchomić 206 nowych deficytowych produkcji wzbo- gacając w ten sposób gospodarkę narodową i obronność kraju, zmniejszyć kosztowny i trudny import.

9. Osiągnąć 5,1% obniżki kosztów własnych przez oszczędniejszą gospodarkę, lepsze wykorzystanie techniki, zwiększenie wydajności pracy.

Jak wykonujemy te zadania Narodowego Planu Gospodarczego na rok 1953?

Mimo wykonania tego planu za 3 kwartały wg wartości oraz przekroczenia produkcji w takich artykułach, jak barwniki, penicylina, sulfamidy, półkoks, elektrody, opony, azotoks, garbniki, tworzywa sztuczne i lakiery, zadania w szeregu ważnych dla gospodarki narodowej asortymentów nie są w pełni wykonywane.

Osiągnięcia notujemy w przemyśle i zakładach, które dzięki znacznej poprawie stylu pracy kierownictwa, dobrej mobilizacji załogi i personelu inżynieryjno-technicznego pracowały rytmicznie, nadrobiły zaległości, przekraczały w minionym okresie plany produkcyjne i poprawiały znacznie wskaźnik swej pracy.

Znacznie poprawiły swoją pracę zakłady sodowe. Do niedawna jeszcze miały one poważny deficyt w sodzie kaustycznej, który na I kwartał wynosi 1900 ton. Dziś zakłady nie tylko zlikwidowały deficyt, nadrobiły zaległości, ale mają ambicję dać krajowi setki ton ponad plan.

Jak osiągnęły zakłady sodowe te wyniki, jak dokonały przełomu, który pozwolił wyjść Krakowskiemu i Mątewskiemu zakładom z nękających je awarii, z częstego rozregulowania procesów technologicznych, złego wykonywania remontów, niskiego poziomu eksploatacji urządzeń, dużego przekroczenia norm zużycia?

Głęboka analiza sytuacji na tych zakładach dokonana w II kwartale przez komisję KC i Resortu pozwoliła kierownictwu i załodze wykryć dotychczasowe błędy w kierowaniu zakładem oraz w pracy załogi i wkroczyć na drogę systematycznej poprawy pracy tych zakładów.

Zakłady te zmieniły zasadniczo rozstawienie personelu inżynieryjno - technicznego na zmianach określając szczegółowo zakres obowiązków i odpowiedzialności za każdy odcinek i zmianę, za wyniki produkcyjne.

Dziś wszystkie zmiany w równym stopniu kierowane i kontrolowane są przez personel inżynieryjno - techniczny, który został odpowiednio przeszkolony i przygotowany do swoich obowiązków.

Zlikwidowano w ten sposób częstą chorobę w naszym przemyśle pozostawiania drugiej i trzeciej zmiany bez kierownictwa i inżynierskiej opieki.

Mimo to, że ani zakład w Krakowie, ani zakłady w Mławach nie zwiększyły swego stanu służby głównego mechanika, znacznie zmniejszono awaryjność przez właściwą organizację tej służby, dobre szkolenie i instruktaż obsługi, kontrolę wykonywanych remontów, doprowadzając do wysokiej rytmiczności produkcji.

Chorobą zakładów były przeciągające się i obniżające zdolność produkcyjną zakładu rozruchy instalacji po remontach. Zakłady obecnie nie tylko skracają systematycznie postoje remontowe drogą przemysłowej organizacji i przeprowadzają je wzorowo, ale nie mają trudności w uregulowaniu procesu po remoncie.

Zakłady w Mławach zastosowały nową metodę najeżdżania aparatury po remoncie, która pozwala osiągnąć właściwy poziom produkcyjny w ciągu 2 dni zamiast po 5 dniach.

Dla rozwiązania szeregu ważnych zagadnień technologicznych i organizacyjnych zmierzających do poprawy wskaźników technicznych i ekonomicznych organizowano brygady inżynieryjno - robotnicze. W samych Krakowskich Zakładach pracuje ich 14.

W wyniku pracy tych brygad mamy systematyczną poprawę wydajności aparatury, wprowadzanie nowych lepszych reżimów technologicznych.

Zarówno w Krakowie, jak i w Mławach poprawiono znacznie skład gazu pieców wapiennych podwyższając zawartość CO_2 z 34% do 39 — 40%, co zadecydowało również o poważnym zwiększeniu produkcji sody.

Doprowadzenie planu do załóg, do każdej zmiany i brygady, ścisła współpraca kierownictwa i personelu inżynieryjno - technicznego w organizacji współzawodnictwa mobilizują załogę do dalszego poprawienia wyników produkcyjnych.

Inicjowanie i wprowadzanie sprawiedliwego i mobilizującego systemu parametrowego płac, włączenie do walki o plan administracji przemysłowej, zapewnienie nienaganej pracy komórek zaopatrzenia i transportu, polepszenie warunków pracy i zaopatrzenia robotniczego, stała poprawa w produkcji i podnoszenie dyscypliny pracy i technologicznej wzmocniła znacznie autorytet kierownictwa.

Nawet w krytykowanej jeszcze na ostatniej naradzie resortu służbie inwestycyjnej Centralnego Zarządu i Krakowskich Zakładów nastąpił zwrot w pracy.

Mimo dużych trudności i opóźnień Krakowskie Zakłady Sodowe przygotowały w terminie nowe inwestycje do ruchu, co zapewnia planowany wzrost produkcji sody kalcyonowanej i kaustycznej w IV kwartale br.

Mimo niewykonania przez przemysł kwasu siarkowego jako całości planu produkcyjnego, stale zwiększa się produkcja kwasu siarkowego i istnieją możliwości znacznego zmniejszenia deficytu w Narodowym Planie Gospodarczym r. 1953 dzięki znacznej poprawie pracy szeregu zakładów i aparatu Centralnego Zarządu.

Dlatego też należy wymienić ten przemysł w liczbie naszych dobrych przemysłów z uwagi na poważne osiągnięcia poszczególnych zakładów w zakresie zmniejszenia

awaryjności, rytmiczności pracy, podjęcie nowych wartościowych metod pracy (zarówno przez Centralny Zarząd jak zakłady) oraz dzięki dobrej organizacji prac inwestycyjnych.

Znacznemu obniżeniu w br. uległa w tym przemyśle awaryjność na skutek doprowadzenia w większości zakładów aparatury do porządku oraz zwiększenia kontroli przestrzegania reżimów technologicznych.

Wzorem rytmiczności pracy jest Wałbrzyska Fabryka Kwasu Siarkowego.

Dobre wykonanie zaleceń ekspertyzy radzieckiej, nie tylko jeśli chodzi o przebudowę fabryki, ale przede wszystkim stosowanie radzieckich metod pracy w zakresie dyscypliny reżimów technologicznych, kontroli procesów produkcyjnych, współzawodnictwa między zmianami i o tytuł najlepszego w zawodzie, podniosło ogólny techniczny poziom eksploatacji, stworzyło potrzebę stałego szkolenia załogi i personelu inżynieryjno - technicznego, wysunęło zakład na czoło najrytmiczniej pracujących zakładów w resorcie.

Na podkreślenie zasługuje zmiana stylu pracy Centralnego Zarządu, który dla wykonania konkretnych zadań powołuje zespoły robocze z udziałem swych fachowców dyspozytorów. Np. w wypadku Gliwickiej Fabryki Kwasu Siarkowego, która na skutek nieumiejętności prowadzenia ruchu doprowadziła do rozregulowania pracy systemu i załamania się planu produkcji w lipcu br., zespół powołany przez Centralny Zarząd ustalił technologiczne błędy w pracy zakładu i pomógł mu wykorzystać należycie posiadane jednostki systemu. W wyniku tej pomocy zakład szybko usunął niedociągnięcia i od sierpnia plan produkcji wykonuje.

Centralny Zarząd Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych otacza szczególną troską zakłady prowadzące prace inwestycyjne, kierując zaopatrzeniem, uzupełniając braki materiałowe z innych zakładów oraz prowadząc ścisłą kontrolę postępu prac. Dzięki temu Poznańskie Zakłady Przemysłu Fosforowego, które do niedawna nie wykonywały swych planów produkcyjnych, obecnie je przekraczają i jako pierwsze w przemyśle chemicznym stanęły do akcji podejmowania zobowiązań w IV kwartale br. wzywając do współzawodnictwa inne zakłady naszego resortu.

Przemysł sody i kwasu siarkowego nie pracują jeszcze dobrze na wszystkich odcinkach, jednak przez zmianę stylu pracy kierownictwa i stworzenia świadomego, odpowiedzialnego za swe zadania trzonu pracowników technicznych, przełamały podstawowe trudności i udowodniły, że żywi i aktywni ludzie decydują o wynikach pracy.

Przemysł gumowy w dalszym ciągu systematycznie poprawia swoją produkcję. Obecnie koncentruje się głównie na poprawie jakości. Przemysł ten ma następujące osiągnięcia:

1. Znacznie przekroczył zadania NPG za 3 kwartały br.
2. Uzyskał poważną obniżkę kosztów własnych np. za I półrocze br. na materiałach bezpośrednich zaoszczędzono 6 mil. 458 tys. zł.
3. Podniósł jakość produkowanych wyrobów gumowych, a w szczególności obuwia gumowego, opon i dętek samochodowych w Stomilu.
4. Opanował produkcję całego szeregu nowych i trudnych artykułów.
5. Zrealizował zakrojone na szeroką skalę szkolenie zawodowe i pracę polityczną z załogami.

Wyniki te przemysł gumowy uzyskał dzięki:

1. Doprowadzeniu zadań planowych do każdego stanowiska pracy.
2. Codziennej kontroli wykonania planów i zobowiązań oraz informowaniu załogi o wykonaniu zadań.
3. Trosce o należyte zaopatrzenie zakładów, którego wyrazem jest między innymi zorganizowanie współzawodnictwa o tytuł najlepszego zaopatrzeniowca.
4. Niedopuszczeniu do ponadplanowej produkcji artykułów niedeficytowych.
5. Upowszechnieniu doświadczeń przodujących robotników i zespołów inżynieryjno - technicznych.
6. Należycie podjętej i realizowanej współpracy z organizacjami partyjnymi.

Omawiając i wskazując na właściwy styl i nowe metody pracy kierownictwa zakładów, dobrą mobilizację załóg, uporczywe przełamywanie trudności, trzeba wskazać na jeden z ciężkich i trudnych odcinków walki o plan, jakim były zakłady chemiczne w Oświęcimiu, zakłady nowej chemii wprowadzające nowe, prototypowe i trudne produkcje. Przez szereg miesięcy zakłady borykały się z opanowaniem nowych technologii i aparatury.

Kierownictwo nie umiało dostatecznie skoncentrować uwagi i siły na rozruchu nowych instalacji. Organizacje partyjne i związkowe nie mobilizowały w dostatecznym miarze załóg i personelu inżynieryjno - technicznego do pokonywania trudności rozruchowych. Złe ustawienie kadr, brak dyscypliny, nierozwiązane sprawy płac pogłębiły trudności zakładu.

Trzeci kwartał stanowi dobrą zapowiedź zasadniczej poprawy w pracy zakładu.

Młoda ambitna załoga i personel inżynieryjno - techniczny przełamują z dnia na dzień trudności, wypracowują nowe i przyswajają przodujące metody pracy. Dobrym przykładem tych zmian jest kolektyw wytwórni fenolu syntetycznego. W I półroczu systematycznie nie wykonywano tu planu, nie załoga kierowała procesem i aparaturą, a proces i aparatura stawiała załogę przed coraz nowymi niespodziankami. Młody kierownik wytwórni absolwent technikum dla wysuniętych robotników w Gliwicach tow. Sieniewski wnikliwie rozeznał wraz ze swoim aktywem trudności procesu i eksploatację aparatury, ustalił nowe metody i środki panowania nad procesem technologicznym, usprawił znacznie konserwację i remont aparatury, wprowadził dyscyplinę wykonywania poleceń kierownictwa. Umiał wciągnąć do pracy ogół personelu inżynieryjno - technicznego, pobudzić inicjatywę. Jest nie tylko gospodarzem oddziału, ale wychowuje politycznie załogę, wraz z partią i związkiem zawodowym organizuje współzawodnictwo i zobowiązania, organizuje pomoc dla ich wykonania.

Wytwórnia fenolu wykonuje w III kwartale plany produkcyjne rytmicznie, przoduje w początku IV kwartału.

Znacznie poprawiła się praca fabryki metanolu w Zakładach Oświęcimskich. Prace rozruchowe oddziału kwasu octowego przebiegają w sposób bardziej zorganizowany i z lepszymi wynikami.

