

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (33) X

NR 1

STYCZEŃ 1954

TREŚĆ:

Str.		Str.
	Aktualne zadania chemii w Polsce na tle dotychczasowego dorobku	
1	M. Bukała, J. Majewski i W. Rodziński — Prężność par nasyconych węglowodorów terpenowych, stałych składników krajowych terpentyn z sosny pospolitej (<i>Pinus silvestris</i>)	34
6	A. Matawowski, L. Tomaszewska i W. Zacharewicz — Badania nad zmiennością składu polskiego balsamicznego olejku terpentynowego	36
11	A. Krause i M. Kranz — Charakterystyka pigmentów żółcieni kadmowej jako substancji katalizujących	39
19	A. Basiński i T. Kaczarska — Sorpcja kwasu siarkowego przez mączkę ziemniaczaną	41
23	J. Ciborowski, B. Młodziński i A. Pfeffer — Spalanie siarczków metodą fluidyzacji w skali półtechnicznej (komunikat wstępny)	43
28	E. Matuszewska — Otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 z NaCl i NH_4NO_3 metodą konwersji	44
29	Z. Wierzbicka — Oznaczanie potasu na podstawie własności promieniotwórczych izotopu K^{40}	46
	K. Lasiewicz — Fotokolorymetryczne oznaczanie fluoru w nawozach	55
	J. Kawa — Węgiel uszlachetniony jako tworzywo do budowy aparatury chemicznej	56
	M. Axt i J. Minczewski — Z zagadnień modernizacji metod analitycznych w naszym przemyśle chemicznym	
	St. Żeromski — Centralny spis literatury dla chemików w ośrodku dokumentacji Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach	
	Zjazd Naukowo-Techniczny Polskiej Akademii Nauk w sprawie przeróbki chemicznej węgla	
	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
	R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonaftaleny VII	
	ZE ŚWIATA	
	KRONIKA	
	BIBLIOGRAFIA	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
Актуальные вопросы химии в Польше	1	Actual Problems of Chemistry in Poland	1
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Упру- гость насыщенных паров постоянных компо- нентов терпеновых углеводородов местных ски- пидаров из сосны (<i>Pinus silvestris</i>)	6	Pressure of Saturated Vapours of Terpene Hydrocar- bons, Constant Components of Polish Turpentine from Common Pine — by M. Bukala, J. Majewski and W. Rodziński	6
А. Матавовский, Л. Томашевская и В. Захаревич — Исследования по изменчивости состава местно- го бальзамического скипидарного масла	11	Investigation of Variation in the Composition of Polish Balsamic Turpentine Oils — by A. Matawowski, L. Tomaszewska and W. Zacharewicz	11
А. Крауз и М. Кранц — Характеристика пигмен- тов сернистого кадмия в качестве катализирую- щих веществ	19	Characteristics of Cadmium Pigments as Catalysts — by A. Krause and M. Kranz	19
А. Басинский и Т. Качарская — Сорбция сернистой килоты картофельным крахмалом	23	Adsorption of Sulphurous Acid by Potato Starch — by A. Basiński and T. Kaczarska	23
Я. Циборовский, Б. Млодзинский и А. Пфэфер — Обжигание сульфидов в кипящем слое в полу- технической установке	28	Burning of Sulphides by the Fluidization Method on Pilot Plant Scale — by J. Ciborowski, B. Młodziński and A. Pfeffer	28
Л. Матушевская — Получение NH_4Cl и NaCO_3 из NaCl и NH_4NO_3 по методу конверсии	29	Obtaining NH_4Cl and NaNO_3 from NaCl and NH_4NO_3 by conversion — by L. Matuszewska	29
З. Вежбицкая — Определение калия на основании способности излучения K^{40}	34	Determination of Potassium on the Basis of the Radio- activity of K^{40} — by Z. Wierzbicka	34
К. Ляевич — Фотокolorиметрическое определение фтора в удобрениях	36	Photocolorimetric Method of Determining Fluorine in Fertilizers — by K. Lasiewicz	36
И. Кава — Уголь повышенного качества как мате- риал для химической аппаратуры	39	Coal as Construction Material for Building Chemical Apparatus — by J. Kawa	39
М. Акт и Г. Минчевский — К вопросу модерниза- ции аналитических методов в нашей химиче- ской промышленности	41	From Problems of Modernisation of Analytical Methods in Polish Chemical Industry — by M. Axt and J. Minczewski	41
Ст. Жеромский — Список литературы для химиков в центре документации Института Неорганиче- ской Химии в Гливицах	43	Central Register of Chemical Literature in the Docu- mentation Centre of the Institute of Inorganic Chemistry — by S. Żeromski	43
Научно-Техническая Конференция Польской Ака- демии Наук по химической переработке угля	44	Techno-Scientific Conference of Polish Academy of Sciences Concerning Chemical Treatment of Coal	44
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Р. Щепаник — Изомерные монометилнафталины VII ЗА РУБЕЖОМ	46	Isomeric Monomethylnaphthalenes, Part VII — by R. Szczepanik	46
ХРОНИКА	55	FROM THE WORLD	55
БИБЛИОГРАФИЯ	56	CHRONICLE	56
		BIBLIOGRAPHY	

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

Cena numeru 9— zł.

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

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy 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, inż. B. Szatański.

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 6.II.54 r. Druk ukończ. 13.II.54 r. Obj. 4 ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 3150.
Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. 2606, 5-B-11915.

Aktualne zadania chemii w Polsce na tle dotychczasowego dorobku

66.013 (438)

Rok 1954 — zamyka dziesięcioletni okres rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej. W okresie niespełna dziesięciu lat przemysł chemiczny, który w warunkach ustroju kapitalistycznego rozwijał się słabo, w naszych warunkach stał się jedną z najważniejszych gałęzi gospodarki narodowej. W wyniku tego rozwoju polski przemysł chemiczny wysunął się na jedno z produujących miejsc w Europie.

Techniczno-ekonomiczna charakterystyka przemysłu chemicznego przed 1939 r.

Jak to już wielokrotnie stwierdzono, przemysł chemiczny posiada w Polsce dogodne warunki rozwoju. Istnieje bowiem bogata baza surowcowa w postaci złóż węgla kamiennego i brunatnego, torfu, soli kamiennej, soli potasowych, kamienia wapiennego, gipsów i anhydrytu. Zapasy tych surowców sięgają miliardów ton. Z występujących w mniejszych ilościach, lub też będących dopiero w badaniu złóż należy wymienić: rudy arsenowe, piryty, markazyty, siarka elementarna, fosfority, baryt, ropa naftowa, gaz ziemny i inne.

Pomimo istnienia wszelkich warunków rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce przedwojennej rozwijał się słabo.

Z wyjątkiem nielicznych przypadków większość zakładów powstawała bez szerszej perspektywy rozwojowej, wzrastały one w miarę bogacenia się właścicieli i zaistnienia koniunktury. Brak było w Polsce potężnych zakładów chemicznego typu kombinatów, jakie w tym samym czasie powstawały i istniały już w innych krajach kapitalistycznych. Warto przypomnieć, że znane z okresu przedwojennego fabryki chemiczne, jak zakłady „Alwernia”, „Radocha” w Sosnowcu, Wola Krzysztoporska, „Azot” w Jaworznie, „Rudniki”, „Aniolów”, fabryki lakierów: „Sterolin” w Łodzi, „Temperol” w Warszawie, „Lutz” w Krakowie, fabryki przemysłu gumowego „Gentleman” i „Schweikert” w Łodzi, „Semperit” w Krakowie, Farmaceutyczne Zakłady „L. Spiess” w Tarchominie, „Motor” w Warszawie, „Wander” w Krakowie i wiele innych, stanowiły obraz zacofania w zakresie stosowanych metod i urządzeń produkcyjnych, warunków produkcji itp.

Na tym tle wyróżniały się zakłady przemysłu azotowego w Tarnowie i Chorzowie, Fabryka Jedwabiu Sztucznego w Tomaszowie oraz częściowo zakłady przemysłu sodowego w Mławie i Krakowie. Oznaczały się one stosunkowo dużą ilością sił inżynierskich, niezłymi wskaźnikami technicznymi i stosunkowo nowoczesną aparaturą i technologią. Większość zakładów należała wprost albo pośrednio do kapitalistów zagranicznych, którzy nie byli zainteresowani w rozwijaniu przemysłu chemicznego w Polsce. Toteż brak było całego szeregu dziedzin wytwórczości chemicznej, a w szczególności produkcji mas plastycznych, syntetycznych środków leczniczych, wielkiej syntezy organicznej i wielu innych.

Produkcja chemiczna kształtowała się w zależności od koniunktury, a zdolności fabryk były przeważnie niewykorzystywane. (wykres 1)

Ogólnie charakteryzując poziom techniczny ogromnej większości zakładów przemysłu chemicznego w okresie przedwojennym można podkreślić następujące jego cechy:

1. Stosowanie przestarzałych i mało wydajnych urządzeń produkcyjnych. Niski poziom mechanizacji i automatyzacji procesów. Ubóstwo aparatury pomiarowej (szczególnie w przemyśle soli nieorganicznych, kwasu siarkowego, barwników i półproduktów).
2. Stosowanie prymitywnych i mało intensywnych metod produkcji, nieusprawnianych niejednokrotnie w ciągu szeregu dziesiątków lat. Pólrzemieslniczy niekiedy charakter produkcji, utrzymywanie tajemnic mistrzowskich, brak zupełny wzgl. niedostateczna ilość personelu inżynierskiego, mimo dużego bezrobocia wśród inteligencji.
3. Złe i przypadkowe rozplanowanie zakładów oraz oddziałów, zagęszczenie budynków, fatalne warunki bezpieczeństwa i higieny pracy, brak urządzeń wentylacyjnych oraz innych urządzeń chroniących zdrowie robotników.
4. Bazowanie na importowanych półproduktach i surowcach lub też wykonywanie tylko funkcji konfekcyjnych (fabryki barwników i farmaceutyków). Wąski i przypadkowy asortyment uzupełniany znacznym importem. Poprzestawanie na wstępnym uszlachetnieniu surowców i eksport surowców lub wyrobów chemicznych nieuszlachetnionych — dla przerobu w zagranicznych fabrykach.

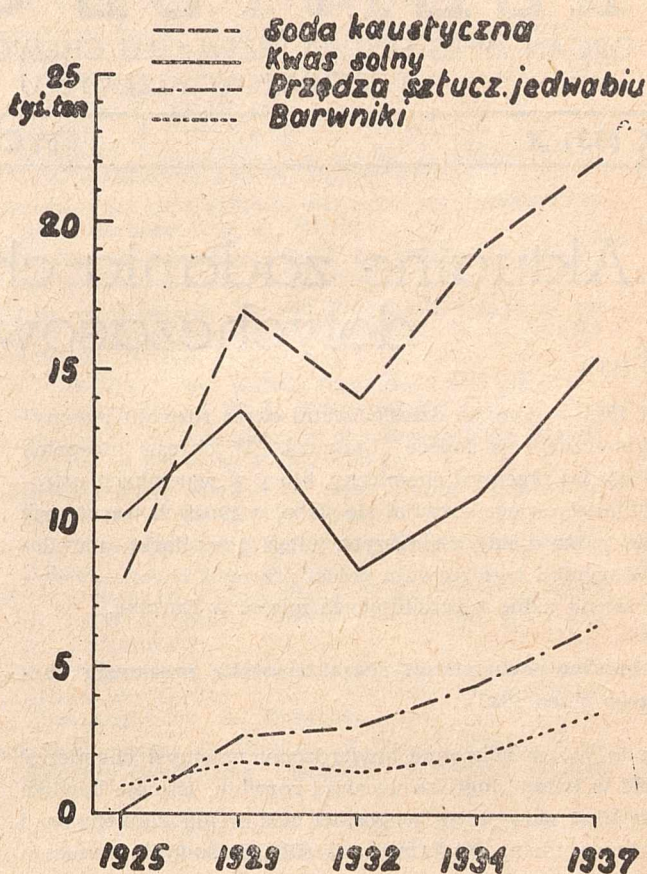
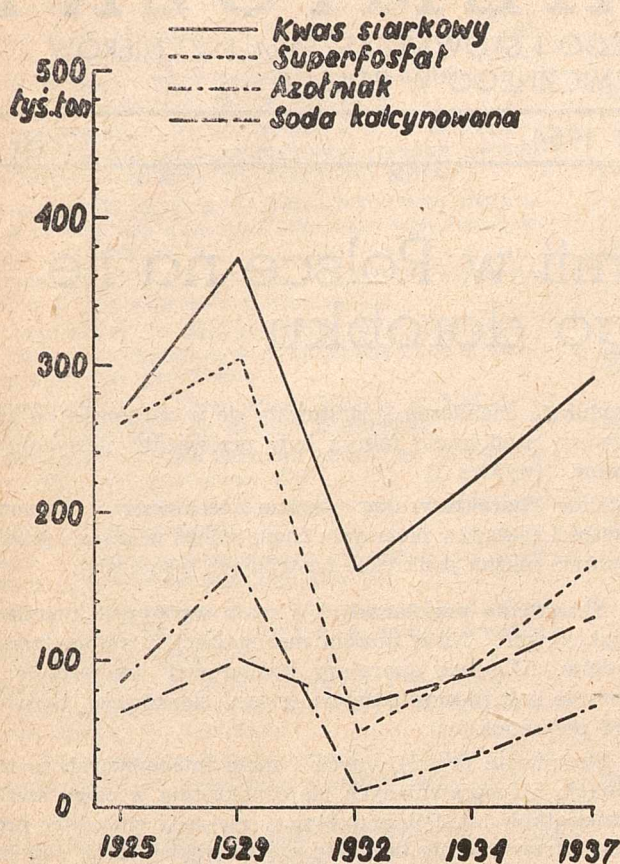
Rozwój techniki i produkcji w okresie 10 lat Polski Ludowej

Okupacja oraz działania wojenne dokonały ogromnych zniszczeń w fabrykach przemysłu chemicznego. Wiele zakładów zostało zniszczonych, a urządzenia wywiezione. Najdotkliwsze było wywiezienie wszystkich urządzeń produkcyjnych z największej fabryki związków azotowych w Mościcach.

W chwili wyzwolenia ogromna większość zakładów przemysłu chemicznego nie nadawała się od razu do uruchomienia, lecz wymagała odbudowy i rekonstrukcji.

Równocześnie przyłączenie Ziemi Zachodnich zwiększyło bardzo znacznie stan posiadania przemysłu chemicznego, szczególnie w zakresie fabryk kwasu siarkowego, superfosfatu, włókien sztucznych, elektrod węglowych i in. Zakłady te jakkolwiek również bardzo zniszczone i wymagające odbudowy — stanowiły znaczne wzmocnienie potencjału przemysłu chemicznego po wyzwoleniu.

W okresie 10 lat dokonał się olbrzymi rozwój przemysłu chemicznego w Polsce. Z zacofanego, operującego prymitywnymi metodami produkcyjnymi, pracującego na importowa-



PCh / 107 / 54 / R₁

Wykres 1. — Kształtowanie się produkcji ważniejszych wyrobów przemysłu chemicznego w okresie przed 1939 r.

nej aparaturze a często i półproduktach, przemysł chemiczny przekształcił się w jeden z najbardziej dynamicznych odcinków naszego życia gospodarczego, w jedną z przodujących gałęzi gospodarki narodowej, warunkującą powstawanie i rozwój całego szeregu innych, nowych i ważnych odcinków produkcji przemysłowej. Przemysł chemiczny stał się poważnym czynnikiem warunkującym rozwój rolnictwa oraz poprawę warunków bytu szerokich mas ludności.

Rozwój przemysłu chemicznego, zwłaszcza w ostatnich kilku latach, cechuje wielki postęp na odcinku techniki. Postęp ten wyraża się między innymi:

- znacznym rozszerzeniem zakresu produkowanych asortymentów przez uruchomienie szeregu nowych produkcji,
- zastosowaniem nowoczesnej aparatury i nowoczesnych, intensywnych metod produkcyjnych,
- stworzeniem poważnego potencjału w postaci instytutów naukowo-badawczych i biur projektowych.

Silny rozwój przemysłu chemicznego, zwłaszcza w okresie realizacji planu 6-letniego, wyraża się przede wszystkim w uruchomieniu szeregu produkcji nigdy przed tym w Polsce nie wytwarzanych.

Przedwojenny przemysł bazował w wielu wypadkach na imporcie całego szeregu produktów chemicznych. Na skutek słabego rozwoju niektórych gałęzi przemysłu chemicznego import ten był ilościowo nikły.

Nowe narastające potrzeby całej naszej gospodarki zmieniły zasadniczo te proporcje i wynikła pilna potrzeba uruchomienia na dużą skalę produkcji wyrobów, dotąd nie produkowanych, wzgl. rozbudowy produkcji, które już posiadaliśmy, lecz w ilościach nie wystarczających.

Jako przykład można wymienić fenol, który na skutek prawie zupełnego braku przemysłu tworzyw sztucznych, nie tylko wystarczał dla przedwojennych potrzeb krajowych, lecz nawet był poważną pozycją w eksporcie chemikali. W naszych warunkach pomimo uwielokrotnienia produkcji przez przemysł koksochemiczny zaszła pilna potrzeba wybudowania fabryk dla otrzymywania fenolu na drodze syntetycznej. Podobnie sytuacja wyglądała z całym szeregiem półproduktów dla przemysłu barwników, farmaceutycznego i innych.

Jednocześnie silny rozwój innych gałęzi przemysłu, a w szczególności przemysłu budowy maszyn, precyzyjnego, elektrotechnicznego, radio i teletechnicznego, okrętowego, sprzętu komunikacyjnego oraz przemysłu obronnego, wysunęły przed chemią pilne zadanie szybkiego uruchomienia w skali technicznej i półtechnicznej kilkudziesięciu nowych produktów rocznie.

Do najważniejszych osiągnięć należy zaliczyć uruchomienie następujących produkcji: kwas siarkowy z anhydrytu, superfosfat granulowany, precypitat, fenol syntetyczny (metoda sulfonacyjna), fenol syntetyczny (z chlorobenzenu) garbniki syntetyczne, bezwodnik kwasu octowego, azotox, 2—4 D, ester acetylooctowy, ftalan dwubutylu, woski syntetyczne, syntetyczne kwasy tłuszczowe, półkoks, syntetyczne paliwa płynne, aldehyd kwasu octowego, kwas octowy syntetyczny, pentaerytryt, pochodne etylenu, włókna syntetyczne typu steelon, penicylina krystaliczna, prokainowa i in., chloromycetyna, hydrazyn kwasu izonikotynowego, PAS, sulfamidy, ACTH, pochodne pirazolonowe, hormony syntetyczne, witaminy B, C, D₂ i in., żywice fenolo-formaldehadowe wszelkich typów, żywice mocznikowe, elektrody węglowe wszystkich

typów, elektrody grafitowe, octan etylu, butylu i in., przyspieszacze wulkanizacyjne, barwniki kadziowe, zasadowe, naftoelanowe, pigmenty, lakiery, odczynniki chemiczne — przeszło 300 asortymentów.

W związku z uruchomieniem wymienionych produkcji powstały jako zupełnie nowe, lub też zostały odbudowane po 100% zniszczeniu w czasie wojny, następujące zakłady produkcyjne: Zakłady Chemiczne Wizów, Zakłady Włókien Syntetycznych w Gorzowie, Zakłady Chemiczne „Rokita”, Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Zakłady Azotowe Kędzierzyn, kombinat Celulozowo-Włókienniczy w Jeleniej Górze, Fabryka Odczynników Chemicznych i in. Należy podkreślić, że profil produkcyjny zakładów odbudowywanych, takich np. jak Oświęcim i Kędzierzyn, został zasadniczo zmieniony w stosunku do profilu z okresu okupacji, kiedy był wyłącznie nastawiony na potrzeby hitlerowskiej maszyny wojennej.

Do poważnych osiągnięć przemysłu chemicznego należy rozbudowa i unowocześnienie istniejących zakładów produkcyjnych. Ogromna większość zakładów, powstałych w okresie przedwojennym, zmieniła zasadniczo swoje oblicze. Zostały one rozbudowane, skala produkcyjna została wielokrotnie zwiększona, metody produkcyjne zostały zintensyfikowane, zastosowano nowoczesne i wysokowydajne urządzenia produkcyjne.

Na czoło w tej dziedzinie wysuwa się przemysł kwasu siarkowego. W oparciu o pomoc fachowców radzieckich dokonano zakrojonej na dużą skalę rekonstrukcji tego przemysłu, zastąpiono system komorowy bardziej intensywnym systemem wieżowym, zwiększono obciążenie m² powierzchni prężalnej pieców i wydajność z m³ przestrzeni produkcyjnej. W rezultacie inwestycji realizowanych podczas normalnego ruchu zakładów, uzyskano znaczne zwiększenie zdolności produkcyjnych fabryk kwasu siarkowego. Ogromny postęp dokonał się w przemyśle azotowym. Niezależnie od budowy nowej fabryki azotowej w Kędzierzynie rozbudowane zostały istniejące zakłady w Tarnowie i Chorzowie.

Zdolność produkcyjna obu tych zakładów na koniec 1953 r. osiągnęła 250% zdolności przedwojennej.

W toku rozbudowy dokonano zautomatyzowania pracy generatorów oraz częściowo zintensyfikowania ich biegu, uzyskano zwiększenie wydajności konwerterów itd. Dalsza rozbudowa tych zakładów odbywa się nadal zgodnie z zadaniami planu 6-letniego.

W przemyśle sodowym zasadniczej rozbudowie zostały poddane zakłady w Krakowie i Mławach.

Jesteśmy w tej chwili bliscy uzyskania założonej przez plan 6-letni ilości sody na dobę (dla obu zakładów łącznie) wobec ilości produkowanej w 1939 r. Rozbudowa polegała na zastosowaniu nowoczesnej konstrukcji pieców wapiennych, nowych sposobów oczyszczania gazu, zintensyfikowania pracy kolumn karbonizacyjnych, zastąpienia mało wydajnych panwi Thelena przez wysokowydajne suszarnie obrotowe itp.

Poważnej rozbudowie uległy Zakłady Chemiczne „Boruta”, w ramach których uruchomiono kilka poważnych oddziałów produkcji barwników azotowych, naftoelanowych, zasadowych, kadziowych oraz półproduktów dla nich. Podobnie rozbudowane zostały zakłady „Azot” w Jaworznie, które przekształciły się w poważny ośrodek produkcji środków ochrony roślin.

Zasadniczo zmieniło się oblicze fabryk przemysłu farmaceutycznego. Dzisiejsze Tarchomińskie czy Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne nie mają nic wspólnego z fabryczkami Spiessa czy Wandera. W ramach obu tych zakładów uruchomiono własną syntezę leków, produkcję witamin, antybiotyków itp. Produkcja preparatów galenowych i konfekcja, będące

dające dawniej głównym zadaniem wymienionych zakładów, stanowią dzisiaj wąski wycinek ich działalności produkcyjnej. Bardzo znacznej rozbudowie uległy zakłady przemysłu włókien sztucznych, a w szczególności Tomaszowskie, Chodakowskie i Szczecińskie Zakł. Wł. Szt. W ramach rozbudowy zastosowano nowoczesne maszyny do ciągłego przędzenia, zintensyfikowano proces przędzenia na starych maszynach, dokonano stopniowego pocienienia przędzy.

Podobne przykłady, które można by jeszcze mnożyć, są dowodem burzliwego idącego niezwykle szerokim frontem rozwoju potencjału produkcyjnego i technicznego przemysłu chemicznego.

Wielką rolę w nieustannym wzroście poziomu technicznego zakładów przemysłu chemicznego odegrała i odgrywa wynalazczość pracownicza. Liczba zgłoszonych wniosków racjonalizatorskich osiągnęła w r. 1952 około 7000 tys. i prawie tyleż w ciągu 9 miesięcy 1953 r. Wartość uzyskanych oszczędności przekracza kwotę 100 mln. zł rocznie. Jako przykłady wielkiego wkładu racjonalizatorów w dzieło postępu technicznego w chemii wystarczy wymienić: zastosowanie mieszanki trójskładnikowej przy produkcji kwasu siarkowego z anhydrytu (brygada inżyniersko-robotnicza Leszczyńskiego i towarzyszy), modyfikacja metody wytwarzania chloromycetyny (brygada inżyniersko-robotnicza Silberinga i tow.), zastosowanie półkoksu do produkcji karbidu (inż. Machnicki), usprawnienie pracy pieców wapiennych (inż. Marcinek) i in.

Obraz osiągnięć przemysłu chemicznego nie byłby pełny, gdyby sobie nie uświadomić takich faktów jak to, że po pierwsze — stworzyliśmy wielką bazę naukową i badawczą w postaci kilku instytutów naukowo-badawczych. Instytuty te opracowują rocznie w sumie kilkaset nowych metod produkcyjnych w skali laboratoryjnej oraz ćwierć- i półtechnicznej. Mają one w swoim dorobku cały szereg nowych i oryginalnych prac, niekiedy o znaczeniu przekraczającym granice naszego kraju. Wystarczy tu wymienić prace prof. dr W. Świętosławskiego nad zwiększeniem uzysku węglowod. pochodnych ze smoły pogazowej, prace mgr Synowiedzkiego nad zwiększeniem wydajności procesu fermentacji penicyliny i opanowaniem produkcji nowych jej postaci, prof. Sokalskiego w zakresie opracowania metod syntezy kontaktowej szeregu ważnych dla gospodarki narodowej wyrobów, prace inż. Obłoja na odcinku zmiekczaczy, prace mgr Akermana nad otrzymywaniem termofosfatu bezsodowego, inż. Słonia nad wprowadzeniem ciągłego chlorowania przy produkcji azototu oraz zwiększeniem jego aktywności itp. Pomimo wielu błędów i niedociągnięć instytuty naukowo-badawcze usprawniają swoją pracę w oparciu o doświadczenia radzieckie i stanowią poważną bazę, gwarantującą dalszy postęp w rozwoju chemii.

Po drugie — stworzyliśmy potężną bazę w postaci biur projektów. Nie trzeba przypominać, że projekty fabryk budowanych przed wojną sprowadzano z zagranicy. Dzisiaj Bioprochem i liczne biura branżowe wykonują dziesiątki projektów rocznie. Mają one w swoim dorobku projekty rozbudowy takich zakładów, jak ZPA Tarnów, Kędzierzyn, Oświęcim, Rokita oraz szereg oryginalnych rozwiązań projektowych, jak np. fabryka związków azotowych w ramach kombinatu kędzierzyńskiego, oddział produkcji barwników kadziowych w „Borucie”, wytwórnia aldehydu i kwasu octowego oraz cały szereg innych.

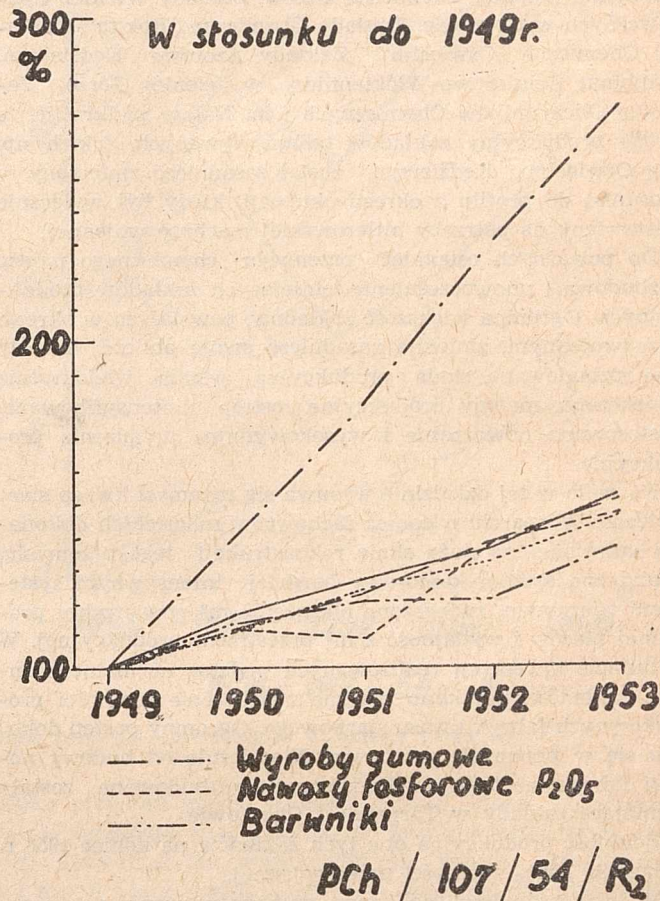
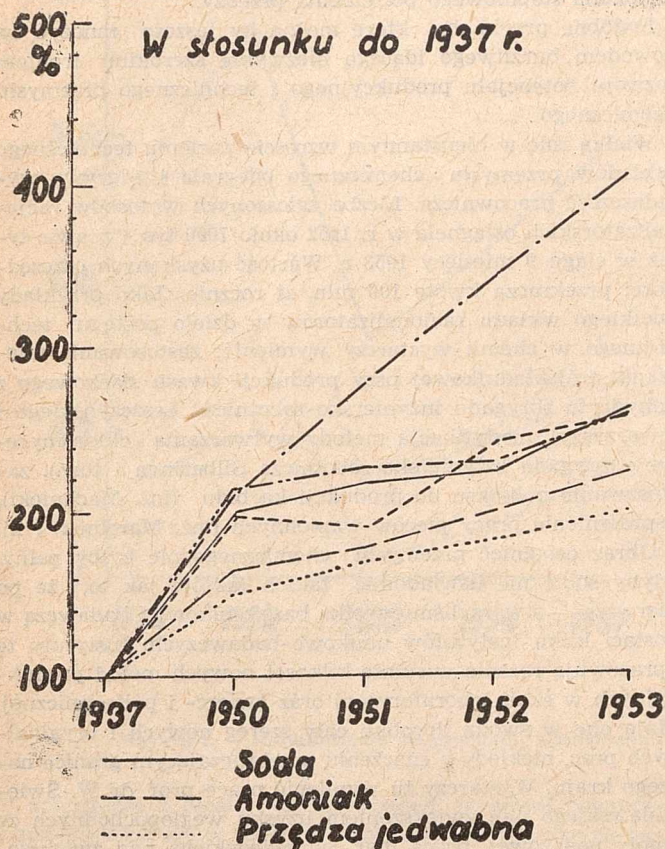
W oparciu o ogromną pomoc Związku Radzieckiego oraz Niemieckiej Republiki Demokratycznej otrzymywaną w postaci dokumentacji szeregu fabryk, m. in. o nieznanych w Polsce technologiach, biura projektów wykształciły wielką kadrę projektantów rozwiązujących w sposób nowoczesny szereg skomplikowanych problemów dokumentacyjnych. Należy przy tym wymienić nazwiska inżynierów: Weina, Plaskury, Laidle-

ra, L. Sobolewskiego, J. Sobolewskiego, Maternego, Boruckiego, Bukowskiego i in.

W wyniku dokonanego postępu wielokrotnie wzrosła produkcja wyrobów chemicznych w stosunku do okresu przedwojennego. W globalnych cyfrach jest ona 4,3 raza większa niż przed wojną, a w przeliczeniu na jednego mieszkańca około 5,6 raza większa. (wykres 2)

dów, przewlekła okres opanowania nowych produkcji często na szereg miesięcy. Fachowcy radzieccy pokazali na przykładzie oddziału fenolu syntetycznego, jak należy poprowadzić rozruch i przykład ten stał się punktem wyjścia dla usprawnienia pracy na tym odcinku.

2. Nieprzestrzeganie dyscypliny technologicznej oraz niedociągnięcia w zakresie dokumentacji procesów technolo-



Wykres 2. — Kształtowanie się produkcji ważniejszych wyrobów przemysłu chemicznego w latach do 1953 r.

Należy podkreślić, że postęp ten nie byłby możliwy bez wielkiej i wszechstronnej pomocy, jaką przemysł chemiczny otrzymał w ciągu ubiegłego okresu i otrzymuje nadal ze Związku Radzieckiego. Pomoc ta jest szczególnie doniosła właśnie na odcinku podniesienia poziomu technicznego fabryk chemicznych. Wyraża się ona dostarczaniem nowoczesnych urządzeń produkcyjnych, projektów szeregu fabryk i oddziałów, cennymi wskazówkami i zaleceniami wybitnych fachowców, udziałem ich przy uruchamianiu nowych zakładów i produkcji, udzielaniem praktyk polskim fachowcom itp.

Obok osiągnięć należy wymienić i niedociągnięcia. Do najważniejszych należą:

1. Niewykonywanie w pełni planów produkcyjnych, szczególnie na odcinkach tak ważnych dla podniesienia stopy życiowej ludności wyrobów, jak nawozy sztuczne oraz przewlekające się opanowywanie nowych produkcji.

Należy podkreślić, że niewykonywanie planu na odcinku nowych produkcji wynika z niedostatecznego przygotowania się do ich uruchomienia, szczególnie na odcinku obsługi i nadzoru technicznego. Pozostawianie załogi danego oddziału czy zakładu samej sobie, bez jakiegokolwiek pomocy z zewnątrz ze strony fachowców z instytutów naukowo-badawczych, wyższych uczelni, biur projektów, ewentualnie innych zakła-

gicznych. Większość wypadków niedotrzymywania wskaźników techniczno-ekonomicznych ma swoje źródło w naruszaniu dyscypliny technologicznej. W jednej np z fabryk na skutek niedopilnowania ze strony nadzoru technicznego skutkiem użycia nadmiernej ilości wody do przemycania na filtrach bikarbonatu tracono przez pewien czas poważne ilości sody. Nie dla wszystkich procesów zostały opracowane instrukcje technologiczne i nie zawsze jeszcze są one podstawą dla prawidłowego prowadzenia procesu.

3. Niedotrzymywanie ustalonych norm jakości produkcji, szczególnie w tak ważnych dla zaopatrzenia ludności działach przemysłu chemicznego jak gumowy, włókien sztucznych, częściowo nawozów sztucznych.

4. Słabe niekiedy opanowanie problematyki technicznej w zakładach, centralnych zarządach i w resorcie, polegające na braku umiejętności stawiania zagadnień i wykorzystywania wszelkich rezerw przy rozwiązywaniu. Niedostateczne jeszcze włączenie instytutów naukowo-badawczych do bieżącej problematyki technicznej resortu.

Zadania stojące przed przemysłem chemicznym

IX Plenum postawiło przed całą gospodarką narodową jako najpilniejsze zadanie na obecnym etapie budownictwa so-

cialistycznego zagadnienia walki o szybkie podniesienie stopy życiowej mas pracujących.

Zadanie to w odniesieniu do przemysłu chemicznego zostało sformułowane w tezach do dyskusji przed II Zjazdem PZPR pt. „Osiągnięcia w wykonaniu planu 6-letniego i główne zadania gospodarcze w latach 1954-1955“.

W tezach czytamy:

„Przy dalszym szybkim rozwoju produkcji surowców chemicznych należy przyspieszyć tempo rozwoju tych gałęzi przemysłu chemicznego, które zaspokajają potrzeby produkcyjne rolnictwa, oraz tych gałęzi, od których zależy jest wzrost produkcji w przemyśle artykułów konsumpcyjnych.“

W szczególności należy zapewnić zwiększenie produkcji kwasu siarkowego, produkcji nawozów sztucznych, zwłaszcza saletrazku, superfosfatu granulowanego, produkcji środków owadobójczych, produkcji syntetycznych mas plastycznych, włókien sztucznych, barwników szlachetnych i produktów farmaceutycznych“.

Szczegółowe zadania wynikające stąd są następujące:

Na odcinku nawozów sztucznych

W r. 1954 czeka przemysł chemiczny największe z dotychczasowych zadań — osiągnięcie pełnej zdolności I etapu Kędzierzyna. O rozmiarach tego zadania świadczy fakt, że zdolność produkcyjna, jaka ma być osiągnięta w ciągu 1954 r., równa się obecnej łącznej zdolności Tarnowa i Chorzowa, która, jak wiadomo, jest już wielokrotnie większa od przedwojennej.

Jednocześnie muszą trwać intensywne wysiłki nad dalszą rozbudową fabryk azotowych, tak ażeby w r. 1955 zapewnić dalszy wzrost produkcji nawozów sztucznych. Zadania na odcinku techniki w tej dziedzinie — to dalsza intensyfikacja pracy generatorów, osiągnięcie większej wydajności konwerterów, zmniejszenie zużycia koksu w produkcji amoniaku oraz poprawienie procesu azotowania karbidu. Realizacja zadań produkcyjnych na odcinku nawozów fosforowych musi iść w dwu kierunkach: 1^o — zwiększenie produkcji superfosfatu poprzez dalszy wzrost produkcji kwasu siarkowego, 2^o — rozwinięcie produkcji superfosfatu granulowanego uruchomionej po raz pierwszy w 1953 r. Produkcja superfosfatu granulowanego w r. 1953 winna osiągnąć co najmniej 120 tysięcy ton. Dla wykonania tych zadań konieczne jest dalsze zwiększenie wydajności procesów w fabrykach kwasu siarkowego, szczególnie w Wizowie, Poznaniu, Szczecinie, Toruniu, Wałbrzychu — przede wszystkim w drodze prawidłowego ustawienia reżimu technologicznego i zaostrzenia jego kontroli. Jednocześnie powinien być w szybkim tempie realizowany kolejny etap doświadczeń z produkcją termofosfatów na surowcach bezsodowych (Przem. Chem. Nr 10 1953) i w ciągu 1954 r. zebrane ostateczne dane dla zaprojektowania skali technicznej.

Na odcinku środków ochrony roślin

Dalszy wzrost produkcji podstawowych środków ochrony roślin oraz dalsze poprawienie ich skuteczności. W r. 1954 winna nastąpić dalsza intensyfikacja i rozbudowa produkcji azotoxu, uruchomienie produkcji gameksanu, wprowadzenie nowych nośników na bazie materiałów dostępnych w kraju oraz zwiększenie skuteczności podstawowych preparatów owadobójczych, co pozwoli na zastosowanie mniejszych stężeń, a tym samym na zwiększenie ilości produktu handlowego. Jednocześnie stoi przed nami zagadnienie dalszego usprawnienia stosowanych procesów technologicznych pod kątem widzenia zmniejszenia zużycia surowców, zwłaszcza

deficytowych. Placówki naukowo-badawcze powinny uintensywnić badania nad opracowaniem nowych odmian skutecznych insektycydów.

Na odcinku włókien sztucznych

Poważne zadania ilościowe, jakie stoją przed fabrykami włókien sztucznych, wyrażają się w r. 1954 przez dalszy wzrost produkcji jedwabiu sztucznego, włókien ciętych oraz syntetycznych (steelon). Ważnym zadaniem jest poprawienie jakości produkowanych wyrobów, podwyższenie ilości i gatunku i zmniejszenie ilości odpadów. Cennej inicjatywie podjętej w okresie przed II Zjazdem Partii robotnicze Szczecińskich Zakł. Włókien Sztucznych siostr. Gorzkowskich *) winni pomóc technicy i inżynierowie wszystkich zakładów i wspólnym wysiłkiem zabezpieczyć zrealizowanie planu poprawy jakości. Jednocześnie poważnym zadaniem jest szybkie uruchomienie pełnego potencjału nowych zakładów w Jeleniej Górze i opanowywanie ruchu wyprodukowanych w kraju maszyn ciągłego przędzenia.

Przed zakładami przemysłu chemicznego produkującymi środki pomocnicze dla przemysłu włókienniczego stoi zadanie dostarczenia nowych materiałów, przyczyniających się do polepszenia jakości i wyglądu tkanin (barwniki, materiały do szlichtowania, utrwalacze itp.).

Na odcinku artykułów szerokiego użytku z mas plastycznych i gumy

Przemysł tworzyw sztucznych, który należał do niedawna do stosunkowo najbardziej zapóźnionych w rozwoju dziedzin przemysłu chemicznego, w tempie niezwykle szybkim rozszerza swoją bazę produkcyjną i zakres produkowanego asortymentu. W r. 1953 podjęto produkcję 40 nowych wyrobów. W r. 1954 szerokie rzesze ludności otrzymają nie produkowane dotąd na większą skalę wyroby z folii poliwinylowej jak: płaszcze nieprzemakalne, fartuszki, obrusy, firanki, torebki itp. Zostanie uruchomiona produkcja szeregu estetycznych i praktycznych wyrobów z tworzyw bakelitowych, mocznikowych i poliamidowych, jak komplety kosmetyczne, nesery, artykuły galanterijne, zabawki itd.

Jednocześnie przemysł farb i lakierów dostarczy zwiększonej ilości swoich wyrobów w drobnym opakowaniu dla sprzedaży detalicznej.

Na odcinku środków farmaceutycznych

Zadania przemysłu farmaceutycznego polegają na dalszym zwiększeniu ilości leków już produkowanych, przede wszystkim przez usprawnienie i intensyfikowanie procesów produkcyjnych. Rezultaty osiągnięte w produkcji penicyliny, chloromycetyny, salicylanów sulfamidów winny posłużyć za wytyczne dla zwiększenia i usprawnienia produkcji hormonów syntetycznych, witamin, pirazolanów itp. Zadanie stojące na odcinku techniki to dalsza chemizacja procesów wytwórczych przemysłu farmaceutycznego, rozwijanie własnej syntezy leków, mechanizacja i automatyzacja procesów pomocniczych, obniżanie zużycia surowców deficytowych i walka o potaniecie leków. Doniosłe znaczenie ma

*) Dwie przodownice pracy przedzalni Szczecińskich Zakładów Włókien Sztucznych — siostry Teresa i Stanisława Gorzkowskie zaproponowały w porozumieniu z towarzyszkami pracy z wydziału manipulacji, ażeby wyprodukowany na przedzalni jedwab był przekazywany do przewijania określonej robotnicy, ściśle współpracującej z robotnicami przedzalni. Upřednio jedwab wyprodukowany w przedzalni trafiał do różnych przewijaczek i nie można było ustalić, z czyjej winy powstały ewentualne braki, czy też obniżenie gatunku. W ramach współzawodnictwa na cześć II Zjazdu PZPR ruch zainicjowany przez siostry Gorzkowskie objął już wielką ilość pracowników przemysłu włókien sztucznych.

zwiększenie troski o jakość leku i jego estetyczne praktyczne opakowanie.

Dla pełnego zabezpieczenia tych szczegółowych zadań, wynikających ze wskazań IX Plenum, należy wzmoczyć kierownictwo techniczne na zakładach i w centralnych zarządach. Śmiało wysuwać i silniej rozwiązywać w ścisłym powiązaniu z placówkami naukowo-badawczymi aktualne problemy techniczno-produkcyjne, usprawniać technologie, zwiększać wydajność procesów.

Rzeczony przemysł chemiczny 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 (B. Rumiński, Przemysł Chemiczny Nr 12). Te trafne słowa ministra przemysłu chemicznego wypowiedziane do chemików przodowników na Zjeździe w Stalinogrodzie w październiku 1953 r. winny stać się regułą dnia codziennego w pracy każdej fabryki, każdego oddziału produkcyjnego, każdego inżyniera i technika, każdej placówki naukowo-badawczej.

Szybciej i coraz lepiej opanowywać nowe produkcje, skracać okres rozruchu i przyspieszać terminy uruchomienia. Szybko osiągać projektowane wydajności i zdolności produkcyjne i przekraczać je.

Opracowywać nowe technologie w laboratoriach i instytucjach i szybko je przenosić do pełnoteknicznej produkcji.

Rozszerzać asortyment produkcji chemicznej. Szerzej stosować procesy ciągłe, metody syntezy kontaktowej, technikę wysokich ciśnień, wysokich i niskich temperatur.

Do końca uporządkować dokumentację technologiczną i uczynić ją podstawą żelaznej dyscypliny w prowadzeniu procesów i przestrzeganiu parametrów.

„Przestrzeganie i ostra kontrola reżimu technologicznego z jednoczesnym czuwaniem nad stałą poprawą wydajności procesów, to największa tajemnica wszelkich naszych powodzeń i sukcesów“ (B. Rumiński).