W przeciwieństwie do tych i szeregu innych zakładów i przemysłów, które dzięki dobrym metodom kierowania i nowemu stylowi pracy osiągnęły dobre wyniki i mogą być wzorem dla innych, mamy zakłady i przemysły, które zaciążyły na ujemnych wynikach pracy 3 kwartałów na-

szego przemysłu, spowodowały poważne zadłużenie wobec państwa w podstawowych produkcjach.

Duże opóźnienia inwestycyjne, które decydują o trudnościach wykonania planu produkcyjnego 1953, mogłyby być znacznie załagodzone, gdyby nasze służby inwestycyjne i kierownictwa centralnych zarządów i zakładów aktywnie walczyły o realizację planów inwestycyjnych. Tam, gdzie walka ta istnieje, mamy rezultaty wyrażające się w terminowym uruchomieniu lub nieznacznych opóźnieniach. Świadczą o tym inwestycje sody, barwników w Rokicie i Borucie, kwasu siarkowego w Toruniu i Luboniu i inne.

Główne straty w produkcji przypadają jednak na nieprzewidywaną dotąd na szeregu zakładów awaryjność.

Szczególnie poważną ilość awarii notujemy w zakładach azotowych w Tarnowie i Chorzowie, przez co przemysł azotowy stracił znaczne ilości amoniaku, a tym samym nawozów azotowych.

Awarie Tarnowa, które atakują najczulsze nerwy zakładu — energetykę, świadczą o poważnym rozluźnieniu dyscypliny oraz niedostatecznej pracy aparatu kierowniczego odpowiedzialnego za eksploatację sieci i urządzeń elektrycznych.

Kierownictwo Centralnego Zarządu Syntezy i Zakładów Azotowych w Tarnowie musi przeprowadzić wnikliwą analizę przyczyn i winnych awarii, żądać więcej od swego odpowiedzialnego aparatu, a równocześnie prawidłowo i śmiało ustawiać dobre i fachowe kadry Tarnowskich Zakładów. Awarie w Tarnowie i Chorzowie oraz szeregu innych zakładów mają również swoją przyczynę w braku dyscypliny wykonywania remontów. Ocena przyczyn niewykonania planów produkcyjnych wyraźnie to potwierdza.

Na przykład w Z. A. w Chorzowie niewykonanie w porę remontu generatora i nieodpowiednia konserwacja pozostałych generatorów spowodowały załamanie planu produkcji amoniaku syntetycznego w czerwcu br.

Fabryka Supertomasyny „Bonarka” nie przygotowała się właściwie pod względem materiałowym do przeprowadzonego w III kwartale br. remontu kapitalnego pieców i suszarni i nie przypilnowała terminów wykonania prac zleconych innym przedsiębiorstwom. Naraziło to zakład na poważne opóźnienie wykonawstwa remontu i spowodowało niewykonanie planu produkcyjnego w miesiącu lipcu br. i w III kwartale.

Nieprzestrzeganie dyscypliny technologicznej w dalszym ciągu poważnie waży na rytmiczności pracy szeregu zakładów i jakości podstawowych asortymentów.

Zakłady Włókien Sztucznych w Jeleniej Górze wypuszczają złą produkcję, nie wykonują planów produkcyjnych, przynoszą bardzo poważne straty naszej gospodarce.

Odpowiedzialność za szybkie opanowanie tej sytuacji ciąży osobiście na dyrekcji Centralnego Zarządu i Zakładu. Wymaga natychmiastowego ustawienia odpowiedzialnego kierownictwa na wszystkich szczeblach zakładu, poprawy warunków pracy załogi, poważnego szkolenia załogi i personelu technicznego, sprawnej organizacji remontów i likwidacji awarii.

Koszty produkcji stanowią podstawowy wskaźnik charakteryzujący jakość pracy przedsiębiorstwa. W kosztach własnych w sposób syntetyczny wyraża się w jakim stopniu prawidłowo i oszczędnie gospodarzy ten lub ów kierownik zakładu czy oddziału, jak wykorzystuje się w zakładzie przodującą technikę, jak zorganizowana jest praca ludzi, jak prowadzona jest robota w zakresie popierania wszystkiego co nowe, przodujące i postępowe.

Zużycie surowców w naszym przemyśle decydująco wpływa na kształtowanie się kosztów. Deficytowość sze-

regu surowców i półproduktów wymaga szczególnej troski i walki o oszczędne ich zużycie dla zapewnienia ciągłości produkcji.

Tymczasem mamy wiele wypadków marnotrawstwa. W C. Z. P. Barwników i Półproduktów nie wykonano planu niektórych barwników z braku azotynu sodu, a norma zużycia tego surowca w wypadku pewnych marek barwników jest przekraczana nawet w 250%, w innych — o 30%.

Zakłady przemysłu włókien sztucznych systematycznie przekraczają zużycie surowców: ługu sodowego, dwusiarczku węgla, fenolu i kwasu siarkowego technicznego, a nie podejmują żadnych prac i przedsięwzięć organizacyjno-technicznych dla zaradzenia złu.

Przekraczanie norm zużycia surowców (nie tylko deficytowych) jest ogólną bolączką przemysłu. Na skutek przekraczania norm zużycia surowców uszczupla się pulę gotowych produktów na zbyt.

Niewątpliwie przyczyn takiego stanu należy szukać przede wszystkim w:

- a) nieodpowiednim dotychczasowym systemie płac, w którym nie uwzględnia się jakości produktu i odpadów,
- b) nieprzestrzeganiu reżimu technologicznego,
- c) niedostatecznej jakości surowców podstawowych i materiałów pomocniczych,
- d) braku dostatecznych zapasów normatywnych w surowcach podstawowych.

Walka o obniżkę kosztów, o oszczędność surowców i wysoką jakość produkcji musi stać się sprawą kierownictw centralnych zarządów i zakładów na co dzień, sprawą równorzędną i nieodłącznie związaną z wykonaniem planów produkcyjnych.

Poważne są zadania przemysłu chemicznego na odcinku wykonania planu IV kwartału 1953 r. i zadań ponadplanowych.

Prowadzona mobilizacja na zakładach dała zobowiązania dodatkowej produkcji w koniecznych dla gospodarki narodowej asortymentach. W szczególności przemysły nasze muszą skoncentrować się na wykonanie następujących zadań:

Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Zabezpieczenie przez C. Z. Wizów wykonania w IV kwartale urobku anhydrytu i gipsu przy maksymalnej zawartości zanieczyszczeń do 2% oraz zapewnienie rytmicznych i o wysokiej jakości dostaw kwasu siarkowego dla przemysłu włókien sztucznych, uruchomienie nowych agregatów oddziału kwasu siarkowego w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych oraz wykonanie planu NPG—1953 w nawozach fosforowych w pozostałych zakładach.

Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy Chemicznej

Uruchomienie Zakładów Azotowych w Kędzierzynie oraz maksymalne wykorzystanie zdolności produkcyjnej Zakładów Azotowych w Tarnowie i Chorzowie.

Centralny Zarząd Przemysłu Włókien Sztucznych

Pełne wykonanie planu IV kwartału 1953 z doprowadzeniem do ruchu wszystkich planowanych ciągów w Jeleniogórskich Zakładach Włókien Sztucznych, we wszystkich zaś zakładach podniesienie ilości I gatunku w produkowanym jedwabiu i obniżenie limitu odpadów.

Centralny Zarząd Przemysłu Farmaceutycznego

Zwiększenie wydajności penicyliny z jednego tanku, ukończenie montażu i opanowanie rozruchu witaminy C oraz zwiększenie produkcji chloromycetyny.

Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego

Uruchomienie i opanowanie w pełni nowych urządzeń produkcyjnych w ciągu miesiąca października br. i obniżenie zużycia sody surowej na sodę kaustyczną w Krakowskich Zakładach Sodowych.

Centralny Zarząd Przemysłu Barwników i Półproduktów

Ukończenie budowy elektrolizy rtęciowej w jednym z zakładów i rozruchu oddziału barwników kadziowych w ZPB „Boruta“ oraz wykonanie ponad plan produkcji betanafolu w IV kwartale br.

Zobowiązania te winny dać w sumie wykonanie planu rocznego. Realizacja zobowiązań załóg wymaga w IV kwartale dużej poprawy stylu pracy kierownictwa centralnych zarządów i zakładów przy wykorzystaniu doświadczenia pracy dobrych zakładów.

Cała uwaga skierowana być musi na pomoc w zaopatrzeniu zakładów w niezbędne surowce, oszczędną gospodarkę surowcem i półproduktem, organizowanie brygad inżynierjno-robotniczych dla rozwiązania trudnych technicznych i ruchowych zagadnień.

Musi być wzmocniony wysiłek dla zapewnienia uruchamiania nowych inwestycji. Doprowadzić trzeba do bezawaryjnej pracy agregatów i oddziałów. Dokoła podjętych zobowiązań, którymi załogi witają roczną zwycięskiej Rewolucji Październikowej, musi toczyć się aktywna działalność wszystkich ogniw administracji przemysłowej, organizacji związkowych i partyjnych, w wyniku której podniesiemy na wyższy poziom codzienną pracę zakładów na odcinku techniki i organizacji.

Stała poprawa pracy przemysłów w ciągu roku, szczególnie polepszające się z miesiąca na miesiąc wyniki w III kwartale i doświadczenie przodujących zakładów pozwalają oczekiwać, że te zadania, które warunkują zakończenie roku z wynikiem dodatnim, będą wykonane.

Trzeba w tym celu:

1. Wzmocnić walkę o terminowe uruchamianie obiektów inwestycyjnych, aktywnie i bojowo pokonując trudności. Nie opóźnić uruchomienia Kędzierzyna, Sodę Krakowskiej, granulowanego superfosfatu, elektrolizy soli.
2. Wzmocnić walkę z awariami włączając w nią całą załogę, otaczając opieką i kontrolą każdy agregat i urządzenie, przestrzegając dyscypliny obsługi urządzeń oraz planowych remontów.
3. Wprowadzić żelazną dyscyplinę w zakresie przestrzegania instrukcji technologicznych.
4. Doprowadzić plany miesięczne i dzienne do załóg, oddziałów, zmian i brygad, wprowadzić codzienną kontrolę wykonania planów i zobowiązań.
5. Powołać zespoły i grupy inżynierjno-robotnicze dla pomocy w wykonaniu zobowiązań załóg i rozwiązywaniu zagadnień technicznych i organizacyjnych ważnych i decydujących o poprawie pracy zakładu.
6. Przenosić doświadczenia przodujących załóg, zmian, brygad i ludzi na pozostające w tyle odcinki przez popularyzację nowych metod, organizowanie spotkań między oddziałami, brygadami, przez bezpośrednią pomoc dla zagrożonych odcinków przez odcinki przodujące.
7. Zdecydowanie walczyć z marnotrawstwem, nadmiernym zużyciem surowców, półproduktów, złą jakością

i nadmiernymi odpadami opracowując szczegółowy plan poprawy dla każdego odcinka, kontrolować codziennie jego wykonanie.

8. Śmiało i zdecydowanie usuwać przeszkody utrudniające pełne wykorzystanie techniki, zdecydowanie walczyć z wulgaryzowaniem i spływaniem techniki, stale podnosić poziom technicznej eksploatacji, uzupełniać wiedzę i kwalifikacje specjalistów kierujących techniką i produkcją.

Jest jeszcze jeden warunek skutecznej walki o plan, warunek decydujący o wszystkich innych dotychczas wyliczonych: wyężona i nieustająca masowa praca polityczna mobilizująca załogę do walki o plan.

Nie wystarczy tylko postawienie słusznego zadania, Trzeba łamać stare nawyki i opór wychowując załogę na budowniczych nowego społeczeństwa, przekonywać o słuszności postawionych zadań i wyjaśniać cierpliwie w codziennej pracy aktywu gospodarczo-partyjnego i związkowego nierozdzielalną więź między interesem każdego członka załogi a interesem całego zakładu, przemysłu i państwa. Trzeba łączyć nieustannie wykonanie codziennych zadań produkcyjnych z perspektywą naszej pracy, z celami podstawowymi naszej polityki, z naszą walką o umocnienie niepodległości, z coraz lepszym zaspokajaniem materialnych i kulturalnych potrzeb ludzi pracy.

Po wygłoszeniu referatu wywiązała się dyskusja, w której zabierali głos m. in.

Przedstawiciel Zakładów Chemicznych „Wizów” ob. Leszczyński mówiąc o niezyskaniu przez zakłady w roku bieżącym planowanych wyników produkcyjnych w zakresie realizacji Narodowego Planu Gospodarczego wskazał na cały szereg trudności, z jakimi boryka się zakład w walce o wykonywanie planów, jak: brak wykwalifikowanych i doświadczonych kadr technicznych, niemożność zpewnienia mieszkań dla pracowników zatrudnionych i skierowanych tutaj do pracy, sprawa oddania na czas przez brygady montażowe suszarki dla suszenia surowców. Nadto zakłady nie posiadają dobrej metody i sposobu szybkiego oznaczania krzemionki, jak również nie zostało dotychczas rozwiązane zagadnienie poprawienia i rozpoznanie systemów kwasowych.

I sekretarz Podstawowej Organizacji Partyjnej Jeleniogórskich Zakładów Celulozy i Włókien Sztucznych im. Klementa Gottwalda w Jeleniej Górze tow. Rozenek stwierdził, iż po przełomowej poprawie, jaka nastąpiła w Zakładach od czerwca tj. po naradzie z udziałem przedstawicieli Rządu, na której wskazano szereg zaniedbań w fabryce, miesiąc wrzesień zapoczątkował znowu cały szereg trudności. W większości wypadków są one spowodowane słabym dozorem pionu inżynieryjno-technicznego, zwłaszcza średniego i niższego, z powodu braku poczucia odpowiedzialności za zadania jakie stoją przed poszczególnymi pracownikami oraz nienależycie postawionym szkoleniem zawodowym szczególnie pracowników technicznych. Ze strony kierownictwa i nadzoru nie widzi się odpowiedniego wkładu do walki o poprawę warunków pracy. Zadania postawione przed zakładem wymagają pełnej mobilizacji. Trzeba nadrobić szereg niedociągnięć i wyrównać zadłużenie wobec Państwa. Mimo to podkreślił tow. Rozenek, zadania postawione przez Ob. Ministra w zakresie uruchomienia 6-go ciągu są realne, a załoga dołoży wszelkich starań by je zrealizować.

Dyrektor C.Z.P. Syntezy Chem. inż. Płaskura omawiając wykonanie planu podległych zakładów w roku 1953 podkreślił, co następuje: z obserwacji

i analizy przebiegu wykonania planu w roku 1953 wynika, iż na nieuzyskanie planowanych zadań złożyły się zaniedbania tegoroczne i lat poprzednich na odcinkach: dyscypliny pracy, dyscypliny kierownictwa, dyscypliny w dotrzymaniu reżimu technologicznego, brak uświadomienia politycznego załogi, opóźnienia inwestycyjne i wreszcie nieskoordynowanie równoległej rozbudowy pomocniczych inwestycji z inwestycjami produkcyjnymi.

Kierownictwo C.Z.P.S.Chem. oraz zakładów zdając sobie sprawę, iż wykonanie planu IV kwartału br. jest równoznaczne z dobrym startem roku 1954, szczególnie starannie przygotowały zabezpieczenie tego planu. Poza mobilizacją techniczną wprowadza się szereg zmian organizacyjnych oraz pracuje się nad wzmocnieniem kierownictwa technicznego. Poza zobowiązaniami produkcyjnymi podjęto szereg zobowiązań inwestycyjnych i remontowych, które mają na celu zabezpieczenia planu IV kwartału. Pomoc, jakiej przemysł syntezy chemicznej będzie oczekiwał od resortu w celu wykonania planu na rok przyszły, który jakkolwiek trudny i mobilizujący jest jednak realny i możliwy do wykonania, winna iść w kierunku zabezpieczenia dostaw surowców oraz urządzeń inwestycyjnych, szczególnie importowanych.

W imieniu Poznańskich Zakładów Nawozów Fosforowych przemawiał ob. Forner Omówił on szereg zadań, jakie czeka zakład w najbliższym czasie dla osiągnięcia nałożonych na niego zadań produkcyjnych, jak: poprawienie reżimu technologicznego na oddziale kwasu siarkowego, zamontowanie aparatury kontrolno-pomiarowej, przeprowadzenie koniecznych inwestycji na oddziale superfosfatu, intensyfikacji produkcji krzemofluorku sodu, poprawienie jakości produktów jak również usprawnienie remontów. Następnie ob. Forner wskazał na poważne trudności zaopatrzeniowe w niektóre materiały pomocnicze, które stwarzają przed zakładami stale niebezpieczeństwo przerw produkcyjnych oraz trudności na odcinku transportu wobec niedostatecznej ilości mechanicznych środków rozładunkowych. Jako główne środki zaradcze, które winny spowodować wykonanie stojących przed zakładem zadań, należy wymienić: stałe szkolenie i praca nad kadrami oraz dobrze zorganizowane i prowadzone współzawodnictwa pracy poprzez codzienną kontrolę wykonania zobowiązań. Poważną przeszkodą w podniesieniu wydajności pracy obecnie jest wadliwy system płac i brak należycie ustawionych akordów, co nie daje robotnikowi chęty do pracy i podniesienia swych kwalifikacji.

Ob. Piórkowski z Zakładów Sodowych Kraków zameldował zebranym, iż załoga tychże zakładów, która dawniej nie wykonywała planów, obecnie podniosła znacznie swą wydajność, przyczyniając się do pełnej realizacji nałożonych na nią zadań. Jest to wynikiem pracy masowo-politycznej każdego pracownika, systematycznie odbywanych narad roboczych, doprowadzenia planu do każdego stanowiska roboczego i należytego zrozumienia przez załogę ważności dyscypliny pracy. Dyskutant zapewnił, iż załoga dzięki dalszemu podniesieniu poziomu swej świadomości politycznej plan na rok 1953 wykona i przekroczy.

Generalny Dyrektor M.P.Chem. inż. Miernik zabierając głos w dyskusji stwierdził: Zasada że „przemysł chemiczny produkuje dla szerokich mas” jest źle zrozumiana, gdyż w dalszym ciągu jakość naszej produkcji pozostawia wiele do życzenia. Należy rozeznąć właściwe przyczyny tego zagadnienia, jak to uczyniono w Szczecińskich i Wrocławskich Zakładach Włókien Sztucznych, które z zakładów najgorszych wysunęły się na pierwsze miejsce i znalazły się na dobrej drodze do poprawienia i powiększenia swej produkcji. Również zagadnienie jakości nie

jest należycie postawione w przemyśle gumowym, szczególnie na odcinku produkcji artykułów powszechnego użytku.

W przemyśle tworzyw sztucznych oraz farb i lakierów produkcja pod względem jakości nie odpowiada normom. Nie wykorzystujemy na tym odcinku doświadczeń zagranicy, mimo to, że wysyła się tam licznych fachowców. Zagadnienia te muszą nas mobilizować, a każdy zakład pracy winien opracować dla siebie konkretny plan poprawy jakości swoich produktów i kontrolować jego wykonanie.

Dyrektor Lisiecki z Zakładów Chemicznych „Boruta” przyznał, iż normy zużycia surowców w tym zakładzie przekraczane są w niektórych wypadkach w 200%, dzięki czemu nie wykonano planu obniżki kosztów. Przyczynami obiektywnymi tego stanu rzeczy są: zła jakość surowców (np. kwas solny, siarkowy, oleum), niedoświadczony personel techniczny i niedostateczna jego ilość w zakładach, wskutek czego nie można mówić o należyтым dopilnowaniu przestrzegania reżimu technologicznego, a w końcu niezmierna fluktuacja załogi. Winą kierownictwa jest, że nie wyczerpano wszystkich środków do walki o poprawę na tym odcinku pracy. W ostatnim okresie utworzono 12 brygad inżynierijno-technicznych, które podjęły się poprawy na odcinku norm zużycia poważniejszych surowców. Również wprowadzenie na zakładach metody Korabielnikowej, hasła Saji oraz mobilizacja kierownictwa zakładów niewątpliwie poprawią sytuację.

O b. Kiesa — przewodniczący Rady Zakładu w „Stomil” w Poznaniu przedstawił trudności na odcinku zaopatrzenia w surowce, z którymi załoga boryka się przez cały rok, wskazując na konieczność posiadania bezpośredniej pomocy w tym względzie ze strony Ministerstwa. Dyskutant oświadczył, iż został upoważniony przez załogę do złożenia meldunku, że plan za rok 1953 wykonany zostanie do 6.XII br.

Dyrektor C.Z.P. Kwasu Siarkowego i Naw. Fosf. Rozmus wskazał na poważne zaniedbania tego przemysłu wyrażające się w braku dokładnego rozpoznania przez C.Z. sytuacji na zakładach. C.Z. uspokojony sukcesami II i III kwartału w Zakładach Szczecińskich zaniedbał odcinek piecowni, co spoprostowano po stwierdzeniu awarii. Podobnie w Wizowie zaniedbano sprawę kwasowni. Opanowawszy kapitalne remonty zapomniano o remontach zapobiegawczych. Nie jest należycie ustawione w przemyśle zagadnienie płac i norm. Płaci się lepiej w superfosfatów niż w kwasie siarkowym, a powinno być odwrotnie. Niedoceniano zagadnienia postępu technicznego, służby geologicznej. Nie została uporządkowana kwestia norm i rozdziału odzieży ochronnej. Usunięcie tych niedociągnięć stanowi zadanie tego przemysłu.

Przedstawiciel Zarządu Głównego Z. Z. P. P. Chem. o b. Wdowik stwierdził w toku dyskusji m. in. co następuje: Mobilizacja do walki o plan poszła jednokierunkowo na płaszczyźnie zasięgu pracy robotnika. Personel inżynierijno-techniczny i administracja w zakładach pracy wielokrotnie zamiast mobilizować załogę, sama wymaga poważnej mobilizacji. Nie stworzono robotnikom właściwych warunków pracy. Wielu dyrektorów zakładów nie przeniosło wytycznych konferencji w C.Z.P. do załóg. Brak współpracy administracji ze związkami, szczególnie na odcinku przeniesienia do załóg zadań IV kwartału. Zagadnienia współzawodnictwa i przodujących metod pracy uszły uwadze kierownictwa, a Rady Zakładowe do prac tych przystąpiły zbyt późno i bez należytego przygotowania. Ogniwa związkowe wykazały również zbyt mało czujności i wnikliwości w istotę zagadnień przemysłu chemicznego i nie umiały stworzyć właściwej at-

mosfery walki o plan oraz walki z trudnościami, które hamują jego realizację.

Tow. Chmielowska I Sekretarz Podstawowej Organizacji Partyjnej z Tarchomińskich Zakładów Farm. wskazała na szereg trudności, jakie musiała przezwyciężyć organizacja partyjna w nawiązaniu współpracy z personelem technicznym. Trzeba było walczyć z kierownikami działów, którzy uważali, że doprowadzenie planu do każdego stanowiska nie jest konieczne. Organizacja Partyjna pomogła jednakże Dyrekcji w pokonaniu wielu przeszkód na odcinku wykonania zadań planowych.

Dyrektor Szczecińskich Zakładów Włókien Sztucznych Mielczarek omawiając zagadnienie jakości produkcji podkreślił, że większość błędów powstaje nie na skutek złego surowca, ale z niechlujnej pracy ludzkiej i maszyn. Zakład boryka się z trudnościami przy montażu nowych maszyn, których nie udaje się włączyć w normalną produkcję na skutek poważnych uchybień w pracy ich wykonawców.

Tow. Drożdż z K.C. P.Z.P.R. omówił zagadnienie: kontroli wydanych zarządzeń i dyscypliny pracy na przykładach Zakładów Azotowych w Tarnowie. Przyczyną nie wykonania planu w tym zakładzie jest sprawa ciągłych awarii, szczególnie energetycznych. Po zbadaniu tego odcinka pracy stwierdzono, iż faktycznym źródłem tych awarii były poważne zaniedbania na odcinku kontroli wykonywania zarządzeń władz nadrzędnych. Był cały szereg słusznych zarządzeń ze strony C. Z. i Ministerstwa, i to jeszcze w roku 1951, których realizacja mogłaby zapobiec wielu awariom. Sytuacja taka ma miejsce i w szeregu innych zakładów. Z przytoczonych faktów wypływa wniosek, że na każdym odcinku należy wyciągać konsekwencje służbowe w stosunku do ludzi, którzy nie wykonują wydanych im poleceń. Do każdego zarządzenia należy opracować specjalny plan kontroli; do kontroli tej trzeba wciągnąć również Organizację Partyjną. Szwankuje również poważnie dyscyplina pracy. Zwrócono uwagę w Tarnowie na wcześniejsze schodzenie ludzi ze stanowisk pracy, wędrowki po całym zakładzie oraz brak dozoru ze strony niektórych inżynierów i kierowników podczas pracy nocnej. Oczywiście w takiej sytuacji nie trudno o awarię. W wyniku analizy przyczyn zaistniałych awarii nie ustala się winnych ich spowodowania.