Zadania rozwojowe na najbliższy okres, to:

— dalsze szybkie wyrównywanie zaległości w stosunku do szerokiej bazy surowcowej, jaką posiadamy, a w szczególności rozwijanie chemicznej przeróbki węgla, produkcji nawozów sztucznych, wielkiej syntezy organicznej, mas plastycznych — stworzenie nowych wielkich działów produkcji chemicznej, kauczuku syntetycznego, chloru i jego organicznych pochodnych, detergentów, rozpuszczalników organicznych i innych;

— przekształcanie dzisiejszych półtechnik w nowe fabryki i oddziały produkcyjne, dalsze intensyfikowanie i unowocześnianie istniejących fabryk.

W walce o pełną realizację tych zadań pomoże nam wspinała droga, jaką przemysł chemiczny odbył w ciągu ubiegłych 10 lat.

Prężność par nasyconych węglowodorów terpenowych, stałych składników krajowych terpentyn z sosny pospolitej (*Pinus silvestris*)

668.531:541.123.012.5

M. Bukala, J. Majewski i W. Rodziński

Laboratorium II Katedry Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Wykonano pomiary prężności nasyconych par węglowodorów terpenowych: α -pinenu, β -pinenu, β -myrcenu, Δ^3 -karenu, β -felandrenu, 1-limonenu, dwupentenu i terpinolenu, stałych składników krajowych terpentyn z sosny pospolitej, metodą statyczną w zakresie temperatur 20—90°C. Wyniki przedstawione graficznie na wykresie Coxa dały zależności prostoliniowe, co umożliwia ekstrapolację wartości prężności par nasyconych powyższych węglowodorów w wyższych temperaturach. Węglowodory mono- i bicykliczne wykazują tendencję do zbieżności linii prostych ich prężności par w przeciwieństwie do β -myrcenu, który posiada budowę łańcuchową. Zależność prężności par od temperatury ujęto równaniem: $\lg P_i = \frac{-A}{C+t} + B$. Podano wartości stałych A, B, C dla wymienionych terpenów. Równanie to podaje wyniki z maksymalnym odchyleniem $\pm 0,3$ mm Hg w stosunku do wartości doświadczalnej.

Проведены измерения упругости насыщенных паров терпеновых углеводородов: α -пинена, β -пинена, β -мирцена, Δ^3 -карена, β -феландрена, 1-лимонена, дипентена и терпинолена, постоянных компонентов местных скипидаров из сосны (*Pinus silvestris*) статическим методом в пределах температур 20—90°C. Результаты, представленные графически на диаграмме Соха, показали прямолинейные зависимости, что дает возможность экстраполяции значений упругости насыщенных паров вышеупомянутых углеводородов в более высоких температурах. Прямые линии упругости паров моно и бициклических углеводородов проявляют тенденцию к сходимости, в то время как β -мирцен, который отличается цепной структурой этого не проявляет. Зависимость упругости паров от температуры выражается уравнением: $\lg P_i = \frac{-A}{C+t} + B$, причем приведены значения констант A, B, C для упомянутых терпенов. Результаты полученные по этому уравнению отклоняются максимально на $\pm 0,3$ мм Hg от значений, найденных экспериментальным путем.

Measurements of saturated vapours of terpene hydrocarbons (α -pinene, β -pinene, β -myrcene, Δ^3 -carene, β -phellandrene, 1-limonene, dipentene and terpinolene), constant components of indigenous turpentines of common pine, have been carried out by a static method at the range of temperatures 20—90°C. The results presented on the Cox diagram form linear functions which render possible the extrapolation of values of saturated vapour pressures of these hydrocarbons at higher temperatures. The lines of vapour pressures of mono- and dicyclohydrocarbons show tendency to converge, contrary to β -myrcene which has chain structure. The following equation presents the relation between vapour pressure and temperature: $P_i = \frac{-A}{C+t} + B$. The value of constants A, B and C for the investigated terpenes have been given. The equation gives the results with maximum deviation $\pm 0,3$ mm Hg in relation to the experimental value.

W poprzedniej pracy o nowym aparacie do pomiaru prężności par nasyconych metodą statyczną (1) wspomiano o ważności dokładnego wyznaczania prężności par cieczy z uwagi na zastosowanie otrzymanych wyników w dziedzinie destylacji oraz innych dziedzinach inżynierii chemicznej np. absorpcji. Otrzymane wyniki są podstawą do obliczeń aparatury przemysłowej oraz ustalenia jej optymalnych warunków pracy.

Zajmując się od wielu lat zagadnieniem badania składu krajowych terpentyn (2, 3) oraz właściwego wykorzystania ich składników dla syntez chemicznych: środków farmaceutycznych, tworzyw sztucznych, pachnidel i innych — posiadamy wysoobnione składniki — węglowodory terpenowe w stanie bardzo wysokiej czystości. Rozdestylowanie dużych partii materiału — terpentyny na zbudowanych przez nas urządzeniach frakcjonujących (pod zmniejszonym ciśnieniem) o dzielności ok. 80 pólk teoretycznych przy zachowaniu właściwej techniki destylacji umożliwiło wydzielenie niektórych węglowodórów o nie spotykanej dotąd w literaturze czystości. W literaturze, nawet z ostatnich lat (4, 5), są podawane różne wartości dla prężności par nasyconych posiadanych przez nas terpenów. Niektóre z danych (6, 7, 8), pochodzące nawet z ubiegłego stulecia, nie mają dużej wartości albowiem wymienione indywidua terpenowe były otrzymywane podczas destylacji na aparaturach o bardzo małej zdolności rozdzielczej, względnie pomiary wykonano w aparatach metodą dynamiczną nie pozbawioną również błędów.

Pomiary prężności par nasyconych: d — α — pinenu, l — β — pinenu, β — myrcenu, d — Δ^3 — karenu, l — β fellandrenu, dwupentenu, l — limonenu oraz terpinolenu wykonano w zakresie temperatur 20–90°C z uwagi na tworzywo aparatu (szkło). Zakres ten jest wystarczający dla obliczeń urządzeń destylacyjnych dla przemysłu terpentynowego, gdyż destylację frakcjonowaną surowców przeprowadza się tam pod znacznie zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane wyniki zestawiono tabelarycznie (tab. 3) oraz przedstawiono graficznie na rys. 4. Ponadto przeprowadzono graficzną interpretację prężności par wymienionych węglowodórów wg Coxa (rys. 5 i 6) dla zorientowania się, czy znajdzie ona zastosowanie, podobnie jak wielkość dyspersji właściwej Darmois'a (9):

$$\frac{n_D - n_C \cdot 10^4}{d_4^{20}};$$

względnie wartość interceptu refrakcyjnego Warda i Kurtza (10):

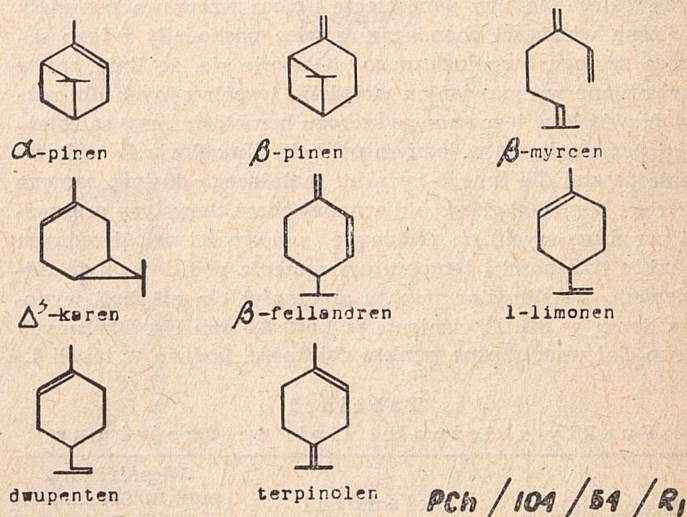
$$n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2};$$

dla rozróżnienia struktury mono- i bicyklicznej względnie łańcuchowej u badanych węglowodórów (rys. 1).

Graficzne przedstawienie prężności par nasyconych cieczy

Prężności par cieczy wyznaczone doświadczalnie w różnych temperaturach przedstawia się graficznie — ten bowiem sposób pozwala wyznaczyć wartości dla temperatur pośrednich drogą interpolacji lub poza zakresem pomiaru — drogą ekstrapolacji. Najprostszy i najbardziej rozpowszechniony sposób polega na wykreśleniu zależności logarytmu prężności par jako funkcji odwrotności temperatury absolutnej: $\lg P_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$. W wielu przypadkach otrzymuje się linię prostą, która jest najwygodniejszą postacią dla interpretacji graficznej.

Często jednak linia łącząca punkty doświadczalne jest wyraźnie zakrzywiona, co utrudnia interpolację i ekstrapolację czyniąc je niepewnymi. Linie proste dają wyniki najpewniejsze i dlatego dąży się do ich uzyskania przez dobór osi współrzędnych wyskalowanych w odpowiednich jednostkach. Najprzystatniejszymi okazały się metody oparte na cieczach wzorcowych lub odniesienia. Jedną z tych metod polega na wyska-



Rys. 1. Struktura węglowodórów terpenowych występujących w krajowych terpentynach z sosny pospolitej.

lowaniu obu osi w jednostkach temperatury. Oś odciętych odnosi się do temperatury cieczy wzorcowej, zaś oś rzędnych do cieczy danej. Wykres w tym układzie współrzędnych przedstawia zależność temperatur nasycenia obu cieczy przy tej samej prężności par nasyconych. Każdy punkt na linii odnosi się do innej wartości prężności par. Są to proste Dühringa. Chcąc wyznaczyć prężność par w danej temperaturze z wykresu, odczytuje się na nim odpowiadającą jej temperaturę, w której ciecz wzorcowa posiada identyczną prężność par i wartość tę wyznacza z tabeli lub wykresu podającego dokładną zależność prężności par cieczy wzorcowej od temperatury.

Poniekąd odwróceniem tej metody jest sposób podany przez Coxa (11). Polega on na wykreśleniu logarytmu prężności par danej cieczy jako funkcji logarytmu prężności par cieczy wzorcowej w tej samej temperaturze. Każdy punkt na linii odpowiada zatem określonej temperaturze, w której prężność par obu cieczy można odczytać z odpowiedniej osi. Okazuje się, że dane doświadczalne wyznaczone w tym układzie leżą na linii prostej w olbrzymiej większości przypadków. Prężności par cieczy wzorcowych muszą być znane dla szerokiego zakresu temperatur. Często na osi odciętych podaje się pomocniczą skalę temperatur odpowiadających prężnościom par cieczy wzorcowej. Można wówczas pominąć opisywanie skali w jednostkach ciśnienia. Technika sporządzania wykresu jest następująca: oś rzędnych skaluje się w podziałce logarytmicznej i opisuje w jednostkach ciśnienia, a oś odciętych pozostawia chwilowo bez podziałki. Następnie wykreśla się prostą pod dowolnym kątem nachylenia. Przyjmuje się, że przedstawia ona prężności par nasyconych cieczy wzorcowej. Oś odciętych skaluje się więc w jednostkach temperatury odpowiadającej prężnościom par odczytanym dla danej prostej na osi rzędnych. Zakres temperatury ograniczony jest punktem krytycznym cieczy wzorcowej. W celu jego przedłużenia biera się drugą ciecz wzorcową wyżej wrzącą, której prężność par wprowadza się na wykres w istniejącym zakresie temperatury, a otrzymaną prostą przedłuża poza jej zakres i skaluje oś odciętych jak w przypadku pierw-

szej cieczy wzorcowej. W wykresach Coxa stosowano zazwyczaj wodę jako pierwszą ciecz wzorcową, rtęć jako drugą. Na rys. 2 pokazano wykresy prężności par alkoholi szeregu alifatycznego przy użyciu wody jako cieczy odniesienia. Wybór cieczy odniesienia nie jest jednak ściśle określony. Przeciwnie — powinno się stosować różne cieczy odniesienia w zależności od charakteru związków, dla których sporządza się wykres. Zaleca się, aby dane cieczy i ciecz wzorcową posiadały zbliżone własności chemiczne, a więc pochodziły z tego samego szeregu homologicznego. Okazuje się, że linie proste wykreślone w omawianym układzie współrzędnych dla różnych związków tego samego szeregu homologicznego są zbieżne i przecinają się w jednym punkcie. Umożliwia to wykreślenie prostej dla innego związku (należącego do tego samego szeregu homologicznego o nieznannej charakterystyce prężności par nasyconych) na podstawie znajomości współrzędnych punktu zbieżności i temperatury wrzenia pod dowolnym ciśnieniem. Współrzędne punktu zbieżności dla alkoholi wynoszą: temp. = 610°C, ciśnienie = 1.500.000 mm Hg. Dla innych grup ciał współrzędne punktu zbieżności podano w tabeli 1.

Tabela 1
Punkty zbieżności linii prężności par

Grupa ciał	Składniki	Współrzędna punktu zbieżności	
		temp. °C	ciśn., mm Hg
Metale	Sn, Ag, Pb, Bi, Zn, Cd, Hg	8000	15.000.000
Pochodne benzenu	Benzen, fluoro-, chloro-, bromo-, jodobenzen	1970	2.700.000
Węglowodory parafinowe	C_nH_{2n+2} ; n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 22, 24	1240	1.300.000
Kwasy organiczne	Mrówkowy, octowy, propionowy, n-butylo- wy, izowalerianowy, kapronowy, kaprylowy, pelargonowy	520	240.000
Związki krzemu	$SiCl_4$, $SiHCl_2CH_3$, SiH_2ClCH_3 , $SiH_2(CH_3)_2$, SiH_3CH_3	500	230.000

Othmer (14) uzasadnił teoretycznie metodę Coxa. Stosując równanie Clausiusa — Clapeyrona w postaci:

$$d \ln P_i = \frac{\lambda_i dT}{RT^2} \quad (1)$$

do danej cieczy i cieczy wzorcowej, a następnie dzieląc oba równania przez siebie otrzymuje się dla tej samej temperatury T:

$$\frac{d \ln P_i}{d \ln P_w} = \frac{\lambda_i}{\lambda_w} \text{ lub } d \ln P_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_w} d \ln P_w \quad (2)$$

gdzie: λ_i , λ_w — oznaczają molowe ciepła parowania cieczy danej i wzorcowej

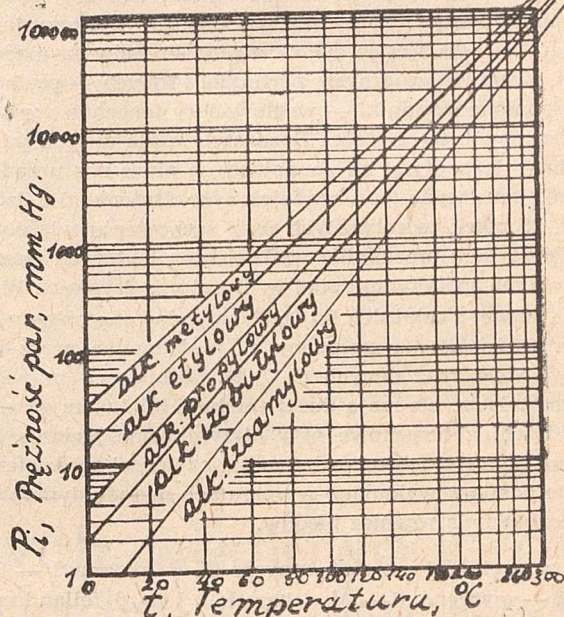
P_i , P_w — ich prężności par nasyconych w temperaturze T

R — stała gazowa.

Okazało się, że stosunek ciepła parowania dowolnej pary cieczy nie zależy praktycznie od temperatury w zakresie odpowiednio oddalonym od krytycznej. Stosunek ten jest więc wielkością stałą, a zależność (2) przedstawia graficznie linię prostą. Doświadczenia Coxa dowiodły jednak, że dla wielu substancji uzyskuje się wyniki leżące na linii prostej w myśl równania (2) nawet w temperaturach sięgających krytycznej.

Ponieważ wartość $\frac{\lambda_i}{\lambda_w}$ zmienia się w miarę zbliżania się do punktu krytycznego, prostoliniowość w tym zakresie można wytłumaczyć kompensacją wskutek odchylenia od równania Clausiusa — Clapeyrona.

PCh / 104 / 54 / R₂



Rys. 1. Wykres Coxa dla alkoholi szeregu $C_nH_{2n+2}O$.

Calingaert i Davis (12, 13) wykazali, że w przypadkach stosowania wody w charakterze cieczy wzorcowej proste prężności par różnych ciał przedstawić można przy pomocy równania:

$$\lg P_i = - \frac{A}{T-43} + B \quad (3)$$

gdzie: A i B oznaczają stałe charakterystyczne dla danego ciała. Sporządzając zatem wykres prężności par dowolnej cieczy w układzie współrzędnych $\lg P_i$ i $\frac{1}{T-43}$ powinno się

otrzymać linię prostą. W niektórych rzadkich przypadkach dane doświadczalne odłożone na wykresie o tych współrzędnych leżą na linii lekko zakrzywionej. W tych przypadkach można otrzymać linię prostą przez przesunięcie skali temperatur (15). Przeprowadza się to w następujący sposób: oś

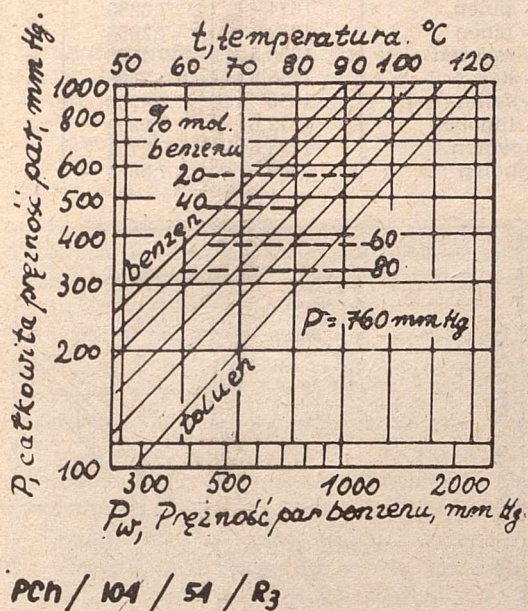
rzędnych wyskalowana jest w jednostkach $\frac{1}{T-43}$ (co odpowiada $\frac{1}{t+230}$) i opisana w °C. Oznaczając wartość 230 literą C (C = 230) można w sposób ogólny wyrazić jednostki skali od-

ciętych przez $\frac{1}{t+C}$. Należy przypuszczać, że w przypadku nieprostoliniowego przebiegu wykresu wartość stałej C nie jest

odpowiednio dobrana. Jeżeli konieczna jest skala $\frac{1}{t+C'}$ do-

daje się wartość (C—C') do każdej wartości temperatury w °C podanej na skali odciętych, innymi słowy przesuwają się o tę wartość zakres skali. W nowym układzie odклада się na ośiach dane doświadczalne. Postępowanie to należy powtórzyć nieraz kilkakrotnie, zazwyczaj wystarcza — dwukrotnie. Wykres Coxa sporządzić można również dla mieszanin cieczy o różnym stężeniu (14). Na osi odciętych odклада się wówczas prężności par lub odpowiadające im temperatury jednego ze składników mieszaniny, zaś na osi rzędnych zmierzone, sumaryczne ciśnienie par. Nachylenie poszczególnych linii winno

leżeć w granicach nachylenia linii dla czystych składników. Ponieważ przedłużenia ich przecinają się w jednym punkcie, którego współrzędne wyznaczyć można z przecięcia się linii czystych składników, do wykreślenia wystarcza znajomość sumarycznej prężności par w dowolnej temperaturze lub — co jest równoznaczne — temperatury wrzenia pod jednym, dowolnym ciśnieniem. Na rys. 3 pokazano proste dla mieszanin benzenu z toluenem o różnym stężeniu. Jako ciecz odniesienia przyjęto benzen. Linie poziome przecinają proste w miejscach odpowiadających temperaturom wrzenia tych mieszanin pod danym ciśnieniem; linie pionowe natomiast pozwalają odczytać sumaryczne prężności par nad roztworami w danej temperaturze. Nachylenia linii winny odpowiadać stosunkom molowym ciepła utajonego par nad roztworem o danym stężeniu i czystego składnika wzorcowego. Jeżeli warunek ten jest spełniony, można stąd obliczyć skład par nad roztworem na podstawie znajomości ciepła parowania jego składników, o ile przebieg krzywej równowagi nie zależy od ciśnienia.

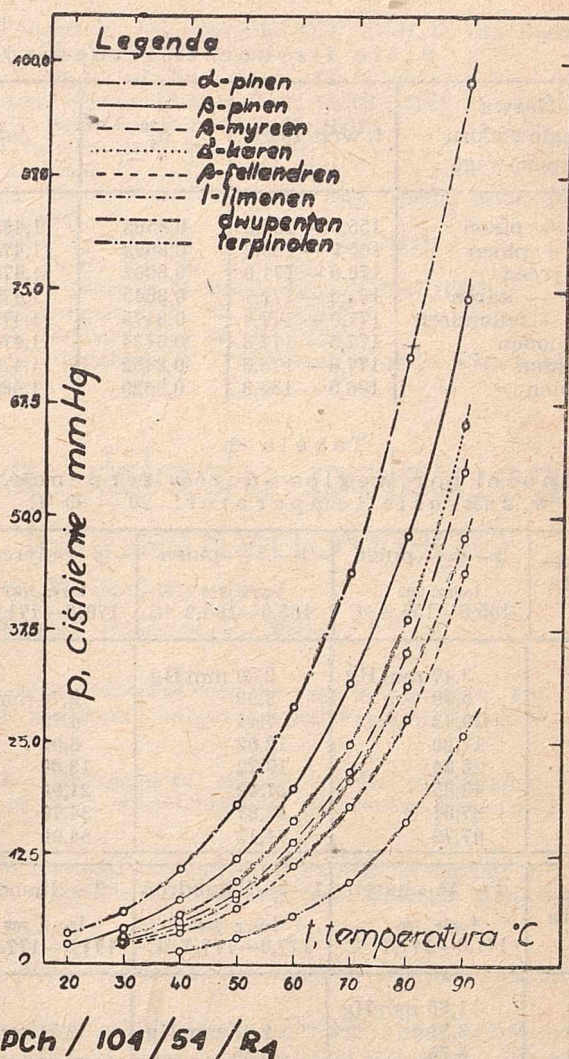


Rys. 3. Wykres Coxa dla mieszanin benzen-toluen.

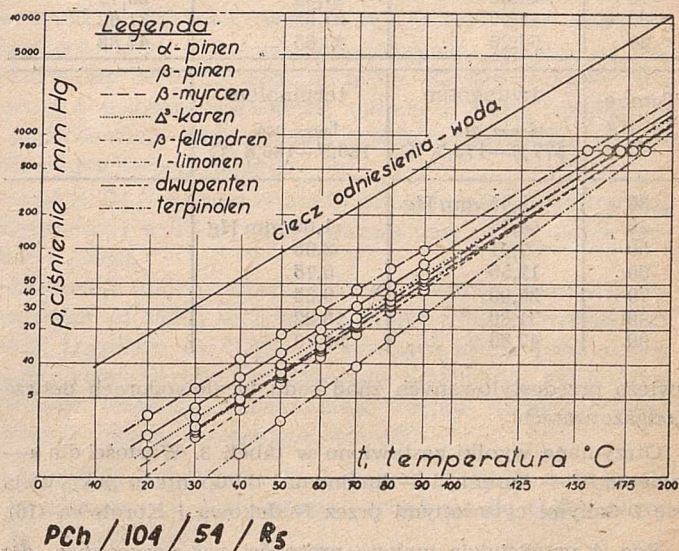
Część doświadczalna

Charakterystyka węglowodorów terpenowych wziętych do doświadczeń

Do pomiarów brano węglowodory z frakcji wzorcowych o dużym stopniu czystości. Wymienione frakcje pochodziły z kolejnych wielokrotnych redestylacji koncentratów wzbogaconych w dane węglowodory — stałe składniki terpentyn. Destylację frakcjonowaną prowadzono na kolumnie destylacyjnej o znacznej dzielności (ok. 80 pólek teoret.) utrzymując wysokie stosunki oroszenia (1:50 do 1:30). Frakcje wzorcowe węglowodorów, z dodatkiem inhibitorów przeciwdziałających utlenianiu, przechowywano w zatopionych fiolkach pod próżnią i w niskiej temperaturze. Bezpośrednio przed pomiarami węglowodory przedestylowano znad sodu; ich własności fizykochemiczne pokrywają się z danymi cytowanymi w literaturze i zostały już omówione w naszych poprzednich pracach (2, 3). Tabela 2 podaje wartości stałych fizykochemicznych badanych węglowodorów terpenowych.



Rys. 4. Wykres prężności par nasyconych.



Rys. 5. Wykres Coxa dla węglowodorów terpenowych — woda jako ciecz wzorcowa.

Opis aparatury pomiarowej i toku postępowania

Pomiary prężności par nasyconych wyżej podanych terpenów w zakresie temperatur 20–90°C przeprowadzono metodą statyczną w aparacie konstrukcji autorów stosując opisaną uprzednio technikę pomiarów (1). Pomiary wykonano na

Tabela 2
Stałe fizykochemiczne badanych węglowodorów terpenowych

Nazwa węglowodoru terpenowego	t. wrz. 760°C	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{\alpha_D}{\alpha_j}$	$\frac{n_D - n_C \cdot 10^4}{d_4^{20}}$	$n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$	RM_D^{20}
d — α — pinen	155,0 — 155,2	0,8585	1,46550	+ 37,15	1,133	125,6	1,0363	43,88
l — β — pinen	165,0 — 165,2	0,8693	1,47820	— 27,35	1,066	122,6	1,0435	44,34
β — myrcen	170,0 — 171,0	0,8002	1,47002	—	—	171,5	1,0699	47,48
d — Δ^3 — karen	171,6 — 171,7	0,8645	1,47212	+ 17,45	1,160	116,8	1,0400	44,11
l — β — fellandren	177,0 — 177,4	0,8475	1,47950	— 29,80	1,147	147,5	1,0557	45,60
l — limonen	177,5 — 177,8	0,8434	1,47435	— 54,85	1,134	141,8	1,0527	45,40
dwupenten	177,8 — 178,3	0,8452	1,47900	—	—	142,2	1,0538	45,67
terpinolen	186,5 — 186,8	0,8620	1,48930	—	—	142,1	1,0583	45,60

Tabela 3

Prężności par węglowodorów terpenowych w zakresie temperatur: 20 — 90 °C

Temperatura °C	d — α — pinen twrz. 760 155,0 — 155,2 °C	l — β — pinen twrz. 760 165,0 — 165,2 °C	β — myrcen twrz. 760 170,0 — 171,0 °C
20	3,47 mm Hg	2,29 mm Hg	
30	5,89	3,98	2,75 mm Hg
40	10,72	7,41	4,79
50	17,80	12,02	8,03
60	28,84	19,72	13,80
70	43,65	31,62	21,90
80	67,61	47,87	34,70
90	97,72	74,13	54,95

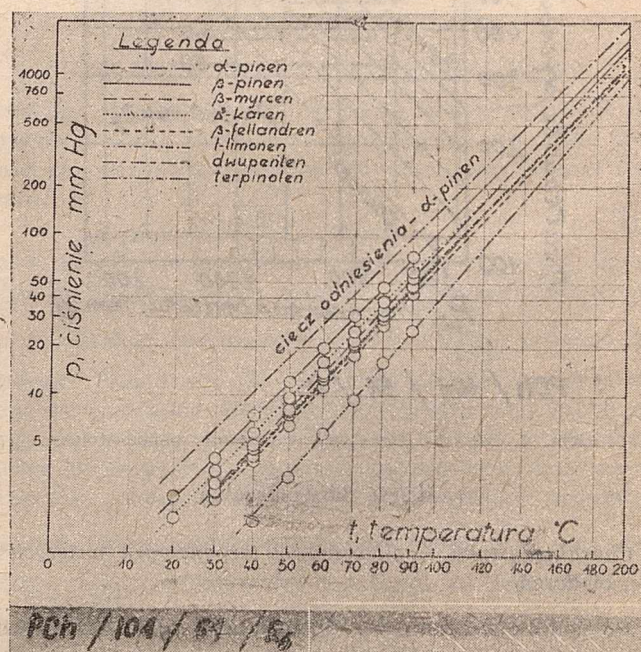
Temperatura °C	d — Δ^3 — karen twrz. 760 171,6 — 171,7 °C	l — β — fellandren twrz. 760 177,0 — 177,4 °C	l — limonen twrz. 760 177,5 — 177,8 °C
20	1,66 mm Hg		
30	3,31	2,21 mm Hg	2,51 mm Hg
40	5,75	3,85	4,57
50	9,55	6,46	7,94
60	16,22	11,22	13,20
70	24,83	17,80	20,40
80	38,90	27,55	31,62
90	60,26	43,65	47,88

Temperatura °C	dwupenten twrz. 760 177,8 — 178,3 °C	terpinolen twrz. 760 186,5 — 186,8 °C
30	2,45 mm Hg	
40	4,17	1,60 mm Hg
50	7,41	3,06
60	12,55	5,76
70	20,90	9,33
80	31,30	16,22
90	47,80	25,70

Tabela 4

Stałe A, B, C równania $\lg P_i = -\frac{A}{C+t} + B$:

Węglowódor terpenowy	A	B	C
α — pinen	1674	7,2288	230
β — pinen	1732	7,2654	230
β — myrcen	1833,5	7,4528	230
Δ^3 — karen	1755,5	7,2536	230
β — fellandren	1858	7,4368	230
l — limonen	1772,6	7,2308	230
dwupenten	1794,6	7,2794	230
terpinolen	2000	7,6834	230



Rys. 6. Wykres Coxa dla węglowodorów terpenowych — α -pinen jako ciecz wzorcowa.

świeżo przedestylowanych znad sodu węglowodorach dobrze „odgazowanych”.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3. Wartości dla α — pinenu, Δ^3 — karenu, l — limonenu i dwupentenu pokrywają się z danymi cytowanymi przez Rudakowa i Korotowa (16).

Rys. 4 przedstawia wykres prężności par nasyconych dla badanych węglowodorów nasyconych w zależności od temperatury.

Na podstawie danych doświadczalnych sporządzono wykres Coxa obierając za ciecz wzorcową (odniesienia) w jednym przypadku węglowódor terpenowy α — pinen (rys. 6), w drugim przypadku wodę (rys. 5). W obu przypadkach otrzymano zależności prostopadłościowe. Wykreślone proste wykazują tendencję do zbliżenia z wyjątkiem β — myrcenu. Zachowanie

to można tłumaczyć różnicą w budowie cząsteczkowej, ponieważ jest on węglowodorem łańcuchowym w odróżnieniu od pozostałych terpenów posiadających budowę mono- i bicykliczną. Wykreślone proste są graficznym obrazem równania:

$$\lg P_i = -\frac{A}{C+t} + B;$$

którego stałe A, B i C obliczono i podano w tabeli 4. Przedstawione równanie umożliwia interpolację dla temperatur leżących w zakresie przeprowadzonych pomiarów (20–90°C), a także ekstrapolację poza wymieniony zakres. Maksymalne

odchylenia obliczonych wartości w stosunku do doświadczalnych wynoszą $\pm 0,3$ mm Hg z wyjątkiem limonenu dla 80°C , gdzie stwierdzono odchylenie nieco większe.

Otrzymano 3.11.53.

Literatura

1. M. Bukała, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, (32)9, 564 (1953)
2. M. Bukała, H. Kuczyński, *Roczn. Chem.*, 26, 53 (1952)
3. M. Bukała, H. Kuczyński, W. Rodziński, „Badania składu krajowej balsamicznej terpentyny handlowej z pinus silvestris“ *Biuletyn Nauk. Politechniki Wrocławskiej* (w druku)

4. E. Guenther, „The Essential Oils“ — II, D. van Nostrand Co, New York 1949.
5. D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 517 (1947)
6. Power, Kleber, *Pharm. Rev.*, 13, 60 (1895)
7. F. W. Semmler, *Ber.*, 34, 3122 (1901)
8. O. Wallach, *Ann.*, 336, 1 (1904)
9. E. Darmon, *C. r.*, 172, 1162 (1921)
10. A. L. Ward, S. S. Kurtz, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 10, 559 (1938)
11. E. R. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 592 (1923)
12. D. S. Davis, *ibid.*, 17, 735 (1925)
13. G. Calingaert, D. S. Davis, *ibid.*, 17, 1287 (1925)
14. D. F. Othmer, *ibid.*, 32, 841, (1940)
15. C. E. Dehberg, *ibid.*, 42, 829 (1950)
16. G. A. Rudakow, S. J. Korotow, *Z. prikl. Chim.*, 10, 312 (1937)

Badania nad zmiennością składu polskiego balsamicznego olejku terpentynowego

A. Matawowski, L. Tomaszewska i W. Zacharewicz.

668.531.1

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika — Toruń.

Wpływ klimatu na ilościowy skład balsamicznego olejku terpentynowego oraz na jego zawartość w żywicach zaobserwowano na zasadzie badań przeprowadzonych z polskimi balsamicznymi olejkami terpentynowymi pochodzącymi z różnych stref klimatycznych Polski.

Установлено влияние климата на количественный состав скипидарного масла и его содержание в смолах на основании исследований местного масла из смол, происходящих из разных климатических зон Польши.

The influence of climate on the quantitative composition of essential turpentine oil and on its content in resins has been observed on the basis of investigating Polish turpentine oils collected from different climatic areas of Poland.

Zawartość olejku terpentynowego w żywicach i jego skład jakościowy i ilościowy, mimo jednorodnego pochodzenia tego olejku, są zmienne, na co w literaturze dotyczącej terpenów została już niejednokrotnie zwrócona uwaga 1, 2, 3).

Wiele czynników wpływa na zmianę zawartości i składu olejku terpentynowego, pochodzącego z jednego gatunku sosny (gleba, klimat, sposoby żywicowania, wymiar i wiek drzewa itp.). Część z tych zależności została już definitywnie rozstrzygnięta. Wyniki prac prowadzonych przez Instytut Sosny w Bordeaux całkowicie potwierdzają, że wyżej wymienione czynniki wpływają na zmienność składu i zawartość olejku terpentynowego w żywicach jednej odmiany sosny 1, 3).

M. H. Barraud¹⁾ w swojej pracy związanej z powyższymi zagadnieniami podaje bardzo ciekawe spostrzeżenia. Szereg krajów zajmujących się żywicowaniem ma już opracowane te zagadnienia.

Kwestia korelacji klimatu i wydajności balsamicznego olejku terpentynowego nie została jeszcze rozstrzygnięta w Związku Radzieckim. Natomiast ustalono, że skład olejku terpentynowego niewiele zależy od pory roku, w której prowadzi się żywicowanie⁴⁾.

Do niedawna sprawa składu polskiego olejku terpentynowego nie była dostatecznie opracowana. Dopiero w roku 1952 ukazały się prace M. Bukały i H. Kuczyńskiego^{5, 6)} w których do pracach znaleźć można rozwiązanie powyższego zagadnienia. Niezależnie od powyższych prac, postawiliśmy pytanie, czy i u nas w kraju, mimo niewielkich różnic klimatycznych, spotkamy się ze zjawiskiem zmienności składu naszego olejku terpentynowego?

Do badań obraliśmy żywice z „Pinus silvestris“, zebrane w jednym czasie i jednakowych warunkach w pięciu leśnic-

twach kraju, położonych w różnych strefach klimatycznych*).

Zdawaliśmy sobie sprawę, że praca nasza będzie posiadała charakter orientacyjny, gdyż ilość prób żywic, jakimi dysponowaliśmy była niewystarczająca, by wyciągnąć daleko idące wnioski. Niemniej uzyskane wyniki wykazały, że zawartość procentowa olejku w żywicy oraz skład ilościowy polskiego olejku balsamicznego są zmienne, zależne od klimatu strefy, w której pobrano próby. Żywice ze strefy północnej i północno-wschodniej (klimat o dużej wilgotności i umiarkowanej temperaturze) wykazały najwyższą zawartość olejku terpentynowego.

Przeciwnie — żywice ze strefy południowej (klimat o małej wilgotności i wysokiej temperaturze) dały mniej olejku terpentynowego.

Zawartość olejku terpentynowego w żywicy wahała się w granicach od 26,1% w żywicach strefy północno-wschodniej (nadl. Lidzbark) do 21,49% w żywicach strefy południowej (nadeśnictwo Krosiejów). Odnosnie zmienności składu ilościowego polskiego balsamicznego olejku terpentynowego wysunąć można następujące wnioski:

- a) zawartość alfa-pinenu w badanych olejkach wahała się w granicach od 57,4% (strefa wschodnia) do 44,62% (strefa południowa);
- b) zawartość Δ^3 -karenu waha się od 25,57% (strefa wschodnia) do 36,68% (strefa południowa);
- c) limonen i dipenten obecne są w nieznaczącej ilości w polskiej terpentynie balsamicznej (od 2,6% strefy wschodniej do 5,5% strefy północno-wschodniej).

* Nad prawidłowym pobraniem prób czuwał Instytut Badawczy Leśnictwa w Warszawie, któremu składamy podziękowanie za nadanie prób i umożliwienie nam przeprowadzenia pracy.

W naszych zamiarach leży przeprowadzenie większej ilości oznaczeń, co pozwoli na uzyskanie wartości średnich dla danych stref klimatycznych i wyciągnięcie wniosków natury bardziej ogólnej.

Część doświadczalna

Najpierw określono procentową zawartość olejku terpentynowego w żywicy. Próbkę żywicy, pochodzącą z leśnictwa Makowiec, nadl. Radom DLP Radom, oznaczono jako próbę I.

żywicę z leśn.	Grodzice	nadl.	Krosiejew, DLP	Opole	ozn. jako II	próbę				
" "	"	"	Nowy Dwór	"	Lidzbark DLP	Warszawa	" "	III	"	
" "	"	"	Wiejki	"	Waliby	DLP	Białystok	" "	IV	"
" "	"	"	Kamionka	"	Trzebciny	DLP	Gdańsk	" "	V	"

Zawartość procentową olejku terpentynowego w żywicy ustalano przez destylację żywicy z parą wodną. Pod koniec destylacji, przerywano dopływ pary z kociołka, a z kolby destylacyjnej odpędzano ciecz do temp. 180° C (termometr zanurzony w cieczy).

Zawartość kalafonii ustalano przez ważenie pozostałości w kolbie destylacyjnej.

Zawartość wody w żywicy oznaczono drogą powszechnie przyjętą, a mianowicie za pomocą destylacji. Jako drugiego składnika lotnego używano terpentyny.

Oznaczenia składu procentowego żywicy powtarzano 5-krotnie.

Średnie wyniki z tych oznaczeń podaje tabela 1.

Tabela 1.

Zawartość procentowa składników żywicy balsamicznej

Składniki w %/0/0	P r ó b y				
	I	II	III	IV	V
Kalafonia	72,02	70,58	70,45	70,5 0	71,53
Olejek terpentynowy	24,93	21,49	26,10	25,1 7	25,06
Woda	3,10	7,60	3,27	4,30	3,00
Suma składników	100,05	99,47	99,82	99,97	99,59

Charakterystykę olejku terpentynowego podano w tabeli 2. Dla porównania w rubryce VI poniższej tabeli przytoczono stałe dla gatunku terpentyny wg Polskich Norm (PN/C 510, 1947).

Z kolei wyodrębniony olejek terpentynowy poddawano destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. Dla terpentyn I, II, III stosowano kolumnę destylacyjną typu Hempla, wypełnioną wiórkami glinowymi (o stopniu czystości 98,5% Al), 150 cm wysokości, średnicy wewnętrznej 1,8 cm, wysokości wypełnienia 120 cm. Terpentynę IV i V destylowano na kolumnie szklanej typu Vigreux-Polensky, 162 cm

wysokości; wysokość wypełnienia 132 cm, średnica wewnętrzna 1,8 cm, część frakcjonująca posiadała 15 kulek i 15 wcięć.

Fracje początkowe zbierano po 40 ml, fracje przejściowe po 20 ml, a końcowe po 10 ml. Duże straty destylacyjne spowodowane były brakiem odpowiednich urządzeń chłodniczych (naczynia Dewara).

Wyniki destylacji podano w odnośnych protokołach destylacji ujętych w tabelach 3A, 3B, 3C, 3D, 3E. Na podstawie tych danych sporządzono wykresy oznaczone nume-

rami: W-I, W-II, W-III, W-IV, W-V. Zawartość procentową składników terpentyny obliczono metodą Darmois według wzoru Biota⁷⁾. Wzór Biota odnosi się tylko do mieszanin dwuskładnikowych. Wynika stąd konieczność stosowania kolumn o dużej mocy rozdzielczej. Obecność trzeciego składnika nie jest wykrywalna tą metodą, na co zwrócili uwagę badacze radzieccy Bardyszew i Piriatsynski⁸⁾.

Składniki poszczególnych terpentyn poddano charakterystyce przy użyciu metod fizycznych i chemicznych. Z badanych terpentyn wyodrębniono następujące składniki:

1. d-alfa-pinen
2. 1-beta-pinen (mieszanina z α -pinenem)
3. d- Δ^3 -karen
4. l-limonen (z dwupentenem)
5. frakcje wyżej wrzące.

Metody charakterystyki opisano na przykładzie terpentyny „Makowiec”.

ad 1. Do charakterystyki alfa-pinenu wzięto frakcje 5, 6, 7 (tabela 3A), które poddano destylacji znad sodu metalicznego. Frakcja przechodząca w granicach temperatur 155,1 — 155,3° (p = 759 mm) posiadała następujące stałe fizyczne:

$$d_4^{20} = 0,8584; [\alpha]_D = + 35,65^\circ; n_D^{20} = 1,4659;$$

$$RM_D = 43,96; n - \frac{d}{2} = 1,0367$$

Refrakcja molarna alfa-pinenu, obliczona ze wzoru Lorentza-Lorenza, jest zgodna z danymi z literatury⁹⁾. Stała Kurtza i Warda tzw. intercept refrakcyjny jest również zgodna z danymi z literatury¹⁰⁾. Nitrozochlorek alfa-pinenu otrzymano w sposób zwykły¹¹⁾. Temperatura topnienia tak sporządzonego nitrozochloroku alfa-pinenu wynosiła 102° — 102,5°.

ad 2. Mimo kilkakrotnych destylacji nie udało się nam otrzymać beta-pinenu chemicznie czystego. Dla obliczenia składu procentowego przyjęto polaryzację właściwą, ustalo-

Tabela 2.

Charakterystyka olejku terpentynowego

St a ł e	I	II	III	IV	V	VI
gęstość d_4^{20}	0,8620	0,8614	0,8599	0,8599	0,8599	0,856—0,865
skracalność wł.	+ 20,35°	+ 17,61°	+ 22,50°	+ 24,98°	+ 26,16°	—
pocz. wrzenia	157,6°	158,9°	155,5°	156,0°	156,0°	150—160°
do 170° przedestylowało się	86%	90%	88%	88%	87%	min. 85%
do 180° „ „	97%	98%	95%	96%	95%	min. 95%
liczba bromowa	164,3	162,6	167,9	158,6	155,6	min. 170
liczba kwasowa	0,75	0,52	0,66	0,49	0,42	max. 0,10
sucha pozost. po odparow. %/0/0	0,88	0,82	0,30	0,30	0,28	max. 0,50

na przez I. Bardyszewa¹²⁾ tj. $[\alpha]_D = -18,20^\circ$. Dla terpen-
tyn I, II, III obecność nopinenu udowodniono przez otrzymanie
kwasu nopinowego. Z terpen-
tyn IV, V otrzymano nitrozo-

chlorek beta-pinenu. Kwas nopinowy preparowano metodą
podaną przez W. Zacharewicza¹³⁾. Kwas ten po przekrysta-
lizowaniu z etanolu posiadał temperaturę topnienia $125,5^\circ$ —

Tabela 4
Stałe charakterystyczne dla α —pinenu

Stałe	I	II	III	IV	V
1. temp. wrzenia *)	155,3—155,5 ⁰	155,2—155,5 ⁰	155,0—155,3 ⁰	155,4—156 ⁰	155,5—156,0 ⁰
2. ciśnienie w mm	759	759	759	760	760
3. gęstość $d_{\frac{20}{4}}$	0,8584	0,8586	0,8584	0,8595	0,8590
4. polaryzacja wł.	+ 35,65 ⁰	+ 33,55 ⁰	+ 40,31 ⁰	+ 36,51 ⁰	+ 36,42 ⁰
5. refrakcja $n_{\frac{20}{D}}$	1,4659	1,4662	1,4654	1,4620	1,4645
6. „ RM_D	43,96	43,95	43,64	43,63	43,62
7. stała Kurtza—Warda	1,0367	1,0369	1,0362	1,0323	1,0350
8. temp. topnienia nitrozo- chlorku α —pinenu	102,0—102,5 ⁰	102—103 ⁰	102,5—103 ⁰	102,5—103 ⁰	102,5—103 ⁰

*) temp. wrzenia określano przy użyciu kompletu termometrów Nr 686 firmy Hugo Schlegel, Ilmenau (z dokładnością do 0,1⁰).