Dyrektor C. Z. P. Wł. Sztucznych Krotowski, omawiając zagadnienia jakości produkcji w przemyśle włókien sztucznych oraz sprawy niedociągnięć w pracy Zakładów Jeleniogórskich, podkreślił co następuje: Na spadek jakości produkcji w roku bieżącym miała niewątpliwie wpływ niedostateczna kontrola ze strony C.Z. na odcinku wydanych zarządzeń, rozluźnienie dyscypliny technologicznej, niedopilnowanie realizacji planów remontów średnich i profilaktycznych. W celu usprawnienia sytuacji na tym odcinku utworzone zostały specjalne stanowiska dyspozytorów, którzy mają czuwać nad poprawą jakości produkcji w podległych zakładach. Powołano również specjalne komisje w sprawie zaopatrzenia zakładów w aparaturę pomiarową dla utrzymania dyscypliny technologicznej. Zaplanowano w IV kwartale br. szkolenie jakościowe. C.Z. przedstawi również w tym czasie projekt nowej tabeli premiovania w zależności od wysokości odpadków powstałych w produkcji. Do prac w walce o jakość włącza się instytuty naukowe i Politechnikę Łódzką. Również niepomysłna sytuacja na odcinku pracy Zakładów Jeleniogórskich powstała wobec braku właściwego rozeznania na tym odcinku ze strony C.Z. i niedosta-

tecznej kontroli wydanych poleceń. Nie przygotowano do pracy nowych kadr technicznych bazując w ciągu roku na pracownikach delegowanych z innych zakładów, co nie dało pożądanego wyniku.

O b. K l ę k z Z a k ł a d ó w P r z e m y s ł u G u m o w e g o „Dębica“ — Zakłady nie wykonywały planu, nie przestrzegały reżimów technologicznych, dopuszczono do przekraczania norm dla podwyższania zarobków, przekraczano normatywy surowców importowanych i deficytowych. C.Z.P. Gumowego oddelegował pracowników z Z.P.G. „Stomil“ dla przeszkolenia załogi dębickiej, w związku z czym sytuacja uległa obecnie poprawie. Zakład osiąga 96% I gatunku oraz zamelduje o przedterminowym wykonaniu planu.

W i c e m i n i s t e r U l a k — poruszył zagadnienie pracy instytutów naukowych i ich współpracy z centralnymi zarządami. Instytuty działają w oderwaniu od przemysłu, a nad niektórymi tematami pracują całymi latami (przykład dwuetyloamina) bez osiągnięcia efektów, zamiast przystąpić praktycznie i doświadczalnie do produkcji.

Niektóre Centralne Zarządy do pracy instytutów odnoszą się z niechęcią i prace te utrudniają. Wobec ogromu zadań na IV kwartał wskazane jest włączenie się instytutów do ścisłej współpracy z zakładami pracy zwłaszcza na odcinku poprawy norm surowcowych, jakości gotowej produkcji, technologii oraz przyspieszania i skracania terminów rozruchowych.

D y r e k t o r G ł a d e c k i z Z a k ł a d ó w A z o t o w y c h w T a r n o w i e wskazał, iż, na niewykonanie planu w III kwartale br. złożył się szereg przyczyn jak: nieoddanie w terminach poszczególnych inwestycji, nieprowadzenie konserwacji i remontów, wskutek czego Zakład nie był przygotowany do realizacji nałożonych na niego zadań, rozluźnienie dyscypliny pracy, nieprzestrzeganie instrukcji technologicznych i ruchowych, niewykonywanie zarządzeń władz nadrzędnych. Dyr. Gładcki zwrócił uwagę na konieczność kontroli i analizy przyczyn wszystkich niedociągnięć i nawiązanie w tym względzie ścisłej współpracy między kierownictwem Zakładów, Podstawową Organizacją Partyjną i Radą Zakładową, oraz bezwzględne ściganie winnych przekroczeń obowiązków przepisów. Zastosowano zwolnienia z pracy wg § 32 i stosowanie kar pieniężnych jako oręż do walki z nieróbstwem i marnotrawstwem.

O b. K r a k o w i n — S e k r e t a r z P o d s t a w o w e j O r g a n i z a c j i P a r t y j n e j Z a k ł a d ó w C h e m i c z n y c h „O ś w i ę c i m“ wskazuje na poprawę na odcinku wykonawstwa planu w Zakładach dzięki poważnej mobilizacji załogi na wszystkich odcinkach pracy, w czasie której ujawniono ludzi, którzy opóźniali realizację zadań produkcyjnych. Daje przykłady marnotrawstwa materiałów, produktów i siły roboczej piętnując lekceważący stosunek niektórych kierowników do zagadnień produkcyjnych. Podkreśla brak skoordynowanej współpracy między generalnym wykonawcą a inwestorem, w wyniku czego inwestowane obiekty nie są oddawane do ruchu w ustalonych terminach. Współzawodnictwo istnieje w zakładach tylko formalnie, nie przejawiając praktycznie swej działalności.

Dyskusję podsumował O b. M i n i s t e r R u m i ń s k i stwierdzając, że była ona dość wszechstronna i całkowicie potwierdziła ocenę dokonaną przez Kierownictwo Resortu.

Dotychczasowe niepełne wykonanie planu i załamanie w III kwartale na odcinku syntezy i włókien sztucznych — mówił Minister — stwarzają zaległości, które trzeba nadrobić w IV kwartale. To zobowiązuje wszystkich do pełnej mobilizacji wykonania zadań planu do końca roku.

Dyskusja nie wyjawiała i nie naświetlała dostatecznie, jakie przyczyny spowodowały załamanie planu w syntezie i włóknach sztucznych. Z wypowiedzi nie można jasno wywnioskować, jakie środki należy zastosować, aby na koniec IV kwartału nastąpiła poprawa.

Przyczyna np. spadku produkcji w Tarnowie nie wynika jedynie z trudności obiektywnych — jak to tłumaczyli niektórzy dyskutanci. Świadczą o tym fakty.

Trudności z awariami i turbosprężarką istnieją od początku roku, ale w Tarnowie nie brano sobie tego zbyt do serca. Nie przedsięwzięto żadnych środków organizacyjno-technicznych, nie wyciągnięto żadnych konsekwencji personalnych.

Dziś np. na telefoniczne zapytanie dyspozytor nie potrafił odpowiedzieć, czy oddział idzie czy nie. Z tego widać, że w Tarnowie, mimo zastosowania drastycznych środków i zmiany kierownictwa — niewiele się zmieniło.

To samo można powiedzieć o Jeleniej Górze, która mimo dużej pomocy nie wykonała swych zadań.

Dyrektor Drzewiński nie doprowadził sprawy do końca, nie wykonał zaleceń, jakie dało Kierownictwo Resortu.

Z tego należy wyciągnąć właściwe wnioski. Brak zdecydowanej polityki kadr, brak dyscypliny i organizacji pracy na zakładach i w centralnych zarządach, oto ogólne przyczyny, które hamują rozwój przemysłu i wykonanie planów.

Sprawa dobrych kadr decyduje o wykonaniu zadań. Dobre kadry — to dobry dyrektor zakładu, kierownicy i podległy im personel posiadający kwalifikacje zawodowe i dojrzałość polityczną. Dyrektorzy zakładów i centralnych zarządów nie interesują się jednak niekiedy w ogóle polityką kadr.

Te sprawy winny stanąć w centrum uwagi naszego Resortu.

Ze sprawą kadr wiąże się poruszana w dyskusji sprawa szkolenia młodych kadr inżyniersko-technicznych.

Nasi dyrektorzy tego nie widzą i nie dbają o to należyte, że mamy na zakładach nie dziesiątki, ale setki i tysiące młodych kadr. Sprawa zapewnienia im właściwej opieki i wychowania — to dalsze, poważne zadanie.

W dyskusji podano przykłady gorszącego rozluźnienia dyscypliny. Okazuje się, że nasi dyrektorzy nie umieją korzystać z uchwał i zarządzeń państwowych, które te zagadnienia regulują. Polityka kierowania się miękkim sercem może doprowadzić do rozkładu i demoralizacji. Walka z łamaniem dyscypliny i wszelkimi jej przejawami, walka o większą odpowiedzialność w polityce kadrowej — to jeszcze jedno zadanie.

W walce o wykonanie planu kierownictwo zakładów, centralnych zarządów i resortu pragnie i musi widzieć nie tylko, jak się przedstawia produkcja, plan, ale i co się dzieje na zakładach, aby móc nimi należyte kierować. Jeśli natomiast nie wie o tym dyspozytor i dyrektor — nie może wiedzieć centralny zarząd i resort. Sprawę kontroli, dokładnej kontroli wykonania, która wskaże nie tylko co i gdzie jest źle, ale i dlaczego — trzeba postawić z całą ostrością, szczególnie tam, gdzie się nie wykonuje planów.

Szczególnie ważnym zagadnieniem, które omówił Minister, jest zagadnienie politycznej dojrzałości kierownictwa zakładów i centralnych zarządów. Z rozmów przed odprawą z niektórymi ludźmi wynikało, że sytuacja jest b. zła, plan jest niewykonalny.

Okazuje się jednak, że tak nie jest. Skąd te nastroje?

Wszak plany 1953 r. były słuszne i realne, a w ciągu pozostałych 75 dni tego roku można jeszcze wiele wyrównać. Trzeba przypuścić nowy szturm na zagrożone pozycje, a w szczególności na syntezę i włókna sztuczne i podbudować to mocną robotą polityczną, którą możemy przeprowadzić jedynie w oparciu i przy pomocy organizacji partyjnych.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

Oznaczanie małych ilości dwutlenku węgla w gazach konduktometryczną metodą ciągłą

J. Minczewski, J. Wacławik i A. Woroniecki

Zakład Analityczny IChO
Kier. Zakładu prof. M. Struszyński

Opracowano ciągłą automatyczną metodę konduktometryczną oznaczania małych ilości dwutlenku węgla dla zawartości CO_2 w granicach 0,005 — 0,04% obj. Metoda ta pozwala rejestrować zmiany stężenia dwutlenku węgla z opóźnieniem ok. 10 min.

Разработан непрерывный автоматический кондуктометрический метод определения небольших количеств двуокиси углерода (содержание CO_2 в пределах 0,005 — 0,04 объемных процентов). По этому методу можно регистрировать изменения концентрации двуокиси углерода с опозданием около 10 минут.

An automatic continuous conductometric method of determining small quantities of carbon dioxide in the range of 0.005—0.04 vol. p. cent. has been worked out. The method permits the measurements of change of concentration of carbon dioxide with a delay of ca 10 minutes.

Zagadnienie oznaczania dwutlenku węgla ma bardzo duże znaczenie tak ze względu na bezpieczeństwo i higienę pracy, jak również na duże zapotrzebowanie przemysłu na gazy techniczne wolne od niego, lub zawierające go w ściśle określonych granicach stężeń. Oznaczanie dwutlenku węgla jest tym ważniejsze, że może służyć pośrednio do oznaczania tlenu węgla i węglowodorów w powietrzu. Zarówno tlenek węgla, jak i węglowodory można utlenić do CO_2 ; tlenek węgla — przez przepuszczanie np. nad ogrzany J_2O_5 , węglowodory — przez katalityczne spalanie. W ten sposób oznaczanie dwutlenku węgla nabiera znacznie szerszego charakteru.

Zadaniem autorów było znalezienie w literaturze i sprawdzenie względnie opracowanie nowej metody oznaczania dwutlenku węgla w gazach zawierających od 0,04 do 0,005% obj. tego gazu. Wymagana była ciągłość metody i możliwość korzystania z nieskomplikowanej i taniej aparatury.

Przegląd metod

W literaturze znajdujemy szereg metod oznaczania dwutlenku węgla. Metody te podzielić można na dwie zasadnicze grupy:

- 1) metody chemiczne,
- 2) metody fizykochemiczne.

1) Metody chemiczne

Opierają się one na absorpcji dwutlenku węgla w roztworach zasad i następnym odmiareczkowaniu nadmiaru tych ostatnich lub też mierzeniu objętości pozostałego po absorpcji gazu. Jako roztworów absorbujących zawarty w badanym gazie dwutlenek węgla używano najczęściej roztworów wodorotlenku baru¹⁵⁾, potasu^{14,17,21)} i sodu¹⁶⁾. Otchan i Shigern¹⁷⁾ stosowali roztwór 0,001 n NaOH odmiareczkując jego nadmiar w obecności tymolaftaleiny.

Brynildsen²⁰⁾ absorbuje dwutlenek węgla w roztworze wodorotlenku barowego stosując jako wskaźnik fenolaftalei-

nę. Spitzglass i Geo²²⁾ pochłaniają CO_2 w nadmiarze wodorotlenku sodowego i mierzą objętość gazu pozostałego. Ealdwin¹⁹⁾ opracował metodę polegającą na wymrażaniu zawartego w gazie dwutlenku węgla i następnym odparowaniu i zmierzeniu jego objętości.

2) Metody fizykochemiczne.