Tabela 5
Stałe charakterystyczne dla d- Δ^3 -karenu

Stałe	I	II	III	IV	V
1. temp. wrzenia	169,5—170,2 ⁰	170,6—171,2 ⁰	170,1—170,4 ⁰	170,2—171 ⁰	170,2—171,0 ⁰
2. gęstość $d_{\frac{20}{4}}$	0,8632	0,8612	0,8638	0,8634	0,8670
3. polaryzacja wł.	+ 13,68 ⁰	+ 15,98 ⁰	+ 15,86 ⁰	+ 12,91 ⁰	+ 14,53 ⁰
4. ciśnienie w mm	750	750	750	756	756
5. refrakcja $n_{\frac{20}{D}}$	1,4730	1,4728	1,4728	1,4722	1,4725
6. stała Kurtza—Warda	1,0414	1,0410	1,0409	1,0405	1,0390
7. temp. topnienia nitrozatu Δ^3 -karenu	140—141 ⁰	139,5—140 ⁰	139—140 ⁰	140,5—141 ⁰	140—141 ⁰
8. refrakcja molarna	44,27	44,33	44,32	44,22	44,06

Tabela 6
Stałe charakterystyczne dla l-limonenu i dwupentenu

Stałe	I	II	III	IV	V
1. temp. wrzenia	175—176 ⁰	176—177 ⁰	176—177 ⁰	173—177 ⁰	173—177 ⁰
2. ciśnienie w mm	760	760	760	758	758
3. gęstość $d_{\frac{20}{4}}$	0,8488	0,8476	0,8420	0,8486	0,8495
4. polaryzacja wł.	—38,06 ⁰	—25,49 ⁰	—27,59 ⁰	—38,58 ⁰	—19,05 ⁰
5. refrakcja $n_{\frac{20}{D}}$	1,4779	1,4780	1,4786	1,4778	1,4771
6. „ RM_D	45,43	45,46	45,53	45,30	45,22
7. stała Kurtza—Warda	1,0535	1,0540	1,0546	1,0535	1,0524
8. temp. topnienia cztero- bromku l-limonenu	103,0—103 ⁰	102—103 ⁰	103—103,5 ⁰	104—105 ⁰	103,8—104 ⁰

Na podstawie tabel 3A, 3E, 3C, 3D, 3E obliczono skład ilościowy badanych terpen-
tyn. Wyniki zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7
Skład ilościowy terpen-
tyn balsamicznych

Składniki w %	I	II	III	IV	V
1. α -pinen	57,40	44,62	49,13	55,77	53,08
2. β -pinen	7,52	8,70	5,95	5,68	5,90
3. d- Δ^3 -karen	25,57	36,68	34,28	30,02	34,85
4. l-limonen i dwupenten	2,68	4,23	3,43	5,53	3,99
5. frakcje wyższe	6,83	5,77	7,21	3,00	2,18
Razem :	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

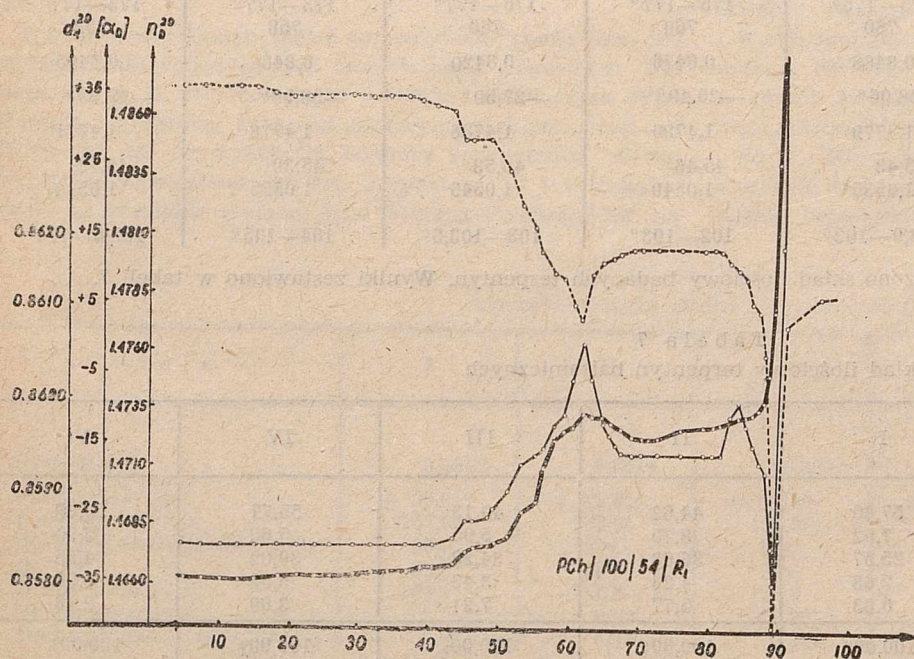
126,5°. Czystego kwasu nopinowego otrzymano znikome ilości. Metoda preparowania nitrozochloru beta-pinenu była analogiczna do metody otrzymywania nitrozochloru alfa-

pinenu. Nitrochlorek beta-pinenu topił się w 127,5 — 128,0° ad 3. Do charakterystyki Δ^3 -karenu wzięto frakcje 35, 36, 37 (tabela 3A). Po przedestylowaniu znad sodu metalicz-

Tabela 3A
Protokół destylacji terpentyny I

Ilość gramów; 1223

Nr fr,	mm	t°	od początku oddestylow.		n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D	Składniki w %				
			w gramach	%				α-pinen	β-pinen	Δ ³ -karen	limonen	Wyższe frakcji
1	10	35	30,07	2,45	1,4664	0,8584	35,65	2,44	0,01	—	—	—
2	"	35	62,22	5,08	62	84	36,45	5,06	0,02	—	—	—
3	"	"	95,89	7,84	62	84	35,55	7,79	0,05	—	—	—
4	"	"	123,19	10,48	62	84	35,49	10,42	0,06	—	—	—
5	"	"	160,89	13,15	62	84	35,65	13,09	0,06	—	—	—
6	"	"	194,56	15,92	62	84	35,48	15,85	0,07	—	—	—
7	"	"	227,88	18,62	63	84	35,30	18,73	0,09	—	—	—
8	8	35	263,00	21,46	63	84	35,03	21,34	0,12	—	—	—
9	"	"	295,17	24,22	63	84	34,41	24,04	0,18	—	—	—
10	"	"	328,52	26,86	63	84	34,49	26,62	0,24	—	—	—
11	"	"	359,77	29,43	64	84	34,72	29,14	0,29	—	—	—
12	"	"	391,42	32,00	65	84	34,38	31,65	0,35	—	—	—
13	"	"	421,97	34,50	65	84	34,49	34,09	0,41	—	—	—
14	"	"	453,49	37,09	65	84	34,54	36,63	0,46	—	—	—
15	"	"	477,01	39,00	67	84	34,20	38,50	0,50	—	—	—
16	"	36	504,01	41,21	67	84	33,09	40,60	0,61	—	—	—
17	"	"	537,31	43,93	67	85	32,38	43,15	0,78	—	—	—
18	"	"	557,00	45,50	73	87	28,64	44,52	0,98	—	—	—
19	"	"	573,62	46,91	75	87	28,12	45,71	1,20	—	—	—
20	"	"	590,35	48,28	76	87	27,95	46,88	1,40	—	—	—
21	"	"	607,00	49,64	77	88	27,83	48,04	1,60	—	—	—
22	"	"	629,13	51,45	80	90	23,74	49,45	2,00	—	—	—
23	"	37	657,76	53,79	91	93	19,02	51,02	2,77	—	—	—
24	"	38	674,56	55,17	95	95	16,52	51,91	3,26	—	—	—
25	"	"	691,44	56,53	1,4710	96	13,23	52,64	3,89	—	—	—
26	"	39	709,77	58,17	22	97	8,55	53,45	4,72	—	—	—
27	"	40	726,87	54,43	26	98	7,56	54,05	5,38	—	—	—
28	"	"	743,62	60,80	27	0,8602	5,30	54,65	6,15	—	—	—
29	"	41	759,87	62,13	34	05	3,83	55,10	6,94	—	—	—
30	"	42	775,82	63,43	32	0,8602	9,60	—	7,04	1,20	—	—
31	"	42	792,23	64,77	31	0,8597	11,17	—	7,15	2,43	—	—
32	"	43	808,36	66,10	28	96	16,87	—	7,22	3,69	—	—
33	"	"	825,61	67,51	28	94	12,04	—	7,29	5,03	—	—
34	"	"	845,46	69,23	24	94	13,43	—	7,30	6,74	—	—
35	"	"	863,53	70,62	24	94	13,52	—	7,31	8,12	—	—
36	"	"	893,58	73,08	22	94	13,58	—	7,31	10,58	—	—
37	"	"	937,01	76,61	27	94	13,58	—	7,32	13,10	—	—
38	"	45	967,14	79,07	28	94	13,67	—	—	15,56	—	—
39	"	"	984,50	80,50	28	94	13,67	—	—	16,99	—	—
40	12	53	1001,49	81,89	29	94	12,84	—	—	18,36	0,02	—
41	10	55	1016,49	83,12	31	98	11,63	—	—	19,54	0,07	—
42	"	"	1033,07	84,54	32	0,8599	10,23	—	—	20,86	0,17	—
43	"	56	1045,27	85,47	32	97	9,95	—	—	22,68	0,26	—
44	"	"	1055,02	86,28	33	95	4,88	—	—	23,35	0,40	—
45	"	"	1063,95	87,00	35	93	4,63	—	—	24,31	0,53	—
46	"	57	1072,63	87,72	38	92	—2,79	—	—	24,43	0,76	—
47	"	59	1082,55	88,51	50	84	—27,20	—	—	24,55	1,43	—
48	"	60	1088,56	89,00	76	80	—40,95	—	—	—	1,92	—
49	12	64	1097,92	89,78	1,4840	85	—21,92	—	—	—	2,42	0,28
50	12	70	1106,40	90,42	1,4878	0,8616	+1,34	—	—	—	2,65	0,71
Pozostałość			1177,40	96,25	1,5080	0,9534	+6,29	—	—	—	—	6,54
Straty			45,60	3,75	—	—	—	2,30	0,20	1,02	0,03	0,29
								57,40	7,52	25,57	2,68	6,83

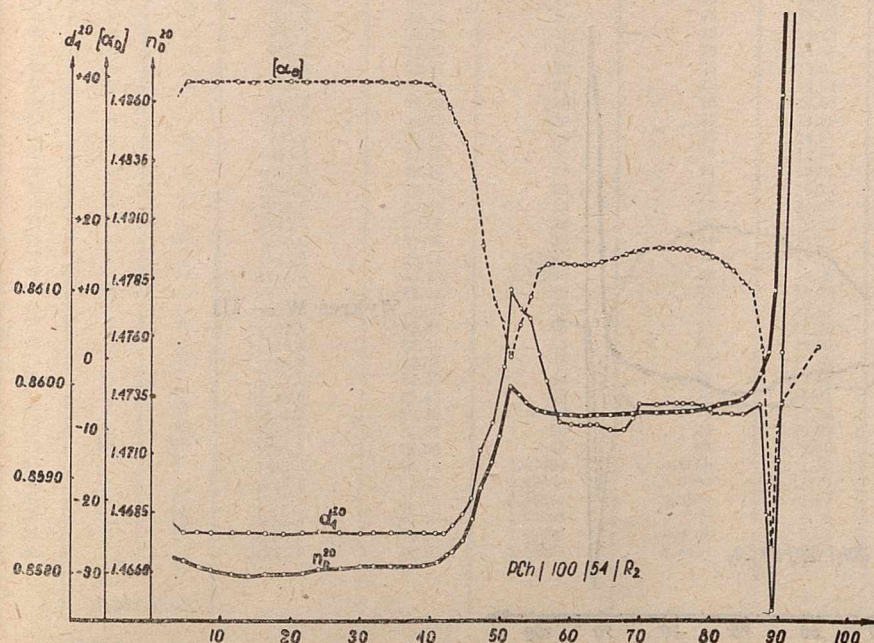


Wykres W — I

Tabela 3B
Protokół destylacji terpentyny 2

Ilość gramów; 1303,0

Nr fr.	mm	t°	od początku oddestylow.		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D	Składniki w %				
			w gramach	%				α-pinen	β-pinen	Δ ³ -karen	limonen	wyższe frakcje
1	20	58	31,40	2,41	1,4662	0,8587	33,23	2,40	0,01	—	—	—
2	15	53	63,85	4,90	64	0,8586	33,01	4,86	0,01	—	—	—
3	10	38	99,20	7,61	64	86	33,30	7,56	0,05	—	—	—
4	8	34	132,80	10,20	64	86	33,49	10,14	0,06	—	—	—
5	"	"	164,25	12,61	64	85	33,06	12,53	0,08	—	—	—
6	"	"	195,30	14,99	65	85	33,37	14,90	0,09	—	—	—
7	"	"	231,15	17,74	65	85	33,08	17,63	0,11	—	—	—
8	"	"	264,55	20,31	65	85	32,78	20,16	0,15	—	—	—
9	"	"	292,65	22,46	66	85	33,01	22,39	0,17	—	—	—
10	"	"	327,30	25,12	66	85	32,61	24,91	0,21	—	—	—
11	"	"	360,91	27,70	67	85	32,38	27,43	0,27	—	—	—
12	"	"	395,21	30,33	68	85	30,69	29,92	0,41	—	—	—
13	"	"	426,58	32,74	68	85	29,82	32,16	0,58	—	—	—
14	"	"	448,93	34,45	68	85	29,17	33,63	0,82	—	—	—
15	"	"	472,53	36,26	69	85	29,12	35,29	0,97	—	—	—
16	"	"	490,20	37,62	72	85	28,71	36,52	1,10	—	—	—
17	"	"	506,40	38,87	74	85	28,85	37,65	1,22	—	—	—
18	"	35	522,95	40,15	76	86	28,32	38,30	1,35	—	—	—
19	"	36	540,25	41,47	80	87	25,67	39,92	1,55	—	—	—
20	"	"	557,95	42,83	91	88	18,87	41,09	1,84	—	—	—
21	"	"	576,45	44,25	1,4702	89	13,51	42,56	2,49	—	—	—
22	"	37	591,05	45,37	08	92	12,51	42,33	2,94	—	—	—
23	"	38	608,55	46,71	23	0,8600	2,91	43,28	3,73	—	—	—
24	"	39	627,25	48,15	42	03	-2,67	43,41	4,74	—	—	—
25	"	40	644,55	49,46	38	0,8599	+1,34	—	5,30	0,75	—	—
26	"	41	662,20	50,83	39	98	3,08	—	5,82	1,60	—	—
27	"	"	679,50	52,13	38	97	4,10	—	6,25	2,47	—	—
28	"	43	696,87	53,50	39	97	6,91	—	6,61	3,48	—	—
29	"	"	715,87	54,99	36	0,8597	7,96	—	6,95	4,53	—	—
30	"	44	733,12	56,27	35	97	8,91	—	7,22	5,64	—	—
31	"	45	752,39	57,75	37	98	11,56	—	7,41	6,93	—	—
32	"	"	768,99	59,02	35	96	11,79	—	7,57	8,02	—	—
33	"	"	781,77	60,01	35	96	12,09	—	7,68	8,92	—	—
34	"	"	814,92	62,55	33	96	12,38	—	7,94	10,20	—	—
35	"	"	831,34	63,81	33	95	12,47	—	8,07	11,83	—	—
36	"	"	850,43	65,26	32	95	13,27	—	8,21	12,64	—	—
37	"	"	870,06	66,77	28	95	14,41	—	8,28	14,08	—	—
38	"	"	902,13	69,23	27	95	14,58	—	8,38	16,44	—	—
39	"	46	920,18	70,63	26	95	14,88	—	8,43	17,79	—	—
40	"	47	940,06	72,14	26	95	14,90	—	8,47	19,26	—	—
41	"	"	951,31	73,48	26	95	15,12	—	8,48	20,59	—	—
42	"	"	975,94	74,91	28	95	15,42	—	8,49	22,11	—	—
43	"	"	994,24	76,32	31	95	15,63	—	8,50	23,51	—	—
44	"	"	1016,69	78,03	32	95	14,02	—	—	24,14	0,08	—
45	"	"	1037,29	79,62	32	95	14,14	—	—	25,66	0,15	—
46	"	"	1056,04	81,06	32	94	13,60	—	—	27,01	-0,24	—
47	"	48	1073,89	82,43	34	94	12,57	—	—	28,28	0,33	—
48	"	"	1190,74	83,71	34	94	12,40	—	—	29,44	0,45	—
49	"	49	1103,79	85,09	36	94	12,23	—	—	30,69	0,59	—
50	"	50	1126,94	86,48	1,4738	0,8595	9,48	—	—	31,93	0,83	—
51	"	51	1146,30	87,96	40	96	7,12	—	—	33,95	1,19	—
52	"	"	1162,62	89,28	46	88	2,49	—	—	34,51	1,95	—
53	"	52	1175,88	90,24	64	82	-21,20	—	—	35,61	2,81	—
54	"	"	1186,97	91,11	1,4806	76	-22,16	—	—	35,68	3,61	—
55	"	53	1198,03	91,94	37	78	-5,82	—	—	—	3,82	0,62
56	"	55	1209,03	92,76	63	0,8602	-2,90	—	—	—	4,13	1,11
Fozostałość Straty			1266,03	97,18 2,82	1,5033	0,9486	-1,26	—	—	—	—	5,13 0,24
								44,62	8,70	36,68	4,23	5,77

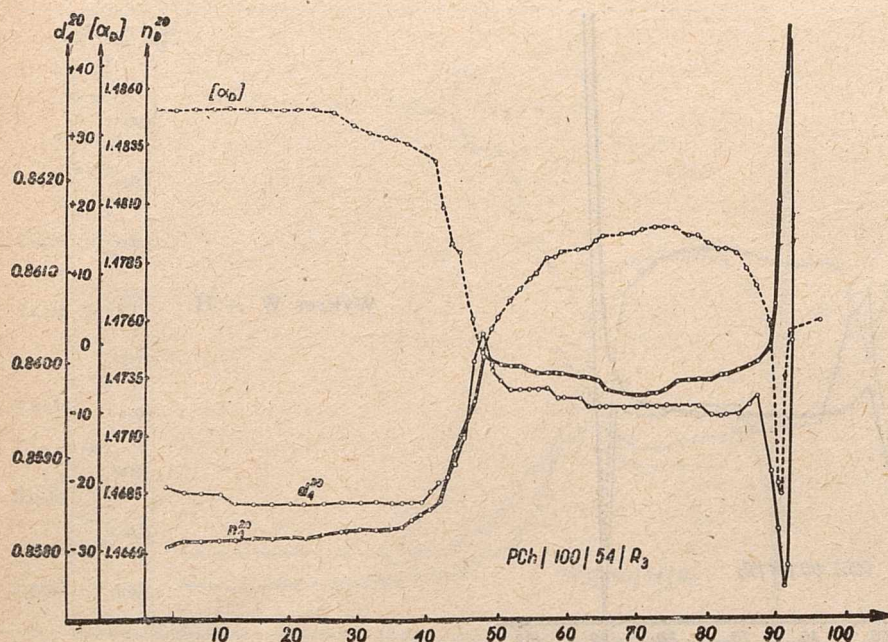


Wykres W — II

Tabela 3C
Protokół destylacji terpentyny 3

Ilość gramów : 1290

Nr fr.	mm	t ^o	od początku oddestylow.		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D	Składniki w %%				
			w gramach	%% %				α-pinen	β-pinen	Δ ³ -karen	limonen	wyższe frakcje
1	18	51	31,05	2,40	1,4667	0,8586	36,01	2,06	0,34	—	—	—
2	"	"	62,72	4,86	64	84	39,61	4,49	0,37	—	—	—
3	"	"	93,57	7,25	62	84	39,67	6,80	0,45	—	—	—
4	"	"	124,37	9,64	60	84	39,78	9,17	0,47	—	—	—
5	"	"	157,02	12,17	59	84	39,89	11,68	0,49	—	—	—
6	"	"	187,22	14,51	58	84	39,84	14,00	0,51	—	—	—
7	20	53	218,47	16,93	59	84	39,84	16,40	0,53	—	—	—
8	"	"	252,34	19,56	59	84	39,61	19,00	0,56	—	—	—
9	"	"	286,49	22,21	59	84	39,78	21,62	0,59	—	—	—
10	"	"	317,91	24,64	60	84	40,01	24,04	0,60	—	—	—
11	"	"	356,59	27,64	61	84	39,84	27,02	0,62	—	—	—
12	16	48	387,84	30,06	62	84	39,73	29,41	0,65	—	—	—
13	"	"	420,29	32,58	62	84	39,61	31,90	0,68	—	—	—
14	"	"	451,14	34,97	62	84	39,43	34,26	0,71	—	—	—
15	"	"	482,14	37,34	62	84	39,50	36,59	0,75	—	—	—
16	"	"	513,04	39,97	63	84	38,68	38,95	0,82	—	—	—
17	"	"	531,94	41,24	64	84	37,40	40,35	0,89	—	—	—
18	"	"	548,97	42,56	70	84	36,12	41,58	0,98	—	—	—
19	"	"	565,87	43,86	71	85	34,24	42,78	1,08	—	—	—
20	"	49	582,67	45,16	72	86	31,01	43,94	1,22	—	—	—
21	"	"	599,69	46,50	82	88	25,73	44,94	1,59	—	—	—
22	"	5	617,24	47,84	96	93	13,30	45,71	2,13	—	—	—
23	"	"	634,94	49,21	1,4707	96	8,90	46,35	2,86	—	—	—
24	10	47	653,24	50,63	18	0,8602	5,69	46,93	3,70	—	—	—
25	"	"	665,56	51,57	39	10	0,70	47,21	4,33	—	—	—
26	"	"	682,01	52,86	34	08	5,98	—	4,71	0,91	—	—
27	"	"	700,11	54,28	39	07	9,35	—	4,98	1,06	—	—
28	"	"	716,41	55,52	30	03	13,02	—	5,10	1,38	—	—
29	"	"	732,44	56,76	28	0,8598	13,96	—	5,17	1,45	—	—
30	"	"	762,96	59,14	28	96	13,90	—	5,31	3,69	—	—
31	"	"	781,41	60,56	28	96	13,90	—	5,40	5,02	—	—
32	"	"	798,89	61,93	28	96	13,95	—	5,48	6,31	—	—
33	"	"	815,26	63,23	28	96	13,96	—	5,55	7,54	—	—
34	"	"	832,26	64,52	28	96	14,23	—	5,60	8,78	—	—
35	"	"	862,96	66,89	27	95	14,89	—	5,67	11,08	—	—
36	6	48	880,06	68,22	27	95	15,24	—	5,70	12,38	—	—
37	"	"	897,29	69,55	28	97	15,58	—	5,72	13,69	—	—
38	"	"	913,66	70,87	28	98	15,81	—	—	15,01	—	—
39	"	"	941,66	73,00	28	0,8698	15,64	—	—	17,13	0,01	—
40	"	49	958,56	74,37	28	98	15,62	—	—	18,49	0,02	—
41	"	"	975,69	75,63	28	98	15,50	—	—	19,74	0,03	—
42	"	"	992,19	76,91	28	98	15,50	—	—	21,74	0,04	—
43	"	"	1008,74	78,20	28	98	15,48	—	—	23,03	0,05	—
44	"	"	1026,04	79,52	29	98	15,23	—	—	23,32	0,07	—
45	"	"	1043,09	80,85	30	97	14,86	—	—	25,62	0,10	—
46	"	50	1059,29	82,12	31	97	14,62	—	—	27,35	0,14	—
47	"	"	1075,64	83,39	32	0,8597	14,10	—	—	28,03	0,19	—
48	"	"	1098,44	85,15	32	0,8597	13,20	—	—	29,75	0,27	—
49	"	"	1115,19	86,44	36	97	9,98	—	—	30,86	0,45	—
50	8	54	1132,19	87,84	45	98	1,93	—	—	32,68	1,90	—
51	8	56	1141,86	88,53	1,4754	0,8586	-16,90	—	—	32,98	2,42	—
52	"	58	1151,46	89,23	82	76	-26,88	—	—	—	3,12	—
53	"	"	1160,06	89,97	1,4832	92	-9,36	—	—	—	3,26	0,60
54	"	61	1169,06	90,63	62	0,8604	-6,05	—	—	—	3,32	1,40
pozostałość straty			72,06	96,18 3,82	1,5036	0,9472	+ 2,32	—	—	—	—	6,95
								1,92	0,23	1,30	0,11	0,26
								49,13	5,95	34,28	3,43	7,21



Wykres W — III

Tabela 3 E

Protokół destylacji 5

Ilość gramów 1284

Nr fr.	mm	t°	od początku oddestylowano		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D	Składniki w %				
			w gramach	% %				α pinen	β pinen	Δ ³ karen	limonen	wyższe fr
1	12	36	36,60	2,85	1,46430	0,8585	34,98	2,85	0,15	—	—	—
2	"	"	69,60	4,31	30	95	36,99	4,15	0,16	—	—	—
3	10	"	107,00	8,34	30	95	37,35	8,10	0,24	—	—	—
4	8	34	144,70	11,25	40	95	36,07	10,94	0,31	—	—	—
5	6	"	180,60	14,06	45	95	34,92	13,59	0,47	—	—	—
6	"	"	213,30	16,61	70	90	35,27	16,01	0,61	—	—	—
7	8	"	234,20	18,21	50	95	35,83	17,58	0,63	—	—	—
8	"	"	254,00	19,78	50	90	36,32	19,07	0,71	—	—	—
9	"	"	272,70	21,27	45	95	36,11	20,48	0,75	—	—	—
10	"	"	293,10	22,77	85	95	34,90	21,97	0,88	—	—	—
11	"	"	312,30	24,32	50	90	36,32	23,42	0,90	—	—	—
12	"	"	332,40	25,89	50	95	38,21	24,99	0,91	—	—	—
13	"	"	353,00	27,50	20	95	34,78	26,50	1,00	—	—	—
14	"	"	373,60	29,10	65	95	34,90	28,02	1,08	—	—	—
15	"	"	392,80	30,60	65	95	34,90	29,43	1,17	—	—	—
16	"	"	411,00	32,03	60	90	37,64	30,84	1,19	—	—	—
17	"	"	429,20	33,42	60	95	35,17	32,19	1,23	—	—	—
18	"	"	449,60	35,01	65	90	37,95	33,77	1,24	—	—	—
19	"	"	469,90	36,29	65	90	37,83	35,04	1,25	—	—	—
20	"	"	477,40	37,19	70	95	38,74	35,93	1,26	—	—	—
21	"	"	489,90	38,16	75	95	36,64	36,89	1,27	—	—	—
22	"	"	501,40	39,05	75	90	36,90	37,77	1,28	—	—	—
23	"	"	512,90	39,98	70	90	37,25	38,66	1,32	—	—	—
24	"	"	525,40	41,01	70	90	37,48	39,62	1,39	—	—	—
25	"	"	530,40	41,31	70	90	36,64	39,91	1,40	—	—	—
26	"	"	539,90	42,05	75	90	36,10	40,64	1,41	—	—	—
27	"	"	551,40	43,05	70	90	35,38	41,57	1,48	—	—	—
28	"	"	559,90	43,51	1,46520	0,8615	31,87	42,01	1,50	—	—	—
29	"	"	569,90	44,39	55	15	27,74	42,81	1,58	—	—	—
30	"	"	578,00	45,09	55	15	27,85	43,38	1,71	—	—	—
31	"	"	589,40	45,91	45	15	27,85	44,05	1,86	—	—	—
32	"	"	597,90	46,52	20	20	29,00	44,61	1,91	—	—	—
33	"	"	608,40	47,38	25	20	29,58	45,32	2,06	—	—	—
34	"	"	617,90	48,13	1,46630	30	23,98	45,87	2,26	—	—	—
35	"	36	629,40	49,02	35	30	22,94	46,53	2,45	—	—	—
36	"	"	640,50	49,90	50	30	22,71	47,16	2,74	—	—	—
37	"	"	651,50	50,74	50	30	22,47	47,78	2,96	—	—	—
38	"	"	662,50	51,61	65	35	21,54	48,39	3,22	—	—	—
39	8	"	674,60	52,50	65	40	21,99	49,03	3,47	—	—	—
40	"	"	684,50	53,32	70	45	20,01	49,57	3,75	—	—	—
41	"	"	694,50	54,10	1,46710	45	18,16	50,08	4,02	—	—	—
42	"	"	707,00	55,66	55	40	17,47	51,31	4,34	—	—	—
43	"	"	717,60	55,63	60	60	15,58	51,32	4,35	—	—	—
44	"	"	727,00	56,62	40	65	18,46	—	4,36	0,76	—	—
45	6	"	739,00	57,60	1,46825	70	14,87	—	4,73	1,91	—	—
46	"	"	750,00	58,42	25	70	14,53	—	4,99	2,11	—	—
47	"	"	761,00	59,29	25	70	14,28	—	5,01	2,96	—	—
48	8	"	770,50	60,03	25	70	14,16	—	5,02	3,69	—	—
49	"	"	785,50	61,20	25	75	14,16	—	5,05	4,83	—	—
50	6	38	798,5	62,20	1,46825	0,8675	13,98	—	5,08	5,80	—	—
51	"	"	810,0	63,10	25	70	14,01	—	5,09	6,69	—	—
52	"	"	821,8	64,01	25	70	14,01	—	5,11	7,58	—	—
53	9	"	832,8	64,90	25	75	13,83	—	5,17	8,41	—	—
54	"	"	843,8	65,71	25	75	13,89	—	5,18	9,21	—	—
55	8	"	854,8	66,60	25	70	14,06	—	5,21	10,07	—	—
56	"	37,5	867,3	67,59	20	70	14,01	—	5,23	11,04	—	—
57	"	"	878,8	68,45	20	75	14,06	—	5,24	11,89	—	—
58	"	"	889,8	69,31	20	75	13,89	—	5,27	12,72	—	—
59	"	"	901,3	70,21	20	75	14,06	—	5,30	13,59	—	—
60	"	"	913,3	71,15	20	75	14,29	—	5,33	14,50	—	—
61	"	"	922,8	71,90	20	75	14,27	—	5,35	15,23	—	—
62	"	"	935,3	72,87	20	75	13,81	—	5,36	16,17	—	—
63	"	"	947,3	74,11	25	75	14,11	—	5,70	17,09	—	—
64	"	"	960,3	74,80	20	75	14,52	—	5,71	17,77	—	—
65	"	"	971,8	76,02	25	75	14,29	—	—	18,98	0,01	—
66	"	"	985,3	77,75	20	75	14,11	—	—	19,98	0,04	—
67	"	"	997,8	77,76	25	70	13,84	—	—	20,08	0,65	—
68	"	"	1007,0	78,42	25	70	13,84	—	—	20,73	0,76	—
69	"	"	1018,5	79,26	20	75	14,23	—	—	21,46	0,77	—
70	"	"	1030,0	80,22	25	75	14,23	—	—	22,39	0,80	—
71	"	"	1041,5	81,08	20	70	14,18	—	—	23,24	0,81	—
72	"	38	1050,0	81,78	20	70	14,30	—	—	23,91	0,82	—
73	"	"	1061,0	82,64	1,46845	75	13,81	—	—	24,77	0,83	—
74	"	39	1071,0	83,42	1,46930	85	13,70	—	—	26,45	0,84	—
75	9	"	1082,0	84,28	75	85	13,25	—	—	26,08	0,97	—
76	"	"	1092,5	85,06	75	85	12,68	—	—	27,05	0,98	—
77	"	40	1102,0	85,84	65	80	12,32	—	—	27,82	0,99	—
78	"	"	1114,5	86,78	50	80	12,03	—	—	28,72	1,03	—
79	"	41	1125,5	87,64	45	80	11,63	—	—	29,51	1,10	—
80	"	"	1137,5	88,58	45	80	11,40	—	—	30,26	1,29	—
81	"	44	1148,0	89,42	25	70	11,41	—	—	31,00	1,39	—
82	"	47	1158,5	90,18	00	70	11,88	—	—	31,75	1,40	—
83	"	49	1169,2	91,06	30	70	10,32	—	—	32,47	1,56	—
84	10	50	1181,7	92,00	45	60	8,19	—	—	33,26	1,71	—
85	"	52	1192,3	92,84	1,47000	0,8590	— 1,33	—	—	33,70	2,11	—
86	"	"	1202,8	93,62	1,47400	0,8495	— 19,77	—	—	33,71	2,88	—
87	"	53	1212,3	94,40	1,47550	0,8501	— 11,09	—	—	—	3,66	—
88	"	55	1221,3	95,12	1,47560	09	— 6,66	—	—	—	—	0,72
89	"	57	1230,3	95,80	1,47600	0,8750	+ 0,86	—	—	—	—	1,40
90	"	"	1240,8	96,58	1,48320	0,8965	+ 9,69	—	—	—	—	2,18
pozostałość								1,76	0,19	1,14	0,33	
straty								53,0 ⁸	5,90	34,86	3,99	2,18

Tabela 3D
Protokół destylacji 4

Ilość gramów : 1221

Nr fr.	mm	t°	od początku oddestylow.		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	[α] _D	Składniki w %				
			W gramach	% %				α-pinen	β-pinen	Δ ³ -karen	limonen	wyższe frakcje
1	11	35	36,5	3,02	1,46435	0,8595	36,47	2,99	0,03	—	—	—
2	10	34	73,0	6,03	30	95	35,25	5,90	0,13	—	—	—
3	34	34	108,5	8,96	30	95	35,09	8,81	0,15	—	—	—
4	34	34	144,5	11,93	30	95	37,13	11,68	0,25	—	—	—
5	34	34	179,5	14,82	30	95	35,74	14,49	0,33	—	—	—
6	34	34	198,8	16,40	30	95	35,75	16,03	0,37	—	—	—
7	8	34	218,0	18,00	35	95	36,34	17,62	0,38	—	—	—
8	6	34	237,5	19,60	30	95	36,43	19,21	0,39	—	—	—
9	34	34	257,0	21,22	30	95	36,12	20,79	0,43	—	—	—
10	34	34	276,0	23,31	35	95	35,77	22,83	0,48	—	—	—
11	34	34	295,5	24,40	30	95	36,41	23,91	0,49	—	—	—
12	34	34	315,0	26,61	30	95	36,55	26,10	0,51	—	—	—
13	34	34	334,0	27,58	50	95	36,24	27,52	0,52	—	—	—
14	34	34	353,0	29,19	70	95	34,32	28,55	0,60	—	—	—
15	34	34	372,0	30,71	65	95	33,56	30,02	0,69	—	—	—
16	34	35	391,6	32,30	65	95	33,50	31,53	0,77	—	—	—
17	34	36	410,0	33,91	65	96	33,38	32,99	0,92	—	—	—
18	34	36	430,6	35,51	55	96	33,20	34,49	1,02	—	—	—
19	34	36	449,0	37,10	50	96	32,80	35,94	1,16	—	—	—
20	34	36	468,0	38,64	45	95	32,46	37,38	1,20	—	—	—
21	34	36	487,0	40,21	50	95	32,20	38,81	1,40	—	—	—
22	34	36	506,0	41,80	55	0,8601	31,62	40,22	1,58	—	—	—
23	34	36	525,0	44,43	50	01	30,22	42,71	1,72	—	—	—
24	34	36	544,5	44,97	50	25	30,74	43,02	1,95	—	—	—
25	34	36	563,0	46,50	50	25	31,24	44,39	2,11	—	—	—
26	34	36	582,0	48,05	50	25	31,30	45,80	2,25	—	—	—
27	34	36	601,0	49,63	45	25	32,46	47,24	2,39	—	—	—
28	34	36	620,0	51,20	1,46590	25	28,52	48,56	2,64	—	—	—
29	34	36	639,0	52,82	1,46610	30	27,34	49,92	2,90	—	—	—
30	34	37	659,0	54,42	00	30	26,70	51,23	3,19	—	—	—
31	34	37	678,0	56,00	15	30	25,90	52,48	3,52	—	—	—
32	34	38	697,5	57,60	1,46750	30	21,67	—	3,53	1,59	—	—
33	34	39	716,5	59,17	1,46830	35	18,59	—	4,68	2,01	—	—
34	34	39	735,5	60,74	40	35	16,79	—	4,83	3,43	—	—
35	34	39	755,0	62,34	1,46905	35	18,28	—	4,64	5,02	—	—
36	34	40	744,0	63,90	75	20	12,27	—	4,85	6,56	—	—
37	34	42	793,0	65,50	1,47475	20	10,16	—	5,03	7,99	—	—
38	34	42	812,5	67,20	75	80	9,98	—	5,06	9,61	—	—
39	34	42	831,5	68,67	75	80	9,73	—	5,07	11,12	—	—
40	34	44	851,0	70,27	70	80	9,44	—	5,14	12,65	—	—
41	34	44	870,0	71,85	75	85	9,44	—	5,19	14,18	—	—
42	34	44	880,0	73,41	75	85	10,02	—	5,20	55,75	—	—
43	34	44	909,0	75,08	75	85	9,96	—	—	17,37	0,03	—
44	34	44	929,9	76,71	75	85	9,85	—	—	18,99	0,04	—
45	34	44	949,0	78,38	75	75	9,91	—	—	20,63	0,07	—
46	34	46	969,0	80,02	1,47700	80	9,10	—	—	22,20	0,14	—
47	34	46	988,5	81,64	00	75	8,52	—	—	23,71	0,25	—
48	34	46	1007,5	82,96	80	65	7,51	—	—	24,19	1,09	—
49	34	47	1027,5	84,80	1,47800	50	6,12	—	—	24,63	1,43	—
50	34	49	1048,0	86,54	00	0,8590	—0,7	—	—	27,09	1,77	—
51	34	47	1067,5	88,10	1,47800	0,8500	—7,05	—	—	27,09	3,34	—
52	34	49	1080,0	89,19	1,47835	0,8495	—38,58	—	—	27,82	3,68	—
53	34	50	1092,0	90,18	1,47910	85	—21,21	—	—	—	4,68	—
54	34	54	1102,5	91,06	1,48330	0,8600	+ 0,35	—	—	—	—	0,88
55	34	58	1112,5	91,88	1,48410	0,8800	+ 2,67	—	—	—	—	1,70
Pozostałość Straty			1117,5	92,26	1,48990	0,8995	+10,02	3,29	0,48	2,2	0,85	3,00
								55,77	5,68	30,02	5,53	3,00

nego frakcja wrząca w 169,5 do 170,2° (p=750 mm) posiadała następujące stałe fizyczne:

$$d_4^{20} = 0,8632; [\alpha]_D = +13,68^\circ; n_D^{20} = 1,4730;$$

$$RM_D = 44,27; n - \frac{d}{2} = 1,0114$$

Nitrozat Δ³-karenu przygotowany w zwykły sposób¹⁴⁾. Otrzymany nitrozat topił się w temp. 140—141°.

ad. 4. Do charakterystyki limonenu wzięto frakcje 47, 48, 49 (tabela 3A). Po przedestylowaniu znad sodu metalicznego frakcja przechodząca w temp. 175—176° (p=748 mm) posiadała następujące stałe fizyczne:

$$d_4^{20} = 0,8488; [\alpha]_D = -38,06^\circ; n_D^{20} = 1,4779;$$

$$RM_D = 45,43; n - \frac{d}{2} = 1,05$$

Czterobromek limonenu sporządzony metodą Gaponenko-¹⁵⁾ topił się w 103—103,5° C.

ad. 5. Frakcji wyżej wrzącej nie badano.

Analogiczne określenia przeprowadzono dla składników terpentyn II, III, IV i V. Wyniki zestawiono w tabelach 4, 5, 6.

Otrzymano 28.10.53.

Literatura

1. M. H. Barraud — Contribution à l'étude des essences de thérebenthine. Bordeaux, 1928.
2. O Achmatowicz, Wiad. Farm., 55, 17, (1928).
3. P. Buffault — Le pin maritime dans le Sud-Ouest de la France. Memoire, Bordeaux, 1927.
4. W. Krestinski, Malewskaja, Żurn. prikl. Chim. 6, 1063 (1933).
5. M. Bułala, H. Kuczyński, Roczn. Chem. 26, 58 (1952).
6. H. Kuczyński ibid. 26, 143 (1952).
7. Darmon — Thèse de Doctorat, Paris 1910. Ann. d. Chem. et d. Phys. 8-me série XII, 495, Paris, 1911.
8. Dupont — Les essences de thérebenthine, Paris, 1926.
9. I. Bardyszew, A. Piriatyński, Żurn. prikl. Chim. 21, 1174 (1948).
10. D'Ans, Lax — Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.
11. M. Bułala — Dysertacja doktorska, Wrocław, 1949.
12. M. Bułala — Badania nad składem polskich terpentyn z Pinus silvestris, Wrocław, 1952.
13. Wallach, Ann. 245, 201 (1888), 253, 261 (1889).
14. I. Bardyszew, A. Piriatyński, K. Bardyszewa, O. Czerniajewa, Żurn. prikl. Chim. 20, 1308 (1947), 23, 203 (1950).
15. W. Zacharewicz, Synthèses dans la série du myrténol, Paris, 1935.
16. W. Krestinski, F. Sołodki, Ż. prakt. Chim. 126, 1 (1930).
17. I. L. Simonson, „The Terpenes“, Cambridge, 1949.
18. T. Gaponenkow, Z. obszcz. Chim., 7, 994, (1937).

Charakterystyka pigmentów żółcieni kadmowej jako substancji katalizujących

667.622:546.482.21:542.973

A. Krause i M. Kranz

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniw. Poznańskiego

Badano pigmenty CdS o barwie od cytrynowożółtej do ciemnopomarańczowej otrzymane na drodze mokrej w temperaturze od 0—100° z roztworu CdSO₄, czy też w reakcji topochemicznej z CdC₂O₄ lub CdCO₃ pod wpływem gazowego H₂S lub Na₂S. Niektóre z tych preparatów poddawano obróbce termicznej przy 500—1000°. Rozkład H₂O₂ w 37° przez wspomniane pigmenty jest słaby. Mogą one być jednak aktywnymi nośnikami dla pewnych jonów (np. Cu⁺) zaadsorbowanych na ich powierzchni. Stosując CdS jako nośnik dla jonów Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]³⁻ + Cu⁺ stwierdzono charakterystyczne różnice w rozkładzie H₂O₂ (reakcja I rzędu). Spośród 6 możliwych kombinacji (mutacja katalityczna) nadają się do tego celu katalizatory wieloskładnikowe preparowane wg kolejności: CdS + Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]³⁻ + Cu⁺ lub CdS + [Fe(CN)₆]³⁻ + Co⁺⁺ + Cu⁺. Należy je uważać za koloidowe związki superkompleksowe o strukturze rodnikowej. Opisana metoda jako jedna z najczulszych nadaje się do kontroli technicznej poszczególnych pigmentów CdS.