Wielu badaczy rozwiązało powyższe zagadnienie przy pomocy metod kolorymetrycznych^{8,9,10)}. Spector i Dodge⁹⁾ przepuszczają określoną objętość badanego gazu przez roztwór wodorotlenku sodowego zabarwiony fenolaftaleiną. W zależności od zawartości dwutlenku węgla zabarwienie staje się słabsze. Przy użyciu fotoelektrycznego kolorimetru oznaczyć można tym sposobem 0,0002% dwutlenku węgla. Huguenard¹⁸⁾ opracował metodę polegającą na zmianie oporu drutu platynowego ogrzewanego do temperatury 1200—1300°C. Dwutlenek węgla w tych warunkach dysocjuje chłodzić drut i tym samym zmniejszając jego opór. Znane są również metody potencjometryczne⁷⁾, interferometryczne⁵⁾ i nefelometryczne oznaczania dwutlenku węgla. Wilson, Orcutt i Peterson⁷⁾ opracowali metodę polegającą na przepuszczeniu gazu zawierającego dwutlenek węgla przez roztwór kwaśnego węglanu sodowego i pomiarach zmian pH roztworu.

Metody konduktometryczne^{1,2,3,4)} opierają się na zmianie przewodnictwa elektrycznego roztworów zasad pod wpływem przepuszczania przez nie dwutlenku węgla. Jako roztworu pochłaniającego używano najczęściej wodorotlenków barowego i sodowego. Pomiar wykonywano przy pomocy mostku Wheatstonea.

W ostatnich latach zaczęto stosować z powodzeniem do oznaczania małych ilości dwutlenku węgla metodę spektrofotometryczną absorpcji w podczerwieni^{11,12,13)}. Opracowano szereg metod i wiele aparatów, które ze względu na szybkość i dokładność pomiarów znajdują coraz szersze zastosowanie. Na szczególną uwagę zasługują całkowicie zauto-

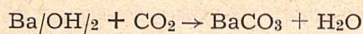
matyzowane spektrofotometry różnicowe, które z powodzeniem stosować można dla ciągłej kontroli produkcji.

Wybór metody

Podanym wyżej warunkom odpowiadały najbardziej metody konduktometryczne, które mogą być ciągłe, są dostatecznie czułe, nie wymagają kosztownej i trudnej do wykonania aparatury i zużywają niewiele odczynników.

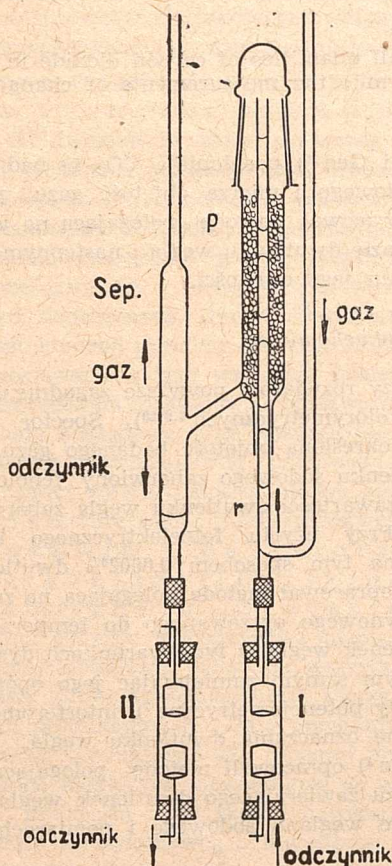
Część doświadczalna

W pracy tej zastosowano rejestrowanie zmian przewodnictwa rozcieńczonego wodorotlenku barowego przepływającego po kolei przez dwa naczynka konduktometryczne. Roztwór, po przejściu przez pierwsze naczynko, styka się z badanym gazem i obecny w gazie dwutlenek węgla reaguje wg równania



i zmienia stężenie wodorotlenku barowego.

Oba naczynka włączono w układ mostka Wheatstonea. Pierwsze naczynko odpowiada oporowi porównawczemu, drugie — oporowi mierzonemu.



Rys. 1.

Jako źródło prądu zmiennego użyto oscylatora o 1000 okr./sek. i napięciu $0 \div 2$ V. W miejsce słuchawki telefonicznej włączono wzmacniacz lampowy, który równocześnie prostował prąd po wzmocnieniu. Zmiany wzmocnionego i wyprostowanego prądu rejestrowano przy pomocy samopisu do termopary o zakresie $0 \div 32$ mv.

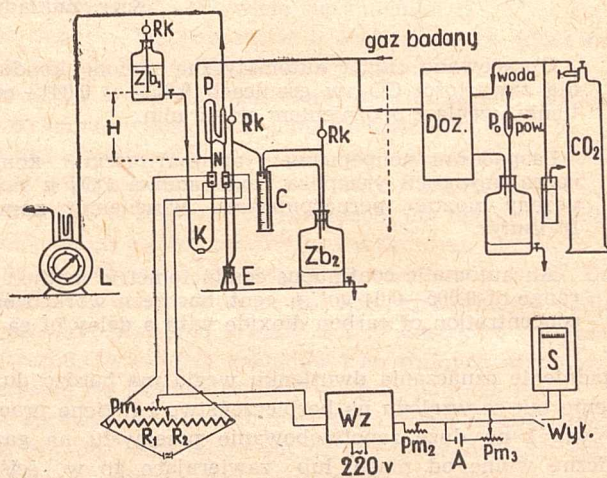
Przepływy gazu i roztworu przez aparaturę muszą być stałe.

Aparatura

Cała aparatura (rys. 2) składa się z dwu głównych części:

- 1) aparatury do przyrządzania wzorcowych próbek gazu do skalowania,
- 2) właściwej aparatury pomiarowej.

Obie części oddzielone są na rys. 2 linią przerywaną. Rozwiązując pierwszą część oparto się na metodzie opracowanej w Zakładzie Analitycznym Instytutu Chemii Ogólnej przez J. Waclawika *), wykorzystującej zależność szybkości wpływu gazu od ciśnienia. Metoda ta, jak sprawdzono w niniejszej pracy, daje zupełnie zgodne wyniki i z powodzeniem została zastosowana do sporządzania próbek gazu o ściśle określonej zawartości dwutlenku węgla potrzebnych do skalowania aparatu.



Rys. 2. Oznaczenia:

Po	— pompa wodna	R ₁ i R ₂	— opornice dekadowe (100 każda)
Doz	— aparat do dozowania	Wz	— wzmacniacze
K	— kapilary	A	— akumulator
P	— płuczka	Pm	— potencjometry
Zb ₁	— butla zasilająca	C	— przepływomierz
Zb ₂	— butla zbiorcza	Rk	— rurki zabezpieczające
N	— naczynka konduktometryczne		

Miedzy płuczką a aparaturą dozującą wmontowano kapilarę tłumiącą wahania ciśnienia.

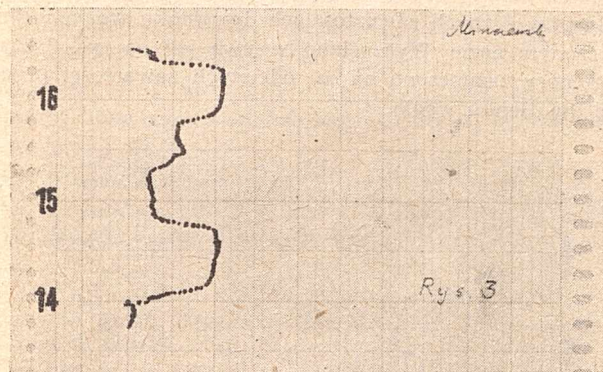
Absorpcję dwutlenku węgla z gazu prowadzono w drugiej części aparatury (rys. 2) w płuczce szklanej przedstawionej na rys. 1. Gaz płynący przez rurkę „r” o średnicy równej 2 mm porywa ze sobą roztwór odczynnika — dopływający z naczynka konduktometrycznego (I) — do górnej części płuczki wypełnionej perełkami szklanymi. Z płuczki gaz wolny już od dwutlenku węgla wychodzi przez separator (Sep) i licznik (L) na zewnątrz, odczynnik zaś spływa do naczynka konduktometrycznego (II).

Stosowano naczynka wykonane z rurki szklanej o $\varnothing = 1$ cm i długości 10 cm oraz elektrody z blachy niklowej, wykonane w formie cylindrycznej w celu zapewnienia równomiernego przepływu cieczy. Odległość elektrod ustalono doświadczalnie na 1,5 cm. Odczynnik dopływał do naczynka konduktometrycznego (I) z 10-litrowej butli, umieszczonej na wyższym poziomie niż całość aparatury. Przepływ odczynnika przez aparaturę ustalono na 150 ml/godz. przez dobranie kapilary (K) i ustalenie różnicy poziomów (H) (rys. 2). Dla umożliwienia mierzenia szybkości przepływu odczynnika zastosowano cylinder miarowy (C) zaopatrzony w sięgającą do samego dna rurkę odprowadzającą, która po całkowitym

*) Waclawik J. Ciągłe dozowanie małych ilości gazów. Praca nie publikowana.

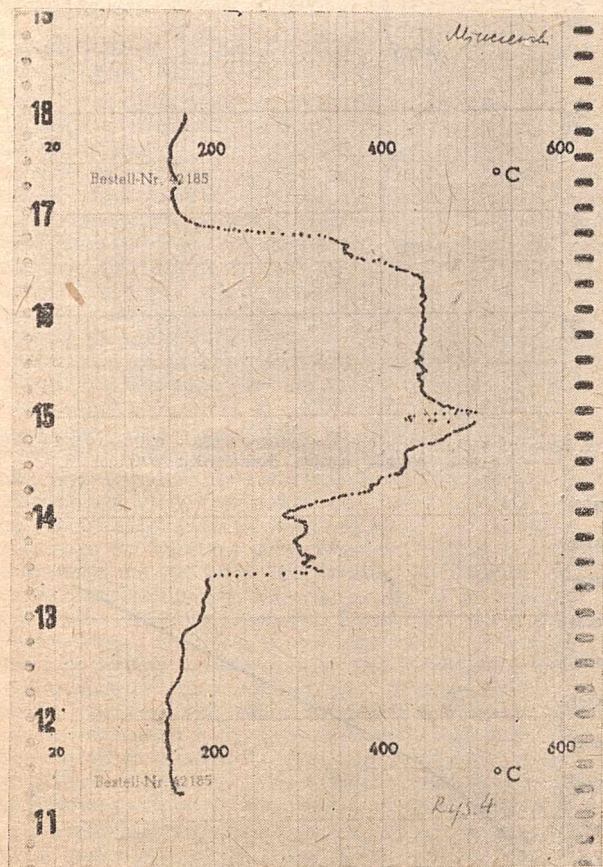
napętnieniu się cylindra zaczyna działać jak syfon ściągając cały roztwór do dużego naczynia zbiorczego (Zb₂).

Gaz przepuszczano przez aparaturę z szybkością 2 l/godz. i przepływ ten mierzono sprawdzonym licznikiem gazowym.



Rys. 3. Krzywa 3 dla kolejnych zawartości: 0,000—, 0,018—, 0,06—, 0,012—, 0,018—, 0,000% dwutlenku węgla.

Ponieważ wzmacniacz (Wz) używany w niniejszej pracy był bardzo wrażliwy na zmiany napięcia w sieci, zastosowano stabilizator napięcia typu Electronica Vilnes — Praha ČSR. Wzmacniacz używany przy pomiarach posiadał własny prąd, który powodował wychylenie się wskazówki samopisu.



Rys. 3. Krzywa 3 dla kolejnych zawartości: 0,000—, 0,018—, 0,06—, 0,012—, 0,018—, 0,000% dwutlenku węgla.

W celu wyeliminowania tego wpływu zastosowano urządzenie kompensujące, stosując akumulator 2 V (A), który załączono równolegle do obwodu przez potencjometr (Pm₃) o oporze 1 megoma. Zmniejszając opór potencjometru, a tym samym zwiększając prąd płynący z akumulatora, kompensowano prąd wzmacniacza.

Początkowo próbowano pracować na zrównoważonym mostku; w tym celu załączono na miejsce wzmacniacza (Wz) słuchawkę i przez zmianę oporu opornic dekadowych (R) zrównoważono mostek. Metoda ta jednak nie była zbyt dokładna, gdyż po włączeniu wzmacniacza i samopisu ten ostatni wskazywał płynący w obwodzie prąd. Całkowite zrównoważenie mostka uzyskano używając jako wskaźnika przepływu prądu wzmacniacza i samopisu. Po rozpoczęciu pomiarów okazało się, że używany wzmacniacz pracuje źle, jeśli mostek został zrównoważony. Na wykresie otrzymano oscylującą krzywą, która przy małych zawartościach dwutlenku węgla w badanym gazie czyniła pomiar bardzo niedokładnym. Ponieważ w metodzie powyższej chodziło o oznaczenie zawartości CO₂ rzędu 0,005% objętości, zdecydowano się prowadzić pomiar w zmienionych warunkach. Mianowicie zwiększono opór (R₁) mostka o 1000 Ω. Wychylenie samopisu spowodowane tą zmianą skompensowano przy pomocy potencjometru (Pm₃) i przeprowadzono pomiary na mostku niezrównoważonym.

Ostateczny pełny zestaw aparatury podaje rys. 2.

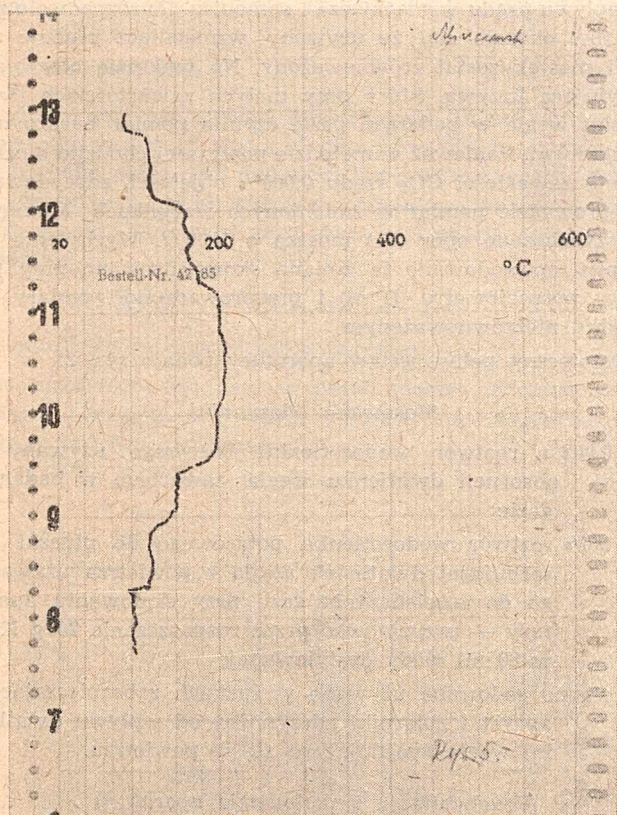
Stosowane odczynniki

- 0,002 n roztwór wodorotlenku barowego używany do absorpcji dwutlenku węgla zawartego w badanym gazie;
- 20% roztwór wodorotlenku potasowego do płuczki absorbującej dwutlenek węgla z powietrza używanego do rozcieńczania gazu przy skalowaniu aparatury — przygotować przez rozpuszczenie 20 g KOH w 80 ml wody destylowanej;
- wapno sodowane używane w rurkach zabezpieczających aparat i zbiorniki odczynnika od wpływu dwutlenku węgla znajdującego się w powietrzu.

Uruchamianie i skalowanie aparatury

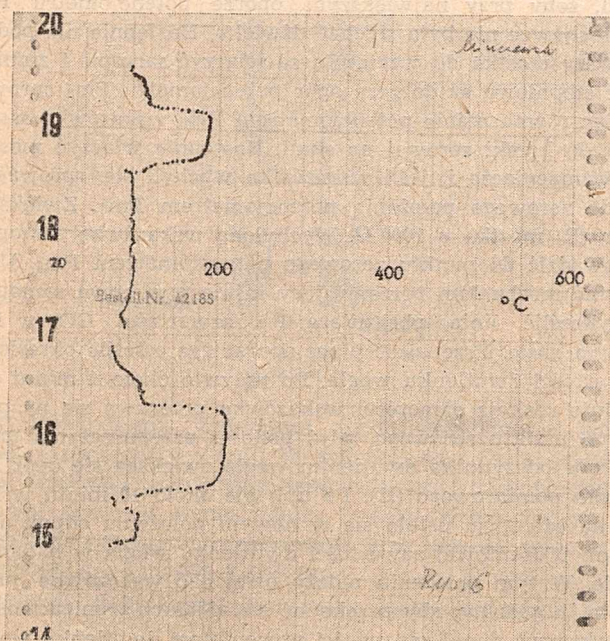
Wyłączyć samopis przy pomocy wyłącznika (Wyl). Potencjometry Pm₂ i Pm₃ ustawić na największy opór. Włączyć część elektryczną (wzmacniacz i oscylator) do sieci i poczekać około 15 minut aż się nagrzej. Odłączyć galwanometr samopisu. Na miejsce wzmacniacza podłączyć słuchawkę. Przez zmianę oporów R₁ i R₂ znaleźć takie ich wartości, żeby przy największym oporze potencjometru Pm₁ w słuchawce nie było słychać dźwięku. Następnie nie podłączając mostka do wzmacniacza włączyć samopis i zmniejszać stopniowo aż do zera opór potencjometru Pm₂ prowadząc jednocześnie potencjometrem Pm₃ wskazówkę samopisu do kreski zerowej na skali. Następnie włączyć mostek do wzmacniacza i, jeśli wskazówka wychyli się, sprowadzić ją do zerowego położenia potencjometrem Pm₃. Zwiększyć opór (R) mostka o 1000 Ω. Wychyloną wskazówkę samopisu sprowadzić do punktu zerowego potencjometrem Pm₃. Uruchomić mechanizm przesuwający taśmę papierową samopisu i wykreślić linię obrazującą 0% zawartości CO₂ w badanym gazie. Przepuścić przez aparat gaz o ściśle określonej zawartości dwutlenku węgla. Po upływie około 4 minut następuje reakcja samopisu, wskazówka przesuwa się na prawo od punktu zerowego, gdyż podczas przepuszczania przez roztwór odczynnika dwutlenku węgla zwiększa się opór naczynka pomiarowego (II). Po upływie około 10 minut wskazówka samopisu ustala się w nowym położeniu odpowiadającym procentowej zawartości dwutlenku węgla w badanym gazie. W tym położeniu należy utrzymać wskazówkę przez około 1/2 godziny, aby przekonać się, w jakich granicach oscyluje krzywa danej zawartości procentowej dwutlenku węgla.

Następnie przerwać przepuszczanie gazu przez aparat. Wskazówka samopisu po upływie około 10 minut powinna wrócić do punktu zerowego. Czynności te należy powtarzać dla różnych zawartości dwutlenku węgla w przepuszczanym gazie. W celu rozciągnięciażądanego zakresu na całą długość skali samopisu należy zastosować odpowiednie wzmocnienie.



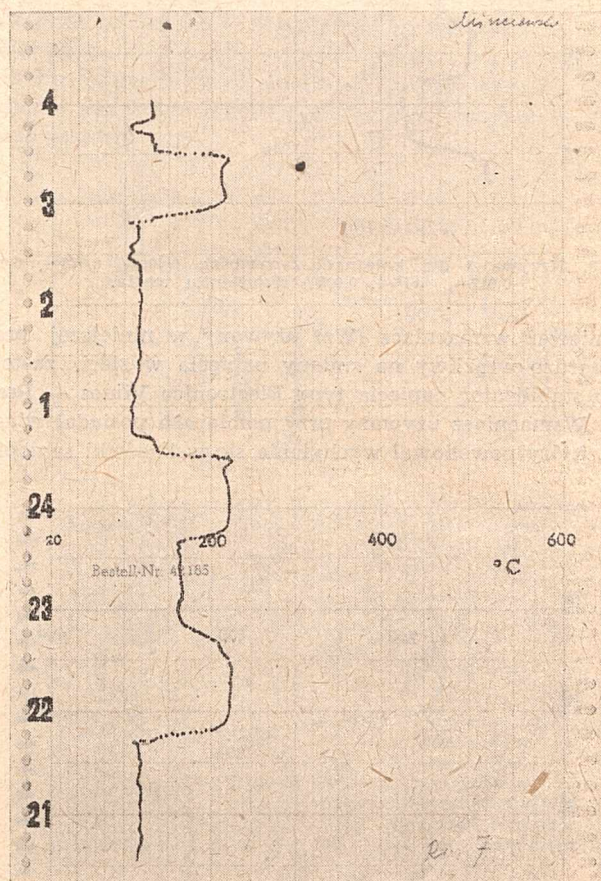
Rys. 5. Krzywa 4 dla kolejnych zawartości: 0,000—, 0,006—, 0,012—, 0,018—, 0,018—, 0,012—, 0,006—, 0,000% dwutlenku węgla.

Na podstawie otrzymanych wyników wykalibrowano podziałkę na papierze samopisu w następujący sposób:

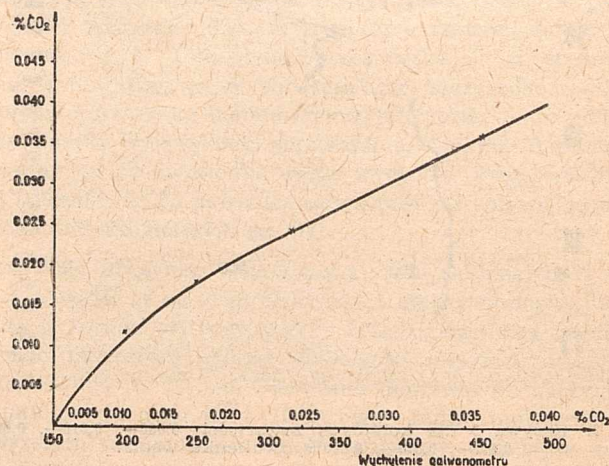


Rys. 6. Krzywa 6 dla kolejnych zawartości: 0,000—, 0,018—, 0,000—, 0,018—, 0,000% dwutlenku węgla.

Wykreślono prostokątny układ współrzędnych. Na osi rzędnych odłożono procentowe zawartości dwutlenku węgla w gazie użytym do skalowania. Na osi odciętych — istniejącą na samopisie skalę w °C. Następnie odznaczono na osi odciętych punkty odpowiadające różnym wychyleniom wskazówki przy różnych zawartościach dwutlenku węgla w przepuszczanym gazie. Wykreślono krzywą jak na rys. 8 i przy jej pomocy zaznaczono na osi odciętych zawartości procentowe dwutlenku węgla.



Rys. 7. Krzywa 5 dla kolejnych zawartości: 0,000—, 0,018—, 0,012—, 0,018—, 0,000—, 0,018—, 0,000% dwutlenku węgla.



Rys. 8.

Odpowiednie wartości przenosi się na papier samopisu i nakleja u góry przyrządu w ten sposób, aby wychylająca się wskazówka pokazywała procenty objętościowe dwutlenku węgla w gazie badanym.

Sposób wykonania oznaczenia

1. Przygotować wszystkie potrzebne odczynniki.
2. Przygotować aparaturę do dozowania gazu o ściśle określonej zawartości dwutlenku węgla.
3. Zestawić aparaturę ściśle wg rys. 2.
4. Uruchomić aparaturę i wyskalować na przewidywany zakres zawartości dwutlenku węgla.
5. Odłączyć część aparatury służącą do kalibrowania i podłączyć do lotu gazu badanego nastawiając tę samą szybkość przepływu gazu.
6. Co pewien czas wymieniać wapno sodowane znajdujące się w rurkach zabezpieczających aparaturę od wpływu dwutlenku węgla występującego w powietrzu.

Literatura

1. Brown E. H., Felger M. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17**, 283, (1945)
2. Miller A. M., Junkins J. N., Chem. Met. Eng., **50**, 119, 152, (1943)
3. Dohlemann E., Ger. 707, 827, March 6, 1941 (Cl. 421, 4, 1)

ZE ŚWIATA

ZALEŻNOŚĆ ZASADNICZYCH WŁASNOŚCI
MIESZANEK I GUMY Z KAUCZUKÓW
BUTADIENO-STYRENOWYCH OD WIELKOŚCI CIĘŻARU
CZĄSTECZKOWEGO PRODUKTÓW WYJŚCIOWYCH

A. S. Nowikow, M. B. Chajkina, T. W. Dorochina, M. I. Archangelskaja, Kolloid. Z., **15**, 51/1953/.

Kauczuk butadieno-styrenowy SKS-30A kompletnie rozpuszczalny w benzenie odznacza się najlepszymi własnościami technicznymi ze wszystkich stosowanych obecnie w przemyśle kauczków tej grupy. Przeprowadzono badanie zależności mieszanek z sadzą i gumy z tego kauczuku od wielkości wyjściowego ciężaru cząsteczkowego kauczuku. Najlepszymi własnościami ze względu na zachowanie na walcach odznaczają się frakcje o ciężarze cząsteczkowym do 300 000. Jednakże we frakcjach o wyższym ciężarze cząsteczkowym osiąga się lepsze rozmieszczenie cząsteczek sadzy. W procesie mieszania na walcach z sadzą wiąże się przeważnie frakcje o największej cząsteczce tworząc nierozpuszczalny żel kauczek-sadza. Wykazano, że własności termoplastyczne mieszanek sadzowych zależą w zasadzie od wartości ciężaru cząsteczkowego i prawdopodobnie od struktury i ilości tworzącego się żelu kauczek-sadza. Zasadnicze własności wulkanizatów: wytrzymałość na rozrywanie, wydłużenie stosunkowe, termoodporność i wytrzymałość na wielokrotne odkształcenie przez rozciąganie wzrasta w miarę zwiększania ciężaru cząsteczkowego do 300 000 i przy dalszym zwiększaniu tego ciężaru zmienia się już tylko nieznacznie. Największe obniżenie własności wulkanizatów obserwuje się przy ciężarze cząsteczkowym — 80 000 i poniżej. Dodawanie do frakcji wielkocząsteczkowej frakcji o małej cząsteczce w stosunku 1:1 obniża gwałtownie wytrzymałość na rozrywanie i wielokrotne odkształcenie przez rozciąganie. Dopuszczalny z punktu widzenia zachowania zadowalających własności technologicznych mieszanek i fizykochemicznych własności gum jest zakres ciężarów cząsteczkowych 100 — 300 000. Tę zależność zasadniczych własności wulkanizatów od wielkości ciężaru cząsteczkowego autorzy wyjaśniają w sposób następujący:

1. Z wielkocząsteczkowych frakcji kauczuku otrzymuje się bardziej prawidłową strukturę siatki wulkanizatu różniącą się od siatki kauczków o małej cząsteczce mniejszą ilością końców łańcuchów, które nie weszły w siatkę.