Исследованы пигменты CdS от лимонно-желтого до темно-оранжевого цвета, полученные мокрым путем при температуре от 0° до 100°C из раствора CdSO₄ или в топохимической реакции с CdC₂O₄ или CdCO₃ действием газообразного H₂S или Na₂S. Некоторые из этих препаратов подвергались термической обработке при температуре 500°—1000°. При температуре 37° H₂O₂ разлагается слабо вышеупомянутыми пигментами. Эти пигменты могут однако оказаться активными носителями для некоторых ионов (напр. Cu⁺), адсорбированных на их поверхности. Применяя CdS в качестве носителя для ионов Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]³⁻ + Cu⁺, обнаружено характеристические разницы разложения H₂O₂ (реакция I порядка). Из 6 возможных комбинаций (каталитическая мутация) для этой цели пригодны многокомпонентные катализаторы, приготовленные с последовательностью: CdS + Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]³⁻ + Cu⁺ или CdS + [Fe(CN)₆]³⁻ + Co⁺⁺ + Cu⁺. Следует принять, что эти катализаторы представляют собой коллоидные суперкомплексные соединения со структурой радикалов. Как один из более чувствительных методов, описанный метод пригоден к техническому контролю некоторых пигментов CdS.

Cadmium sulphide pigments obtained from CdSO₄ solution at temperatures of 0 — 100° C or in topochemical reaction between CdC₂O₄ or CdCO₃ and H₂S(gas) or Na₂S, coloured from lemon-yellow to dark-orange have been investigated. Some of these pigments underwent thermal treatment at 500—1000° C. The decomposition of H₂O₂ by these pigments at 37° C is insignificant. The pigments can however act as active carriers of different ions (e.g. Cu⁺) adsorbed on their surface. By applying CdS as carrier for such ions as Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]³⁻ + Cu⁺ characteristic differences in H₂O₂ decomposition (reaction of the I degree) have been observed. Among the six possible combinations (catalytic mutation) multicomponent catalysts which have been prepared successively: CdS + Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]³⁻ + Cu⁺ or CdS + [Fe(CN)₆]³⁻ + Co⁺⁺ + Cu⁺ are suitable for this purpose. They must be considered as colloidal supercomplex compounds of radical structure. As one of the most sensitive methods, the described procedure is suitable for technical control of individual cadmium sulphide pigments.

Pigmenty CdS czyli żółcienie kadmowe zalicza się do tzw. pigmentów szlachetnych stosowanych przede wszystkim w technice artystycznej, jak np. w malarstwie oraz do barwienia szkła, porcelany i gumy. Mimo stosunkowo wysokiej ceny popyt na wspomniane pigmenty jest duży, tak że produkcja ich daje niewątpliwie korzyści tym bardziej, że związki te wyróżniają się piękną i pełną barwą obejmującą dużą skalę kolorów od jasnożółtych do ciemnopomarańczowych.

Szczególnie dobre warunki produkcji istnieją w Polsce, gdzie znajdują się bogate złoża rud cynkowych zawierających domieszki kadmu.

Mimo podobnego w wielu przypadkach składu chemicznego odpowiadającego często w znacznym przybliżeniu wzorowi CdS, różnice fizyczne żółcieni kadmowych mogą być poważne. Dotyczy to zarówno preparatów otrzymywanych na drodze mokrej jak i na drodze suchej. Na drodze mokrej można uzyskać wszystkie odcienie żółcieni kadmowej, podczas gdy na drodze suchej powstają raczej odmiany ciemniejsze. Według Allena i Grenshawa¹⁾ barwa wzgl. swoisty odcień pigmentu zależy jest od stanu rozdrobnienia CdS. Ten ostatni może być krystaliczny lub bezpostaciowy. Zależy to od właściwej metody preparatywnej wymagającej przestrzegania określonych warunków eksperymentalnych. Ścisłej definiując, strącanie siarkowodorem lub siarczkami alkaliów działających na zimne roztwory siarczynu kadmu sprzyja tworzeniu się jasnożółtych pigmentów. Przy podwyższeniu temperatury oraz stężenia i stopnia zakwaszenia roztworów CdSO₄ barwa preparatów

stopniowo pogłębia się w kierunku pomarańczowo-czerwonej. W związku z tymi różnicami Buchner²⁾ wyraża pogląd, że istnieją dwie odmiany CdS, mianowicie α — i β. Przeważnie bywa tak, że siarczek kadmu otrzymany na drodze mokrej składa się z obydwu odmian. Odmiana β odznacza się większą gęstością³⁾ i według zdania Buchnera jest produktem polimeryzacji α — odmiany. Wyższa temperatura oraz ciśnienie sprzyjają tworzeniu się β — formy. W. J. Müller i G. Löffler⁴⁾ badali zależność barwy od pH środowiska strącania CdS obserwując pogłębienie barwy od żółtej do pomarańczowej ze wzrastającym stopniem zakwaszenia mieszaniny reagującej. Poza tym ci sami autorzy stwierdzili na podstawie zdjęć rentgenowskich wykonanych metodą Debye - Scherrer - Hulla, że barwa pigmentów uzależniona jest od jakości i wielkości kryształków CdS. Wydaje się jednak, że różnic barwy nie można wyłącznie tłumaczyć na podstawie wielkości kryształków i ewentualnych błędów sieciowych, chociażby z tego powodu, że grenokit (naturalny CdS), zbudowany zapewne z dobrze wykształconych kryształków, jest koloru żółtomiodowego a nie ciemniejszego. Wykonane przez nas zdjęcia rentgenowskie wykazały w przypadku preparatów nie poddawanych obróbce termicznej (patrz niżej) rozszerzone, a także niewyraźne linie na diagramach.

Porównując przy sposobności poszczególne pigmenty różnobarwne doszliśmy do wniosku, że odróżnienie ich na podstawie rentgenogramów nie jest pewne, ponieważ te ostatnie bywają często zbyt podobne mimo odmiennej barwy i odmiennej metody preparatywnej odnośnych pigmentów.

W trakcie naszych prac nad katalizą i własnościami katalitycznymi różnych substancji i materiałów technicznie ważnych, postanowiliśmy zbadać pigmenty CdS metodą katalityczną i osiągnęliśmy zupełnie dobre wyniki. Odpowiednio dostosowana metoda polegająca na pomiarach rozkładu H_2O_2 okazała się nie tylko doskonale reprodukcyjna, ale również wystarczająco czuła dla identyfikacji poszczególnych preparatów CdS.

Poszczególne preparaty CdS⁵⁾

Preparaty nr 1 — 7 wytworzono poprzez szczawian względnie węglan kadmu, a więc w reakcji topochemicznej warunkującej w myśl istniejących przepisów otrzymywanie możliwie jednolitych preparatów. Szczawian kadmu $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ uzyskano zadając 10% roztwór azotanu (39 cz. wagowych $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 10% roztworem szczawianu amonowego (20, 26 cz. wagowych $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Wytworzony osad myto przez dekantację wodą destylowaną. Węglan kadmu otrzymywano, wychodząc z poprzednio podanego roztworu azotanu kadmu, przez strącenie 13,445 częściami wagowymi węglanu sodowego (rozpuszczonego w 60—80 cz. wody), po czym wymywano osad. Użyte odczynniki były, jeżeli nie zaznaczono inaczej, chemicznie czyste, marki „Gliwice”.

Preparat nr 1 „zerowy”

Rozpuszcza się 28,365 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ w 100 ml destylowanej wody, dodaje roztworu 13,5 g NH_4Cl w 50 ml wody destylowanej, oziębia całość do $0^\circ C$ i wprowadza wolnym strumieniem, stale mieszając, równie ochłodzony, wilgotny i doskonale rozbełtany szczawian kadmu. Jasnocytrynowy produkt reakcji był po wymyciu wolny od elementarnej siarki. Analiza wykazała stos. atom. $Cd:S = 1:0,64$. Następną pigmenty żółceni kadmowej są stopniowo coraz ciemniejsze.

Preparat nr 2

Preparat „2” otrzymuje się jak nr 1, jednak w temp. $25^\circ C$. Według analizy stos. atom. $Cd:S = 1:0,92$.

Preparat nr 3

Szczawian kadmu ogrzany do temp. 40° — 50° wprowadza się do zimnego roztworu siarczku amonu. Barwny osad należy dobrze wymyć. Stosunek atomowy tego preparatu $Cd:S = 1:0,94$.

Preparat nr 4

Węglan kadmu (patrz wyżej), rozbełtany w 25—30 ml wody, ogrzewa się do 75° — 80° i wprowadza do równie ciepłego roztworu 28,365 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ w 300 ml wody. Produkt reakcji wymywa się natychmiast po osadzeniu się przez dekantację. Skład preparatu odpowiada stos. atom. $Cd:S = 1:0,90$.

Preparat nr 5

Otrzymuje się jak preparat 4, jednak w temperaturze wrzenia roztworu reagującego. Preparat ten nie różnił się w składzie empirycznym od preparatu nr 4.

Czerwony preparat nr 6

Wlewa się wrzący roztwór Na_2S do zawiesiny węglanu kadmu we wrzącej wodzie nie przerywając ogrzewania. Analiza gotowego preparatu wykazała stos. atom. $Cd:S = 1:0,86$.

Przy wytwarzaniu wymienionych preparatów CdS należy ściśle przestrzegać podanych przepisów syntezy, zwłaszcza określonej temperatury. Dalej należy uważać, by używać szczawian względnie węglan kadmu każdorazowo świeżo przyrządzony, w stanie wilgotnym i możliwie dobrze roz-

bełtany w postaci wodnej zawiesiny. Zawiesiny te, jak również użyte roztwory, należy wlewać powoli i możliwie równomiernym strumieniem. Gotowe pigmenty przemawia się od jonów S^{2-} . Od ścisłego przestrzegania warunków pracy zależy jakość preparatów końcowych.

Następujące preparaty nr 7—9 strącano bezpośrednio gazowym H_2S :

Preparat nr 7

5 g $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ w 75 ml destylowanej wody strąca się siarkowodorem przez 1 godzinę w temp. $15^\circ C$. W tym przypadku stosunek atomowy $Cd:S = 1:0,99$.

Pigmenty nr 8 i nr 9 otrzymywano w analogiczny sposób, z tą tylko różnicą, iż roztwór $CdSO_4$ zakwaszony był różnymi ilościami H_2SO_4 przed strąceniem i tak:

Nr 8 — 2,1020 g H_2SO_4

Nr 9 — 31,1600 g H_2SO_4

Skład chemiczny preparatu nr 8 wyraża się stosunkiem atomowym $Cd:S = 1:0,98$.

Preparat nr 9 odpowiada stosunkowi 1:0,99.

Preparaty nr 7—9 strącano w temp. $15^\circ C$. Ze wzrastającym stężeniem H_2SO_4 ciemniała równolegle barwa pigmentów od jasnożółtej do pomarańczowej.

Ostatnie preparaty nr 10—12 poddano działaniu wysokiej temperatury.

Preparat nr 10

Powietrznie suchy, dobrze sproszkowany $CdCO_3$ miesza się z siarką w stosunku wagowym 2:1 i ogrzewa przez 30 minut w temp. 500° . Po oziębieniu rozciera się powstały CdS w moździerzu. Gotowy preparat wykazał skład nieco odbiegający od wzoru CdS, mianowicie 1:0,90.

Preparat nr 11

Pigment otrzymany według nr 7 ogrzewa się przez 30 minut w temp. 600° i oziębia przez nagłe wsypanie do zimnej wody. Po wysuszeniu na powietrzu otrzymuje się trwały pigment żółty o zielonkawym odcieniu. Skład tego preparatu był podobny jak poprzednio ($Cd:S = 1:0,88$).

Preparat nr 12

Ogrzewając preparat nr 7 przez 30 minut w piecu elektrycznym w temp. 1000° , otrzymuje się pigment, który po roztarciu ma kolor jasnobrunatny. Analiza jego wykazała stosunek atomowy $Cd:S = 1:0,58$, z czego wynika, że z powodu obróbki termicznej znaczna część siarczku kadmu zamieniła się w tlenek.

Katalityczne własności pigmentów CdS

Wszystkie pigmenty zachowują się w roztworze H_2O_2 w $37^\circ C$ jako słabe katalizatory i bardzo podobnie tak, że badanie ich w katalitycznym rozkładzie H_2O_2 i rozróżnienie na tej drodze nie rokuje konkretnych wyników. (tabl. 1)

Można jednak użyć CdS jako nośnik w celu stworzenia katalizatorów wieloskładnikowych, osadzając określone jony na jego powierzchni⁶⁾. W ten sposób otrzymuje się w danym przypadku bardzo czynne katalizatory mieszane, które rozkładają roztwór H_2O_2 znacznie silniej niż sam CdS, a także silniej niż oddzielny jon. Do tego celu nadaje się specjalnie jon Cu^{+} , o czym informuje tablica 2.

Nie ulega zatem wątpliwości, że można przeprowadzić CdS w stan katalityczny. Siarczek kadmu jest, jeśli wnioskować z powyższych wyników, w tym przypadku aktywnym nośnikiem. Dla charakterystyki poszczególnych pigmentów układ $CdS/Cu^{+}/H_2O_2$ nie nadaje się. Jon Cu^{+} okazuje się tutaj najwyżej odczynnikami grupowym dającym możliwość odróżnienia pigmentów wytworzonych na drodze mok-

rej i na drodze suchej, co też nie jest bez znaczenia. Oczywiście nie każdy jon nadaje się do wymienionego celu, jak to widać na przykładzie jonu Fe^{3+} (tabl. 3).

W dalszych doświadczeniach przeszliśmy do stosowania kilku rodzajów jonów równocześnie, mając nadzieję znalezienia kolektywu jonowego, który byłby odpowiednikiem specyficznych własności poszczególnych pigmentów kadmowych w odniesieniu do ich właściwości nośnikowych. W poszukiwaniu odpowiednich układów wielojonowych natrafiliśmy na układ trójjonowy $\text{CO}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Cu}^{2+}$, który w pełni zadośćczynił naszym wymaganiom. Kompleksowy katalizator złożony $\text{CdS}/\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Cu}^{2+}$ jest tak dalece uczulony, że każdy nośnik CdS zachowuje się w tym zespole indywidualnie. Uczulenie dochodzi do tego stopnia, że wszystkie pigmenty CdS można bez trudności rozróżnić, choć CdS nie jest w tym przypadku aktywnym nośnikiem. Pigmenty CdS z nielicznymi wyjątkami (nr 12 w tabl. 4) działają w bieżącym układzie hamująco w porównaniu z katalityczną działalnością samej trójki jonowej (bez nośnika), co jednak w analitycznym ujęciu tego zagadnienia jest bez znaczenia i nie obniża wartości doświadczalnej wspomnianego układu katalizującego. Jest mianowicie obojętne, czy w podobnych przypadkach wpływ nośnika jest aktywujący czy też hamujący. Najważniejsze jest, że w ramach katalizatora zbiorowego pojedyncze nośniki potrafią tak uzewewnętrznić swoje specyficzne własności, iż wpływają w sposób indywidualny na szybkość danej reakcji katalitycznej tak, że odnośne różnice są uchwytne pomiarowo. Nie przeszkadza w tym również fakt, że CdS pod wpływem H_2O_2 ulega pewnym zmianom oksydacyjnym, aczkolwiek w nieznacznym stopniu. Wyniki tych pomiarów uwidocznione w tablicach 4 i 5 są całkowicie powtarzalne przy starannej pracy. Należy podkreślić, że według przedstawionej metody katalitycznej można zbadać i utożsamiać każdy nieznany preparat CdS, tak iż posiada ona wartość praktyczną i tym

samym może być stosowana w przemyśle jako metoda kontrolna, tym więcej, że w technicznej produkcji siarczku kadmu nie osiąga się dotąd powtarzalnych wyników, a normy handlowe przewidują aż 6 standaryzowanych różnych odcieni żółci kadmowych. W przypadku czerwieni kadmowej ($\text{CdS} + \text{CdSe}$) liczba dopuszczonych preparatów wzorcowych jest niestety jeszcze większa.

Przy sposobności pragnęlibyśmy zwrócić uwagę na sposób przygotowania powyższego katalizatora złożonego. Nie jest mianowicie obojętne, w jakiej kolejności zadać siarczki kadmu poszczególnymi jonami. Od tych warunków zależą skład i struktura całego układu kompleksowego oraz czułość opisanej metody rozpoznawczej przy udziale tego kompleksowego katalizatora. Zjawisko to, zaobserwowane po raz pierwszy przez jednego z nas⁷⁾, jest znane pod nazwą „mutacji katalitycznej”. Z sześciu możliwych kombinacji najbardziej podatne i celowe okazały się dwie, które umieściliśmy w tablicach 4 i 5. Użyte jony względnie roztwory soli: CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ były czystości p. a. marki E. Merck. Szybkość rozkładu wody utlenionej pod wpływem badanych katalizatorów dwu- i wieloskładnikowych odpowiada reakcji pierwszego rzędu.

Jeśli chodzi o mechanizm działania tych katalizatorów wieloskładnikowych, to należy przede wszystkim mieć na uwadze, że chodzi tu o koloidowe związki kompleksowe, które nie osiągnęły jeszcze definitywnie wykształconej struktury sieciowej i które są obciążone błędami strukturalnymi, wobec czego należy je traktować jako aktywne fazy przejściowe. Odnośnie bliższych szczegółów dotyczących struktury rodnikowej⁸⁾ takich związków odsyłamy czytelnika do dawniejszych naszych publikacji.

Sekcji Naukowej Komisji Popierania Twórczości Naukowej i Artystycznej przy Prezydium Rady Ministrów składamy serdeczne podziękowanie za udzielenie w roku 1952 stypendium jednemu z nas (M. Kranz).

Tablica 1

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez siarczek kadmu (0,1 g powietrznie suchy)
150 ml H_2O_2 (ok. 0,3%) 10 ml roztworu = α_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas w godz.	Próba kontrolna samej H_2O_2	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 10	nr 11	nr 12
$\alpha_0 \rightarrow$	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
1	17,7	17,5	17,3	17,2	17,1	17,1	17,1	17,5	17,5	17,4
2	17,7	17,1	17,1	17,1	17,0	17,0	17,0	17,4	17,4	17,3
3	17,7	17,0	16,7	16,7	16,6	16,5	16,5	17,5	17,3	17,1
4	17,7	16,8	16,5	16,5	16,1	16,0	16,0	17,0	16,9	16,8
5	17,7	16,5	16,3	16,2	15,5	15,5	15,5	16,8	16,7	16,6
6	17,7	16,1	15,9	15,8	15,4	15,2	15,2	16,6	16,5	16,5

Tablica 2

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez siarczki kadmu (po 0,1 g) aktywowane jonami Cu^{2+} (1 mg w 1 ml)
150 ml H_2O_2 (ok. 0,3%). 10 ml roztworu = α_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas w godz.	H_2O_2 bez katalizatora	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{2+}$	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 10	nr 11	nr 12
$\alpha_0 \rightarrow$	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
1	17,8	17,4	15,6	15,2	15,0	15,3	15,1	15,2	15,7	15,6	15,3
2	17,8	17,0	13,6	13,5	13,3	13,7	13,5	13,7	14,5	14,2	14,0
3	17,8	16,8	11,7	11,9	11,7	12,2	12,0	12,5	12,2	12,2	11,7
4	17,8	16,2	10,0	10,4	9,9	10,6	10,7	11,0	10,1	10,1	9,2
5	17,8	15,9	8,5	9,1	8,4	9,3	9,3	10,1	7,6	7,8	6,8
6	17,8	15,5	7,1	7,8	6,9	7,9	8,1	8,9	5,5	5,5	5,3
k. 10 ³ średnio		0,37	2,37	2,3	2,5	2,23	2,3	2,15	2,4	2,4	2,7

Tablica 3

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez siarczki kadmu aktywowane jonami Fe⁺⁺⁺.
Dalsze szczegóły jak w tabl. 2

Czas w godz.	H ₂ O ₂ bez katalizatora	H ₂ O ₂ + Fe ⁺⁺⁺	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 10	nr 11	nr 12
$\alpha_0 \rightarrow$	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
1	17,8	16,2	17,2	16,8	16,6	16,5	16,4	16,4	17,1	16,8	15,7
2	17,8	15,5	16,7	16,5	16,2	15,9	15,8	15,7	16,7	16,2	15,0
3	17,8	14,7	16,4	16,1	15,8	15,3	15,1	15,1	16,4	16,1	14,4
4	17,8	13,9	16,1	15,5	15,2	15,0	14,8	14,5	16,1	16,1	14,0
5	17,8	13,6	15,7	15,5	15,2	14,7	14,4	14,0	15,6	15,4	13,5
6	17,8	13,0	15,6	15,3	14,9	14,2	14,1	13,6	15,0	14,6	13,1

Tablica 4

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez siarczki kadmu aktywowane jonami Co⁺⁺ + [Fe(CN)₆]⁴⁻ + Cu⁺⁺ (po 1 mg każdy w 1 ml).
Dalsze szczegóły jak w tabl. 2.

Czas w min.	H ₂ O ₂ bez katalizatora	H ₂ O ₂ + jony	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 7	nr 8	nr 9	nr 10	nr 11	nr 12
$\alpha_0 \rightarrow$	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
30	.	5,6	13,9	12,9	12,6	12,0	11,9	10,9	12,5	11,8	10,3	9,3	8,7	4,9
60	.	3,0	12,0	11,1	10,9	9,7	9,6	8,7	9,9	9,2	7,3	6,6	5,5	2,4
90	.	0,6	10,3	9,1	9,6	7,9	6,3	5,6	7,8	7,2	5,0	3,5	2,2	0,6
120	.	—	8,3	7,5	7,8	5,3	4,9	3,8	6,3	5,6	3,5	2,1	—	—
150	.	—	6,9	5,9	5,7	4,2	3,8	2,6	5,0	4,3	2,2	—	—	—
180	18,0	—	5,8	5,4	5,0	2,9	2,3	—	4,2	3,0	—	—	—	—
k. 10 ² średnio		2,7	0,66	0,79	0,79	1,04	1,13	1,34	0,92	1,05	1,5	1,85	2,2	2,9

Tablica 5

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez siarczki kadmu aktywowane jonami [Fe(CN)₆]⁴⁻ + Co⁺⁺ + Cu⁺⁺ (po 1 mg każdy w 1 ml).
Dalsze szczegóły jak w tabl. 2.

Czas w min.	H ₂ O ₂ bez katalizatora	H ₂ O ₂ + jony	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 7	nr 8	nr 9	nr 10	nr 11	nr 12
$\alpha_0 \rightarrow$	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
30	.	7,0	14,0	13,9	13,3	12,6	12,5	11,9	13,1	12,5	11,9	11,6	8,9	6,3
60	.	2,0	12,9	11,0	10,6	10,4	10,5	9,7	11,2	9,1	8,6	8,9	5,4	3,6
90	.	—	10,8	8,9	8,2	7,8	7,8	7,2	8,6	7,5	6,6	5,7	2,2	1,5
120	.	—	9,5	8,2	7,1	6,0	6,0	5,6	6,0	5,5	4,5	4,0	—	—
150	.	—	8,1	5,6	5,7	4,5	4,6	3,9	5,0	4,1	3,5	2,6	—	—
180	18,0	—	7,8	5,2	4,2	3,2	3,4	2,8	4,2	3,1	2,6	—	—	—
k. 10 ² średnio		3,3	0,56	0,75	0,80	0,95	0,94	1,06	0,87	1,01	1,15	1,23	2,2	2,5

Uwaga do tabl. 1—5: numer preparatu CdS odpowiada numeracji podanej w części preparatywnej.

Otrzymano 9.10.53.

Literatura

1. E. T. Allen, J. L. Grenshaw, Amer. Journ. Sci. (Silliman) (4), **34**, 341, (1912); Z. anorg. allg. Chem., **79**, 154, (1913)
2. G. Buchner, Chem. Ztg., **11**, 1087, 1107, (1889)
3. N. v. Klobukow, J. prakt. Chem., (2), **39**, 412, (1889)
4. W. J. Müller, G. Löffler, Z. ang. Chem., **46**, 538, (1933)
5. Pat. niem. 343953 (1919); Gmelins Handb. anorg. Chem. 8 Aufl. nr 33, Leipzig—Berlin—1925; T. F. Ullman, Enzykl. techn. Chem. 2 Aufl. Bd 2, Berlin, Wien, 1928; E. F. Bieleński, I. W. Ryskin, Chimia i technologia pigmentow, Leningrad-Moskwa. 1949.
6. A. Krause. Badania nad katalizatorami w pracy zbiorowej „Kataliza i katalizatory“, PWT, Warszawa, 1952.
7. A. Krause, Compt. rend. m. Acad. Polon. Sci. cl. math. et nat., nr 5—10, (1951)
8. A. Krause, Roczn. Chem. **27**, 9(1953). Przem. Chem. (28)5, 267, 558, (1949);

Sorpcja kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną

541.183.25:546.224-35:661.183.3

A. Basiński i T. Kaczarska

Zbadano wpływ stężenia, temperatury i kwasowości roztworu na sorpcję kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną w roztworze wodnym. Wraz ze wzrostem temperatury sorpcja rośnie i to tym wydatniej, im większe jest stężenie kwasu siarkawego w roztworze. Zależność między stężeniem kwasu siarkawego w roztworze a wielkością sorpcji można przedstawić w przybliżeniu jako funkcję liniową. Ze wzrostem pH roztworu sorpcja maleje, osiąga minimum w obszarze pH od 4 do 6, następnie zaś rośnie do pH = 10, powyżej którego maleje ponownie.

Рассмотрено влияние концентрации, температуры и кислотности на сорбцию сернистой кислоты картофельной мукой в водном растворе. С ростом температуры повышается также сорбция, которая тем более возрастает чем больше концентрация сернистой кислоты в растворе. Зависимость между концентрацией сернистой кислоты в растворе и значением сорбции можно приблизительно представить как линейную функцию. С ростом pH раствора сорбция понижается, минимум ее находится в пределах pH от 4—6, затем сорбция повышается до pH = 10 и опять понижается, когда pH больше 10.

The influence of concentration, temperature and acidity of solution on the adsorption of sulphurous acid by potato starch in water solution has been investigated. The adsorption increases with the increase of temperature, the rate of increase depending on the concentration of sulphurous acid in solution. The dependence between the concentration of sulphurous acid in solution and the extent of adsorption can be presented approximately by means of a linear function. When pH of solution increases, the adsorption decreases, attains minimum at the range of pH from 4 to 6, then increases till the value of pH reaches 10; at higher pH the extent of adsorption decreases slowly.

I. Część teoretyczna

Zagadnienie sorpcji kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną ma duże znaczenie praktyczne z uwagi na szerokie zastosowanie wyżej wymienionego procesu w przemyśle. Podczas przeróbki ziemniaków nasycą się miazgę ziemniaczaną gazowym dwutlenkiem siarki, jak również zadaje się tak zwane mleczko skrobiowe (tj. zawiesinę skrobi w wodzie) roztworem kwasu siarkawego. Kwas siarkawy działa w tym przypadku z jednej strony jako środek dezynfekujący chroniący skrobię przed rozwojem w niej szkodliwych mikroorganizmów, z drugiej strony powoduje szybszą sedimentację skrobi, co należy tłumaczyć działaniem kwasu siarkawego jako elektrolitu¹⁾. Niemniej ważne znaczenie posiada działanie wybielające kwasu siarkawego, umożliwiające otrzymywanie wysokogatunkowej mączki ziemniaczanej.

Z uwagi na szerokie zastosowanie kwasu siarkawego w przemyśle ziemniaczanym i brak konkretnych danych w tej dziedzinie, postanowiliśmy przeprowadzić badania nad jego sorpcją przez mączkę ziemniaczaną w roztworze wodnym.

Charakterystyka mączki ziemniaczanej

Skrobia stanowi jedną z najważniejszych substancji rezerwowych zielonych roślin. Zawartość skrobi w różnych roślinach jest różna i waha się od 85% w ziarnach ryżu do 16%—19% w ziemniakach europejskich²⁾. Ciężar właściwy skrobi ziemniaczanej wynosi w przybliżeniu 1,5³⁾. Z pomiarów osmometrycznych wypada dla skrobi średni ciężar cząsteczkowy około 160000⁴⁾. Wielkość ziaren skrobiowych waha się w granicach od 6 do 100 mikronów⁵⁾. Zawartość oraz jakość skrobi ziemniaczanej zależy w dużej mierze od agroekologicznych i klimatycznych warunków wzrostu ziemniaków, od charakteru stosowanych metod agrotechnicznych i nawozów sztucznych, stopnia dojrzałości bulw oraz sposobu ich przechowywania⁶⁾. W cieplej wodzie ziarna skrobiowe pękają w wyniku uprzedniego pęcznienia tworząc gęstą lepłą masę, tzw. kłajster skrobiowy. Proces skłajstrowacenia skrobi zachodzi stopniowo i zależy w dużym stopniu od wielkości ziaren skrobiowych. Ziarna więk-

sze ulegają szybciej i łatwiej skłajstrowaceniowi niż ziarna drobne. Różnym rodzajom skrobi odpowiadają różne temperatury skłajstrowacenia. Nie stanowią one parametrów stałych charakterystycznych dla poszczególnych gatunków skrobi ze względu na swą zależność od różnych domieszek towarzyszących skrobom⁷⁾. Temperatura skłajstrowacenia dla skrobi ziemniaczanej leży w granicach 55°—65°.

Pod wpływem działania kwasów i różnego rodzaju fermentów skrobia ulega hydrolizie. Podczas hydrolizy kwasowej skrobia rozpada się, tworząc jako ostateczny produkt hydrolizy glikozę. Proces hydrolizy przebiega szybko i w warunkach zwykłych można nie zauważyć powstawania znacznych ilości produktów przejściowych. Hydroliza skrobi za pomocą fermentów tworzy jako produkt końcowy maltozę oraz tzw. „dekstryny graniczne“. W ciągu ostatnich dziesięcioleci skomplikowany problem budowy skrobi został w znacznej mierze wyjaśniony. Należy tu wymienić prace: Higginbothama i Morrisona⁷⁾; Meyera, Bernfelda, Boisson, Gürtlera i Noetinga⁸⁾; Pottera i Harrida⁹⁾; Lipatowa, Karcownika i Babicha¹⁰⁾. Przypuszczenie, dotyczące krystalicznej struktury ziaren skrobiowych oparte na podstawie badań skrobi metodami polaryzacyjnymi, zostało potwierdzone również na drodze badań rentgeno-spektroskopowych¹¹⁾.

Skład skrobi wyraża się wzorem sumarycznym $(C_6H_{10}O_5)_n$. Skrobia należy więc do związków wielocząstkowych — poliglikozydów, tworząc układ złożony z reszt glikopyranozy połączonych ze sobą za pomocą α -1,4 glikozydowych wiązań¹²⁾. Meyer i Mark na podstawie badań nad lepkością i mechanicznymi własnościami filmów skrobiowych przyjęli już w roku 1930 założenie o rozgałęzionej budowie drobin skrobiowej¹³⁾. Badania nad metyloowaniem zupełnym skrobi stwierdziły występowanie w jej drobinie rozgałęzień bocznych. Aby przyjąć budowę skrobi łańcuchową z rozgałęzieniami, a jednocześnie wytłumaczyć jej małą redukcynność własną (małą ilość wolnych grup aldehydowych), przyjmuje Staudinger, że końcowe glikozy krótszych łańcuchów łączą się swoimi grupami aldehydowymi glikozydowo z grupami hydroksylowymi innych krótkich łańcuchów¹⁴⁾.

W technice otrzymujemy dwie modyfikacje skrobi ziemniaczanej: skrobię naturalną i skrobię rozpuszczalną. W li-

temperaturze znajdujemy też wiele danych dotyczących trze-ciej modyfikacji skrobi — „mechanicznie zdyspergowanej“¹⁴⁾. Poszczególne modyfikacje różnią się przede wszystkim temperaturą przechodzenia do roztworu. Skrobia naturalna rozpuszcza się więc w wodzie w temperaturze 65° — 80° tworząc roztwory o dużej lepkości tzw. klajstry. Skrobia rozpuszczalna przechodzi do roztworu w temperaturze 40° — 50°, natomiast skrobia mechanicznie zdyspergowana już w temperaturze 15°, a nawet niższej, przy czym jest w wodzie całkowicie rozpuszczalna. Do niedawna jeszcze istniały koncepcje o jednolitej budowie ziarna skrobiowego (Taylor i Schoch, 1933; Reich i Demansky, 1937; Badenhuisen, 1938). W roku 1940 Meyer¹⁵⁾ stwierdził ostatecznie, że skrobia posiada budowę złożoną i składa się z dwóch frakcji. Jedna z frakcji — amyloza jest w wodzie łatwo rozpuszczalna, tworząc roztwory o stosunkowo niedużej lepkości, natomiast druga frakcja — amylopektyna z trudem daje się przeprowadzić do roztworu za pomocą długotrwałego ogrzewania do temperatury 120° pod ciśnieniem, przy czym otrzymane roztwory wykazują dużą lepkość. Inną cechą charakterystyczną odróżniającą amylozę od amylopektyny jest zachowanie się względem fermentu β -amylazy¹⁶⁾. Pod wpływem wyżej wymienionego fermentu amyloza rozpada się całkowicie, tworząc jako produkt końcowy maltozę, natomiast amylopektyna rozpada się zaledwie w 54%, przy czym jako produkt ostateczny otrzymujemy maltozę, reszta zaś nie podlegająca rozpadowi nosi nazwę „dekstryny granicznej“. Zasadniczymi pracami dla wyjaśnienia różnic w budowie amylozy i amylopektyny były prace Meyera i Marka¹³⁾ oraz Staudingera i współpracowników¹⁷⁾.

Skrobia ziemniaczana zawiera od 19% do 22% amylozy i odpowiednio od 81% do 78% amylopektyny⁶⁾, co potwierdzone zostało doświadczalnie za pomocą frakcjonowania skrobi. Najczęściej stosowane są następujące metody frakcjonowania skrobi:

1. Metoda polegająca na różnej rozpuszczalności amylozy i amylopektyny w wodzie (Meyer, 1940).

2. Metoda oparta na różnej zdolności adsorpcyjnej polimerów, co pozostaje w związku z ich budową (Müller, 1941).

3. Metoda oparta na zdolności amylozy do tworzenia trwałych nierozpuszczalnych kompleksów z alkoholami wyższymi.

W skład skrobi prócz amylozy i amylopektyny wchodzi woda i substancje mineralne. Poza tym skrobia zawiera kwas fosforowy i kwas krzemowy. Kwas fosforowy jest wewnątrz skrobi zestrefikowany i pod nazwą amylopektyny tworzy koloidalną składową skrobi.

Według Linga i Nanji¹⁸⁾ kwas krzemowy w skrobi jest również zestrefikowany, co jednak nie jest jeszcze całkowicie potwierdzone. W każdym razie kwas amylofosforowy, a prawdopodobnie i amylokrzemowy, nadają skrobi charakter koloidalnego kwasu, który w roślinach jest częściowo zobojętniony różnymi kationami, przede wszystkim sodem, potasem, wapniem i magnezem. W skrobi ziemniaczanej kwas amylofosforowy znajduje się w postaci kwaśnych soli, które już w zetknięciu z wodą wodociągową ulegają częściowo zobojętnieniu kationami wapniowymi.

Dużą wartość praktyczną zawdzięcza skrobia swym właściwościom koloidalnym, jak: pęcznienie, tworzenie żeli itd.¹¹⁾. Skrobia należy do typowych koloidów liofilowych, co uwarunkowane jest istnieniem dużej ilości polarnych grup —OH, wchodzących w skład skrobi i posiadających zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z otaczającymi ją cząsteczkami wody¹²⁾.

Różne rodzaje skrobi adsorbują elektrolity w różny sposób, co uzależnione jest w znacznej mierze od specyficznej struktury powierzchni skrobi. Według Lloyd¹⁸⁾ sorpcja elektrolitów przez skrobię zależy w dużej mierze od rodzaju uwarstwienia ziaren skrobiowych, przy czym powstawanie wewnętrznych, dodatkowych powierzchni przyczynia się do wydatnego wzrostu sorpcji. Zgodnie z poglądami Nazarowa¹⁹⁾ współoddziaływanie skrobi z elektrolitami określone jest zarówno przez chemiczne jak i elektryczne właściwości wewnętrznych i zewnętrznych powierzchni ziarna skrobiowego. Niektórzy badacze twierdzą, że ani skrobia, ani produkty jej hydrolizy nie posiadają podwójnej warstewki elektrycznej.¹⁹⁾

II. Część doświadczalna

Celem naszych badań było ustalenie zależności między sorpcją kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną a stężeniem, temperaturą i pH roztworu.

A. Metodyka pomiarów

Do pomiarów użyto 10 buteleczek z ciemnego szkła z do-brze doszlifowanymi korkami, które uniemożliwiały ulatnianie się SO_2 . Do buteleczek tych wsypywano odważone na wadze analitycznej 30-gramowe porcje skrobi, po czym do każdej z nich wlewano kolejno (używając do tego celu zawsze tych samych wycechowanych pipet): 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ml wody destylowanej dopełniając je następnie do objętości 100 ml kolejno: 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10-oma mililitrami kwasu siarkawego o określonym stężeniu. Tak przygotowane próbki wytrząsano w przeciągu pół godziny na wytrząsarce elektrycznej w odpowiedniej dla danego pomiaru temperaturze (od 1° do 61° co każde 10 stopni). Szybkość wstrząsów regulowano przy pomocy opornicy suwakowej tak, by dana ilość wstrząsów wystarczała do całkowitego wymieszania się skrobi ze znajdującym się ponad nią roztworem i pozwoliła w czasie procesu wytrząsania utrzymywać skrobię w stanie zawieszenia w roztworze ze względu na jej szybką sedimentację. Półgodzinne wytrząsanie uważano za wystarczające, gdyż zgodnie z danymi Sameca¹⁸⁾ i naszymi w przypadku sorpcji kwasów przez skrobię ziemniaczaną równowaga sorpcyjna ustala się bardzo szybko (wytrząsanie 13-godzinne nie wykazuje różnicy w porównaniu z wytrząsaniem 5-minutowym).

Po półgodzinnym wytrząsaniu odstawiano badane próbki do sedimentacji. Następnie zbierano klarowny roztwór znad osadu pipetą a 5 ml wlewając do 10 ml nastawionego jodu, którego nadmiar odmiareczkowano mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego. Liczbę zużytych mililitrów tiosiarczanu sodowego odejmowano od tej ilości tiosiarczanu sodowego, która potrzebna jest do zredukowania 10 ml jodu. Z różnicy otrzymywano ilość kwasu siarkawego, znajdującego się w roztworze po sorpcji, wyrażoną w mililitrach roztworu tiosiarczanu sodowego.

W celu znalezienia stężenia kwasu siarkawego znajdującęgo się w roztworze przed sorpcją, miareczkowano w analogiczny sposób próbki „ślepe“, tzn. próbki zawierające roztwory kwasu siarkawego zmieszane z wodą w tym samym stosunku co i poprzednio, lecz nie zawierające skrobi. Z różnicy między ilością kwasu siarkawego, zawartą w roztworze przed i po sorpcji, znajdowano ilość kwasu siarkawego zaadsorbowaną przez mączkę ziemniaczaną. Wyniki odtwarzano graficznie, odkładając na osi odciętych stężenie kwasu siarkawego w roztworze po sorpcji (wyrażone w mililitrach zużytego roztworu tiosiarczanu sodowego), na osi zaś rzędnych —ilości kwasu siarkawego zaadsorbowane przez skrobię.

Pomiary w temperaturach wyższych przeprowadzono w termostacie powietrznym, wewnątrz którego znajdowała się wytrząsarka elektryczna. Buteleczki ze skrobią, jak również używane odczynniki (woda i kwas siarkawy) ogrzewano uprzednio do temperatury pomiaru, następnie szybko odpipetowywano odpowiednią ilość kwasu siarkawego oraz wody do skrobi i wytrząsano pół godziny w termostacie. Pomiary wykonywano co 10° w zakresie temperatur od 1° do

61°. W temperaturach wyższych skrobia ulega już sklejstrowaceniu, co uniemożliwia prowadzenie pomiarów.

B. Surowce, odczynniki i aparatura

Skrobia. Sorpcja dwutlenku siarki przez skrobię handlową zachodzi w stopniu minimalnym, gdyż skrobia poddawana jest podczas fabrykacji przemysłowej sulfonowaniu, co z powodu nie przebiegającego do końca procesu desorpcji przy późniejszym wypłukiwaniu skrobi pociąga za sobą małą wrażliwość jej na ponowne sulfonowanie. Toteż w celu otrzymania surowej, niesulfonowanej skrobi przygotowano ją na miejscu półzłotych ziemniaków gatunku „Pionier” w sposób opisany poniżej.

Obrane i dokładnie umyte ziemniaki mielono dwukrotnie w elektrycznej maszynce (służącej do mielenia jarzyn), po czym otrzymaną miazgę zalewano dużym nadmiarem wody i odstawiano na kilka godzin, mieszając od czasu do czasu w celu ułatwienia wypłukiwania skrobi z miazgi ziemniaczanej przez wodę. Następnie zawieszinę skrobi w wodzie oddzielano przepuszczając miazgę ziemniaczaną przez coraz gęstsze sita. Pozostałą miazgę zalewano powtórnie wodą, powtarzając te same czynności. Otrzymaną w ten sposób zawieszinę skrobi w wodzie po kilkugodzinnym odstaniu się dekantowano, po czym zalewano ponownie wodą i po dokładnym wymieszaniu znowu odstawiano.

Skrobię przemywano od 5 do 6 razy wodą wodociagową do chwili otrzymania całkowicie klarownego płynu nad zsedymetowaną skrobią. W dalszym ciągu przemywano skrobię od 3 do 5 razy wodą destylowaną, a w końcu zeszkrobywano górną warstwę grubości ca 1 cm, zawierającą resztki zanieczyszczeń. Czystą skrobię rozkładano na szklanych płytach susząc ją w temperaturze pokojowej.

Dokładnie wysuszoną skrobię rozcierano w porcelanowych moździerzach i przechowywano w słojach z doszlifowanymi przykrywkami.

Wydajność ziemniaków pod względem ilości otrzymanej skrobi była mała i wynosiła średnio 80–90 g z jednego kilograma ziemniaków, tzn. 8%–9% w stosunku do wagi ziemniaków. Faktyczna ilość skrobi zawartej w ziemniakach wynosi, jak wiadomo, ca 170%. Małą wydajność skrobi należy tłumaczyć użyciem uboższego w skrobię gatunku ziemniaków, jak również nieodpowiednią porą ich przeróbki, gdyż dokonywana ona była w czasie wiosennym, to znaczy wtedy, gdy ziemniaki już przerastają.

Kwas siarkawy. Roztwór kwasu siarkawego otrzymywano przez nasycanie wody destylowanej gazowym dwutlenkiem siarki, znajdującym się w butli stalowej pod ciśnieniem 30 atmosfer, używając do tego celu aparatury podanej na rys. 1.

W procesie nasycania wody dwutlenkiem siarki wykorzystano zasadę przeciwprądu, warunkującą małe straty SO_2 oraz możliwość otrzymania stosunkowo bardziej stężonego roztworu²⁰⁾. Aby rozwinąć jak największą powierzchnię zetknięcia, wypełniono płuczkę tłuczonym szkłem.

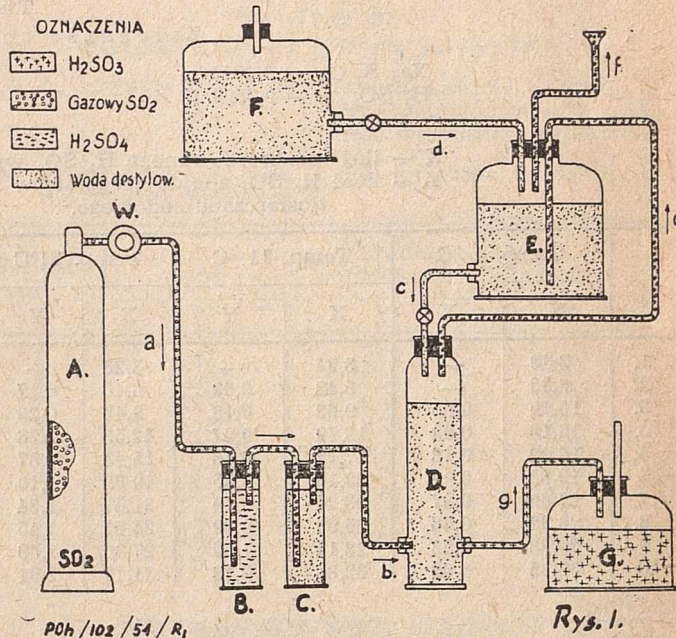
Jod i tiosiarczan sodowy. Mianowane roztwory jodu i tiosiarczanu sodowego przygotowano w sposób zwykły i przechowywano w butlach z ciemnego szkła.

Aparatura. Schemat aparatury służącej do nasycania wody gazowym dwutlenkiem siarki podany jest na rys. 1, gdzie:

- A — Butla stalowa zawierająca gazowy SO_2 pod ciśnieniem.
- B — Płuczka ze stężonym kwasem siarkowym
- C — Płuczka z wodą destylowaną.
- D — Absorber — kolumna z wypełnieniem szklanym.
- E i F — Butle z wodą destylowaną.
- G — Butla ciemna służąca jako zbiornik nasyconego roztworu kwasu siarkawego.

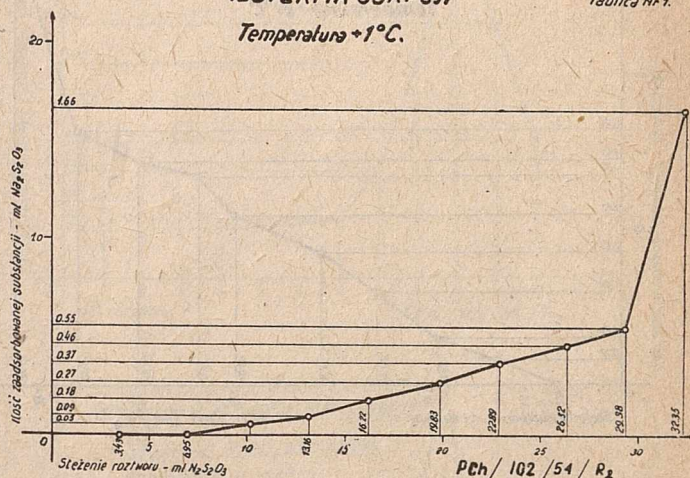
W — Reduktor.

a, b, c, d, e, f, g — Przewody.



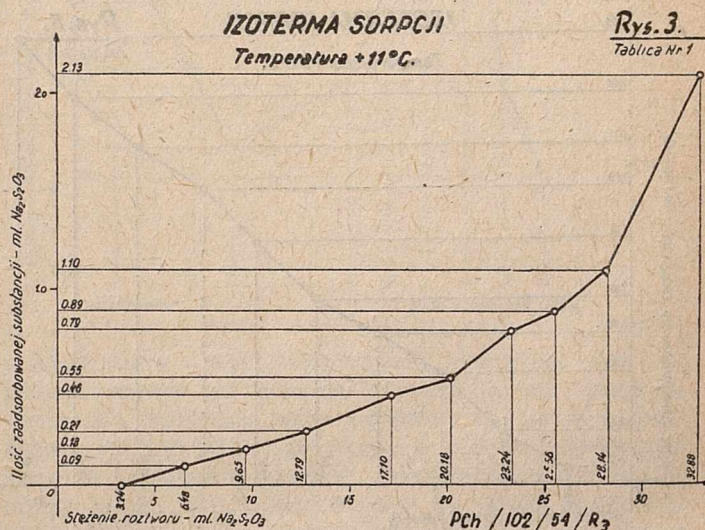
IZOTERMA SORPCJI

Temperatura +1°C.



IZOTERMA SORPCJI

Temperatura +11°C.



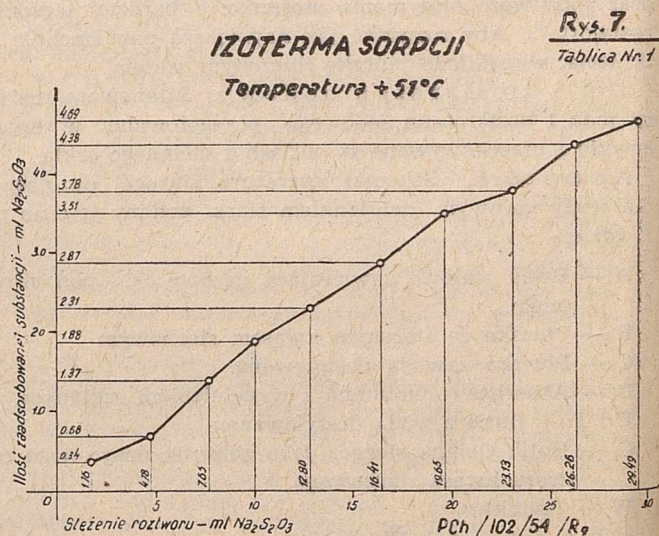
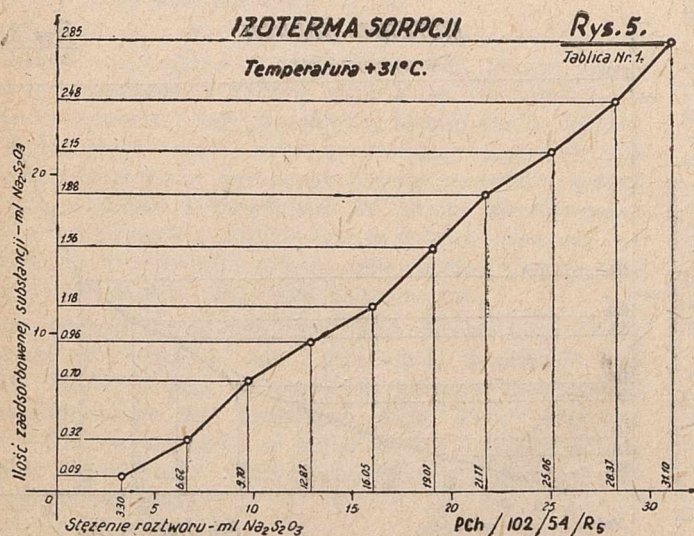
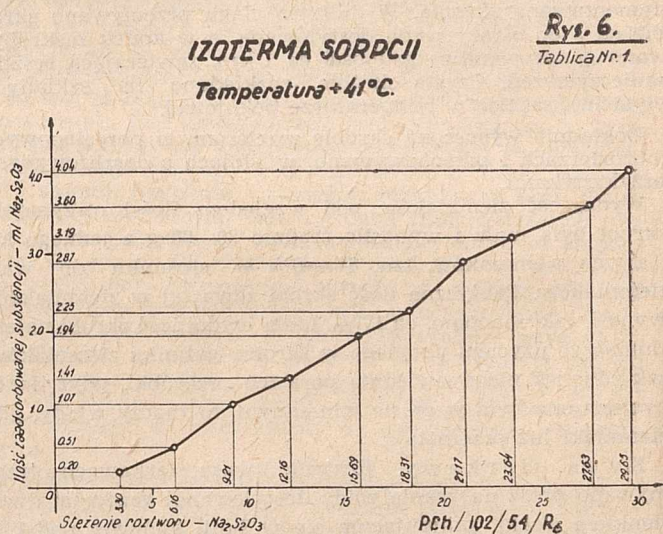
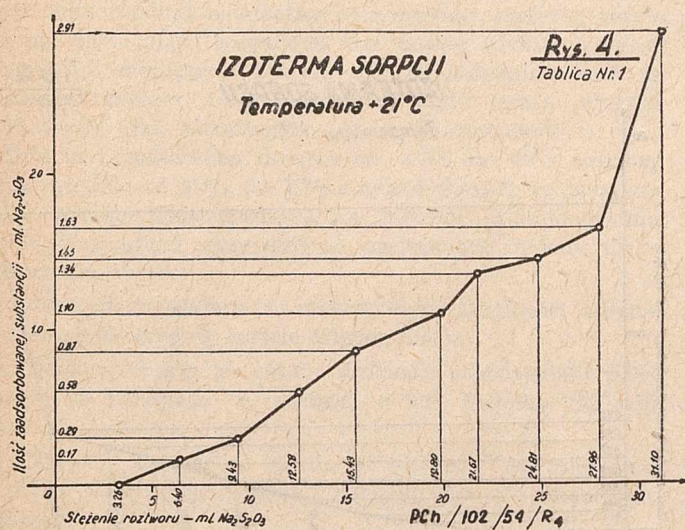
Tablica 1
Zależność sorpcji od stężenia.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,0515 n
 H_2SO_3 — 0,3504 n

Odważka skrobi — 30 g
Czas wytrząsania — 30 min
Ilość wstrząsów — 180/min

X — ilość zaadsorbowanego H_2SO_3 wyrażona w mililitrach tiosiarczanu sodowego
Y — ilość H_2SO_3 znajdującego się w roztworze po sorpcji wyrażona w mililitrach tiosiarczanu sodowego.

	Temp. 1 °C		Temp. 11 °C		Temp. 21 °C		Temp. 31 °C		Temp. 41 °C		Temp. 51 °C		Temp. 61 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
1.	3,43	—	3,24	—	3,26	—	3,30	0,09	3,30	0,20	1,76	0,34	1,17	0,39
2.	6,95	—	6,48	0,09	6,40	0,17	6,62	0,32	6,16	0,51	4,78	0,64	4,37	0,93
3.	10,10	0,05	9,63	0,18	9,43	0,29	9,70	0,70	9,21	1,07	7,65	1,37	7,71	1,75
4.	13,16	0,09	12,79	0,27	12,58	0,58	12,87	0,96	12,16	1,41	10,00	1,88	10,89	2,25
5.	16,22	0,18	17,12	0,46	15,43	0,87	16,05	1,18	15,69	1,94	12,80	2,31	13,75	2,49
6.	19,83	0,27	20,18	0,55	19,80	1,10	19,07	1,56	18,31	2,25	16,41	2,87	16,06	2,90
7.	22,89	0,37	23,24	0,79	21,67	1,34	21,77	1,88	21,17	2,87	19,65	3,51	19,45	3,62
8.	26,32	0,46	25,56	0,89	24,81	1,45	25,06	2,15	23,64	3,19	23,13	3,78	22,54	4,14
9.	29,38	0,55	28,14	1,10	27,96	1,63	28,37	2,48	27,63	3,60	26,26	4,38	25,71	4,72
10.	32,35	1,66	32,88	2,13	31,10	2,91	31,10	2,85	29,65	4,04	29,49	4,69	28,89	4,91

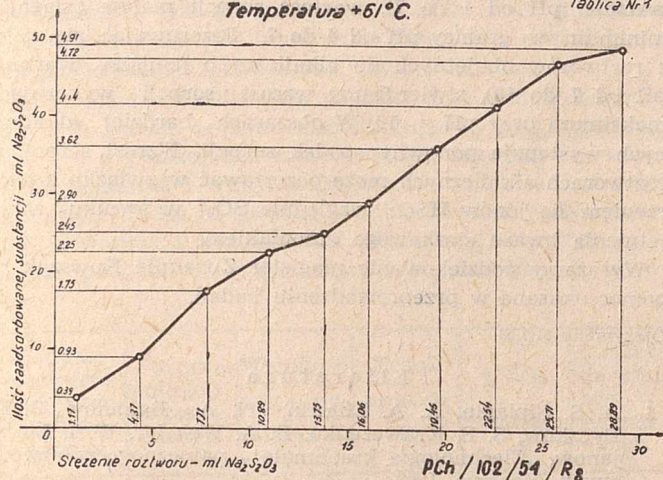


IZOTERMA SORPCJI

Temperatura +61°C.

Rys. 8.

Tablica Nr 1



Tablica 2

Wpływ zmiany pH na sorpcję.

Na₂S₂O₃ — 0,0634 n

Odważka skrobi — 30 g

Czas wstrząsania — 30 min.

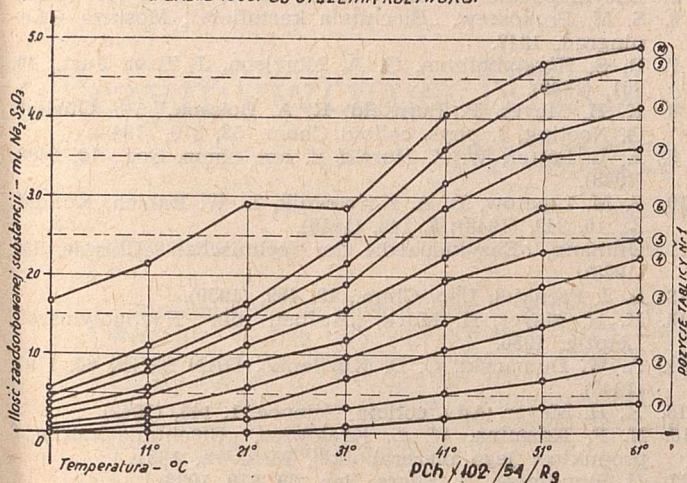
Ilość wstrząsów — 180/min.

Y — ilość zaadsorbowanego H₂SO₃ wyrażona w mililitrach tiosiarczanu sodowego

Wartość pH	H ₂ ·SO ₃		
	0,1498 n	0,2088 n	0,2789 n
	Y	Y	Y
1	0,41	0,70	2,10
2	0,32	0,65	1,75
3	0,27	0,40	1,30
4	0,13	0,25	0,80
7	0,27	0,30	1,20
8	0,67	0,55	1,85
9	0,82	1,10	2,10
10	1,33	1,80	2,95
11	0,82	1,30	1,20
12	0,55	0,70	0,60

WPŁYW TEMPERATURY NA SORPCJĘ
W ZALEŻNOŚCI OD STĘŻENIA ROZTWORU.

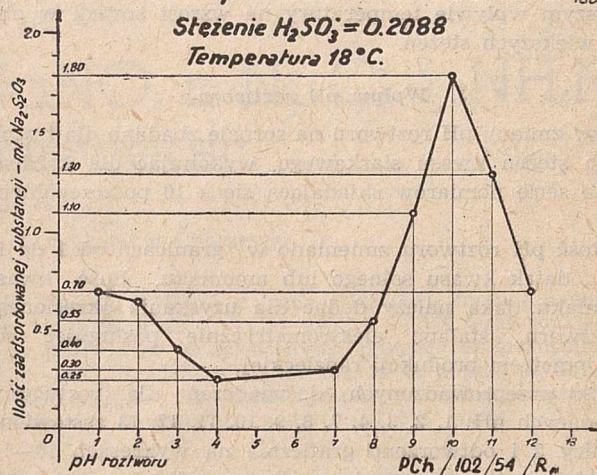
Rys. 9.



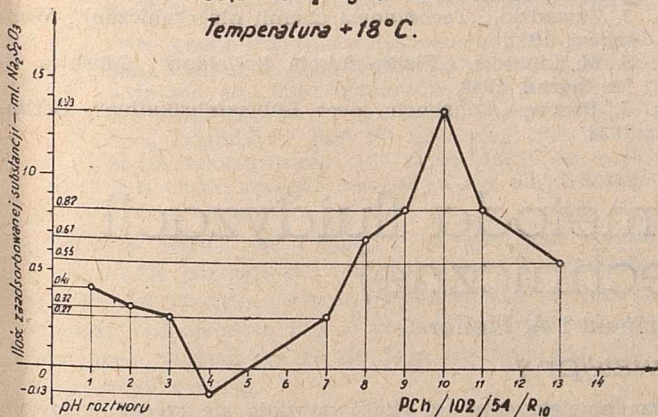
WPŁYW pH ROZTWORU NA SORPCJĘ

Rys. 11

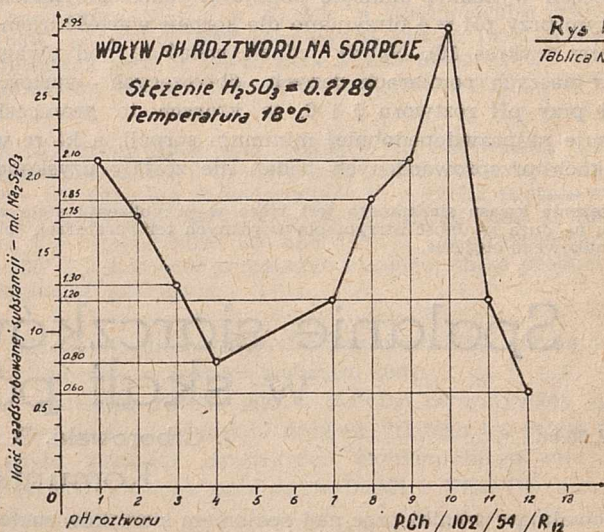
Tablica Nr 2

Stężenie H₂SO₃ = 0,2088
Temperatura 18°C.

WPŁYW pH ROZTWORU NA SORPCJĘ

Rys. 10.
Tablica Nr 2Stężenie H₂SO₃ = 0,1498
Temperatura +18°C.

WPŁYW pH ROZTWORU NA SORPCJĘ

Rys. 12
Tablica Nr 2Stężenie H₂SO₃ = 0,2789
Temperatura 18°C

III. Omówienie wyników

1. Wpływ stężenia roztworu

Wyniki doświadczeń nad sorpcją kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną w różnych stężeniach i w różnych temperaturach zestawiono w tablicy 1 oraz odtworzono graficznie na wykresach 2—8.

Jak widzimy z wykresów, przebieg sorpcji nie daje się podporządkować ani izotermie Freundlicha ani izotermie Langmuira. Otrzymane bowiem punkty układają się w przybliżeniu na linii prostej, przy czym w obrębie największych stężeń występuje w niższych temperaturach gwałtowny wzrost sorpcji. Wzrost ten nie daje się jednak zaobserwować w temperaturach powyżej 25°. Tego rodzaju wzrost

krzywych można by tłumaczyć powstawaniem powyżej pewnego określonego stężenia polimolekularnych warstw adsorpcyjnych. Możliwość tworzenia się takich warstw może być ograniczona wyższą temperaturą, wskutek wzmożonej energii kinetycznej ulegających sorpcji cząsteczek²¹⁾.

2. Wpływ temperatury

Z wykresu 9, przedstawiającego zależność między ilością zaadsorbowanej substancji a temperaturą przy zachowaniu stałej ilości skrobi oraz stałego stężenia *) kwasu siarkawego w roztworze, daje się zaobserwować wyraźny wzrost sorpcji wraz ze wzrostem temperatury. Wynika stąd, że sorpcja ma charakter adsorpcji aktywowanej i odpowiada jej określona energia aktywacji. Istniejące w literaturze wzmianki o możliwości nieomal całkowitego wydzielenia dwutlenku siarki z mączki ziemniaczanej przez suszenie jej w temperaturze ca 60°²²⁾ zdają się wskazywać na to, że w wyniku sorpcji nie powstają typowe związki chemiczne, jak produkty estryfikacji, lub określone połączenia kompleksowe, lecz połączenia addycyjne. W miarę wzrostu stężenia krzywe wyrażające zależność sorpcji od temperatury wykazują coraz silniejszy wzrost, co świadczyłoby o wydatniejszym wpływie temperatury na wzrost sorpcji w obszarze większych stężeń.

3. Wpływ pH roztworu

Wpływ zmiany pH roztworu na sorpcję zbadano dla trzech różnych stężeń kwasu siarkawego, wykonując dla każdego stężenia serię pomiarów składającą się z 10 poszczególnych analiz.

Wartość pH roztworu zmieniano w granicach od 1 do 13 przez dodatek kwasu solnego lub amoniaku. Ilość kwasu i amoniaku, jaką należy dodać dla uzyskania określonego pH roztworu, ustalano elektrometrycznie posługując się potencjometrem produkcji radzieckiej.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń dla roztworów posiadających pH: 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 zestawiono w tablicy 2 i odtworzono graficznie na wykresach 10—12. Jak widzimy, krzywe uzyskane dla wszystkich trzech użytych stężeń wykazują analogię pomijając jeden przypadek, w którym przy pH = 4 otrzymano dla sorpcji wartość ujemną (patrz wykres 10). Należy jednak wziąć tu pod uwagę brak w naszych pomiarach danych dotyczących wartości sorpcji przy pH roztworu 5 i 6, w których to granicach występuje najprawdopodobniej minimum sorpcji, a które w warunkach przeprowadzonych badań nie zostały uzyskane.

*) Stężenie kwasu siarkawego jest tylko w przybliżeniu stałe ze względu na dużą trudność utrzymania w różnych temperaturach ściśle jednakowego stężenia.

Z charakteru otrzymanych krzywych widać wyraźnie, że, przechodząc od obszarów kwaśnych do obojętnych (zmiana wartości pH od 1 do 7), wartość sorpcji maleje osiągając minimum w granicy pH od 4 do 7. Przesuwając się dalej z roztworów obojętnych do alkalicznych (zmiana wartości pH od 7 do 10), stwierdzamy wzrost sorpcji wykazujący maksimum przy pH = 10. W obszarach bardziej alkalicznych występuje ponowny spadek sorpcji. Wzrost sorpcji w roztworach alkalicznych może pozostawać w związku z tworzeniem się jonów HSO₃' względnie SO₃' w wyniku zobojętnienia kwasu siarkawego amoniakiem.

Wyrażamy podziękowanie magister Zuzannie Kowszyk za pomoc okazaną w przeprowadzeniu badań.

Otrzymano 11.7.53

Literatura

1. A. S. Sipiagin, A. A. Milutin, N. A. Bakanow, B. K. Byczkow, S. F. Krawczenko, B. A. Weksler, W. I. Łukojanow, „Technologie krachmała - patocznego prozroduktwa“, Moskwa, 1950.
2. Neues Handwörterbuch der Chemie, VI, 1035, (1898).
3. M. Saave, J. Biol., 1884, 1654.
4. S. Masior, Roczn. Chemii, 23, 43, (1949).
5. Encyklopaedie der technischen Chemie, XX, 573, (1932).
6. S. M. Prokoszew, „Biochimia kartofla“, Moskwa — Leningrad, 1947.
7. R. S. Higginbotham, G. A. Morrison, J. Text. Just., 40, 201, (1949).
8. K. H. Meyer, P. Bernfeld, R. A. Boisson, P. Gürtler, G. Noeting, J. phys. colloid Chem., 53, 319, (1949).
9. A. L. Potter, W. Z. Harrid, J. am. chem. Soc., 70, 3488, (1948).
10. S. M. Lipatow, B. A. Karcownik, L. W. Babich, Kołloid. Z., 10, 349, (1948); 8, 143, (1946).
11. Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, IX (1928).
12. S. J. Frenkiel, Usp. Chim., 19, 489, (1950).
13. K. H. Meyer, H. Mark, „Aufbau der Hochpolymere“, Leipzig, 1950.
14. A. W. Dumanski, O. D. Kurilenko, DAN SSSR, 60, 1197, (1948).
15. K. H. Meyer, Adv. colloid. Science, 1, 143, (1942).
16. N. P. Koźmina, W. Ł. Krelowicz, „Biochimia ziarna i produktow jego piererabotki“, Moskwa, 1951.
17. H. Staudinger, H. Eilers, Ber., 69, 818, (1936).
H. Staudinger, H. Huseman, Ber., 70, 1451, (1937); 71, 1057, (1938).
18. M. Samec, „Kolloidchemie der Stärke“, Leipzig-Dresden, 1927.
19. W. I. Nazarov, „Kołloidy w prociesach pischzewoj industrii“, Moskwa, 1946.
20. J. Zawadzki, „Technologie chemii nieorganicznej“, Warszawa, 1952.
21. S. M. Lipatow, „Fiziko-chimia kołloidow“, Moskwa — Leningrad, 1948.
22. J. Parow, „Lehrbuch der Stärkefabrikation“, Berlin, 1928.

Spalanie siarczków metodą fluidyzacji w skali półtechnicznej

J. Ciborowski, B. Młodziński i A. Pfeffer

Komunikat wstępny

Zadowalające wyniki prac nad spalaniem siarczków metodą fluidyzacji w dużej skali laboratoryjnej, prowadzone od dłuższego czasu przez dwóch spośród wymienionych autorów (dwa pierwsze kolejne nazwiska) i opublikowane w Przemysle Chemicznym w rocznikach: (28)5, (31)7 i (32)8, dały wystarczający powód do dalszego rozwijania procesu do skali półtechnicznej. Ze względu na to, że są to pierwsze próby prowadzenia procesu fluidyzacji w naszych warunkach w większej skali (wobec szeregu niepewnych momentów

przy powiększeniu tej skali) wydało się rzeczą celową i słuszną opracowanie dużej półtechniki. Etap ten obejmował piec o średnicy 300 mm, a więc o przekroju 36 razy większym od pisanego w wyżej wymienionych artykułach. Aparatura ta doczekała się szybkiej realizacji dzięki inicjatywie i współpracy trzeciego z autorów.

W zasadzie piec ten stanowił pewne powiększenie aparatury laboratoryjnej poprzednio opisaney. Zmodyfikowano jednak sposób ogrzewania przez zastosowanie gazu oraz roz-

winięcie zewnętrznej powierzchni przez pionowe ożebrowanie. Wysokość istotnej części pieca (kolumny fluidyzacyjnej) wynosiła 3 m, wysokość całej instalacji około 6 m.

Na aparacie tym przeprowadzono kilka serii pomiarów z markazytem, zawierającym około 42% siarki oraz dolomitem pirytynowym o zawartości około 15% siarki.

Użyty markazyt flotacyjny posiadał dość różnorodne ziarna z tym jednak, że zawartość ziaren powyżej 0,6 mm sięgała 1%, a poniżej 0,13 mm — 71,2%. Materiał ten udało się sfluidyzować i wypalić. Zmieniano zasilanie surowcem do wartości 50 kg na godzinę, badano również wpływ szybkości powietrza i wysokość fazy fluidalnej. W następującej tabelce podane jest przykładowo kilka uzyskanych wyników:

Zasilanie surowcem na m ² przekroju pieca i godzinę	Pozorna prędkość powietrza, cm/sek.	Wysokość słupa pyłu m	Temp. procesu °C	% SO ₂ w gazach	% siarki siarczkowej w wypal. kach
280	14,2	1,75	710	15	2,1
254	23,5	1	730	10	0,96
149	11,4	1	710	13	0,92

Przeprowadzone były również próby z dolomitem zawierającym miski procent siarki 15%. Materiał taki również udało się wypalić. Nie stwierdzono komplikacji natury cieplnej mimo tak niskiego procentu siarki oprócz nieco utrudnionego zapłonu. Przy spalaniu około 30 kg/godz., pozornej prędkości powietrza 7,5 cm/sek., wysokości słupa pyłu 1 m i temperaturze procesu 700°C uzyskano w gazach około 8,1% SO₂.

Dużą pomoc techniczną w czasie przeprowadzania doświadczeń okazali miejscowi pracownicy zakładu, na terenie którego praca była przeprowadzona, w szczególności mgr inż. Jurczyk oraz ślusarz Mańka. W jednej serii doświadczeń okazali pomoc techniczną w ramach swej praktyki zapoznania się z procesem fluidyzacji pracownicy Centralnego Laboratorium Kwasu Siarkowego.

Obszerniejsze dane wymienionych badań opisane będą wkrótce wraz z wynikami uzyskanymi na znajdującej się w budowie małej instalacji technicznej. Powyższy komunikat ma na celu jedynie zasygnalizować, że spalanie zarówno bogatych, jak i ubogich materiałów siarkonośnych udało się przeprowadzić w skali półtechnicznej

Otrzymano 6.11.53.

Otrzymywanie NH₄Cl i NaNO₃ z NaCl i NH₄NO₃ metodą konwersji

Ł. Matuszewska

661.521:661.831.435

Instytut Syntezy Chemicznej — Oddział w Chorzowie

Rozpatrywano możliwości równoczesnego otrzymywania NaNO₃ i NH₄Cl z NaCl i NH₄NO₃ metodą konwersyjną. W tym celu wyznaczono izotermy układu dla temperatur 20°C, 0°C, —10°C i —15°C oraz wykonano wyliczenia dotyczące możliwości otrzymywania tych produktów w cyklicznym procesie w granicach temperatur: 20°C i 100°C, 0°C i 100°C, —10°C i 100°C oraz —15°C i 100°C. Okazało się, że najlepszą wydajność otrzymuje się w granicach temperatur 20°C i 100°C. Ze względu na niekorzystne położenie izoterm otrzymywanie produktów w cyklicznym procesie w granicach temperatur —10°C i 100°C oraz —15°C i 100°C jest w ogóle niemożliwe.

Рассмотрены возможности одновременного получения NaNO₃ и NH₄Cl из NaCl и NH₄NO₃ по методу конверсии. Для этой цели определены изотермы системы для температур 20°C, 0°C, —10°C и —15°C и проведены вычисления, касающиеся возможности получения NH₄Cl и NaNO₃ в циклическом процессе в пределах температур 20°C и 100°C, 0°C и 100°C, —10°C и 100°C и также —15°C и 100°C. Оказалось, что самый большой выход получается в пределах 20°C и 100°C. Вследствие невыгодного положения изотерм получение NaNO₃ и NH₄Cl в циклическом процессе в пределах температур —10°C и 100°C и —15°C и 100°C вообще невозможно.

The possibility of simultaneous obtaining NaNO₃ and NH₄Cl from NaCl and NH₄NO₃ by conversion has been examined. The isotherms of the system for temperatures: 20°C, 0°C, —10°C and —15°C have been determined and the calculations concerning the possibility of obtaining these products in a cyclic process at the temperatures 20° and 100°C, 0° and 100°C, —10° and 100°, —15° and 100°C have been carried out. It has been established, that the best yield can be obtained at the temperatures 20° and 100° C. On the contrary at the temperatures —10° C and 100° C or —15° C and 100° C it has been impossible to obtain these products in a cyclic process, because of the disadvantageous position of isotherms.

Zarówno NH₄Cl jak i NaNO₃ są ważnymi produktami w przemyśle chemicznym i znajdują szerokie zastosowanie w życiu codziennym. Chlorek amonu stosuje się jako nawóz sztuczny bezpośrednio lub w postaci nawozów mieszanych, przy czym wymagania co do jego czystości dla tego celu nie są zbyt wysokie.

W przemyśle ma on duże zastosowanie do lutowania, cynkowania, cynowania, jako środek do czyszczenia powierzchni, ponadto do fabrykacji ogniw galwanicznych, kitów żelaznych oraz w farbiarstwie.

Azotan sodu jest cennym nawozem sztucznym, a w przemyśle jest stosowany do otrzymywania KNO₃ metodą konwersyjną. Produkcja jego jest związana z produkcją kwasu azotowego. Na końcu systemu absorpcyjnego prowadzi się

dla usunięcia resztek tlenków azotu tak zwaną absorpcję alkaliczną za pomocą roztworu sody.

Zarówno NH₄Cl jak i NaNO₃ otrzymywany powyższą metodą są produktami drogimi. Dlatego też celem tej pracy było zbadanie możliwości ekonomicznego otrzymywania NaNO₃ z tanich produktów (NaCl i NH₄NO₃) metodą konwersyjną.

Zagadnieniem tym zajmowało się wielu autorów, jak I. Krassikow, G. I. Gorsztejn, Z. P. Tkaczenko, T. Piechowicz i B. Wahl, H. Le Chatelier — E. Rengade, Wurmser, W. Meyerhoffer. Prace te polegały na zbadaniu systemu NH₄NO₃ + NaCl → NaNO₃ + NH₄Cl w różnych temperaturach. Okazało się, że równowagi układu są niekorzystne dla cyklicznego procesu otrzymywania NaNO₃ i NH₄Cl

i sole te można otrzymywać tą metodą z małą wydajnością w cyklu.

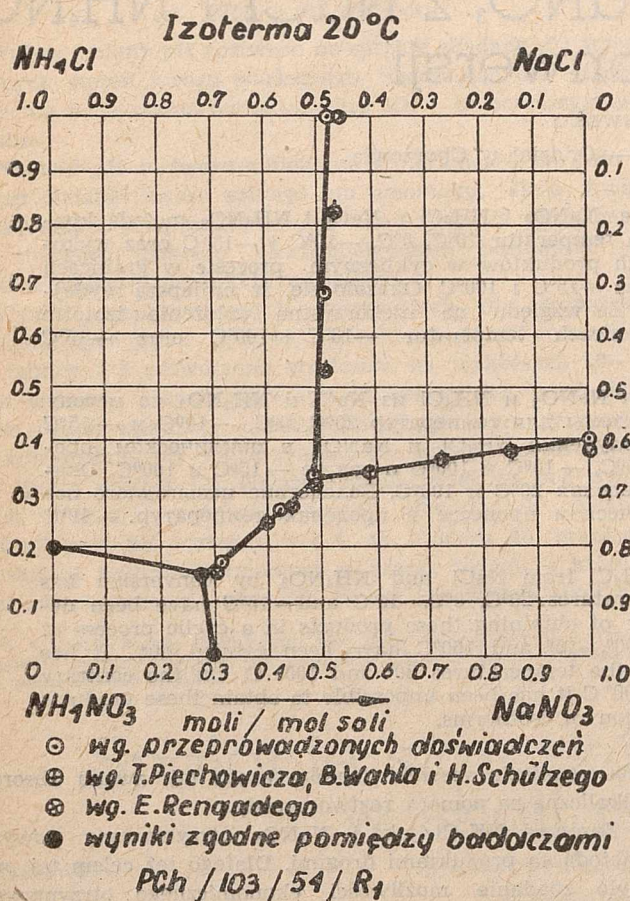
Po przestudiowaniu literatury postanowiono sprawdzić izotermy dla 20°C i 0°C oraz oznaczyć zasadnicze punkty izotermy -10°C i -15°C, aby zbadać, czy równowagi nie przesuwają się korzystnie dla wydajności z obniżaniem temperatury, jak to ma miejsce dla układu KCl-KNO₃-NH₄NO₃-NH₄Cl-H₂O, wykreślić diagramy równowag oraz przeprowadzić odpowiednie rachunki opierając się na otrzymanych wykresach. Przy przeprowadzeniu doświadczeń postanowiono zwrócić szczególną uwagę na przebieg krzywej nasycenia NH₄Cl-NaNO₃ dla 0°C, -10°C i -15°C, gdyż jej odchylenie od prostej mogłoby mieć duży wpływ na wydajności przy cyklicznym otrzymywaniu NH₄Cl i NaNO₃.

Doświadczenia przeprowadzano metodą izotermiczną w kolbkach z trzema tubusami głęboko zanurzonymi w termostacie Höpplera. Roztwór w kolbce energicznie mieszało przy pomocy mieszadła elektrycznego. Wahania temperatury $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Otrzymano wyniki podane poniżej.

Izoterma 20°C

Otrzymane wyniki przedstawia rys. 1. Na rysunku tym wykreślono również dla porównania wyniki doświadczeń E. Rengadego jak i H. Schützego, T. Piechowicza i I. B. Wahla.



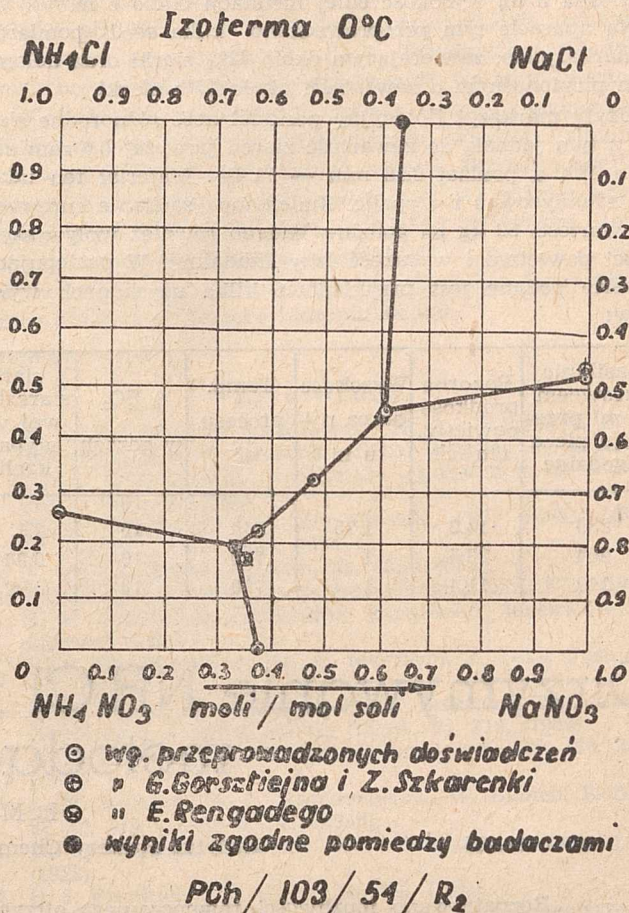
rys. 1.

Okazuje się więc, że otrzymano wyniki w granicach błędów doświadczalnych są podobne do wyników podanych przez wyżej wymienionych badaczy.

Izoterma 0°C.

Otrzymane wyniki doświadczeń, dane G. I. Gorsztiejna i Z. Szkarenki (1) i położenie punktu potrójnego (NH₄Cl,

NH₄NO₃, NaNO₃) według E. Rengadego przedstawiono na rys. 2.



rys. 2.

Okazuje się, że przebieg krzywej nasycenia NH₄Cl i NaNO₃ niewiele odbiega od prostej i tylko nieznacznie wpłynie to na zwiększenie wydajności. Wyniki doświadczeń są prawie identyczne z danymi G. I. Gorsztiejna i Z. Szkarenki, natomiast położenie punktu potrójnego (NH₄Cl, NaNO₃, NH₄NO₃) według E. Rengadego odbiega nieco od naszych wyników.

Izoterma -10°C.

Dla tej izotermy brak jest danych w literaturze. Tylko E. Rengade podał przybliżone położenie punktu potrójnego (NH₄Cl, NaNO₃, NH₄NO₃), które nieco odbiega od wyników doświadczeń. Wyniki z doświadczeń i punkt podany przez E. Rengadego ilustruje rys. 3.

Izoterma -15°C.

Otrzymane wyniki ilustruje rys. 4. Dla izotermy tej brak jest jakichkolwiek danych w literaturze.

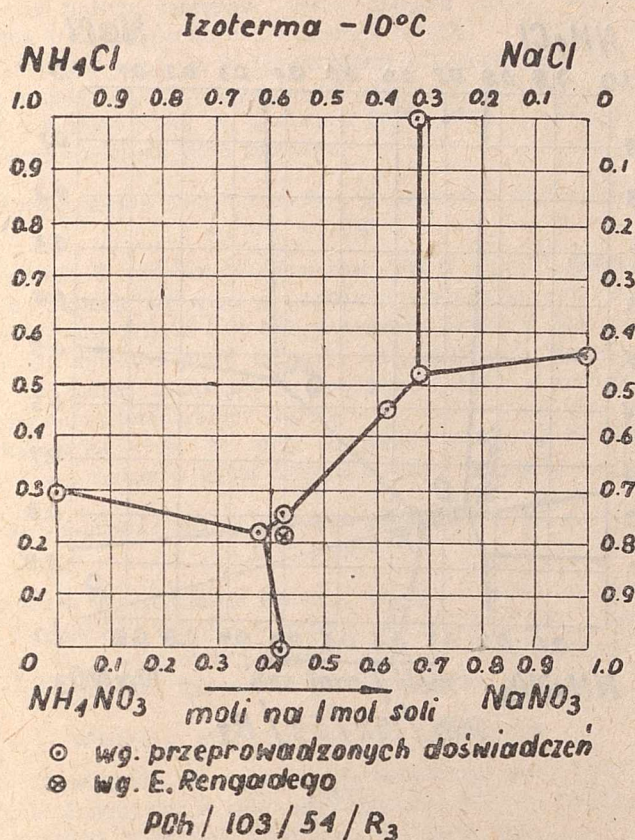
Rys. 5 podaje izotermy 20°C, 0°C, -10°C i -15°C umieszczone na jednym wykresie.

Możliwość otrzymywania NH₄Cl i NaNO₃

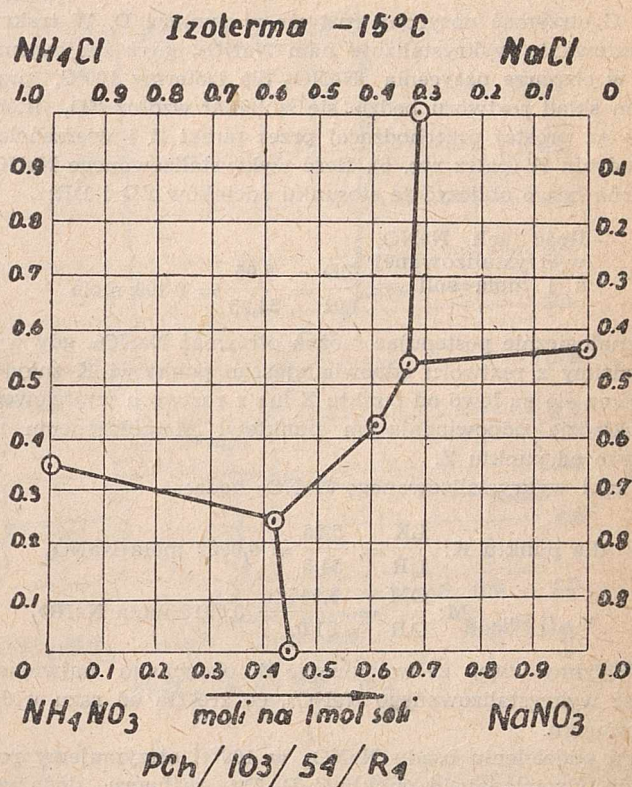
Celem wyciągnięcia wniosków z przeprowadzonych doświadczeń wykonano wyliczenia dotyczące możliwości otrzymywania NH₄Cl i NaNO₃ systemem kołowym w granicach temperatur;

1. 20°C i 100°C
2. 0°C i 100°C
3. -10°C i 100°C
4. -15°C i 100°C

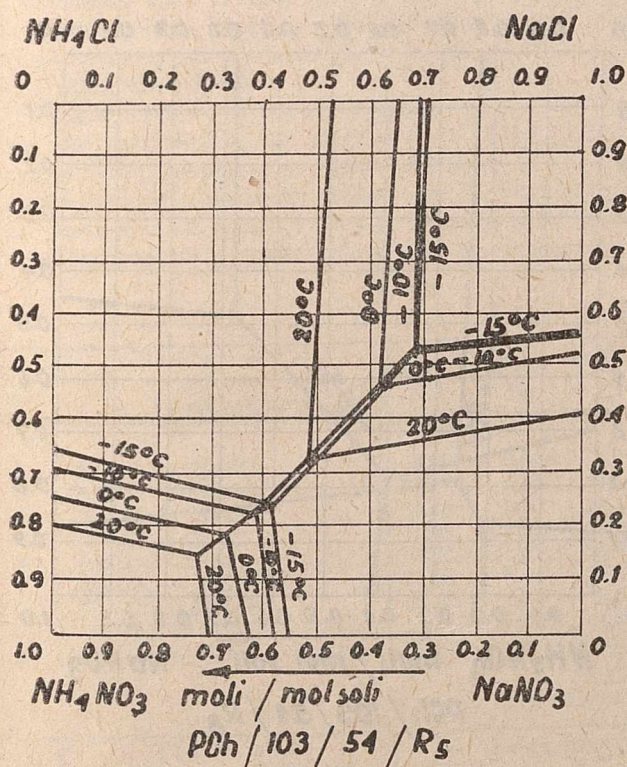
Przy wyliczeniach stosowano metodę graficzną. Jako miarę wydajności przyjęto ilość moli czystej wykrystalizowanej soli z 1 mola mieszaniny soli podczas jednej operacji.