2. Charakter współdziałania z sadzą frakcji wielko- i małocząsteczkowych jest różny. W wypadku kauczków wielkocząsteczkowych większa jest wartość energii współdziałania cząsteczkowego między łańcuchami kauczuku i między kauczukiem a sadzą.

Autorzy wyprowadzają również wniosek, że niszczenie gum przy zmęczeniu zależy nie tylko od przebiegu procesów utleniania, ale i od struktury wulkanizatu. Z punktu więc widzenia podwyższenia odporności gum na zmęczenie celowe jest stosowanie kauczków wielkocząsteczkowych.

4. Guy J. J., Chem. Ind., (1948), 600,
5. May J., Zeiss Nachr., (2), No. 8, 280, (1938)
6. Roller P. S., Ervin G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **11**, 150, (1939)
7. Wilson P. W., Orcutt F. S., Peterson W. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **4**, 357, (1932)
8. Higgins A. L., Marriot W. M., J. Am. chem. Soc., **39**, 68, (1917)
9. Spector H. H., Dodge B. F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **19**, 55, (1947)
10. Winzler R. J., Baumberger J. P., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **11**, 371, (1939)
11. Graven M. C., Ind. Chemist, **15**, 354, (1939)
12. Thorn Dike A. M., J. Chem. Phys., **15**, 868, (1947)
13. Veingerov M. L., Zavod. Łab., **13**, 426, (1947)
14. Clifton V. E., Ind. Chemist, **22**, 200, (1946)
15. Leibov Z. M., Łab. Praktika (SSSR), Nr 9, 26, (1937)
16. Othman I., Shigern K., J. Pharm. Sec. Japan, **57**, 997, (1937)
17. Kulenek M. J., Nadson C. G., Chem. Zbl., **I**, 2591, (1938)
18. Huguenard M. E., Compt. Rend., **215**, 21, (1941)
19. Baldwin R. R., J. chem. Soc., 720, (1949)
20. Brynildsen A. K., Fra Fysik Verden, **4**, 112, (1945)
21. Spitzglass A. F., Geo. U. S. 2, 128, 381, Aug. 30

KOROZJA ŻELAZA I STALI POWODOWANA PRZEZ
WODNE ZAWIESINY SIARKI

T. W. Farrer, F. Wormwell, Chem. Ind., [1953], 106.

Siarka znajdowana w produktach anaerobowej mikrobiologicznej korozji żelaza i stali, uważana za produkt dalszego utlenienia siarczku żelazowego przez tlen powietrza, powoduje sama przez się korozję żelaza i stali. Do badań stosowano siarkę zdyspergowaną w 5% zawiesinie bentonitu w wodzie w postaci tikotropowych stabilnych zawiesin. Doświadczenia prowadzono na żelazie lanim, stali zlewnej i na polerowanych blachach ze stali zlewnej. W warunkach anaerobowych i przy dostępie powietrza otrzymano analogiczne rezultaty. Korozja okazała się nadspodziewanie szybka. W 20% zawiesinie siarki szybkość korozji wyniosła w ciągu 6 dni około 400 mg/dm², a szybkość zmniejszenia grubości stali — około 0.02 mm dziennie (stopień korozji cokolwiek wyższy niż dla 3% HCL). Na powierzchni stali czy żelaza wytwarza się luźna warstwa mieszaniny siarczku żelazowego i tlenku żelazawo-żelazowego. Poniżej 5% siarki w zawiesinie szybkość korozji jest niewielka, przy wyższych stężeniach wzrasta przechodząc przez okres wstępny (około 5 godzin) zanim stanie się procesem szybkim. Krzywe potencjał elektrody/czas dla stali zlewnej w zawiesinach o 15% i o 50% S wykazują, że zwiększenie stężenia siarki wpływa wyraźnie na skrócenie okresu wstępnego. W każdym przypadku potencjał początkowo spada gwałtownie do wartości ujemnej (—0.5 V); po okresie wstępnym potencjał podnosi się stopniowo, szybka korozja następuje już przy potencjale około —0.3 V. Zawinięcie próbki stalowej w bibułę filtracyjną zmniejsza szybkość korozji do wartości nieuchwytniej, a potencjał pozostaje ujemny. Autorzy wnioskują, że siarka pobudza proces korozji głównie przez obniżenie polaryzacji katodowej. Proces katodowy prawdopodobnie pociąga za sobą redukcję siarki do jonów siarczkowych analogicznie do lepiej znanej redukcji tlenu do jonów hydroksylowych. Przy najwyższym zastosowanym stężeniu siarki (50%) nie zaobserwowano żadnej tendencji do polaryzacji anodowej żelaza lub stali. W toku są dalsze prace nad wpływem soli i nad zachowaniem się stali stopowych i metali nieżelaznych. Wyniki otrzymane dotychczas sugerują, że szybkie atakowanie żelaza i stali przez siarkę może stanowić bardzo ważny czynnik w korozji metali umieszczonych w ziemi, w których to warunkach redukcja siarczanów może występować razem z następnym utlenieniem utworzonych siarczków. Tłumaczy to szybka korozja w warunkach, gdy wahania poziomu wody gruntowej stwarzają raz warunki aerobowe, raz anaerobowe. Badania te były również zastosowane do wypracowania metody trawienia żelaza przy pomocy siarki; metoda ta wykazuje pewne zalety w stosunku do stosowania kwasów.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Helmut Stapf — **Podstawy Chemii i Technologii dla zatrudnionych w przemyśle.** Tłumaczył z niemieckiego Z. Pańkowski. Państwowe Wydawnictwa Techniczne. Warszawa, 1953 r., str. 376, cena 28.50.

Polski przemysł chemiczny zatrudnia obok tysięcy inżynierów i techników chemików dziesiątki tysięcy pracowników o kwalifikacjach innych niż chemiczne. Są to mechanicy, elektrycy, pracownicy zatrudnieni w działach finansowych, B.H.P., zaopatrzenia, zatrudnienia i płac, planowania, w magazynach, pracownicy aparatu partyjnego i związkowego. Między pracownikami poszczególnych działów nie ma granic demarkacyjnych, a na konferencjach czy naradach produkcyjnych od uczestników wymagana jest przynajmniej elementarna znajomość technologii, aby obrady mogły dać pozytywne wyniki.

Trudno jest mówić o nowych metodach pracy, o normach pracy, o oszczędności surowcowej bez podstawowej znajomości procesów technologicznych. Od dawna dawał się odczuwać u nas brak książki, która by w sposób przystępny i zwięzły wyjaśniła zagadnienia teoretyczne i technologię procesów chemicznych.

Lukę w naszej literaturze technicznej uzupełnia książka Helmuta Stapfa.

Wielu czytelników po przyswojeniu sobie wiadomości zawartych w „Podstawach Chemii i Technologii” zainteresuje się niewątpliwie w szerszym zakresie szczegółami gałęzi przemysłu, których nie znajdzie siłą rzeczy w książce omawianej. Dla wielu jednak — w szczególności dla niechemików zatrudnionych w przemyśle chemicznym — książka będzie stanowiła jedyne źródło wiadomości.

Wydanie tego typu książki z jak największą starannością jest więc z tego powodu sprawą szczególnej wagi. W tłumaczeniu dokonano adaptacji książki do warunków polskich podając informacje dotyczące naszego przemysłu chemicznego.

O ile nie możemy mieć pretensji pod adresem tłumacza w sprawie dokonanej przez niego przekładu pracy Stapfa,

o tyle należy stwierdzić, że nie bez zarzutów dokonana jest adaptacja i podane informacje nie zawsze są zupełnie ścisłe.

Dla przykładu na str. 77 czytamy, że „Polska produkcja soli potasowych opiera się na wykorzystaniu surowca własnego z okolicy Kłodawy, jak również na przerobieniu odpadków potasonośnych — pyłów przy wyrobie cementu itp.”.

Wiadomo jednak, że w obecnej chwili nie ma ani grama soli potasowych polskiej produkcji, że kopalnia Kłodawy jeszcze nie jest uruchomiona, a potas jako produkt uboczny przy produkcji cementu nie jest chwilowo wykorzystywany.

Str. 128 „W Polsce fosforyty występują w województwie kieleckim i lubelskim, zawierają one do 25% P_2O_5 ”.

W rzeczywistości do 25% P_2O_5 chcielibyśmy wzbogacić nasze ubogie fosforyty o przeciętną zawartości 11 do 12% P_2O_5 .

Strona 166 „Plan sześcioletni przewiduje również uruchomienie w zakładach na Śląsku Opolskim produkcji parafiny”. Prostujemy, że plan sześcioletni nie przewiduje produkcji parafiny, jedynie przetwórstwo na kwasy tłuszczowe w Kędzierzynie parafiny otrzymanej przy produkcji benzyny syntetycznej metodą Fischera-Tropscha.

Str. 342 „W Polsce podjęliśmy produkcję własnego włókna syntetycznego pod nazwą **Steelonu** cieszącego się już powszechnym uznaniem. W 1951 r. jako jeden z wielkich obiektów przewidzianych w planie sześcioletnim ruszyły wielkie Zakłady Włókien Sztucznych w Gorzowie podejmując produkcję nowego włókna syntetycznego Polan. Steelon i polan są to jednak, jak wiemy, różne nazwy identycznego włókna laktamowego. Szczegółowo opisany proces produkcji kwasu siarkowego w Wizowie (str. 99) nie jest już aktualny, a wapno odpadowe nigdy nie było stosowane do celów nawozowych.

Usterki te bynajmniej nie umniejszają walorów doskonałej książki Stapfa. Wytłumaczyliśmy błędy w nadziei, że po wyzerpaniu 1 wydania, które mimo wysokiego nakładu 10.000 egz. nie pokryje zapotrzebowania krajowego, PWT dokona odpowiedniej korekty w następnych wydaniach.

M. Axt.

Listy do Redakcji

Poprawa jakości produkcji Ośrodka Dokumentacji Placówek Naukowo-Badawczych MPChem.

W „Przeglądzie Dokumentacyjnym Chemii” dodatku do „Przemysłu Chemicznego” nr 10 z października 1953 r. przeczytałem streszczenie artykułu z „The Chemical Age”, które brzmi jak następuje: „Rozpuszczalność nawozów sztucznych fosforanowych w wodzie lub w 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”. Rozumiem i aprobuję konieczność posługiwania się stylem telegraficznym w „Przeglądzie Dokumentacyjnym” pod warunkiem, że krótkie resume podaje wiernie treść lub przynajmniej tendencje artykułu. W wypadku wspomnianego wyżej cytatu trudno mi było pojąć, na co właściwie analista chciał zwrócić uwagę czytelnika polskiego. Sięgnąłem więc do oryginału i coś się okazało?

Okazało się, że streszczenie polskie w zupełności wypaczyło tendencje artykułu, który da się krótko zreasumować w ten sposób:

„W Anglii opracowano metodę produkcji precypitatu. Nawóz ten nie może

jednak być w tej chwili dopuszczony na rynek, ponieważ norma angielska z 1926 r. uznaje tylko nawozy fosforowe typu superfosfatu, tj. rozpuszczalne w wodzie”.