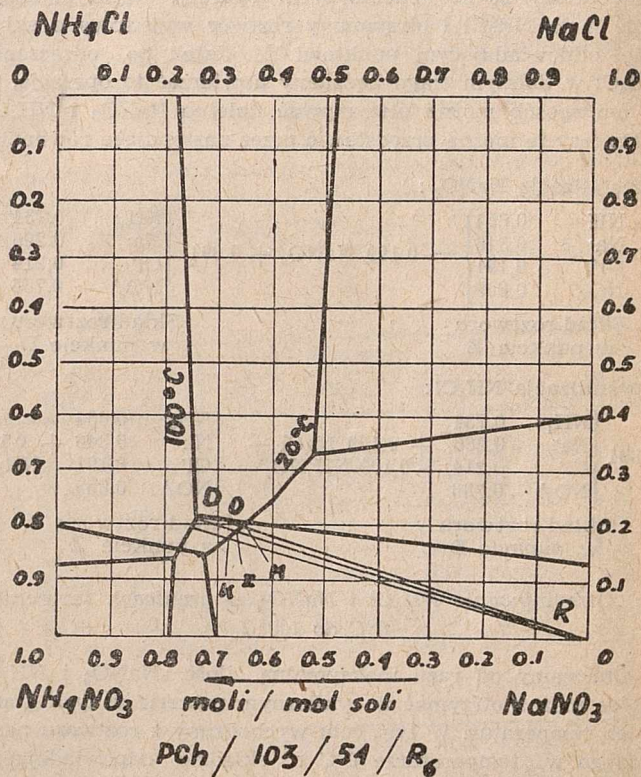
rys. 3



rys. 4



rys. 5



rys. 6

1. Otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 w granicach temperatur 20°C i 100°C

Aby obliczyć ilości NH_4Cl i NaNO_3 , jakie mogą wykrystalizować w kołowym procesie w granicach temperatur 20°C i 100°C , rysujemy na wykresie 6 izotermy dla 20°C według

danych doświadczalnych i dla 100°C według danych Wurmsera.

Przypuścimy, że mamy roztwór o składzie odpowiadającym punktowi Z na izotermie 20°C . Roztwór ten zależamy podnosząc temperaturę do 100°C . Podczas tego procesu odparowujemy obliczoną ilość wody, taką aby w temperaturze

100°C otrzymać nasycony roztwór w punkcie D. W trakcie odparowania wykrystalizuje nam NaNO_3 , gdyż znajdujemy się w obszarze nasycenia NaNO_3 dla izotermi 100°C, przy czym skład roztworu będzie się zmieniał wzdłuż ZD, która leży na prostej przechodzącej przez punkt Z i wierzchołek kwadratu R (patrz rys. 6). Ilość wykrystalizowanego NaNO_3 można łatwo obliczyć ze stosunku odcinków ZD i DR;

$$\text{Ilość soli } \text{NaNO}_3 \text{ wykrystalizowanej z 1 mola soli} = \frac{ZD}{DR} = \frac{5,95}{54,95} = 0,109 \text{ mola}$$

Analogicznie postępując można otrzymać NaNO_3 , gdy wychodzimy z roztworu odpowiadającego punktowi K znajdującemu się na lewo od punktu Z lub z roztworu wyjściowego o składzie odpowiadającym punktowi M położonemu na prawo od punktu Z.

Ilości wykrystalizowanego NaNO_3 będą:

$$\begin{aligned} \text{dla punktu K: } \frac{LK}{LR} &= \frac{5,25}{54,5} = 0,0962 \text{ mola } \text{NaNO}_3 \\ \text{,, ,, M: } \frac{OM}{OR} &= \frac{3,145}{51,0} = 0,0616 \text{ mola } \text{NaNO}_3 \end{aligned}$$

Widzimy więc, że w punkcie Z otrzymano największą ilość wykrystalizowanego NaNO_3 , co zresztą od razu widać z rysunku.

Po oddzieleniu osadu NaNO_3 w 100°C otrzymujemy roztwór odpowiadający punktowi D. Do roztworu dodajemy taką ilość wody, jaką wyparowaliśmy poprzednio, dodajemy po 0,109 mola NH_4NO_3 i NaCl i układ doprowadzamy do temperatury 20°C. Podczas tych operacji wykrystalizuje 0,109 mola NH_4Cl i otrzymamy roztwór wyjściowy o składzie, odpowiadającym punktowi Z. Jeżeli po odsączeniu NH_4Cl w dalszym ciągu będziemy powtarzać te operacje, to w ten sposób można otrzymywać kolejno NaNO_3 i NH_4Cl .

Procesy te można przedstawić przez następujące równania:

Krystalizacja NaNO_3 :

$$\begin{array}{l} \text{NH}_4^+ \quad 0,654 \\ \text{Na}^+ \quad 0,346 \\ \text{Cl}^- \quad 0,191 \\ \text{NO}_3^- \quad 0,809 \end{array} = 0,109 \text{ NaNO}_3 + 0,891 \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ \quad 0,734 \\ \text{Na}^+ \quad 0,266 \\ \text{Cl}^- \quad 0,214 \\ \text{NO}_3^- \quad 0,786 \end{array}$$

Skład roztworu w punkcie Z

Skład roztworu w punkcie D

Krystalizacja NH_4Cl :

$$0,891 \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ \quad 0,734 \\ \text{Na}^+ \quad 0,266 \\ \text{Cl}^- \quad 0,214 \\ \text{NO}_3^- \quad 0,786 \end{array} + 0,109 \text{ NaCl} + 0,109 \text{ NH}_4\text{NO}_3 = \begin{array}{l} \text{NH}_4^+ \quad 0,654 \\ \text{Na}^+ \quad 0,346 \\ \text{Cl}^- \quad 0,191 \\ \text{NO}_3^- \quad 0,809 \end{array} + 0,109 \text{ NH}_4\text{Cl}$$

Skład roztworu w punkcie D

Skład roztworu w punkcie Z

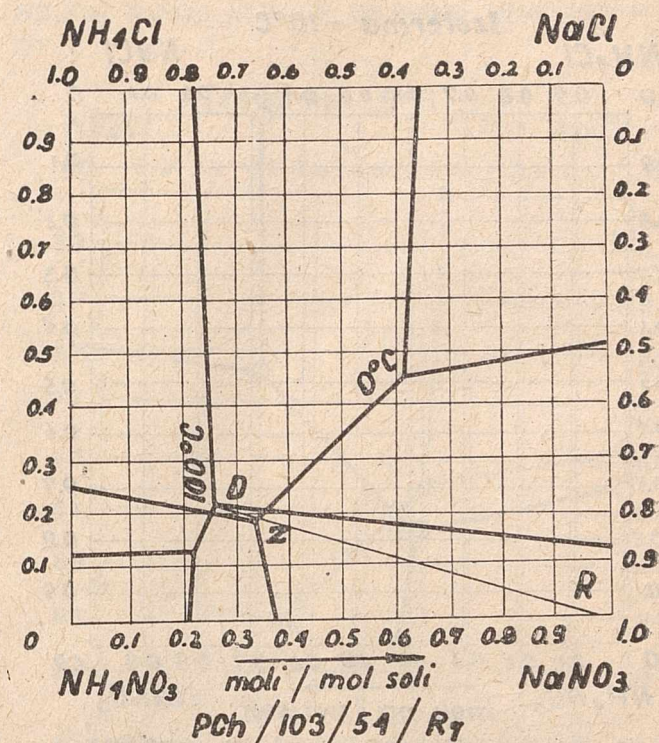
2. Otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 w granicach temperatur 0°C do 100°C

Obliczamy od razu maksymalną ilość NaNO_3 i NH_4Cl , które można otrzymać w cyklicznym procesie w tych granicach temperatur. W tym celu wychodzimy z roztworu nasyconego w temperaturze 0°C o składzie odpowiadającym punktowi Z. (rys. 7)

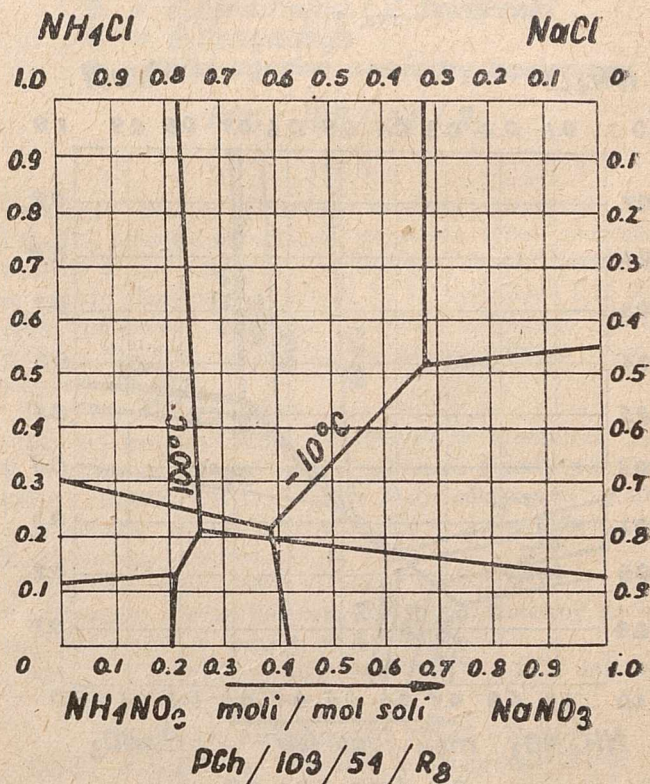
Roztwór ten ogrzewamy do 100°C i zateżamy tak, aby w temperaturze 100°C otrzymać nasycony roztwór w punkcie D. Podczas odparowywania wody krystalizuje NaNO_3 , gdyż znajdujemy się w obszarze nasycenia NaNO_3 , a skład roztworu zmienia się wzdłuż ZD, leżącej na prostej DR.

Ilość wykrystalizowanego

$$\text{NaNO}_3 = \frac{DZ}{DR} = \frac{5,76}{54,3} = 0,106 \text{ mola}$$



rys. 7



rys. 8

Po odsączeniu osadu NaNO_3 do roztworu dodaje się tyle wody, ile odparowano przy zateżeniu, dosypuje się po 0,106 mola NH_4NO_3 i NaCl i doprowadza układ do temperatury 0°C. Podczas tych operacji wykrystalizowuje 0,106 mola NH_4Cl i otrzymuje się roztwór wyjściowy o składzie odpowiadającym punktowi Z. Po odsączeniu NH_4Cl można znowu przez zagęszczenie roztworu i krystalizację w 100°C

otrzymać NaNO_3 , następnie przez dodanie wody, NaCl , NH_4NO_3 i oziębienie do 0°C otrzymać NH_4Cl .

Okazuje się więc, że w temperaturze 0°C wydajność jest nieco mniejsza. Oprócz tego należy odparować większą ilość wody niż przy pracy w granicach 20°C – 100°C i chłodzić i ogrzewać większą ilość roztworu.

3. Otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 w granicach temperatur -10°C i 100°C

Rysunek 8 przedstawia izotermę 100°C oraz izotermę -10°C . Okazuje się więc, że izotermy przebiegają tak, że otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 systemem kołowym jest w ogóle nie możliwe, gdyż nie mają wspólnego pola, na którym dla jednej temperatury występuje NH_4Cl w osadzie, a dla drugiej temperatury NaNO_3 .

Okazuje się więc, że przy obniżeniu temperatury do -10°C nie można w ogóle otrzymać NH_4Cl i NaNO_3 .

4. Otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 w granicach temperatur -15°C i 100°C

Rysunek 9 przedstawia izotermę 100°C i -15°C . Okazuje się, że położenie wzajemne izoterm jest podobne jak na wykresie, 12, a więc otrzymywanie cykliczne NH_4Cl i NaNO_3 w tych granicach temperatur jest niemożliwe.

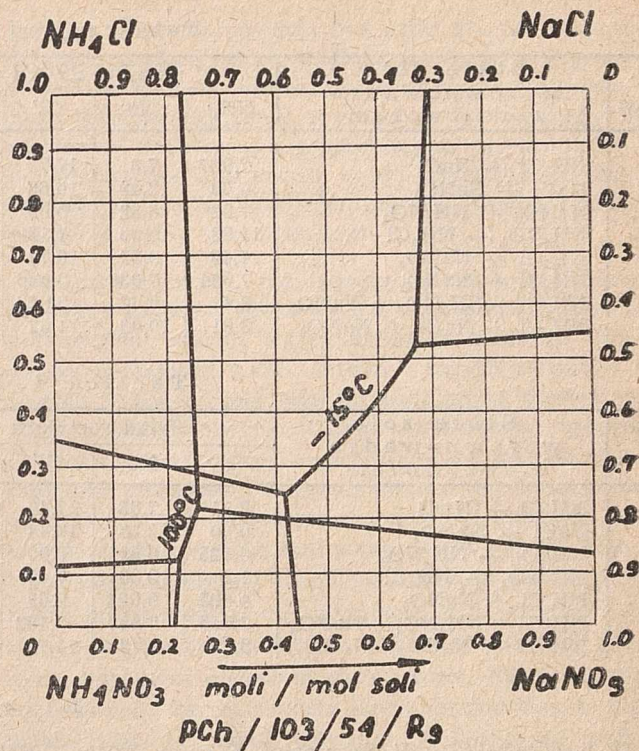
Wnioski z przeprowadzonych doświadczeń

1. Okazuje się, że w granicach temperatur 20°C i 100°C można otrzymywać w cyklicznym procesie NH_4Cl i NaNO_3 z wydajnością 0,109 mola wychodząc z 1 mola soli.

2. W granicach temperatur 0°C i 100°C wydajność nieco się zmniejsza, gdyż można otrzymywać 0,106 mola NH_4Cl i 0,106 mola NaNO_3 licząc na mol soli, przy czym koszty prowadzenia procesu są większe, gdyż trzeba oziębiać i ogrzewać większą masę roztworu.

3. W granicach -10°C i 100°C oraz -15°C i 100°C izotermy tak przebiegają, że otrzymywanie NH_4Cl i NaNO_3 w cyklicznym procesie jest w ogóle niemożliwe.

4. Na podstawie tej pracy widać więc, że najkorzystniej byłoby otrzymywać NH_4Cl i NaNO_3 w cyklicznym procesie w temperaturze 20°C i 100°C . Otrzymuje się wtedy teore-



rys. 9

tycznie maksymalną wydajność z cyklu 0,109 mola NH_4Cl i 0,109 mola NaNO_3 licząc na mol soli wyjściowych. Wydajność ta jest mała i należy zwracać baczną uwagę na skład roztworów przy krystalizacji na zimno i na gorąco, gdyż małe odchylenie w składzie może spowodować znaczne zmniejszenie wydajności. Również należy liczyć się z trudnościami aparaturowymi ze względu na silną korozję aparatury w roztworach zawierających równocześnie jony Na^+ , NH_4^+ , Cl^- i NO_3^- .

O opłacalności tego procesu decyduje również w dużym stopniu ilość kalorii, którą należy dostarczyć i odebrać od układu na jednostkę NaNO_3 i NH_4Cl .

Otrzymano 28.10.53.

Tablica 1. Izoterma 20°C

Nr dośw.	Stałe sole w równowadze z roztworem	Skład roztworu w % wagowych						Skład roztworu (moli na mol soli)				
		NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_2O	$\Sigma\%$	NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_2O
1	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$	8,665	8,018	7,73	37,87	37,71	99,993	0,5795	0,4205	0,2631	0,7369	2,53
2	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$	11,270	6,36	5,406	46,5	30,28	99,816	0,6932	0,3068	0,1693	0,8307	1,86
3	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	4,983	6,91	20,42	0,00	67,51	99,823	0,4785	0,5215	1,0000	0,0000	6,49
4	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	5,79	7,55	15,449	13,22	57,07	99,079	0,493	0,507	0,671	0,329	4,87
5	$\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$	0,00	13,45	8,3	21,73	56,28	99,76	0,0000	1,0000	0,4005	0,5995	5,34
6	$\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	11,15	5,80	0,00	54,25	28,45	99,65	0,7065	0,2935	0,0000	1,0000	1,80
7	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	16,135	0,00	6,248	44,51	33,15	100,043	1,0000	0,0000	0,1970	0,8030	2,06
8	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$	12,313	5,93	4,87	49,82	27,19	100,123	0,7258	0,2742	0,1460	0,8540	1,605
9	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{NaNO}_3$	7,455	8,85	9,32	33,18	40,95	99,755	0,5175	0,4825	0,3293	0,6707	2,84

Tablica 2. Izoterma 0°C

Nr dośw.	Stałe sole w równowadze z roztworem	Skład roztworu w % wagowych						Skład roztworu (moli na mol soli)				
		NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_2O	$\Sigma\%$	NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	H_2O
1	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	3,39	7,83	18,77	0,00	69,61	99,60	0,356	0,644	1,0000	0,0000	7,30
2	$\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$	0,00	12,72	10,22	16,43	60,20	99,57	0,0000	1,0000	0,5214	0,4786	6,05
3	$\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	8,72	6,53	0,00	47,60	36,9	99,75	0,6298	0,3702	0,0000	1,0000	2,67
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	13,48	0,00	6,725	34,60	45,00	99,805	1,0000	0,0000	0,254	0,746	3,34
5	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$	8,85	6,735	6,2	37,78	40,34	99,905	0,6234	0,3736	0,2232	0,7768	2,86
6	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$	6,925	8,215	8,412	31,26	45,12	99,932	0,5184	0,4816	0,3197	0,6803	3,38
7	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	9,85	6,00	5,374	40,90	37,65	99,774	0,6735	0,3265	0,1870	0,8130	2,56
8	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{NaNO}_3$	4,94	9,97	11,53	23,7	50,30	100,44	0,3874	0,6126	0,4595	0,5405	3,95

Tablica 3. Izoterma — 10°C

Nr dośw.	Stałe sole w równowadze z roztworem	Skład roztworu w % wagowych						Skład roztworu (moli na mol soli)				
		NH ₄ '	Na'	Cl'	NO ₃ '	H ₂ O	Σ %	NH ₄ '	Na'	Cl'	NO ₃ '	H ₂ O
1	NH ₄ Cl + NaCl	2,927	7,8	17,78	0,00	71,2	99,707	0,3232	0,6768	1,0000	0,0000	7,87
2	NaCl + NaNO ₃	0,00	12,49	10,66	15,00	61,80	99,95	0,0000	1,0000	0,5530	0,4470	6,315
3	NaNO ₃ + NH ₄ NO ₃	7,52	6,825	0,00	44,30	41,23	99,875	0,5835	0,4165	0,0000	1,0000	3,21
4	NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	11,92	0,00	7,13	28,47	52,70	100,22	1,0000	0,0000	0,3051	0,6949	4,44
5	NH ₄ Cl + NaNO ₃	4,46	9,59	10,73	22,40	52,75	99,93	0,3724	0,6276	0,4562	0,5438	4,41
6	NH ₄ Cl + NaNO ₃	7,534	7,038	6,636	33,25	44,52	98,978	0,5772	0,4228	0,2588	0,7412	3,41
7	NH ₄ Cl + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	8,41	6,67	5,823	36,75	41,98	99,633	0,616	0,384	0,217	0,783	3,04
8	NH ₄ Cl + NaCl + NaNO ₃	3,81	10,06	11,82	19,53	54,5	99,72	0,3278	0,6722	0,514	0,486	4,66

Tablica 4. Izoterma — 15°C

Nr dośw.	Stałe sole w równowadze z roztworem	Skład roztworu w % wagowych						Skład roztworu (moli na mol soli)				
		NH ₄ '	Na'	Cl'	NO ₃ '	H ₂ O	Σ %	NH ₄ '	Na'	Cl'	NO ₃ '	H ₂ O
1	NH ₄ Cl + NaCl	2,71	7,83	17,40	0,00	72,1	100,4	0,3068	0,6932	1,0000	0,0000	8,14
2	NaCl + NaNO ₃	0,00	12,26	10,44	14,8	62,62	100,00	0,0000	1,0000	0,5525	0,4475	6,52
3	NaNO ₃ + NH ₄ NO ₃	6,825	6,89	0,00	42,1	44,105	99,910	0,5580	0,4420	0,0000	1,0000	3,61
4	NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	11,2	0,00	7,45	25,42	55,90	99,97	1,0000	0,0000	0,340	0,660	5,01
5	NH ₄ Cl + NaNO ₃	4,685	9,024	9,63	23,46	53,17	99,969	0,3979	0,6021	0,4189	0,5811	4,53
6	NH ₄ Cl + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	7,645	7,027	6,182	34,44	44,74	100,04	0,5815	0,4185	0,239	0,761	3,402
7	NH ₄ Cl + NaCl + NaNO ₃	3,71	9,79	11,79	18,51	55,92	99,72	0,3255	0,6745	0,5276	0,4724	4,90

Literatura

- G. I. Gorsztejn, Z. P. Szkarenko, *Ż. chim. Prom.*, (1936), 1045.
- M. E. Rengade, M. H. Le Chatelier, *Compt. rend.*, **165**, 237, (1917).
- M. H. Le Chatelier, *Compt. rend.*, **172**, 345, (1921).
- M. Wurmser, M. H. Le Chatelier, *Compt. rend.*, **174**, 1466, (1922).
- M. M. L. Hackspill, A. P. Rollet, I. Laufenburger, M. H. Le Chatelier, *Compt. rend.*, **198**, 1231, (1934).
- H. Schütze, T. Piechowicz, B. Wahl, *Helv. chim. Acta*, **26**, 233, (1943).
- A. M. Dubowicki, A. N. Szereszewski, *Tiechnologia Minieralnych Udobrienij*, Moskwa 1947.
- M. E. Pozin, *Tiechnologia minieralnych solej*, Moskwa 1949.
- A. G. Biergman, N. P. Łuźnaja, *Fiziko-chimiczeskije osnovy izuczenja i ispolzowanja solianych miestorożdienij chlorid-sulfatnogo tipa*, Moskwa 1951.
- M. M. Wiktorow, *Graficzeskije rasczoty w tiechnologii solej*, Moskwa 1951.
- E. Jänecke, *Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre*, Halle, 1908. *Z. angew. Chem.*, **41**, 917, (1928).

Oznaczanie potasu na podstawie własności promieniotwórczych izotopu K⁴⁰

539.163

Z. Wierzbicka

Omówiono możliwości wykorzystania promieniotwórczości naturalnej izotopu K⁴⁰ w pomiarach laboratoryjnych oraz w terenie przy poszukiwaniu złóż potasu.

Рассмотрены возможности использования естественного излучения изотопа K⁴⁰ в лабораторных измерениях и в почвенных поисках калийных залежей.

The possibility of utilizing natural radioactivity of K⁴⁰ isotope in laboratory determinations and in exploring new potassium deposits has been discussed.

Jedną z głównych dźwigni postępu technicznego jest przenoszenie zastosowań nowych metod pracy i wynalazków z jednej dziedziny na inne. Udoskonalenia opracowane w laboratoriach znajdują zastosowanie w przemyśle, ułatwiają pracę i czynią ją bardziej owocną. Prace naukowe z dziedziny badania własności pierwiastków promieniotwórczych szybko zbliżyły się do życia i znalazły obszerne i różnorodne zastosowanie. Promieniotwórczość potasu stwierdzono jeszcze w r. 1905 (Thomson), lecz dopiero nowsze badania (prowadzone przez różnych badaczy w ostatnim dwudziestolecu) wykazały, że promieniotwórczy jest izotop K⁴⁰ będący źródłem promieniowania β, γ i K.

Potas zasadniczo można uważać za pierwiastek trwały, gdyż zawartość izotopu promieniotwórczego K⁴⁰ stanowi zaledwie 0,011 % jego masy, a poza tym okres połowicznego rozpadu tego izotopu jest długi = 1,4 · 10⁹ lat. Dlatego zja-

wisko promieniotwórczości K⁴⁰ można wykorzystać do wykrywania zawartości potasu w badanych próbkach. Zagadnienie to było opracowywane przez licznych autorów, i rozporządzamy obecnie analityczną metodą ilościowego oznaczania potasu na podstawie pomiarów promieniotwórczości izotopu K⁴⁰ w próbkach nie zawierających innych pierwiastków promieniotwórczych.

Rzadko się jednak zdarza, by w próbkach skał występował tylko jeden pierwiastek promieniotwórczy — najczęściej współistnieje obok siebie kilka pierwiastków promieniotwórczych związanych szeregami rodowymi lub niezależnych. Np. popularny minerał karnotyt jest uwodnionym wana-

„niepożądane“ domieszki pierwiastków promieniotwórczych zostawiając tylko potas.

Ta wstępna obróbka musiałaby skomplikować i przedłużyć oznaczanie potasu na podstawie pomiarów promieniotwórczości tak, że metoda przestałaby być prostą i łatwą metodą analityczną. Można jednak tylko na podstawie pomiarów promieniotwórczości badanej próbki wnioskować o ilości i jakości występujących w niej pierwiastków promieniotwórczych. Punktem wyjścia jest tu różnorodne promieniowanie charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków promieniotwórczych. Potas wysyła promieniowanie β oraz γ stanowiące 14% emitowanego promieniowania β .

Przy użyciu odpowiednich typów liczników Geigera-Müllera (względnie stosując ekrany) można zmierzyć natężenie promieniowania β , a następnie γ badanej próbki. Uzyskujemy w ten sposób dwa parametry, których stosunek jest wielkością stałą (w granicach błędu pomiarowego) i charakterystyczną dla potasu. Używając chemicznie czystych soli potasowych zmierzonych do jednakowej wielkości ziarna i wysuszonych do stałego ciężaru, skalibrowałam układ pomiarowy wyposażony w licznik G.M. dla promieniowania β , a następnie — γ . Dane doświadczalne w zupełności potwierdziły koncepcję teoretyczną: bez względu na procentową zawartość potasu w użytych do kalibracji solach stosunek natężenia promieniowania β ; promieniowania $\gamma = \text{const}$ przy zachowaniu stałych warunków pomiarowych. Pracując tą metodą mamy możliwość stwierdzić, czy rejestrowana promieniotwórczość pochodzi istotnie od potasu i jeżeli tak — oznaczyć ilościowo zawartość potasu w badanej próbce z dokładnością do 0,5%. Zatem oznaczanie potasu na podstawie pomiaru natężenia promieniotwórczości β i γ , jako metoda stosunkowo łatwa i szybka, powinno być stosowane nie tylko w laboratoriach, lecz również przy poszukiwaniach złóż potasu nadających się do eksploatacji i w czasie prowadzenia przemysłowych procesów przetwórczych soli potasowych.

Z. Wierzbicka i J. Hubicki opracowali 3 układy pomiarowe wykorzystując promieniotwórczość naturalną potasu w zastosowaniu do celów przemysłowych. Poniżej krótko omówię praktyczne zastosowanie tej metody pomiarowej.

1) Wyznaczanie procentowej zawartości potasu w półproduktach w czasie procesu przetwórczego soli potasowych. Pomiar natężenia promieniotwórczości badanego półproduktu wykonuje się przy użyciu licznika G. M. Przebieg procesu przetwórczego może być rejestrowany w sposób ciągły za pomocą urządzenia samopiszącego. Możliwe jest zastosowanie dodatkowego urządzenia sygnalizującego akustycznie lub optycznie spadek, względnie wzrost stężenia potasu poza przewidziane granice. Analiza może być wykonywana w sposób ciągły, bez przerywania produkcji, lub sporadycznie przez badanie procentowej zawartości potasu w próbkach półproduktu.

2) Urządzenie do oznaczania zawartości potasu w płuczce wypływającej z odwiertu w czasie prowadzenia wierceń poszukiwawczych. Dotychczasowe informacje odnośnie zawartości potasu w przewiercanych pokładach uzyskiwane są przez badanie próbek rdzeni. Rdzeniowanie jest metodą bardzo kosztowną, przerywa i opóźnia wiercenie, a nie daje natychmiastowej kontroli rodzaju przewiercanych warstw. W czasie wiercenia płuczka rozpuszcza i wynosi na powierzchnię materiał skalny, a więc również i łatwo rozpuszczalne sole potasowe. Badanie płuczki nie przerywa wiercenia, a pozwala uzyskiwać informacje odnośnie zawartości potasu w przewiercanych pokładach. Układ pomiarowy składa się z licznika G.M. oraz aparatury zasilającej i rejestrującej (samo-

pis). Do wiercenia powinna być użyta płuczka bezpotasowa. W czasie pomiaru licznik G.M. umieszcza się (w odpowiedniej osłonie) w korycie odprowadzającym płuczkę. Aparatura rejestruje zawartość potasu w płuczce w sposób ciągły. Można zastosować dodatkową sygnalizację przy przekroczeniu pewnej granicy stężenia potasu, co da wskazówki odnośnie zawartości potasu w przewiercanych pokładach i wykorzystania ich do celów przemysłowych.

3) Duże znaczenie dla przemysłu ma wykorzystanie do produkcji nawozów potasowych nierozpuszczalnych związków potasowych. Istnieje szereg metod chemicznych przerobu nierozpuszczalnych tufów, tufitów i innych związków potasowych. Prace wydobywcze prowadzone są przeważnie systemem odkrywkowym. Celem stwierdzenia opłacalności eksploatacji złoża należy oznaczyć procentowe zawartości potasu oraz miąższość i zaleganie złoża. Dotychczas oznaczano zawartość potasu metodami chemicznymi poddając analizie w laboratorium próbki skał pobranych w terenie. Przy wykorzystaniu naturalnej promieniotwórczości potasu (K^{40}) pomiary procentowej zawartości potasu w złożu można wykonywać bezpośrednio w terenie szybciej i taniej niż stosowanymi dotychczas metodami chemicznymi. Na wyznaczonym przez geologa terenie zakłada się siatkę punktów, w których wykonywane są płytkie wiercenia (zależnie od miąższości złoża) o średnicy około 1,5", podobnie jak przy pobieraniu próbek do analizy chemicznej. W odwierconym otworze umieszcza się licznik G.M. załączony do aparatury zasilającej i rejestrującej. Pomiar natężenia promieniotwórczości trwa 15—30 min. zależnie od rozmiarów licznika, zawartości potasu w badanej skale i wymaganej dokładności pomiaru.

Na przeskalowanej aparaturze bezpośrednio w terenie odczytuje się procentową zawartość potasu w danym punkcie pomiarowym i na danej głębokości. Uzyskane wyniki pomiarowe oznacza się na mapce badanego terenu. Tak sporządzona siatka daje pełny obraz geologiczny, tj. miąższość i zaleganie badanego złoża. W celu zorientowania się, czy w złożu występują inne pierwiastki promieniotwórcze (co wpłynęłoby na zniekształcenie wyników pomiarowych) należy wykonać pomiary natężenia promieniowania β i γ kilku próbek z badanego terenu.

Urządzenia pomiarowe, tj. liczniki G.M. oraz elektronowe aparatury zasilające, mogą być produkowane seryjnie z części dostępnych w kraju. Prospekty firm zagranicznych polecają różnorodne aparatury tego typu, nadające się do następujących celów.

Otrzymano 2.4.53.

L i t e r a t u r a

1. A. Dorabalska, Promieniotwórczość naturalna pierwiastków chemicznych, Warszawa 1952.
2. J. Hubicki, L. Jurkiewicz, Z. Wierzbicka, Prace Głównego Instytutu Naftowego, nr 4, 11(1951).
3. P. E. Damon, Geophysics, **15**, 94, (1950).
4. J. Hubicki, Z. Wierzbicka, Nafta, **7**, 17, (1951)
5. W. Lutz, Beitr. angew. Geophys., **10**, 273, (1943); **11**, 55 (1944)
6. E. Rothé, Prospection Geophysique, Paris 1950
7. S. I. Danilewicz, Izv. AN SSSR, Otd. Geof. N., (1952), 3
8. I. Złotowski, Przem. Chem., (32)8, 439, (1952)

Fotokolorymetryczne oznaczanie fluoru w nawozach

546.16.04:545.81:661.632

K. Lasiewicz

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Opracowano fotokolorymetryczną metodę oznaczania fluoru w surowcach i nawozach fosforowych, opartą na obniżeniu intensywności zabarwienia układu $Ti-H_2O_2$. Określono wpływ czasu, temperatury, H_2SO_4 , H_2O_2 na metodę. Metoda nadaje się do oznaczeń seryjnych w kontroli produkcji superfosfatu i termofosfatów. Zaletą metody jest krótszy czas wykonania oznaczenia w porównaniu z metodami stosowanymi dotąd w naszym przemyśle nawozów fosforowych.

Разработан фотоколориметрический метод определения фтора в сырье и фосфорных удобрениях, основанный на снижении интенсивности окраски системы $Ti - H_2O_2$. Определено влияние на метод времени, температуры, H_2SO_4 и H_2O_2 . Метод применим для серийных определений контроля продукции суперфосфата и термофосфатов. Достоинством метода является небольшое время его исполнения по сравнению с применяемыми до сих пор методами в нашей промышленности фосфорных удобрений.

A photocolorimetric method of determining fluorine in raw phosphates and phosphorous fertilizers based on reduction of colour intensity of the system $Ti-H_2O_2$ has been worked out. The influence of time, temperature, H_2SO_4 and H_2O_2 on the method has been determined. The method can be used for serial analysis in production control of superphosphate and thermophosphates. Advantage of the method consists in a short time of determination in comparison with methods used so far in our industry of phosphorous fertilizers.

Wzrost zainteresowania fluorem zawartym w fosforach i nawozach fosforowych, nie tylko jako cennym surowcem dla innych dziedzin przemysłu, ale jednocześnie jako substancją wpływającą na biochemiczne przemiany w glebie, wywołał konieczność sprawdzenia metod oznaczania tego pierwiastka. Prak. odpowiednich metod oznaczania fluoru utrudniał kontrolę stopnia odfluorowania fosforatów przy produkcji superfosfatu i supertomasyny, a w pracach badawczych nad termofosfatami uniemożliwiał nieraz oznaczanie zawartości F rzędu dziesiętnych i setnych procentu.

Dotychczas w naszym przemyśle nawozów fosforowych stosowano metodę oznaczania fluoru według Freseniusa — Offermanna (1) lub Willarda — Wintera (2). Pierwsza polega na przeprowadzeniu fluoru zawartego w badanej substancji w SiF_4 , absorpcji w wodzie oraz zmiareczkowaniu utworzonego H_2SiF_6 ługiem potasowym. Znanych jest wiele modyfikacji tej metody, w której SiF_4 w destylacie oznacza się wagowo jako SiO_2 , K_2SiF_6 , CaF_2 , $BaSiF_6$, $PbClF$, $ThSiF_6$ (3, 4, 5, 6). Wszystkie te metody są długotrwałe, mało dokładne i kłopotliwe w wykonaniu, ponieważ substancja badana jak i aparatura musi być całkowicie pozbawiona wilgoci i węgla-nów.

Druga metoda polega na destylacji badanej substancji z kwasem siarkowym lub nadchlorowym w temperaturze 130° i oznaczaniu zawartości fluoru w destylacie jako CaF_2 . Metoda ta jest również długotrwała (wyniki po 24 godzinach) i obciążona wieloma błędami związanymi z rozpuszczalnością CaF_2 w wodzie i kwasie octowym.

Stosunkowo od niedawna literatura podaje kolorymetryczne metody oznaczania fluoru w różnych substancjach oparte na zdolności tworzenia trwałych bezbarwnych kompleksów jonów fluoru z jonami Ti , Zr , Th , Fe , przez co obniża się intensywność zabarwienia układów $Ti - H_2O_2$, $Zr -$ sól sodowa siarczanu alizaryny, $Th -$ alizaryna, $Fe -$ CNS (7, 8, 9, 10, 11, 12).

Wszystkie wyżej wymienione metody kolorymetryczne cechuje wielka różnorodność w doborze odczynników, czego następstwem jest różna dokładność oraz różny czas wykonania oznaczenia. Zbadano fotokolorymetryczną metodę oznaczania fluoru opartą na obniżeniu intensywności zabarwienia układu $Ti - H_2O_2$, przystosowując ją do badania fosforatów, apatytu, superfosfatu, supertomasyny i termofosfatów.

I. Destylacja fluoru w postaci H_2SiF_6

Fluor występuje w fosforach i nawozach w znacznej części w strukturze apatytowej $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, jako CaF_2 , NaF , w obecności wielu substancji przeszkadzających kolorymetrycznemu oznaczaniu. Dlatego przeprowadzono fluor w związek rozpuszczalny w wodzie H_2SiF_6 oddzielając równocześnie od zanieczyszczeń. Osiąga się to przez destylację w kolbie o pojemności 200 ml zamkniętej korkiem z dwoma otworami przeznaczonymi na termometr i wkraplacz.

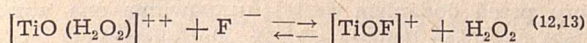
Rurkę odprowadzającą parę łączy się z chłodnicą (ok. 25 cm) ustawioną pionowo. Koniec chłodnicy zanurza się w zlewce służącej jako odbieralnik. Do kolby destylacyjnej wsypuje się około 5 g mielonej substancji (w wypadku fosforatów, apatytu) względnie ok. 10 g superfosfatu, supertomasyny lub termofosfatów, dodaje się kilka perełek szklanych i odpowiednią ilość zmielonego kwarcu (na 1 mg F 1 mg kwarcu). Kolbę zamyka się korkiem, wkraplacz napełnia się 100 ml 50% kwasu siarkowego. Do zlewki przeznaczonej na destylat wlewa się 50 ml wody destylowanej i zanurza się w niej koniec chłodnicy zakończonej lejkiem. Po sprawdzeniu szczelności aparatury wlewa się z wkraplacza kwas siarkowy. Po całkowitym zużyciu kwasu wkraplacz napełnia się wodą, kolbę stopniowo podgrzewa się do wrzenia roztworu utrzymując temperaturę 190° do całkowitego oddestylowania fluoru. Podwyższenie temperatury regulować można wkraplając wodę do kolby. W wypadku fosforatów, apatytów destylacja trwa ok. 2 godzin, dla superfosfatu, supertomasyny, termofosfatów — ok. 1,5 godziny.

Po zakończeniu destylacji odłącza się chłodnicę od kolby, przepłukuje się wodą destylowaną do zlewki z destylatem. Zawartość kolby destylacyjnej sprawdza się jakościowo na obecność fluoru. Destylat zobojętnia się ok. 0,5 n NaOH do pH = 4. Następnie przelewa się roztwór do kolby na 500 ml i dopełnia się wodą destylowaną. Fluor znajduje się w roztworze w postaci Na_2SiF_6 .

II. Omówienie metody kolorymetrycznej

W celu oznaczenia fluoru w destylacie przygotowano roztwór wzorcowy kwasu nadtytanowego z kwasem siarkowym o zabarwieniu czerwono-brunatnym. Jony fluoru dodane do roztworu wzorcowego tytanu tworzą trwałe, bezbarwne kom-

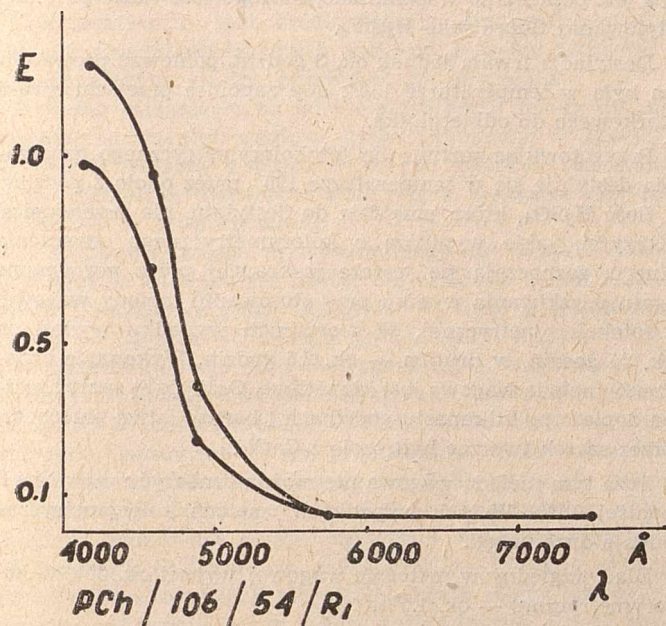
pleksy obniżające intensywność zabarwienia. Schemat reakcji można przedstawić przez równanie:



Zmiany barwy są proporcjonalne do stężenia fluoru.

a) Krzywa absorpcji

Dokładność kolorymetrycznego oznaczania zależy w dużym stopniu od właściwego doboru filtru. Maksimum przepuszczalności światła przez dany filtr powinno odpowiadać maksimum absorpcji barwnego roztworu, którego ekstynkcję należy zmierzyć. W tym celu przyrządzono roztwór o znanej zawartości fluoru i oznaczono ekstynkcję przy użyciu poszczególnych filtrów fotometru Pulfricha. W układzie współrzędnych, w którym na osi odciętych wstawiono długości fal — nr filtrów, na osi rzędnych wartości ekstynkcji, maksimum ekstynkcji przypadło na filtr S 42 (wykres 1).



Wykres 1

Do pomiarów ekstynkcji używano filtru fioletowego z maksymalną długością przepuszczalnej fali światła = 4200 Å.

b) Wpływ czasu, temperatury, H_2SO_4 , H_2O_2 na natężenie barwy

Ekstynkcja roztworu tytanu zawierającego różne ilości fluoru nie ulega zmianie z upływem czasu.

Tablica 1.

mg F	ekstynkcja roztworu mierzona po				
	0,25 godz.	0,5 godz.	1 godz.	3 godz.	24 godz.
0	1,36	1,37	1,36	1,36	1,36
0,5614	1,25	1,26	1,25	1,25	1,26
3,3687	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99
5,6145	0,91	0,90	0,90	0,90	0,91

Czas, w jakim wykonuje się pomiary natężenia barwy, nie wpływa na dokładność kolorymetrycznego oznaczania fluoru.

Przygotowano próby zawierające określoną ilość Ti, H_2SO_4 , H_2O_2 i F i mierzono ekstynkcję roztworu w różnych temperaturach od 20 — 80°. Stwierdzono wzrost ekstynkcji ze wzrostem temperatury, dlatego wszelkie pomiary przy ustalaniu krzywej wzorcowej i przy oznaczaniu F w badanej substancji wykonano w stałej temperaturze 20°.

Aby przekonać się o wpływie zawartości kwasu siarkowego na ekstynkcję roztworu zawierającego kompleks Ti — F, przygotowano w kolbkach miarowych o pojemności 100 ml szereg roztworów zawierających jednakowe ilości wzorca Ti, H_2O_2 , F i zmienne ilości H_2SO_4 . Kolbki uzupełniano wodą destylowaną i mierzono ekstynkcję w kiuwetach o grubości 2 cm na fotometrze Pulfricha przy użyciu filtru fioletowego.

Tablica 2.

ml H_2SO_4 (1:1)	2	5	10	20	50
E	1,17	1,18	1,18	1,27	1,32

Jak wynika z tablicy 2, kwas siarkowy w warunkach doświadczenia dodawany w ilości od 2—10 ml nie wywołuje zmiany ekstynkcji roztworu. Dopiero większe ilości kwasu wywołują zwiększenie natężenia barwy.

Ilość wody utlenionej konieczną do utlenienia związków tytanu do związków nadtytanowych, ustalono po wykonaniu pomiaru ekstynkcji prób zawierających stałe ilości Ti, H_2SO_4 , F i zmienne ilości H_2O_2 .

Tablica 3.

ml H_2O_2 — 30%	0	0,5	1,5	3
E	0,57	1,18	1,18	1,18

Do całkowitego przeprowadzenia $\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{VI}}$ w warunkach doświadczenia, wystarczy 0,5 ml 30% wody utlenionej. Ponieważ nawet sześciokrotna ilość dodanej wody utlenionej nie wpływa na natężenie barwy, wystarczy odmierzenie jej zwykłą biuretą.

c) Ustalenie krzywej wzorcowej

Roztwory

1. Wzorcowy roztwór tytanu: w kolbie miarowej o pojemności 1 litra około 6 ml stężonego roztworu TiCl_4 rozcieńcza się 50 ml zimnej wody, dodaje się powoli 100 ml kwasu siarkowego 1,84, a następnie 60 ml 30% wody utlenionej. Po wystygnięciu roztwór dopełnia się do litra wygotowaną wodą destylowaną. Pobiera się 100 ml przygotowanego roztworu i dopełnia się wodą do 1000 ml. W ten sposób przygotowany roztwór jest gotowy do oznaczeń kolorymetrycznych i może być przechowywany przez kilka miesięcy.

1 ml roztworu zawiera 1.1740 mg TiO_2 (oznaczone metodą wagową).

Jeżeli po zmierzeniu ekstynkcji okaże się, że wzorzec jest zbyt stężony, należy go rozcieńczyć wodą do $E = 1,36$.