Anonimowy autor artykułu „Tests for Phosphate Fertilizers” słusznie dowodzi, że poza jego konserwatywnym krajem rozpuszczalność w kwasie cytrynowym uznana już jest oddawna wszędzie. Bezsilny jest wobec „potęgi ciemnoty”, za którą stoi reakcyjne Zrzeszenie Producentów Superfosfatu, które posiada monopol produkcyjny nawozów fosforowych i wbrew interesom kraju powoduje import setek tysięcy ton siarki z USA i zwalcza jakiegokolwiek tendencje postępu technicznego w dziedzinie nawozów fosforowych. Mam nadzieję, że informacje te ucieszą inżynierów i techników polskich, którzy opracowali i uruchomili produkcję precypitatu w skali przemysłowej i otrzymali w nagrodę wysokie odznaczenia państwowe. Trudno było jednak domyślić się, że te rewelacyjne informacje kryją się za streszczeniem podanym w „Przeglądzie Dokumentacyjnym”. Wniosek: Resume z literatury obcej muszą być robione przez specjalistów. I dlatego proponuję, aby w przyszłości — i to możliwie najbliższej — pracę tą zajęły się kompetentne branżowe instytuty.

M. Axt



Komunikat

W końcu grudnia odbędzie się w Warszawie konferencja na temat „Nawozy sztuczne”.

Celem konferencji jest ustalenie wytycznych dla rozwoju przemysłu chemicznego stosownie do potrzeb rolnictwa w tej dziedzinie oraz ustalenie możliwości surowcowych i produkcyjnych dla planu 5-letniego. W konferencji tej wezmą udział wybitni przedstawiciele nauki i praktyki w tych dziedzinach oraz Ministerstwo Rolnictwa, Ministerstwo Przemysłu Chemicznego, PKPG, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Rolnego.

Zjazd jest w ten sposób zorganizowany, że dla poszczególnych wytypowanych już zagadnień wybrano po 2 referentów ze strony rolniczej i chemicznej.

Dla zagadnienia nawozów azotowych wytypowano następujące osoby:

Prof. M. Górski	Dr T. Stobiecki
Dr K. Starzyński	Prof. E. Błasiak

Ustalono następujące wytyczne dla referatów:

1. Technika stosowania nawozów azotowych;
2. NH_3 jako nawóz azotowy;
3. Saletrzak sodowy względnie potasowy;
4. Mocznik jako nawóz azotowy;
5. Mieszanka saletry wapniowej i fosforanów wapniowych;
6. Granulacja saletrzaku;
7. Technika przechowywania i magazynowania nawozów azotowych.

Dla zagadnienia nawozów fosforowych wytypowano następujące osoby:

Prof. H. Birecka	Prof. K. Boratyński
Prof. E. Pobrownicki	Dyr. K. Akerman

Ustalono następujące wytyczne dla referatów:

1. Fizjologiczne podstawy stosowania nawozów fosforowych;
2. Superfosfat granulowany i amoniakowany;
3. Termosfaty i stopień zmielenia;
4. Mączka fosforytowa;

5. Fluor;
6. Metafosforany;
7. Kwas fosforowy ciekły.

Do zagadnienia nawozów fosforowych wytypowano następujące osoby:

Dr A. Byczkowski	Mgr inż. M. Roniewicz
Mgr inż. St. Sikora	

Ustalono następujące wytyczne dla referatów:

1. Asortyment nawozów potasowych w związku z surowcami krajowymi;
2. Tufy i gaultonity;
3. Zagadnienie magnezu;
4. Koncentraty i surowe sole potasowe.

Dla zagadnienia nawozów wapniowych wytypowano następujące osoby:

Mgr inż. Pawlak	Prof. Kuryłowicz
Prof. Wondrausz	Prof. Góralski

Ustalono następujące wytyczne dla referatów:

1. Wykorzystanie materiałów miejscowych;
2. Stopień zmielenia wapniaków;
3. Żużel wielkopiecowy;
4. Różne odpadki przemysłowe jako nawozy wapniowe;
5. Znormalizowanie nawozów wapniowych.

Dla zagadnienia mikronawozów wytypowano następujące osoby:

Dr J. Majewski	Mgr inż. A. Radliński
Prof. A. Maksimow	

Dla zagadnienia nawozów organicznych wytypowano następujące osoby:

Prof. A. Maksimow	Dr K. Starzyński
Dr T. Stobiecki	Dr M. Niklewski

Ustalono następujące wytyczne dla referatów:

1. Torf jako nawóz;
2. Amoniakowanie torfu;
3. Krylium;
4. Węgiel brunatny.

„BARWNIKI DO MIKROSKOPII” mgr inż. Tadeusz Żak

Format A5; objętość 40 str.; nakład 2500 egz., cena 3,52 zł.
Do nabycia w Biurze Obrotu Odczynnikami, Gliwice, ul. Kozielska 10 oraz w Składnicach Rejonowych Przemysłu Chemicznego.

Broszura zawiera wykaz barwników stosowanych w praktyce mikroskopowej, szczegółowy opis poszczególnych barwników z uwzględnieniem wzorów strukturalnych, synonimów, składu chemicznego, sposobu przygotowania roztworów, zastosowania poszczególnych barwników itd.

Praca ta przeznaczona jest dla lekarzy, inżynierów, techników, laborantów medycznych itd.

„ODCZYNNIKI DO ANALIZ WÓD PITNYCH I PRZEMYSŁOWYCH” mgr inż. Jerzy Gańczarczyk

Format A5; objętość 40 str.; nakład 950 egz.; cena 6,67 zł.
Do nabycia w Biurze Obrotu Odczynnikami, Gliwice, ul. Kozielska 10 oraz w Składnicach Rejonowych Przemysłu Chemicznego.

Broszura podaje przegląd odczynników chemicznych używanych do analizy wody i roztworów. Obejmuje charakterystykę laboratorium do analizy wody, wykaz i charakterystykę odczynników i roztworów potrzebnych do wykonywania

poszczególnych oznaczeń przy analizie wody oraz opis odczynników do jej pełnej analizy z uwzględnieniem sposobu ich przechowywania.

Praca przeznaczona jest dla inżynierów, techników i laborantów zatrudnionych w różnego rodzaju laboratoriach naukowych i przemysłowych.

„ODCZYNNIKI DO ANALIZ ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH” mgr inż. Jerzy Gańczarczyk

Format A5; objętość 40 str.; nakład 700 egz.; cena 9,30 zł.
Do nabycia w Biurze Obrotu Odczynnikami, Gliwice, ul. Kozielska 10 oraz w Składnicach Rejonowych Przemysłu Chemicznego.

Broszura ta wprowadza czytelnika w problematykę ścieków przemysłowych i aktualne ustawodawstwo w tej dziedzinie. Charakteryzuje ona rodzaj ścieków przemysłowych i ich typowe zanieczyszczenia, podaje zestawienie odczynników potrzebnych do wykonywania poszczególnych oznaczeń przy ich analizie oraz nowoczesne sposoby szybkiego przeprowadzania tych analiz metodami wagowymi, objętościowymi, kolorymetrycznymi i elektrometrycznymi.

Broszura niniejsza zawiera materiał informacyjny dla inżynierów, techników, laborantów, osób zajmujących się zaopatrzeniem laboratoriów i odpowiedzialnych za właściwe magazynowanie odczynników.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

NOWOŚCI WYDAWNICZE

- ANIOŁKIEWICZ A., ZAJKIEWICZ H.: **Przewodnik przodującego tkacza bawełny**. Wyd. 2 uzupełnione. 1953, s. 153, zł 4.50
- BORKOWSKI K.: **Automatyczne centrale telefoniczne**. 1953, s. 487, zł 21.—. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- CYPRIAN T.: **Fotografia. Technika i technologia**. 1953, s. 412, zł 31.50 (w oprawie)
- GOĆKOWSKI S.: **Badania mechanicznych własności metali**. 1953, s. 159, zł 10.70
- HATTOWSKI J., MANDECKI S.: **Materiałoznawstwo ogólne**. 1953, s. 280, zł 12.—. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- JABŁOŃSKI ST., SKUPIŃSKI S., WALEWSKA Z.: **Szybkie metody analizy jakościowej stali i stopów. Analiza kropłowa**. Wyd. 2 poprawione. 1953, s. 128, zł 10.—
- KAHL T.: **Zasady projektowania sieci elektroenergetycznych niskich i średnich napięć**. 1953, s. 378, zł 17.—. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- KOŹMINA N. P., KRIETOWICZ W. L.: **Biochemia ziarna zbóż i jego przetworów**. Wyd. 4 poprawione i uzupełnione. Tłum. z ros. J. Janicki. 1953, s. 281, zł 36.50 (w oprawie)
- KRZYWICKI E.: **Technologia garbarstwa. Część I — Skóry surowe**. Warsztat mokry. Garbowanie roślinne. 1953, s. 372, zł 18.30 (w oprawie). Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- Część II. — Garbowanie mineralne i różne wykańczanie skór 1953, s. 418, zł 20.— (w oprawie). Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- LIDMANOWSKI W.: **Technika wysokich napięć**. 1953, s. 203, zł 9.10. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- ŁAPIŃSKI J.: **Metalizacja natryskowa**. Wyd. 2 uzupełnione. 1953, s. 143, zł 13.40 (w oprawie). Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- MAMEŁKA K.: **Technologia tkactwa bawełny. Część I**. 1953, s. 138, zł 6.—. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- MATRASZEK A.: **Murarz kanalizacyjny**. Wiadomości praktyczne. 1953, s. 88, zł 6.—
- NEUBART S.: **Technologia przędzalnictwa wełny. Część I**. 1953, s. 183, zł 10.80. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- NOWAKOWSKI B.: **Zasady wietrzenia i ogrzewania zakładów pracy**. 1953, s. 232, zł 15.60
- PONIATOWSKI S., WYGANOWSKI Z.: **Płyty pilśniowe w budownictwie**. 1953, s. 114, zł 7.70
- Poradnik garbarza**. Praca zbiorowa. 1953, s. 661, zł 63.— (w oprawie)
- POTAPIEW N. H., NIEKRASOW K. P.: **Tkactwo bawełny. Część I**. Tłum. z ros. A. Tuszyński. 1953, s. 192, zł 8.50. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- RAJKOWSKI ST.: **Preparaty galenowe**. 1953, s. 68, zł 4.80
- ROŚCISZEWSKI S.: **Tymczasowe instalacje elektryczne w budownictwie**. 1953, s. 96, zł 6.40
- SOBOLEW G. A.: **Lniarskie maszyny przędzalnice**. Tłum. z ros. K. Brzezicki. 1953, s. 188, zł 17.50 (w oprawie)
- STRASZEWSKI A.: **Projektowanie urządzeń elektrycznych niskiego napięcia**. 1953, s. 307, zł 14.80. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ
- SZACHRAJ M. Ł.: **Przodujące procesy technologiczne w przemyśle budowy maszyn**. Tłum. z ros. S. Tomaszewski. 1953, s. 184, zł 20.80
- TURSKI J. S.: **Barwniki kadziowe: Indygo i indygoidy**. Chemia stosowana. 1953, s. 384, zł 56.50 (w oprawie)
- TUSZYŃSKI W.: **Woda w zakładzie mleczarskim**. 1953, s. 104, zł 6.—
- Urządzanie terenów zielonych**. Praca zbiorowa. Instytut Urabnistyki i Architektury. 1953, s. 371, zł 54.— (w oprawie)
- WNEK M., WÓJCIK J.: **Destylacja smoły surowej**. 1953, s. 143, zł 9.60
- WOŁEK W.: **Poradnik dla maszynistów ofsetowych**. 1953, s. 113, zł 6.—
- ZIEBORAKOWA M.: **Zasady ochrony dróg oddechowych**. Wiadomości ogólne. 1953, s. 35, zł 2.20

Książki wydane poprzednio

- BŁASZCZUK A.: **Automatyczna regulacja procesów chemicznych**. 1953, s. 80, zł 6.20
- Cynowanie galwaniczne**. Tłum. z ang. K. Tarnowski. 1953, s. 32, zł 9.40
- CZACHÓRSKI J.: **Urządzenia benzolowni i ich obsługa**. 1953, s. 72, zł 5.—
- Elastomery i plastomery**. Praca zbiorowa pod redakcją R. Houwinka. Tłum. z ang. zespół. Tom I. — Podstawy teoretyczne. 1953, s. 476, zł 47.— (w oprawie)
- Tom II. — Chemia i technologia. 1953, s. 530, zł 52.— (w oprawie)
- Tom III. — Badanie i analiza oraz własności w układzie tabelarycznym. 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
- LIPCZYŃSKI S.: **Gaszenie i sortowanie koksu**. 1953, s. 67, zł 4.50
- RADLIŃSKI A.: **Nawozy sztuczne**. 1953, s. 84, zł 5.40
- ŚMIAŁOWSKI M.: **Podstawy chemii fizycznej**. 1953, s. 260, zł 12.—
- TOMASZKIEWICZ L.: **Eksploatacja ropy i gazu ziemnego**. 1953, s. 28, zł 2.—
- WALIDUDA A.: **Ogólne wiadomości o nafcie**. 1953, s. 88, zł 5.50
- ZYSS B.: **Technologia klejów zwierzęcych**. 1953, s. 224, zł 17.70 (w oprawie)