2. Wzorcowy roztwór fluoru: Na_2SiF_6 rekrystalizuje się z roztworów wodnych, odsącza się i suszy w temperaturze 110° do stałego ciężaru. Odważa się 1.6495 g Na_2SiF_6 i rozpuszcza w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o pojemności 1000 ml. 1 ml roztworu zawiera 1 mg F.

3. Roztwór H_2SO_4 (1:1): kwas siarkowy o gęstości 1.84 rozcieńcza się wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:1. Należy przygotować większą ilość kwasu siarkowego.

4. 30% H_2O_2 .

Wykonanie prób

Do kolbek miarowych o pojemności 100 ml dodawano kolejno:

- 7 ml wzorcowego roztworu tytanu
- 5 ml kwasu siarkowego

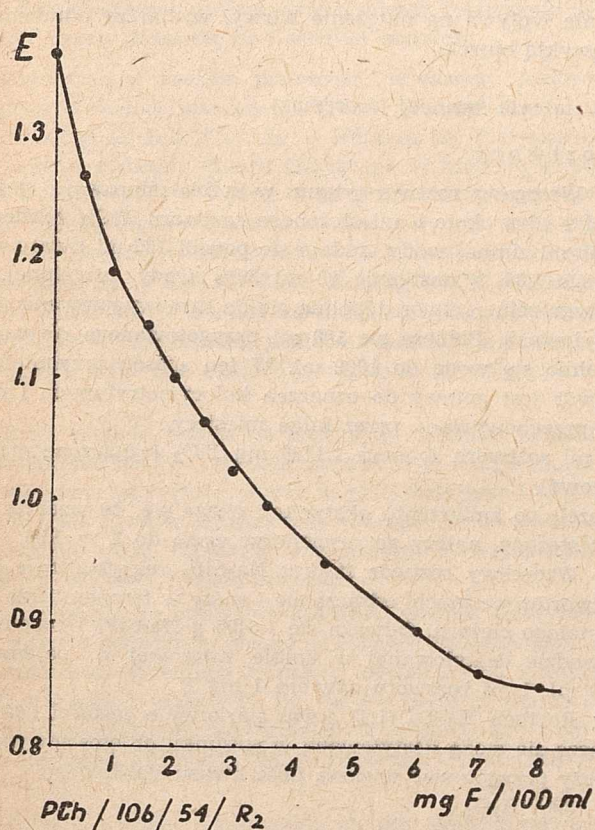
0,5 ml wody utlenionej
x ml wzorcowego roztworu fluoru.

Po wymieszaniu uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Następnie powtórnie mieszano. Po 10 minutach napełniono roztworem kiuwetę o grubości 2 cm, wstawiono do fotometru Pulfricha, napełniono drugą kiuwetę wodą destylowaną. Ekstynkcję mierzono przy filtrze fioletowym S 42 na fotometrze Pulfricha. Wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

mg F wprowadzone jako Na_2SiF_6	ekstynkcja średnio
0	1,36
0,5	1,26
1	1,19
1,5	1,145
2	1,10
2,5	1,06
3	1,025
3,5	0,995
4	0,965
4,5	0,95
5	0,925
5,5	0,91
6	0,895
6,5	0,88
7	0,865
7,5	0,855
8	0,85

Obrazem zależności ekstynkcji od stężenia fluoru (w postaci Na_2SiF_6) jest linia krzywa na wykresie 2.



Wykres 2

III. Oznaczanie fluoru w próbce nawozu

Badaną próbę destyluje się w sposób poprzednio podany (I). Do trzech kolbek miarowych o pojemności 100 ml wprowadza się odczynnik według przepisu podanego przy ustaleniu krzy-

wej wzorcowej (II c), a zamiast fluoru dodaje się kolejno 5, 10, 50 ml destylatu. Należy zwrócić uwagę na temperaturę roztworu przed dodaniem destylatu; powinna ona wynosić 20°. Ilość destylatu dobiera się tak, aby ekstynkcja znajdowała się w granicach 0,99 — 1,13. Po zmierzeniu ekstynkcji oblicza się zawartość fluoru według wzoru:

$$\% F = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot n \cdot 1000} = \frac{a \cdot 50}{b \cdot n}$$

a — odczytana zawartość fluoru z krzywej wzorcowej — w mg.

b — ilość ml roztworu destylatu pobrana do oznaczenia

n — naważka — w g.

IV. Porównanie metody fotokolorymetrycznej z wagową

Oznaczanie fluoru w nawozach metodą wagową jako CaF_2 , jak już poprzednio wspomniano, następowało także po oddestylowaniu fluoru jako H_2SiF_6 .

Destylacja trwała jednak ok. 3 godzin, ponieważ prowadzona była w temperaturze 130°, aby zapobiec przejściu kwasu siarkowego do odbieralnika.

Przygotowując roztwór do fotokolorymetrycznego oznaczania destyluje się w temperaturze 190° przez około 2 godziny, a ilość H_2SO_4 , która przejdzie do destylatu, nie przeszkadza. Korzyści, jakie wynikają z kolorymetrycznego oznaczania fluoru, zaznaczają się jeszcze jaskrawiej przez porównanie czasu uzyskiwania wyniku przy stosowaniu metody wagowej i fotokolorymetrycznej. W pierwszym wypadku wynosi on ok. 24 godzin, w drugim — ok. 2,5 godzin. Wykonanie oznaczenia metodą wagową jest kłopotliwe. Osad CaF_2 sączyć można dopiero po kilkunastu godzinach i bardzo łatwo przechodzi przez sączek tworząc hydrozole z CaCl_2 .

Poza tym metodą wagową nie można oznaczyć zawartości F poniżej 0,1%. W tych wypadkach metoda kolorymetryczna oddaje duże usługi.

Błąd względny w metodzie wagowej wynosi ok. 3%, w kolorymetrycznej — ok. 1,5%.

Otrzymano 5.11.54.

Literatura

1. Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, Verein Deutsch. Dünger Fabrikanten, Berlin, 1921.
2. L. Schucht, Die Fabrikation der Superphosphate, Braunschweig, 1909.
3. M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna, Warszawa, 1948.
4. L. Wöhler, Z. anorg. Chem, **38**, 260, (1904)
5. R. Fresenius, Z. anal. Chem., **5**, 190, (1866)
6. J. W. Hammond, W. H. Mac Intire, J. Assoc. Off. agr. Chem., **23**, 398, (1940)
7. D. S. Reynolds, W. L. Hill, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 21, (1939)
8. L. Steiger, W. Mervin, Amer. J. Science, **28**, 119, (1909)
9. F. Richter Z. anal. Chem., **124**, 161, (1942)
10. H. Bendig, H. Hirschmüller, Z. anal. Chem. B, **120**, 385, (1940)
11. D. Monnier, R. Vaucher, J. Wenger, Helv. Chim. Acta, **31**, 929, (1948)
12. A. K. Babko, A. Pilipenko, Kolorimetričeskij analiz, Moskwa-Leningrad, 1951.
13. K. E. Kleiner, Z. obszcz. Chim., **22**, 17, (1952).

Węgiel uszlachetniony jako tworzywo do budowy aparatury chemicznej*)

66.023:66.017:661.666

J. Kawa

Węgiel uszlachetniony stosunkowo niedawno znalazł zastosowanie jako tworzywo do budowy aparatury chemicznej, jakkolwiek cenne własności antykorozyjne węgla-pierwiastka zostały poznane i właściwie ocenione już bardzo dawno.

Jednym z najwcześniejszych zastosowań węgla uszlachetnionego są produkowane z niego elektrody, będące podstawą szerokiego rozwoju elektrotermii przemysłowej (piece elektryczne-lukowe: przetopowe i redukcyjne).

Długą tradycję ma również węgiel w innej, bardziej uszlachetnionej postaci jako elektrody do maszyn elektrycznych, zwane popularnie szczotkami.

Luk elektryczny jako źródło światła obecnie dzięki stosowaniu wysokointensywnych elektrod z węgla uszlachetnionego zaczyna znowu przybierać na znaczeniu.

Poważne osiągnięcia na polu elektrochemii mamy do zadziwienia również węglowi uszlachetnionemu w specjalny sposób. Wyroby z niego w postaci elektrod stosowane są w elektrolizie roztworów wodnych, a w jeszcze szerszej mierze — w termoelektrolizie.

Zastosowanie węgla uszlachetnionego do innych celów w przemyśle chemicznym datuje się zaledwie od lat kilkunastu. W ciągu ostatnich kilku lat — niby przysłowiowe grzyby po deszczu — ukazują się na rynku wyroby z węgla uszlachetnionego pod najrozmaitszymi nazwami, jak Karbate, National, Carbocell, Graphicell, Delanium, Igurit, Kempruf, Diabon, Durabon, Grafal, Faolit itd. Są one wszystkie lansowane przez producentów jako szczytowe osiągnięcia w dziedzinie nowoczesnych tworzyw do budowy aparatury chemicznej. Ta istna lawina nowych nazw świadczy wymownie o tym, że węgiel uszlachetniony stał się „modny”. Niewątpliwie zawdzięcza on to swoje powodzenie całemu szeregowi pierwszorzędnych zalet i ich szczególnemu połączeniu, co w sumie zadecydowało o jego wyjątkowej wprost wartości, jako tworzywa.

Jak wiadomo, zwykły węgiel kamienny nie posiada wcale tych własności, które powinno posiadać jakiekolwiek tworzywo, nie mówiąc już o tak poważnych wymaganiach, jakie stawiamy tworzywu do budowy aparatury chemicznej. Węgiel kamienny ma bardzo małą wytrzymałość mechaniczną, złe własności cieplne i elektryczne, do formowania nadaje się tylko w znikomym stopniu itd. Te same wady, jakkolwiek na ogół w mniejszym stopniu, wykazują produkty wstępnej przeróbki węgla, tj. koksy. Tych ujemnych cech nie posiada węgiel uszlachetniony. I tutaj już na wstępie należy wyjaśnić, że istnieje cały szereg rodzajów i stopni uszlachetniania. Węgiel uszlachetniony w jego najprostszej postaci możemy z bardzo dużym przybliżeniem porównać do wyrobów betonowych względnie do tworzywa ceramicznego.

Aby lepiej zrozumieć cechy charakterystyczne różnych stopni uszlachetniania, nie od rzeczy będzie chociażby bardzo krótkie omówienie podstawowych form uszlachetniania węgla.

Zaczynamy od surowców. Są nimi zazwyczaj: antracyt, różnego rodzaju koksy specjalne, grafit, sadza, tzw. węgiel retortowy, węgiel bitumiczny, pak, smoła itp. Te dwa ostatnie używane są jako lepiszcze.

Wszystkie surowce winny się odznaczać m. in. niską zawartością popiołu.

Stale surowce poddawane są procesowi wstępnego uszlachetniania, polegającemu na prażeniu bez dostępu powietrza w różnych temperaturach, dochodzących do kilku tysięcy stopni Celsjusza. Uzyskujemy w ten sposób poprawę przede wszystkim przewodności elektrycznej.

Tak uszlachetnione surowce są następnie rozdrabniane i rozsortowywane na grupy ziarn odpowiedniej wielkości i mieszane na gorąco z lepiszczem węglowym według wypróbowanych receptur. Skład ziarn musi być tak dobrany, by uzyskać jak najbardziej zwartą mieszaninę. Zawartość mieszanek ziarn decyduje o tym, ile i jakiego lepiszcza potrzeba użyć. Dążymy do tego, by ilość lepiszcza była jak najmniejsza przy zupełnym powleczeniu każdego ziarnka cienką jego warstwą. Duża ilość lepiszcza powoduje, że produkt końcowy jest zbyt porowaty. Ta właśnie porowatość jest piętą achillesową większości wyrobów węglowych. Przygotowaną masę węglową wyprasowuje się na gorąco w odpowiednie kształtki pod bardzo wysokim ciśnieniem. Naciski pras elektrodowych są rzędu kilku tysięcy ton. Uzyskane kształtki trzeba teraz wypalić bez dostępu powietrza, podnosząc bardzo powoli temperaturę do ok. 1350°C. Wypalanie odbywa się w piecach zazwyczaj kręgowych przy użyciu specjalnych otulin i trwa bardzo długo, bo około 3 do 4 tygodni. Zadaniem wypalania jest zasadniczo skoksowanie lepiszcza w ten sposób, aby powstałe pory miały jak najmniejszą objętość.

Uzyskane w powyższy sposób kształtki nazywać będziemy węglowymi. O ile nie stosujemy dalszego uszlachetniania, są one poddawane obróbce mechanicznej dla nadania im bądź to właściwych kształtów, bądź też dla uzyskania dokładnych wymiarów.

Gotowe kształtki węglowe występują w handlu jako bloki, płyty, płytki, pręty, rury i różnego rodzaju kształtki specjalne (kolanka, pierścienie Raschiga, zawory, pompy, inżektory, wanienki itp.). Wymiary przekrojów kształtek w monolicie dochodzą do 750 mm, a ich długość — do 2500 mm. Typową wielkością płytek wykładzinowych jest 200×200×40 mm.

Jakie własności posiada węgiel w opisanym powyżej stopniu uszlachetnienia? Wymienimy tu tylko zasadnicze: ciężar objętościowy wynosi 1,5—1,6 Kg/dm³, porowatość — 15—20%, wytrzymałość na ścislenie — 200—600 Kg/cm², opór elektryczny — 30—70 Ω mm²/m; temperatura utleniania w powietrzu — ok. 350°C.

W wielu wypadkach powyższe własności węgla uszlachetnionego nie wystarczają, specjalnie jeśli chodzi o jego przewodność elektryczną i cieplną oraz o odporność na utlenianie. Aby to poprawić, tak wypalone kształtki (zazwyczaj wykonane ze specjalnie dobranych surowców) poddaje się dalszemu procesowi uszlachetniania, tak zwanemu grafitowaniu. Polega ono na działaniu wysokiej temperatury (powyżej 2500°C), w której węgiel — zarówno ziarna jak i skoksowane lepiszcze — ulega większej lub mniejszej rekryształizacji. Grafitowanie przeprowadza się w piecach elektrycznych oporowych. Uzyskujemy w ten sposób wyroby elektrografitowe. Tutaj należy wspomnieć o różnicy między wyrobami grafitowymi a elektrografitowymi. Wyroby grafitowe otrzymuje się przez użycie prawie wyłącz-

*) Jest to artykuł wstępny do serii artykułów w sprawie stosowania węgla uszlachetnionego do budowy aparatury chemicznej.

nie jako podstawowego surowca ziarnistego • grafitu naturalnego względnie sztucznego, zarobionego lepiszczem smolowym i wypalenie go do ok. 1350°C. Uzyskujemy w ten sposób w produkcie końcowym ziarna grafitu scementowane skoksowanym lepiszczem, które posiada strukturę tzw. węgla bezpostaciowego. Tymczasem wyroby poddawane grafitowaniu, czyli tzw. elektrografitowe, przedstawiają dość jednolitą strukturę grafitu.

Jak zmieniają się własności węgla po procesie grafitowania?

Przed wszystkim wzrasta bardzo znacznie przewodność elektryczna i cieplna (opór właściwy może być obniżony do 6 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, a przewodność cieplna dojść do 120 kcal/m. godz. °C). Odporność na utlenianie w powietrzu podnosi się do 500°C. Zawartość popiołu maleje dochodząc nawet do 0,1%. Ciężar objętościowy pozostaje prawie bez zmian. Wzrasta natomiast porowatość dochodząc często do 30%. Obniżają się nieco: wytrzymałość mechaniczna, twardość i odporność na ścieranie. Tworzywo elektrografitowe daje się łatwo obrabiać — znacznie lepiej od tworzywa węglowego.

Jak już wspomniano, wyroby węglowe czy elektrografitowe są więcej lub mniej porowate. Oznacza to, że w większości wypadków przepuszczają one ciecze. Jednym ze sposobów poprawiania tych wad jest dalsze uszlachetnianie, polegające obecnie głównie na nasycaniu tworzywa względnie gotowych wyrobów różnymi substancjami, zazwyczaj żywicami.

Zdawałoby się, że dla uczynienia węgla uszlachetnionego nieprzepuszczalnym trzeba pory w nim wypełnić całkowicie. Nie jest to jednakże konieczne. Oglądając w powiększeniu szlif węgla uszlachetnionego nienasyconego zauważymy, że oprócz dużych porów, widocznych gołym okiem, występują w szkielecie ściankowym liczne drobne pory tzw. mikropory. Dla uzyskania nieprzepuszczalności wystarczy wypełnić mikropory, a ścianki dużych porów powlec cienką warstewką nasycalnika, który z kolei winien być utwardzony. Najczęściej spotykanymi nasycalnikami są żywice: fenolowa, kumaronowa i inne. Można też stosować smołę i inne węglopochodne, jednak z mniejszym skutkiem.

Jak zmieniają się właściwości tworzywa przez nasycanie?

Ciężar objętościowy nieco wzrasta. Większa staje się również wytrzymałość mechaniczna. Przewodność elektryczna i cieplna pozostają zasadniczo bez zmian. Najbardziej zmienia się wytrzymałość na temperaturę, która ulega znacznemu obniżeniu. Przy użyciu obecnych żywic temperatura ta jest zawarta w granicach 180—300°C. Powyższe liczby oznaczają zakres temperatur, jakie wytrzymuje stale węgiel uszlachetniony nasycony. Jeżeli jednak weźmiemy pod uwagę np. rurę elektrografitową nasyconą do przesyłania gorącego gazu, to jedynie przy dostatecznie intensywnym chłodzeniu zewnętrznych ścianek rury temperatura gazu może dochodzić nawet do 1000°C.

Węgiel uszlachetniony nadający się do budowy aparatury chemicznej uzyskujemy nie zawsze w sposób powyżej opisany, tzn. przez prasowanie, wypalanie, ewentualnie grafitowanie i nasycanie. Tam, gdzie nie chodzi nam o wysokie przewodnictwo cieplne czy elektryczne, możemy uzyskać bardzo szczelne i wysoce wytrzymałe tworzywo węglowe na innej drodze z pominięciem procesu wypalania. W tym wypadku stosujemy jako lepiszcze dla ziarn węglowych odpowiednią żywicę utwardzalną. Przy tym sposobie istnieje możliwość formowania wyrobów przez odlewanie.

Powyżej przedstawione zostały w bardzo znacznym i niekompletnym skrócie zasady i stopnie uszlachetniania wę-

gla. Z kolei wypada zastanowić się nad wymaganiami stawianymi typowemu tworzywu przeznaczonemu do budowy aparatury chemicznej oraz nad zagadnieniem, w jakim stopniu spełniać może rolę takiego tworzywa węgiel uszlachetniony.

Tworzywo przydatne do budowy aparatury chemicznej musi być przede wszystkim odporne na czynniki chemiczne. Poza tym musi ono posiadać odpowiednie własności fizyczne i mechaniczne.

Jakie cechy charakteryzują węgiel uszlachetniony?

Zacznijmy od własności chemicznych. Zarówno tworzywo węglowe, jak i elektrografitowe jest odporne na działanie większości kwasów, przede wszystkim rozcieńczonych nie wyłączając fluorowodorowego. Węgiel jako taki nie jest odporny na stężone kwasy utleniające, jak azotowy, chromowy i inne. Węgiel uszlachetniony jest odporny na słabe roztwory alkaliczne oraz na cały szereg rozpuszczalników.

Z własności fizycznych należy podkreślić lekkość węgla uszlachetnionego. Jest on lżejszy od glinu, kamionki i wielu metali kwasoodpornych. Jego ciężar objętościowy wynosi 1,6—1,9 Kg/dm³. Przewodzi on dobrze prąd elektryczny, posiada łatwość obróbki mechanicznej, specjalnie jeśli chodzi o tworzywo elektrografitowe. Na podobieństwo metali lub drzewa daje się ono toczyć, strugać, wiercić, gwintować itp. Żądany kształt może być wyprasowany i wypalony wzgl. może być obrabiany z bloku już wypalonego i nasyconego, gdy nie występuje skomplikowana obróbka. W niektórych wypadkach może być nawet odlewany. Wytrzymałość mechaniczna, jakkolwiek niezbyt wysoka, jednak w większości wypadków okazuje się wystarczająca. W porównaniu z metalami wymaga większych grubości ścianek. Przy wyrobach nasyconych o małych wymiarach możemy np. wykazać się wytrzymałością na ściskanie do 900 Kg/cm². Wytrzymałość na rozciąganie jest mniejsza i wynosi do 200 Kg/cm². Ścieralność wyrobów węglowych jest niezbyt duża. Węgiel uszlachetniony może być nieprzepuszczalny dla cieczy i gazów, jak również wykazywać dowolnie regulowaną porowatość. Użycie odpowiedniego nasycalnika umożliwia w pewnych wypadkach zastosowanie węgla uszlachetnionego w ośrodkach kwasów utleniających jak azotowy i chromowy.

Najważniejsze są jednak własności cieplne. Węgiel uszlachetniony posiada małe ciepło właściwe (ok. 0,2), nie topi się, nie mięknie nawet w bardzo wysokich temperaturach, posiada mały współczynnik rozszerzalności, mniejszy od szkła, kamionki, a już znacznie mniejszy od metali, stosowanych w budowie aparatury chemicznej. Wytrzymałość na temperaturę zależy od stopnia uszlachetnienia. Jeżeli stosujemy tworzywo węglowe czy elektrografitowe nienasycone w atmosferze nieutleniającej, to wytrzymuje ono temperaturę do 2500°C; w atmosferze powietrznej — do 500°C (elektrografit). Wytrzymałość na temperaturę tworzywa nasyconego wynosi obecnie do 300°C. Specjalnie wyróżnić należy wysoką przewodność cieplną węgla uszlachetnionego, a zwłaszcza elektrografitu (nawet nasyconego). Dochodzi ona do 120 kcal/m. godz. °C w porównaniu ze stałą chromowo-niklową 13—17 kcal/m. godz. °C, stałą węglową 0,6% C, 36 kcal/m. godz. °C, kamionką 1,5 kcal/m. godz. °C, szkłem 0,6 kcal/m. godz. °C, ołowiem 30 kcal/m. godz. °C, mosiądzem 80 kcal/m. godz. °C i glinem 110 — 170 kcal/m. godz. °C. Wysoka przewodność cieplna, małe ciepło i właściwe i niski ciężar objętościowy przy niskim współczynniku rozszerzalności pozwalają używać węgla uszlachetnionego w warunkach częstych i gwałtownych zmian temperatury.

Dla uzupełnienia powyższego przeglądu własności należy wymienić względnie dobrą smarność węgla uszlachetnionego w formie elektrografitu i wysoki współczynnik promieniowania cieplnego.

Jak przedstawia się sprawa łączenia poszczególnych elementów aparatury chemicznej z węgla uszlachetnionego?

Sposobem łączenia na stałe jest sklepanie elementów wpuszczanych na konus przy użyciu specjalnego kitu kwasoodpornego samoutwardzalnego na bazie żywicy fenolowej z wypełniaczem węglowym. Ten sposób stosuje się zazwyczaj w wytwórni aparatury. Innym trwałym połączeniem stosowanym na miejscu montażu jest łączenie na gwint z równoczesnym użyciem kitu. Jako połączenie rozłączne stosuje się połączenia kryzowe różnego typu. Połączenie to jest używane przy łączeniu elementów aparatury wykonanej z węgla uszlachetnionego z elementami np. metalowymi. W wypadku elementów węglowych ruchomych można używać połączeń przegubowych typu kulistego.

Dla łatwiejszego wyboru można tworzywa węglowe podzielić na następujące grupy, produkowane w kraju:

- C 10 — tworzywo o średnio wysokiej przewodności cieplnej, przepuszczalne dla gazów i cieczy, wytrzymałe na bardzo wysokie temperatury.
- C 11 — tworzywo o średniej przewodności cieplnej, nieprzepuszczalne dla gazów i cieczy, odporne na stałe działanie temperatury do 180°C.
- C 20 — tworzywo o bardzo wysokiej przewodności cieplnej, przepuszczalne dla cieczy i gazów, wytrzymałe na najwyższe temperatury.
- C 21 — tworzywo o bardzo wysokiej przewodności cieplnej, nieprzepuszczalne dla cieczy, odporne na stałe działanie temperatury do 180°C.
- C 31 — tworzywo o bardzo małej przewodności cieplnej, nieprzepuszczalne dla cieczy, odporne na działanie temperatury do 150°C.

Na zakończenie wymienimy typowe przykłady dotychczasowego zastosowania węgla uszlachetnionego w budowie aparatury chemicznej:

1. Wykładziny pieców przemysłowych: wielkie piece, piece elektryczne redukcyjne (np. karbidowe, dla żelazostopów), dalekie piece do elektrolizy glinu, kadzie, rynnny spustowe itp. Będą to zazwyczaj odpowiednio ukształtowane bloki węglowe nienasycone. Bloki te można łączyć specjalnym kitem węglowym wytrzymującym również bardzo wysokie temperatury.
2. Wykładziny zbiorników chemicznych. Stosujemy tutaj zazwyczaj przy wykładaniu zbiorników szczelnych żelbetowych czy stalowych tworzywo węglowe, rzadziej elektrografitowe, nienasycone w formie płytek (typowe wymiary 200 × 200 × 40 mm) osadzanych i łączonych przy pomocy kitu kwasoodpornego. Jako przykłady można wymienić: wanny do trawienia, warki celulozy itp.
3. Różnego rodzaju wymienniki ciepła, jak absorbery, wieże reakcyjne, chłodnice jednorurowe (ociekowe), dwururowe i blokowe. Stosujemy tutaj tworzywo elektrografitowe nasycone odpowiednimi żywicami. Aparatura tego rodzaju znajduje szczególnie szerokie zastosowanie w przemyśle kwasu solnego (szczegół patrz artykuł inż. W. Plaskury: Karbaty — nowe tworzywa w budowie aparatury chemicznej. „Przemysł Chemiczny” nr 4/53).
4. Inne elementy aparatury chemicznej, jak rury, kolanika, pierścienie Raschiga, rurki i płytki filtracyjne, pierścienie uszczelniające do pomp i kompresorów, wanianki i łódki węglowe, zawory, łożyska, pompy, inżektory, grzejniki nurkowe itp.

Odbudowa i wielka rozbudowa naszego przemysłu chemicznego stwarzają możliwości wyzyskania tego nowego tworzywa na bardzo szeroką skalę specjalnie z uwagi na brak importowanych kwasoodpornych metali i stopów.

Z zagadnień modernizacji metod analitycznych w naszym przemyśle chemicznym

543/545:66.013 (438)

M. Axt i J. Minczewski

Z początkiem 1951 r. z inicjatywy Departamentu Techniki Ministerstwa Przemysłu Chemicznego zwołana została krajowa narada w sprawie modernizacji metod analitycznych w przemyśle. Celem narady było zainaugurowanie na szeroką skalę zakrojonej pracy ujednolicenia, modernizacji i wprowadzenia przyspieszonych metod analitycznych do naszych laboratoriów.

Do chwili zwołania narady stosunkowo mało zajmowano się w Polsce sprawami metod analitycznych nie doceniając znaczenia zagadnienia dla prawidłowego przebiegu procesu technologicznego, dla zagwarantowania znormalizowanej produkcji, dla gospodarki materiałowej.

Nie było zresztą i nadal nie ma w Polsce centralnego ośrodka powołanego specjalnie do koordynacji zagadnień metod analitycznych, rejestrującego nowe oryginalne metody lub przyczynki, ulepszające metody stosowane w naszych laboratoriach analitycznych.

Prace związane z realizacją uchwał narady Dep. Techniki MP Chem. zlecił Zakładowi Analitycznemu IChO, który dzięki kierownictwu prof. M. Struszyńskiego objął swoimi zainteresowaniami najszerszy zakres zagadnień analitycznych.

Bardzo obfity materiał otrzymany z laboratoriów kontrolnych naszych zakładów chemicznych w odpowiedzi na ankietę rozesełaną przez MPChem zawierał:

1. dokładne dane odnośnie metod kontroli surowców, produktów i kontroli międzyoperacyjnej stosowanych w zakładach,
2. dane ilustrujące warunki lokalowe i wyposażenia tych laboratoriów oraz
3. dane o kadrach analitycznych w przemyśle chemicznym.

Dodatkowo obejmowała ankietą zestawienie zużycia odczynników niezbędnych do analiz, które to dane posłużyły do zestawienia podstawowego asortymentu odczynników, jakie powinny być produkowane w kraju przez FOCh i mniejsze wytwórnie chemiczne.

Ankietę nadesłało około 80% naszych zakładów chemicznych.

Ankiety zostały dokładnie przestudiowane przez zespół pracowników Zakładu Analitycznego IChO. Uwagi i wnioski prac tego zespołu posłużyły następnie jako materiał do narad roboczych na temat zagadnień analityki poszczególnych branż przemysłu chemicznego zorganizowanych przez

Zakł. Anal. IChO. Narad tych przeprowadzono 18 z udziałem 164 uczestników reprezentujących laboratoria kontrolno-analityczne zakładów przemysłowych, zakłady analityczne instytutów branżowych oraz działy kontroli technicznej centralnych zarządów.

W trakcie narad przedyskutowano wyczerpująco całość kontroli analitycznej w przemyśle chemicznym dążąc do uzgodnienia różnorodnych metod analitycznych oraz wyłoniono najpilniejsze potrzeby w tym zakresie. Te ostatnie były następnie wstawiane do planu prac odpowiednich komórek badawczych.

Ogólny przegląd metod analitycznych naszego przemysłu dokonany w ten sposób pozwala stwierdzić zupełnie zadowalający stan metodyki w przemyśle nieorganicznym i znacznie gorszy stan w przemyśle syntezy organicznej. Najślabiej przedstawia się niewątpliwie sprawa w przemyśle farmaceutycznym. Jest to zjawisko skądinąd usprawiedliwione ogólnym stanem chemii analitycznej. Analiza nieorganiczna jest z dawna opanowana i ujęta w klasyczne łatwo dostępne przepisy, analiza organiczna, już ze względu na olbrzymią różnorodność związków, jest bez porównania trudniejsza i jeszcze ciągle słabo opanowana.

Klasyczne z dłuższą tradycją gałęzie przemysłu organicznego, jak przemysł półproduktów (do barwników) farb, lakierów, rozpuszczalników, rozporządzają analityką pełniejszą, czasem zupełnie wystarczającą. Przemysł tzw. wielkiej syntezy, aczkolwiek metody dla niego opracowywane są na ogół już w trakcie przygotowywania syntezy w skali ówczesnej, ma największe wymagania metodyczne. Proces technologiczny ciągły powinien być kontrolowany za pomocą ciągłych automatycznych metod analitycznych. Drobną ilościowo przemysł organiczny, jakim jest przemysł farmaceutyczny, przy jednocześnie nieproporcjonalnie dużym asortymencie produkcji, pracuje najczęściej właściwie stosując kontrolę wyłącznie wynikową. Zakłady analityczne instytutów naukowo-badawczych naszego przemysłu mają zatem do wykonania olbrzymią pracę (jeżeli zechcą, a do tego należy dążyć), jak wyposażenie opracowywanych nowych produkcji we właściwie zaprojektowaną kontrolę analityczną i również odrobienie zaległości, jakie w tej mierze istnieją w przemyśle.

Rozpatrzenie w toku powyższych prac metod analitycznych naszego przemysłu i zetknięcie się z ich wykonaniem na miejscu w laboratoriach przemysłowych pozwoliły stwierdzić powszechny brak ujednolicenia tych metod, brak właściwie opracowanych przepisów wykonawczych, częste stosowanie przestarzałych przepisów. Można to wytłumaczyć słabym stosunkowo posługiwaniem się personelu laboratoriów nową literaturą, często również miejscowymi tradycjami w stosowaniu tej właśnie metody niekoniecznie właściwej. Za mało uwagi poświęca się również u nas krytycznym studiom stosowanych metod kontrolnych i za mało publikuje się prac z zakresu własnych doświadczeń uzyskanych w pracach analitycznych. Wyjątek w tej mierze stanowi Zakład Analityczny Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych w Luboniu, w którym prace analityczne zapoczątkowane przez prof. Swinarskiego, a kontynuowane przez mgr K. Lasiewicza, prowadzone są systematycznie i również systematycznie publikowane. A przecież nie jest to jedyna mocna placówka analityczna w przemyśle. Istnieją bardzo dobrze działające laboratoria analityczne zakładowe np. przy Fabryce Odczynników Chemicznych, przy Zakładach Przemysłu Azotowego w Chorzowie i zakładach analitycznych instytutów branżowych. Szkoda, że nie publikują one wyników swoich prac analitycznych, nie udostępniają ich w ten sposób kolegom z innych placówek.

Wszystkie wymienione wyżej przesłanki wskazywały jasno na konieczność podjęcia zaradczych kroków, które stworzyłyby podstawę metodyczną dla analityki naszego przemysłu. Podjęto decyzję zbiorowego wydania: „Przepisów kontroli analitycznej dla przemysłu chemicznego“ w oparciu o istniejący stan analityki, uwzględniając jej właściwe poprawne i nowoczesne wykonanie i istniejące dobrze opracowane normy.

Do realizacji tego zamierzenia powołane zostało przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne Kolegium Redakcyjne w składzie: prof. M. Struszyński, inż. M. Axt, mgr W. Dmowska i mgr inż. J. Minczewski.

Kolegium opracowało program wydawnictwa obejmujący następujące grupy zagadnień:

1. Laboratorium analizy chemicznej — urządzenie i czynności podstawowe.
2. Analiza gazów przemysłowych
3. Kontrola produkcji produktów nieorganicznych
4. Kontrola produkcji produktów organicznych.

Do opracowania poszczególnych zagadnień powołani już zostali lub będą powołani analitycy z przemysłu i instytutów.

Pierwszy tom wydawnictwa odpowiadający pierwszemu z w. w. punktów został już opracowany i ukaże się nakładem P.W.T. w 1954 r. Zawiera on podstawowe wiadomości dotyczące głównie wykonania czynności analitycznych, niezbędne dla najszerszych rzesz pracowników przemysłowych laboratoriów analitycznych.

Drugi tom obejmujący całokształt zagadnień analizy gazów przemysłowych, dziedziny analityki bardzo ważnej wobec osiągnięć nowoczesnej syntezy, jest w opracowaniu i będzie oddany do druku w końcu 1954 roku.

Analiza techniczna produktów nieorganicznych jest opracowywana w dwóch częściach. Pierwsza część obejmująca kwas siarkowy, związki fosforowe, sodę, wodorotlenki i większość soli nieorganicznych jest już na ukończeniu. Druga część, która ma objąć związki azotu, barwniki nieorganiczne i różne drobniejsze produkcje nieorganiczne, będzie również gotowa do druku w roku 1954.

Kontrola analityczna produkcji organicznych przewidziana jest również w dwóch częściach. W pierwszej ujęte zostaną półprodukty organiczne w najszerszym tego słowa rozumieniu, a zatem — chlorowcopochodne, alkohole, aldehydy i ketony, kwasy i ich pochodne, aminy, fenole, nitro- i nitrozozwiązki. W drugiej omówiona będzie kontrola produkcji gotowych produktów, jak barwniki, syntyna, guma, włókna sztuczne, tworzywa sztuczne. Pierwsza część będzie gotowa do druku w końcu 1954 r., druga — w początku 1955 r.

Nad skoordynowaniem całości wydawnictwa od strony rzeczowej czuwa obok Kolegium Redakcyjnego Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej.

Całość wydawnictwa objęta powyższym programem nie obejmie w chwili obecnej szerokiego asortymentu preparatów farmaceutycznych — jest to uwarunkowane z jednej strony omówionymi wyżej poważnymi brakami w tej dziedzinie uniemożliwiającymi szersze ujęcie całości. Z drugiej strony zapowiadane od dawna III wydanie Farmakopei Polskiej powinno rozwiązać przynajmniej sprawę badania gotowych leków.

Zadaniem wydawnictwa jest podanie przemysłowi dobrych, prawidłowo opracowanych przepisów analitycznych, przede wszystkim kontroli produkcji.

Jednocześnie wydawnictwo powinno trafić jako materiał pomocniczy do wszystkich szkół chemicznych oraz na wyz-

sze uczelnie i spopularyzować tematykę analityczną naszego przemysłu chemicznego na tym terenie.

W związku z pracami wspomnianego wydawnictwa jest rzeczą niezbędną, aby Kolegium Redakcyjne było dobrze poinformowane o bieżących osiągnięciach naszych labora-

toriów analitycznych, aby miało możliwość włączyć cały najnowszy krajowy dorobek analityczny w jego ramy.

Wszelkie zatem przyczynki analityczne związane z kontrolą produkcji jak również uwagi dotyczące wydawnictwa Kolegium prosi nadsyłać na adres Zakładu Analitycznego Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa 27, ul. Łączności 8.

Centralny Spis Literatury dla Chemików w Ośrodku Dokumentacji Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach^{*)}

01:05:54:66

St. Żeromski

Ośrodek Dokumentacji Instytutu Chemii Przemysłowej przystąpił w r. 1948 na wniosek autora niniejszej wzmianki do opracowania centralnego spisu literatury chemicznej zebranej w głównych bibliotekach naukowych w Polsce. Pracę powierzono filii I.Ch.P. w Gliwicach i po przeprowadzeniu wstępnej organizacji właściwe prace spisowe i kompletowanie kartotek rozpoczęto w r. 1949.

Od stycznia 1952 r. zadanie przejął Instytut Chemii Nieorganicznej; pozostało ono w rękach zespołu, który je prowadził od początku i nadal prowadzi pod kierownictwem projektodawcy.

Jako podstawowe przyjęliśmy założenie, że spis ma służyć chemikom pracującym na polu badawczym, jak również związanym z pracą dla przemysłu, informując ich, czy i gdzie znajdują się w kraju materiały biblioteczne, których mogą oni potrzebować.

Zakres zbierania materiałów, sposób ich ujęcia w spisie oraz układ ostatniego wypływają z nakreślonego zadania. Tak więc spis został rozszerzony poza ramy chemii na dziedziny wiedzy teoretycznej i stosowanej, z którymi chemik najczęściej się styka (np. fizykę, termodynamikę, inżynierię itp.). Natomiast opis bibliograficzny dokumentów zwięzono do danych, jakimi faktycznie rozporządza chemik poszukujący materiałów, tj. do cytowanych w odnośnikach z literatury; opracowanie nie stanowi zatem katalogu bibliotekarskiego, co podkreślamy w jego nazwie. Również nieporozumieniem by było utożsamianie naszego zbioru kart z wykazem literatury przedmiotu; zadanie to, dla krótszego co prawda czasokresu, ma spełniać kompletowana równocześnie kartoteka dokumentacji naukowo-technicznej. W związku z tym nie został np. przewidziany układ działowy spisu publikacji zwartych jako mało celowy w odniesieniu do materiałów poza bezpośrednim zasięgiem poszukującego literatury i bardzo trudny do przeprowadzenia na jedynej podstawie brzmienia tytułów ksiązek.

Kartoteka spisu dzieł zwartych jest ułożona według nazwisk autorów w alfabecie. Praktyka wykazuje, że mógłby niekiedy być przydatny równoległy jej egzemplarz ujęty według tytułów, tj. w porządku przyjętym w kartotece spisowej czasopism.

Utworzenie kartoteki wymaga: 1) zebrania materiałów w bibliotekach, 2) opracowania redakcyjnego i adjustacji danych, 3) uzupełnienia treści kart, 4) sporządzania kart dopełniających, 5) włączenia ich do kartoteki.

Materiały do spisu uzyskiwane są drogą wypisywania właściwych wyciągów z katalogów bibliotek. Jedynie w wyjątkowych przypadkach było to możliwe w samym ośrodku, a

zasadniczo dokonywane jest w terenie przez pracowników odnośnych bibliotek jako praca zlecona przez Instytut i zgodnie z dostarczonymi im instrukcjami. Niezbędna stała aktualizacja spisu zostaje realizowana na podstawie otrzymywanych wykazów przybytków, lub też stanowi ona zadanie delegowanych w teren pracowników ośrodka.

Selekcjonując materiały należy pamiętać, jakie są zadania spisu. Z użytkowym charakterem opracowania powiązane są następujące kryteria oceny poszczególnych pozycji, limitujące granice celowości ich umieszczenia w spisie:

- a) Odległość tematu od głównych przedmiotów zainteresowań chemika.
- b) Odległość czasu opracowania tematu i ew. jego dezaktualizacja dla chemika.
- c) Poziom opracowania tematu jako miernik jego wartości dla wyszkolonego chemika.
- d) Charakter opracowania tematu jako miernik celowości poszukiwania dokumentu w bibliotekach poza bezpośrednim zasięgiem chemika.
- e) Ilość bibliotek, posiadających dokument, jako miernik prawdopodobieństwa powstania potrzeby jego poszukiwania w spisie centralnym.

Pozostaje tu duże pole dla czynnika subiektywnego w ocenie literatury; redakcję kartoteki należy oprzeć na założeniu ogólnym, iż mniejszym złem jest włączenie do zbioru pozycji zbędnej niż pominięcie potrzebnej.

Natomiast przeredagowanie kartoteki przed jej drukiem może być połączone z wyłączeniem materiałów o drugorzędnej wartości dla chemika, ale już ocenianych na tle znajomości ogólnego stanu bibliotek i po uwzględnieniu na podstawie praktyki przy obsłudze kartoteki typowych zainteresowań czytelników.

Techniczne opracowanie materiałów zakwalifikowanych jako przybytki do spisu zaczynamy od sprawdzenia, czy w kartotece dane tytuły już się znajdują. We wszystkich takich przypadkach treść już istniejącej karty zostaje uzupełniona nowym adresem dzieła; adres ten podawany jest umówionym skrótem (2-3 znaki pisarskie). Dla tytułów poprzednio nie objętych spisem sporządza się karty uzupełniające kartotekę. Celowe okazało się wypisywanie treści kart równocześnie w kilku egzemplarzach na odpowiednio rubrykowanych arkuszach peluru (form. A3); arkusze te przed pocięciem na karty (form. A6) są wyklejone na cienki sztywny podkład; trwałość i łatwość manipulowania takimi kartami okazały się w praktyce bardzo zadowalające.

Druki zwarte wykazujemy na jednej karcie; czasopisma otrzymują oddzielną kartę dla każdego tomu (rocznika), jest tu bowiem potrzebna dodatkowa ilość miejsca dla wykazania ewent. stopnia zdefektowania każdego z opisanych egzemplarzy. Podajemy przykłady kart jednego i drugiego rodzaju:

^{*)} Sądźmy, że „Centralny Spis Literatury dla Chemików“ jest niezwykle cennym ułatwieniem pracy dla ogromnych rzesz chemików odciekających od możliwości korzystania z centralnych bibliotek. Dla zainteresowanych podajemy adres Ośrodka Dokumentacji Instytutu Chemii Nieorganicznej, Gliwice — Sowińskiego 11, tel. 3356 (centrala).

Wzór 1

Wr ₂	Dammer O.
	Handbuch der chemischen Technologie.
	Wyd. 1
	Bd 1 — 1895 s. XVI, 920
	„ 2 — 1895 s. XIII, 766
	„ 3 — 1896 s. X, 771
	„ 4 — 1898 s. VIII, 663
K ₆	
O ₁	Bd 2 brak
T ₂	Bd 1—3 brak
P ₃	Pd 1—2 wyd. 2—1900

Wzór 2

Cz. K ₂	CHIMIE ET INDUSTRIE
	Miesięcznik
	Vol. 53 — 1945
	Vol. 54 — 1945
G ₃	
L ₁ —	Vol. 53 — brak
W ₂ —	Vol. 54 — nr 3—6 brak
T ₁ —	

Spisów jeszcze nie ukończono, praca jest jednak daleko posunięta; objęła ona ok. 65 księgozbiorów z ośrodków gdańskiego, krakowskiego, łódzkiego, poznańskiego, śląskiego, toruńskiego, warszawskiego i wrocławskiego. Materiały z tych bibliotek zapełniły w dziale druków zwartych ok. 36,8 tys.

kart (ok. 53,7 tys. adresów), a spis czasopism zawiera ok. 3 tys. tytułów (ok. 29,8 tys. kart i ok. 47,1 tys. adresów).

Zasoby nagromadzonego materiału informacyjnego w praktyce pokrywają już niemal bez reszty zgłaszane zapotrzebowania: w 1953 r. mogliśmy wskazać adresy ponad 93% dokumentów, o które nas pytano.

Kartoteka posiada odpowiednio rozbudowane zaplecze obsługi czytelników, którego podstawę stanowią umowy o wypożyczeniach materiałów z bibliotek, z jakich zbiory weszły do spisu oraz pracownia fotokopii na miejscu. Dzięki nim ośrodek może dostarczyć zainteresowanym kopie wszystkich w zasadzie materiałów ujętych w spisie. Nacisk położono również na sprawność służby informacyjnej, udaje się np. w 3-minutowej rozmowie międzymiastowej wyczerpać telefonicznie 6 — 8 pozycji zgłaszanych zapytań.

Wzrost liczby ostatnich pozwala wnioskować, że fundusze przyznane na prace spisowe i praca zespołu nie zostały zmarnowane: w trzech kwartałach 1953 r. wpłynęła pocztą ilość zamówień liczących niekiedy nawet kilka dziesiątków pozycji, która stanowi 150% podobnych zgłoszeń o informacje i fotokopie w całym roku 1952. Obsługiwano już m. in. Jasło i Szczecin, Cieszyn i Gdańsk, Wizów i Puławę.

Przed paru tygodniami został wciągnięty do kartotek spisu stu tysięcy adres. Okoliczność ta stała się bezpośrednim bodźcem do napisania niniejszej notatki, którą kończę wyrażeniem uznania za wykonaną żmudną pracę obecnym i byłym współpracownikom zespołu ob.: B. Duszy, mgr M. Jórasz, G. Józwiakowi, Z. Kleczeńskiej, J. Weissowi i F. Zermoskiej.

Zjazd naukowo - techniczny Polskiej Akademii Nauk w sprawie przeróbki chemicznej węgla

W dniach 23—25 września odbył się w Gliwicach z inicjatywy Polskiej Akademii Nauk Zjazd Naukowo - Techniczny dotyczący chemicznej przeróbki węgla.

Głównym celem Zjazdu było przedyskutowanie zagadnień związanych z racjonalnym wykorzystaniem węgla jako surowca dla przemysłu chemicznego.

Obrazy Zjazdu prowadzone były w 3 grupach problemowych, przy czym zostały wygłoszone następujące referaty:

- I grupa — a. Prof. dr inż. B. Krupiński — Podstawy surowcowe przemysłu chemicznej przeróbki węgla w Polsce.
b. Prof. dr inż. J. Salcewicz — Warunki i perspektywy rozwoju przemysłu koksowniczego;
c. Prof. dr inż. B. Roga — Wytłewanie węgla kamiennych i brunatnych.
- II grupa — a. Inż. M. Wnęk — Węglowodory skoksowania i półkoksowania, jako baza surowcowa kluczowych dziedzin przemysłu chemicznego;
b. Prof. dr Z. Tomasik — Zagadnienie wielkiej syntezy węglowodorów na tle potrzeb gospodarki narodowej;
c. Inż. J. Kłosiński — Wytwarzanie gazu w kierunku jego racjonalnego zużycia jako surowca chemicznego.
- III grupa — Inż. A. Szpilewicz — Kierunki i zadania projektowania i konstruowania urządzeń chemicznej przeróbki węgla.

W Zjeździe Naukowym wzięli udział liczni przedstawiciele przemysłu i nauki polskiej oraz goście zagraniczni: przedstawiciele nauki ZSRR, Czechosłowacji, Węgier i Niemieckiej Republiki Demokratycznej.

Obszerna dyskusja, jaka została przeprowadzona po wygłoszonych referatach, wyłoniła szereg zagadnień związanych z tak ważnym problemem, jakim jest przeróbka chemiczna węgla. Dyskusja ta uzupełniła tezy wysunięte w referatach, które mają znaczenie w ustawieniu przemysłu w okresie przyszłego planu pięcioletniego ze specjalnym uwzględnieniem przemysłu chemicznego.

Prof. dr B. Krupiński w podstawowym swym referacie podkreślił, że Polska zajmuje dzisiaj czołowe miejsce w świecie pod względem wydobycia węgla kamiennego na głowę ludności, natomiast nieco dalsze miejsce pod względem chemicznej przeróbki węgla. Polska może i powinna, mówił prelegent, zająć również czołowe miejsce w przeróbce chemicznej węgla kamiennego w oparciu o ścisłą współpracę górnictwa z chemią.

Prof. dr J. Salcewicz w referacie poświęconym warunkom i perspektywom rozwoju przemysłu koksochemicznego wskazał drogi do dalszej poprawy produkcji koksu przy jak najlepszym wykorzystaniu węgla uważanych dotychczas za nie nadające się do koksowania, a mianowicie węgli typu 32, a nawet 31.

Prof. dr B. Roga przedstawił zagadnienie wytłewania i udowodnił, że Polska stoi wobec konieczności rozbudowy przemysłu wytłewania zarówno węgla kamiennego jak i brunatnego. O rozmiarach rozbudowy przemysłu wytłewania węgla brunatnego przemawiać będzie w pierwszym rzędzie zapotrzebowanie na półkoks, natomiast przy wytłewaniu węgla brunatnego decyduje wydajność i jakość prasy. Przy przeróbce prasy referent podkreślił konieczność oparcia się na metodach destylacyjno-rafinacyjnych, co w zasadzie nie stoi w sprzeczności z uwodornieniem. Ze względu na trudności materiałowe i aparaturowe nie należy się jednak spodziewać w okresie następnych kilku lat rezultatów pod tym względem.

Referat wygłoszony przez inż. M. Wnęka poświęcony był węglowodopochodnym z koksovania i półkoksovania węgla jako bazie surowcowej kluczowych dziedzin przemysłu chemicznego.

Przeprowadzona analiza zagadnienia węglowodopochodnych wykazała poważne znaczenie smoły węglowej jako produktu wyjściowego dla wielu związków chemicznych.

Zapotrzebowanie produktów smołowych przez przemysł chemiczny jest słabe w ogóle a specjalnie nisko na szereg nowych związków chemicznych, które mogłyby znacznie rozszerzyć wachlarz otrzymanych przez chemię produktów.

Wiąże się to wg wypowiedzi inż. Tabana ze słabym skoordynowaniem prac badawczych w zakresie chemicznej przeróbki węgla z uwzględnieniem perspektywy rozwoju przemysłu chemicznego na bazie organicznej.

W celu wykorzystania bogactw zawartych w węglu musi nastąpić możliwie szybko pełna mobilizacja środków do prac badawczych. Poważne nadwyżki benzenu, krezoli, pirydyny, naftalenu i ksylenoli wskazują przyszłą drogę rozwoju przemysłu chemicznego.

W związku z powyższym należy zdaniem referenta:

- a) stworzyć naukową podstawę przerobu smół z węgla i opracowania nowych metod wydzielania i zastosowania węglowodopochodnych;
- b) podjąć systematyczną pracę nad otrzymywaniem nowych produktów przy jednoczesnym osiągnięciu najwyższego stopnia czystości;
- c) oprócz realizacji zadań produkcyjnych na nowoczesnej i zmechanizowanej technice oraz
- d) wykorzystać w pełni doświadczenia i osiągnięcia Związku Radzieckiego, krajów demokracji ludowej, a przede wszystkim Czechosłowacji i Niemieckiej Republiki Demokratycznej;
- e) wzmocnić współpracę międzyresortową na odcinku przeróbki i wykorzystania węglowodopochodnych. W tym celu powierzyć odpowiednim komórkom opracowanie zasadniczych wytycznych i koncepcji rozwojowych przemysłu opartego na bazie surowcowej węglowodopochodnych.

Mgr inż. J. Kłosiński w swym referacie scharakteryzował znaczenie gazyfikacji kraju i gospodarki gazowej, omawiając między innymi zagadnienie wykorzystania gazu dla celów chemicznych, zwrócił uwagę na potrzebę rozszerzenia oczyszczania gazu w celu uzyskania siarki z całej ilości gazu koksowniczego ($6,6 \text{ g/m}^3$) bez względu na cel jego użytkowania.

Referat mgr inż. A. Szpilewicz o kierunkach i zadaniach w zakresie projektowania i konstruowania urządzeń chemicznej przeróbki węgla podkreślił zadania stojące przed biurami projektowymi i sposoby ich realizacji.

Prof. dr Z. Tomasiak szeroko omówił sprawę syntezy paliw, wykazując szczególnie korzystne perspektywy dla rozwoju tego przemysłu, wynikające z deficytu paliw płynnych i surowców chemicznych.

Niektórzy z dyskutantów w szczególności goście zagraniczni, wygłosili poza tym cenne referaty:

Prof. dr Syskow (ZSRR) „Najnowsze metody produkcji koksu wielkopiecowego w ZSRR”.

Prof. dr Landa (CSR) „Metoda biologicznego oczyszczania przemysłowych wód ściekowych i możliwości uzyskiwania z nich cennych substancji, szczególnie fenoli”.

Prof. dr Riedel (CSR) „Stan ciśnieniowego zgazowania w CSR”.

Dr Nauk Techn. Szyszakow (ZSRR) „Wpływ ciśnienia na proces półkoksovania stałych paliw”.

W wyniku obrad Zjazd stwierdził, że pełna realizacja szerokiego programu na odcinku chemicznej przeróbki węgla pozwoli na wszechstronny rozwój naszej gospodarki narodowej.

Rozbudowa chemicznej przeróbki węgla umożliwi pełne zabezpieczenie hutnictwa i przemysłu chemicznego, który stanie się drugim po węglu przemysłem narodowym naszego kraju.

Wychodząc z powyższego założenia Zjazd uchwalił szereg postulatów, wytycznych i wniosków, z których ważniejsze można streścić w sposób następujący:

- 1) Po ustaleniu rozmiarów produkcji węgla dla chemicznej przeróbki zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym i to zarówno węgla kamiennego, jak i brunatnego, należy ustalić odpowiedni

program mechanicznego wzbogacania węgla, mający na celu podwojenie produkcji koksu metalurgicznego oraz znaczne ilościowe powiększenie produkcji koksu opałowego. Dla zwiększenia wykorzystania węgla do chemicznej przeróbki należy położyć nacisk na wylewanie, przeznaczając na ten cel około 5% wydobycia. Realizacja tych zadań pozwoli na rozwój przemysłu chemicznego oraz paliw syntetycznych i umożliwi dalszą gazyfikację kraju.

- 2) Dla zrealizowania powyższego zadania należy rozszerzyć i pogłębić naukowo-badawcze prace w tym zakresie, jak również rozwinąć właściwe szkolnictwo i piśmiennictwo.
- 3) Wskazane jest dalsze kontynuowanie prac na odcinku poprawy jakości koksu z równoczesnym pogłębianiem metod jego oceny.
- 4) Należy przygotować się do podwojenia produkcji koksu hutniczego oraz znacznego zwiększenia produkcji koksu energetycznego.
- 5) Dla opracowania naukowych podstaw przerobu smół i benzoli należy utworzyć samodzielny Instytut Naukowo-Badawczy.
- 6) Celem uwielokrotnienia przerobu należy oprócz się na nowoczesnej aparaturze ciągłej jak najbardziej zmechanizowanej.
- 7) Celem zastąpienia deficytowego koksu półkoksem należy rozbudować przemysł wylewania węgla kamiennego.
- 8) Ze względu na trudności realizowania uwodornienia należy przeróbkę prasmół oprócz na razie na metodach destylacyjno-rafinacyjnych z ewentualnym włączeniem w pewne etapy przeróbki krakowania i przeróbki selektywnej, przy czym droga ta w żadnym wypadku nie przeszkadza szerszemu przejściu w przyszłości na uwodornienie.
- 9) Ponieważ warunki surowcowe w Polsce stwarzają szczególnie korzystne perspektywy dla rozwoju zarówno procesu syntynowego jak i uwodornienia, należy w pierwszym rzędzie rozbudować te gałęzie przemysłu w celu uzyskania nowych ilości paliw płynnych. Uwodornienie należy prowadzić pod kątem zapotrzebowania na benzynę, lecz uwzględnić również wytwarzanie oleju napędowego dla pokrycia potrzeb motoryzacji.
- 10) Dla wykorzystania cennych dla chemicznej przeróbki produktów, zawartych w gazie koksowniczym, należy wydzielać siarkę z całej ilości gazu produkowanego na koksowniach, oczyszczać gaz z naftalenu oraz wydzielać etylen w jednej z centralnych przetłoczników.
- 11) Ze względu na konieczność rozwinięcia produkcji koksu opałowego należy już przystąpić do budowy rejonowych gazokoksowni, jak również przygotować do realizacji w następnym pięcioleciu budowę gazowni opartej na zasadzie wysokociśnieniowego zgazowania z tlenem.
- 12) Należy zacieśnić współpracę naukowo-techniczną ze Związkiem Radzieckim i krajami demokracji ludowej w drodze wymiany doświadczeń, konsultacji i praktyk w zakresie paliwowych procesów pirogenetycznych, procesów całkowitego zgazowania, zgazowania podziemnego, uwodorniania ciśnieniowego i syntezy.
- 13) Należy stworzyć nowe czasopismo „Paliwo” poświęcone zagadnieniom chemii i technologii węgla i innych paliw stałych, ciekłych i gazowych oraz uintensywnić akcję wydawniczą książek i podręczników oraz publikacji z tego zakresu.
- 14) Dla zapewnienia wysokiego postępu technicznego w naszym przemyśle należy w silniejszym stopniu powiązać prace placówek naukowych i zakładów badawczych z pracą zakładów przemysłowych.
- 15) Należy opracować najbardziej aktualną tematykę prac racjonalizatorskich oraz zorganizować stałą pomoc dla racjonalizatorów ze strony personelu inżynieryjno-technicznego zakładów produkcyjnych i placówek naukowych. Za przykładem osiągnięć racjonalizatorskich brygad robotniczo-inżynieryjnych w Zakładach Koksochemicznych Hajduki należy przystąpić do zorganizowania takich brygad i w innych zakładach.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

Izomeryczne monometylonaftaleny

VII. Badania nad wydzielaniem surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów na aparaturze technicznej

R. Szczepanik

I. Ch. O.

668.736.3:541.123.017.3

Podano przebieg badań nad możliwością wydzielania na aparaturze destylacyjnej technicznej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów ze smoły węglowej wysokotemperaturowej, wyzyskując olej odciekowy z frakcji naftalenowej jako czynnik azeotropujący dla ułatwienia oddzielania naftalenu. Stwierdzono, że destylacja ta prowadzi bezpośrednio do otrzymywania frakcji, w której głównym składnikiem krystalizacji jest 2-metylonaftalen.

Представлен ход исследований, касающихся возможности выделения на дестилляционной аппаратуре технической фракции изомерных монометилнафталинов из угольной высокотемпературной смолы с использованием маточной жидкости из нафталиновой фракции в качестве азеотропирующего агента, целью более легкого разделения нафталина и фракции монометилнафталинов. Показано, что эта дестилляция приводит непосредственно к получению фракции, в которой главным компонентом кристаллизации является 2-метилнафталин.

The possibility of isolating the fraction of isomeric monomethylnaphthalenes from high temperature coal tar in a technical distillation apparatus utilizing mother liquor from the naphthalene fraction as azeotropic agent to facilitate separation of naphthalene has been investigated. It has been established that the distillation gives directly the fraction in which the main component of crystallisation is 2-methylnaphthalene.

Skala i przebieg prowadzonych badań

Badania wstępne oleju odciekowego jako czynnika azeotropującego dla usuwania naftalenu oraz jako surowca do otrzymywania frakcji izomerycznych monometylonaftalenów przeprowadzono na aparaturze laboratoryjnej. Po czym przeniesiono je od razu na aparaturę techniczną, pomijając badania w skali półtechnicznej. Było to możliwe dzięki opracowaniu przez W. Świątosławskiego „Systemu klasyfikacyjnego azeotropów i zeotropów“^{1, 2)}.

W badaniach prowadzonych w skali technicznej rozszerzono bazę surowcową. Do destylacji użyto jako surowców wyjściowych:

1. oleju odciekowego i
2. mieszaniny złożonej z oleju odciekowego oraz z oleju płuczkowego.

Olej płuczkowy stanowił pozostałość po oddestylowaniu frakcji naftalenowej z oleju średniego na aparaturze destylacyjnej periodycznej. Analiza wykazała, że w oleju tym występują jeszcze pokaźne ilości naftalenu³⁾. Fakt ten świadczył o tym, że w oleju płuczkowym musi występować czynnik azeotropujący, z którym naftalen mógłby przedestylować poniżej jego temperatury wrzenia.

Przy wyborze mieszaniny wymienionej w punkcie 2 jako surowca do opisywanych tu badań autor tej publikacji wyszedł z założenia, że w oleju odciekowym istnieje dostateczna ilość składników do utworzenia azeotropów z naftalenen zawartym w samym oleju odciekowym oraz zawartym w oleju płuczkowym. Przy takim założeniu autor wziął pod uwagę pochodzenie i przebieg destylacji surowego oleju odciekowego²⁾.

Przeprowadzono dwie serie badań na aparaturze technicznej. W pierwszej serii ustalono najlepsze warunki prowadzenia destylacji. W wyniku tych badań sprawdzono i potwierdzono w drugiej serii badań metodę prowadzenia destylacji i sposób doboru surowca.

Przedestylowano w sumie ponad 250 ton oleju, z czego wydzielono około 25 ton surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

Z chwilą uruchomienia w Zakładach Koksochemicznych aparatury do destylacji ciągłej systemu Abderhaldena przeprowadzono również w skali technicznej destylację mieszaniny o analogicznym składzie, jak podano w p. 2 z tym że:

- A. olej odciekowy pochodził z oleju naftalenowego uzyskanego w wyniku destylacji ciągłej na aparaturze syst. Abderhaldena;
- B. olej płuczkowy stanowił następną z kolei frakcję odbieraną powyżej temperatury wrzenia oleju naftalenowego na tej samej aparaturze.

Badania te potwierdziły całkowicie wyniki uzyskane w opisanych tu doświadczeniach, nie wnosząc przy tym nic nowego^{3, 4)} odnośnie wydzielania frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

Podstawy wyboru surowca

Badania nad otrzymywaniem frakcji izomerycznych monometylonaftalenów z oleju odciekowego były już prowadzone jako badania wstępne na aparaturze destylacyjnej laboratoryjnej i dały, jak to opisano w poprzedniej publikacji, zachęcające wyniki.²⁾ Destylację oleju odciekowego na kolumnach technicznych prowadzono zatem w celu sprawdzenia wyników laboratoryjnych w dużej skali fabrycznej.

Nie były natomiast prowadzone przez autora tej pracy ani przez nikogo dotychczas badania nad przebiegiem destylacji takiej mieszaniny oleju odciekowego z olejem płuczkowym, w której przeważa ilość oleju odciekowego (ponad 50% składu w mieszaninie stanowi olej odciekowy).

Wypłynęło tu nowe zagadnienie. Chodziło mianowicie o opracowanie jak najbardziej racjonalnej dla przemysłu metody „odnaftalenowywania“ oleju płuczkowego i jednocześnie o zwiększenie uzysku frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

W metodzie tzw. „azeotropowego odnaftalenowywania oleju płuczkowego“, opracowanej również pod kierunkiem W. Świątosławskiego przy współudziale autora tej pracy,

destyluje się mieszaninę oleju odciekowego z olejem płuczkowym, w której olej odciekowy stanowi około 20%. Jest go więc znacznie mniej niż oleju płuczkowego. W szeregu destylacji tych mieszanin zauważono, że pokaźne ilości 2-metylnaftalenu destylują już w temperaturze kondensacji około 218–220°C. W miarę postępowania destylacji w kierunku wyższych temperatur szybko wzrasta zawartość 2-metylnaftalenu. W rezultacie znaczne ilości tego składnika skupiają się we frakcji pośredniej, którą dołącza się zwykle do frakcji naftalenowej. W ten sposób po wykrystalizowaniu naftalenu na panwiach 2-metylnaftalen pozostaje w oleju odciekowym.

Podczas destylacji mieszaniny, w której jest więcej oleju odciekowego niż oleju płuczkowego, wyzyskano fakt, że w oleju odciekowym znajduje się nadmiar czynnika azeotropującego w stosunku do zawartego w nim naftalenu. Ten nadmiar czynnika azeotropującego wystarcza, aby oddestylowała azeotropowo, praktycznie biorąc, cała ilość naftalenu zawartego w mieszaninie poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu oraz, aby skład frakcji pośredniej w tej destylacji pozostał taki sam, jak podczas destylacji samego oleju odciekowego. W ten sposób skupił się w jednej frakcji 2-metylnaftalen pochodzący z oleju odciekowego i oleju płuczkowego i powiększył się przez to uzysk tej frakcji. Jednocześnie naftalen pochodzący z oleju płuczkowego przedestylował w całości we frakcji naftalenowej oleju płuczkowego. A więc zwiększono przy tym również uzysk naftalenu.

Analiza kilku typowych olejów otrzymywanych ze smoły węglowej wykonana przy użyciu nafty jako czynnika azeotropującego dla naftalenu wykazała, że najbogatszym we frakcję 2-metylnaftalenową jest olej odciekowy z panwi naftalenowych oraz olej płuczkowy.²⁾ Wynika stąd wniosek, że frakcja izomerycznych monometylnaftalenów dzieli się podczas destylacji oleju średniego czy ciężkiego na dwie części, z których jedna przechodzi razem z frakcją naftalenową i znajduje się następnie w oleju odciekowym, a druga część pozostaje nieprzedestylowana w oleju płuczkowym. Spostrzeżenia dokonane podczas destylacji różnych olejów wniossek ten potwierdzają.

Przez użycie do destylacji mieszaniny oleju odciekowego z olejem płuczkowym z przewagą oleju płuczkowego nastąpiło poniekąd z powrotem s c a l e n i e frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, która uległa rozdzielению podczas oddestylowywania frakcji naftalenowej z oleju średniego.

Aparatura

A. Destylację prowadzono na aparaturze destylacyjnej o działaniu periodycznym, która składała się z:

1. kotła destylacyjnego o pojemności roboczej 40.000 litrów (ok. 40 ton smoły) podgrzewanego węglem. Pojemność ogniowa kotła wynosiła około 7.000 litrów.
2. kolumny destylacyjnej o średnicy około 220 cm zaopatrzonej w 40 półek dzwonowych o 36 dzwonach każda (co odpowiadało około 25 — 30 półkom teoretycznym).
3. głowicy kolumny składającej się z deflegmatora, który był zaopatrzony w zawór do regulowania ilości odbieranego destylatu oraz odcieku zawracanego na kolumnę.

Głowica i kocioł kolumny zaopatrzone były w termopary o działaniu automatycznym oraz manometry.

W przewody rurowe, którymi przepływał destylat z chłodnicy do zbiornika, wbudowane były wziętniki tzw. „latarnie“, które zaopatrzone były w krany do pobierania prób tzw. „prób latarnianych“.

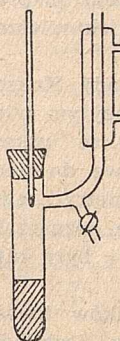
Cała aparatura destylacyjna mogła pracować pod ciśnieniem normalnym albo zmniejszonym (pod tzw. w ruchu fabrycznym „próżnią“)

- B. Pomiarów temperatury zaniku kryształów oraz zawartości składników kwaśnych dokonywano analogicznie jak podczas destylacji na aparaturze laboratoryjnej³⁾.
- C. Do oznaczenia granic wrzenia próbek laboratoryjnych używano:

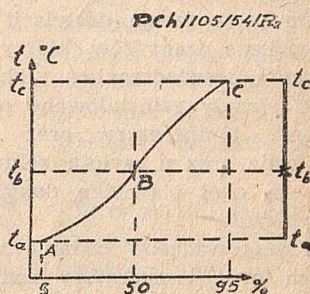
1. aparatu Englera zmodyfikowanego przez W. Świętosławskiego³⁾. Aparat ten przedstawiono schematycznie na rys. 1. albo

2. aparatu Spilkera wg P. N.⁴⁾.

PCh/105/54/R₁



Rys. 1.



Rys. 2.

Aparat Englera zmodyfikowany przez W. Świętosławskiego służył jako aparat kontrolny, na którym sprawdzono wyniki pomiarów, uzyskane na zwykłym aparacie Englera (ew. Spilkera).

Dodatnią cechą zmodyfikowanego aparatu Englera w porównaniu ze zwykłym aparatem Englera było to, że prowadziło się na nim pomiary temperatury wrzenia podczas destylacji w stanie ustalonej równowagi statycznej.

Metodyka badań

Kontrola pracy laboratoryjnej aparatury destylacyjnej

Na laboratoryjnej aparaturze destylacyjnej łatwo jest utrzymać stan równowagi pomiędzy ilością par doprowadzonych z kolby na kolumnę oraz ilością odbieranego destylatu i odcieku zawracanego na kolumnę.

Mierzenie temperatury kondensacji oraz natężenia prądu elektrycznego, doprowadzonego do poszczególnych części aparatury destylacyjnej już dostatecznie orientują w przebiegu destylacji.

Tak zwane „zalanie się“ kolumny, spowodowane zbyt intensywnym ogrzewaniem destylowanej cieczy w kolbie, jest bardzo łatwo zauważyć, ponieważ cała aparatura zbudowana jest ze szkła. Destyluje się niewielkie stosunkowo ilości cieczy (maksimum 1,5 litra), które tym samym posiadają niewielką pojemność cieplną. W przypadku wystąpienia więc zaburzeń podczas destylacji na aparaturze laboratoryjnej szybko udaje się z tego powodu przywrócić układ do stanu równowagi przez odpowiednie zmniejszenie albo zwiększenie stopnia deflegmacji, natężenia prądu elektrycznego doprowadzanego do aparatury, czy też zatrzymanie albo przerwanie na krótki okres czasu destylacji.

Kontrola pracy półtechnicznej i technicznej aparatury destylacyjnej

Znacznie komplikuje się zagadnienie kontroli pracy aparatury przy przejściu od laboratoryjnej aparatury destylacyjnej do aparatury półtechnicznej, a jeszcze bardziej do technicznej. Przede wszystkim aparatura ta jest z zasady metalowa i mimo zaopatrzenia we wzorniki bezpośrednia obserwacja jej jest ograniczona. Poza tym w miarę wzrostu rozmiarów aparatury wzrasta znacznie ilość destylowanej cieczy, a więc i jej pojemność cieplna. Przywrócenie układu do stanu równowagi przy wystąpieniu nawet drobnych zaburzeń podczas destylacji wymaga dużego nakładu pracy i czasu. Zalenie kolumny pociąga za sobą przerwanie destylacji na kilka a nawet niekiedy kilkanaście godzin.

Z tych powodów należy tak prowadzić destylację na aparaturze półtechnicznej, a szczególnie technicznej, aby raczej nie doprowadzić do powstania zaburzeń, niż starać się je likwidować w chwili, kiedy już powstaną. Do chwili prowadzenia doświadczeń opisywanych w tej części pracy brak było odpowiednich obiektywnych metod kontroli pracy aparatury destylacyjnej szczególnie dla takich mieszanin złożonych, jak np. smoła węglowa.

Do prowadzenia destylacji angażowały Zakłady Koksochemiczne praktyków, którzy kierowali się zdobytym wieloletnim doświadczeniem. Jako pewne pomocnicze wskaźniki służyły zainstalowane przyrządy pomiarowe do mierzenia temperatury oraz ciśnienia (manometrycznego) w kotle oraz u wylotu kolumny. Przyrządy te odznaczały się na ogół niewielką dokładnością wskazań i były niezbyt czułe.

Przeprowadzone badanie zawartości składników kwaśnych oraz temperatury zaniku kryształów w destylacie pomagały nie tyle, jak sądzono dotychczas, w prowadzeniu destylacji, ile w wydzieleniu frakcji zawierającej pewne charakterystyczne, określone normami, ilości takich składników jak np. składników kwaśnych w oleju karbolowym albo naftalenu w oleju naftalenowym itp.

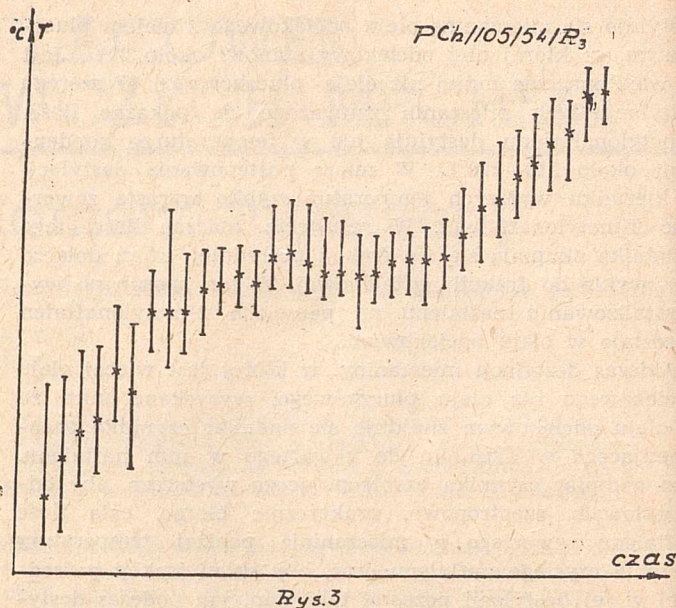
Zastosowanie próby Englera do kontroli przebiegu destylacji

W. Świętosławski⁵⁾ zaproponował obiektywną metodę kontroli pracy aparatury destylacyjnej, półtechnicznej i technicznej, opracowaną głównie na podstawie wyników otrzymanych po przeprowadzeniu kilkunastu próbnych destylacji różnych olejów ze smoły węglowej na aparaturze technicznej w kilku polskich zakładach koksowniczych. Autor tej pracy brał bezpośredni czynny udział w tych badaniach.

Na terenie zakładów koksowniczych wykonuje się od dawna tzw. próbę Englera w celu otrzymania charakterystyki wrzenia różnych produkowanych olejów, jednak tych prób nie stosowano do badania przebiegu destylacji.

W metodzie tej wykonuje się próbę Englera dla próbek latarnianych pobieranych w określonych odstępach czasu. Odnawia się trzy temperatury odpowiadające: t_a — 5, t_b — 50, t_c — 95% wydestylowanej próbki. Wyniki destylacji przenosi się na wykres, w którym na osi rzędnych notuje się temperaturę, a na osi odciętych czas.

Następnie prowadzi się proste prostopadłe do osi odciętych w punktach odpowiadających momentom pobierania próbek latarnianych i na nich oznacza się temperatury t_a , t_b i t_c . Inaczej mówiąc rysuje się rzuty (A, B, C) na osi temperatur krzywych destylacji (ABC) próbek latarnianych wykreślonych w układzie: temperatura — procent destylatu, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 2. na str. 75.



Rys. 3

Na rys. 3 przedstawiono w sposób wyżej opisany schematycznie wykres przebiegu destylacji oleju odciekowego prowadzonej w Zakładach Przemysłu Sadzy Aktywowanej w Gliwicach. Połączenie punktów t_b — 50% na rys. 3 da krzywą destylacji. Obserwując każdy rzut oddzielnie widać jak zmieniały się temperatury t_a , t_b i t_c oraz jak zmieniał się stosunek różnicy temperatur: $t_b - t_a$ do $t_c - t_b$ podczas destylacji.

Przebieg destylacji, którą podano na rys. 3, dotyczy destylacji oleju odciekowego i opisany jest szczegółowo w dalszych rozdziałach przy omawianiu destylacji I serii. Była to pierwsza destylacja, w której wykazano, że bardzo korzystne jest zastosowanie w praktyce wspomnianej metody kontroli pracy kolumn technicznych zaproponowanej przez W. Świętosławskiego⁵⁾.

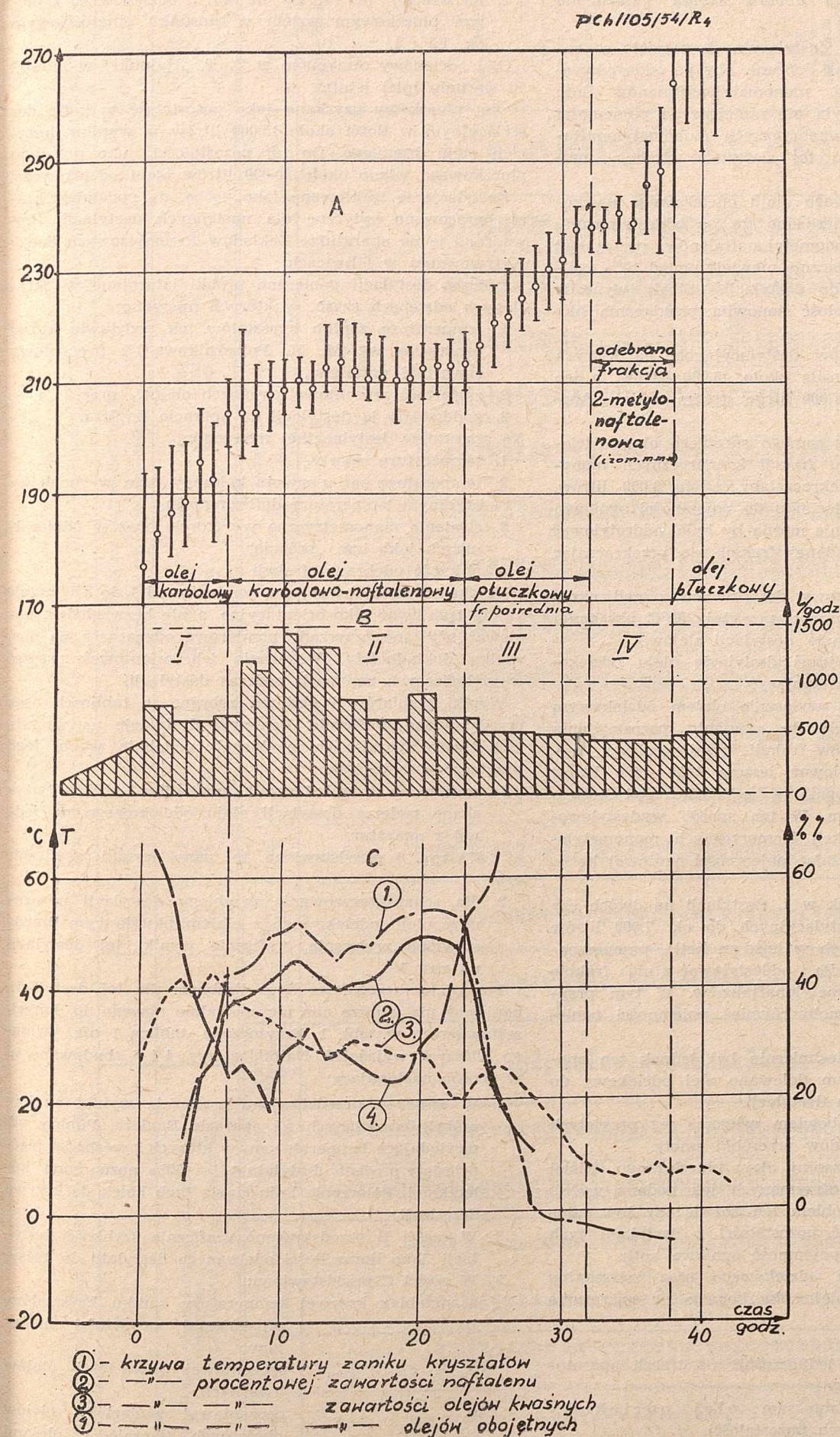
Charakterystyczne są trzy przypadki w wynikach uzyskanych w próbie Englera, a mianowicie:

- I $t_b - t_a = t_c - t_b$ — symetryczny przebieg próby Englera
- II $t_b - t_a < t_c - t_b$ — asymetria górna „ „
- III $t_b - t_a > t_c - t_b$ — asymetria dolna „ „

Teoretycznie biorąc podczas prowadzenia destylacji należy dążyć do tego, aby próby Englera miały przebieg symetryczny. W praktyce jednak przypadek pierwszy występuje podczas destylacji smoły węglowej rzadko i tylko przy bardzo małej szybkości destylacji z zachowaniem dużego stopnia deflegmacji podczas odbierania w destylacie frakcji wrzającej w wąskich granicach temperatur wrzenia. Jeśli w destylowanej mieszaninie występuje większa ilość jakiegoś składnika (indywiduum chemicznego albo mieszaniny azeotropowej), wówczas należy się spodziewać występowania symetrii w przebiegu prób Englera przez dłuższy okres czasu (wobec dużych ilości składnika $t_a = t_b = t_c$).

Podczas destylacji mieszanin poliazeotropowych lub polizeotropowych albo złożonych z obydwóch typów składników występuje najczęściej asymetria górna (przypadek II) prób Englera, która z reguły wzrasta przy zwiększeniu szybkości destylacji i zmniejszeniu stopnia deflegmacji. Wzrost asymetrii górnej świadczy o zwiększonym przenikaniu składników wyżej wrzających do destylatu.

Podczas badań prowadzonych w tej części pracy nad azeotropowym usuwaniem naftalenu oraz wydzielaniem frakcji 2-metylnaftalenowej stwierdzono, że asymetria górna występowała z reguły podczas destylacji frakcji pośrednich, mimo że w tym czasie zwalniano zwykłe szyb-



kość destylacji oraz zwiększono stopień deflegmacji. Na rys. 3 jest to wyraźnie widoczne na początku i na końcu krzywej destylacji, a więc przed rozpoczęciem i pod koniec odbierania właściwej frakcji naftalenowej.

Do najbardziej rzadko spotykanych przypadków należy asymetria dolna prób Englera. Występuje ona najczęściej przy uruchomieniu destylacji, ponieważ wówczas zwykle znajduje się w destylowanej mieszaninie pewna ilość wody, która tworzy azeotropy dodatnie z ogromną ilością składników smoły i w ten sposób powiększa się zawartość składników bardziej lotnych.

Przy raptownie wprowadzanych zmianach w szybkości destylacji, a więc przy bardzo nierównomiernym utrzymaniu biegu procesu wystąpić może również asymetria dolna.

Podczas badań prowadzonych nad wydzielaniem frakcji izomerycznych monometylonaftalenów na aparaturze technicznej stwierdzono, że wyzyskując próby Englera w sposób wyżej opisany jest łatwiej prowadzić racjonalną destylację. Stosując tę metodę kontroli pracy aparatury destylacyjnej, udało się znacznie zawęzić frakcję pośrednią pomiędzy frakcją naftalenową, a frakcją izomerycznych monometylonaftalenów oraz przeprowadzić destylację, praktycznie biorąc, bez zaburzeń i powstawania przerw w działaniu aparatury.

Rys. Przebieg destylacji oleju odciekowego I szarża

Wybór racjonalnej metody doboru składu napełnienia kotłów destylacyjnych

Przy napełnianiu kotłów destylacyjnych przyjęto za zasadę, że oleje winny być tak dobrane, aby po oddestylowaniu frakcji izomerycznych monometylonaftalenów ilość oleju pozostała w kotle była nie mniejsza od pojemności ogniowej kotła. Frakcja izomerycznych monometylonaftalenów była w przebiegu tej destylacji frakcją najwyższą wrzącą.

Podczas destylacji surowego oleju odciekowego na kolumnie laboratoryjnej stwierdzono, że po oddestylowaniu frakcji izomerycznych monometylonaftalenów pozostałość w kotle i straty stanowią łącznie niewiele ponad 10% ogólnej ilości oleju użytego do destylacji. Straty wynosiły zwykle 1—2% czyli pozostałość stanowiła praktycznie biorąc około 10%.

Pojemność robocza kotłów destylacyjnych, na których prowadzono badania, wynosiła około 40.000 litrów, a ich pojemność ogniowa około 7.000 litrów (patrz wyżej: Aparatura).

Pozostałość, otrzymana z samego surowego oleju odciekowego po oddestylowaniu frakcji izomerycznych monometylonaftalenów nie przekraczała by zatem 4.000 litrów, byłaby więc za mała w stosunku do pojemności ogniowej kotła. W tych warunkach nie można by było oddestylować jeszcze znacznej części żądanej frakcji nie przekraczając linii ogniowej kotła.

Dlatego też olej odciekowy destylowano z nad około 4.000 litrów pozostałości wrzącej powyżej 260°C uzyskanej z poprzedzającej te destylacje destylacji olejów.

Można by również rozwiązać destylację oleju odciekowego jeszcze w sposób następujący:

1. Po napełnieniu kotła wyłącznie olejem odciekowym doprowadzić destylację do momentu pozostawienia w kotle ok. 7.000 litrów frakcji wyżej wrzących, wygasić ogień i oddestylować jeszcze 1000—1500 litrów bez utrzymywania ognia w palenisku pod kotłem (retortą) destylacyjnym. W ten sposób wydestylowano by całą ilość frakcji izomerycznych monometylonaftalenów nie naruszając pojemności ogniowej kotła.
2. Po doprowadzeniu jak w 1. destylacji na dwóch czy trzech aparatach destylacyjnych do ok. 7.000 litrów frakcji wyżej wrzących w każdym kotle, przepompować je do jednego kotła i oddestylować z nich frakcję izomerycznych monometylonaftalenów. W tym przypadku nie przekroczono by również pojemności ogniowej kotłów.

Najbardziej korzystny technicznie był jednak ten sposób napełniania, w którym dolewano olej odciekowy do pozostałości z poprzednich destylacji.

Destylację prowadzono bowiem wówczas wg przyjętych reżimów na terenie zakładów przeróbki smoły.

Podczas destylacji mieszaniny oleju płuczkowego (ściślej frakcji wyżej wrzących, otrzymanych jak podano wyżej) z olejem odciekowym problem ten rozwiązany był automatycznie, ponieważ ilość pozostałości z destylacji tych olejów była większa niż pojemność ogniowa kotła.

Przebieg destylacji oleju odciekowego oraz mieszaniny oleju odciekowego i oleju płuczkowego na aparaturze technicznej

A. I. S z a r z a

Destylację prowadzono jednocześnie na trzech aparaturach destylacyjnych, z tego:

1. na dwóch destylowano sam olej odciekowy z nad wysokowrzącymi pozostałościami,

- a. 2. na trzeciej mieszaninę oleju odciekowego z olejem płuczkowym wziętą w stosunku objętościowym ok. 1,5 : 1.

Olej odciekowy otrzymano w Z. K. „Hajduki“ w miesiącu sierpniu (olej letni).

Olej płuczkowy uzyskano jako pozostałość w kotle destylacyjnym w ilości około 15.000 litrów w wyniku destylacji oleju średniego. Do tej pozostałości jako do oleju płuczkowego wiano około 20.000 litrów oleju odciekowego.

Destylacje te traktowano jako próbę, na podstawie której opracowano wytyczne dla następnych destylacji. Prowadzono je na aparaturze Zakładów Przemysłowych Sadzy Aktywowanej w Gliwicach.

Podczas destylacji pobierano próbki latarniane w określonych odstępach czasu, w których mierzono:

1. temperaturę zaniku kryształów, na podstawie której oznaczono wg M. M. Potasznikowa^{1), 2)} procentową zawartość naftalenu,
2. zawartość procentową kwaśnych olejów, oraz
3. poddawano ją destylacji na aparacie Englera.

Na aparaturze destylacyjnej mierzono:

1. temperaturę retorty,
2. temperaturę par u wylotu kolumny (tzw. w ruchu fabrycznym temperaturę deflegmatora),
3. ciśnienie manometryczne w retorcie oraz w odbieralnikach jako tzw. „próżnię“,
4. objętość odebranej frakcji.

Uzyskane wartości wyników pomiarów od 1 do 3 włącznie należy traktować jako orientacyjne, a nie bezwzględne, ponieważ używane przyrządy pomiarowe odznaczały się niewielką dokładnością. Wskazania ich orientowały raczej w zachodzących zmianach podczas destylacji.

Wyniki pomiarów i obliczeń zebrano w tablicach oraz przedstawiono graficznie. Ponieważ destylacje na wszystkich trzech aparaturach przebiegały podobnie, wobec tego przytoczone są tu tylko:

1. zestawione w tabl. 1 wyniki pomiarów i obliczeń uzyskane podczas destylacji oleju odciekowego na jednej z aparatur.

Na rys. 4 przedstawiono te same wyniki graficznie oraz

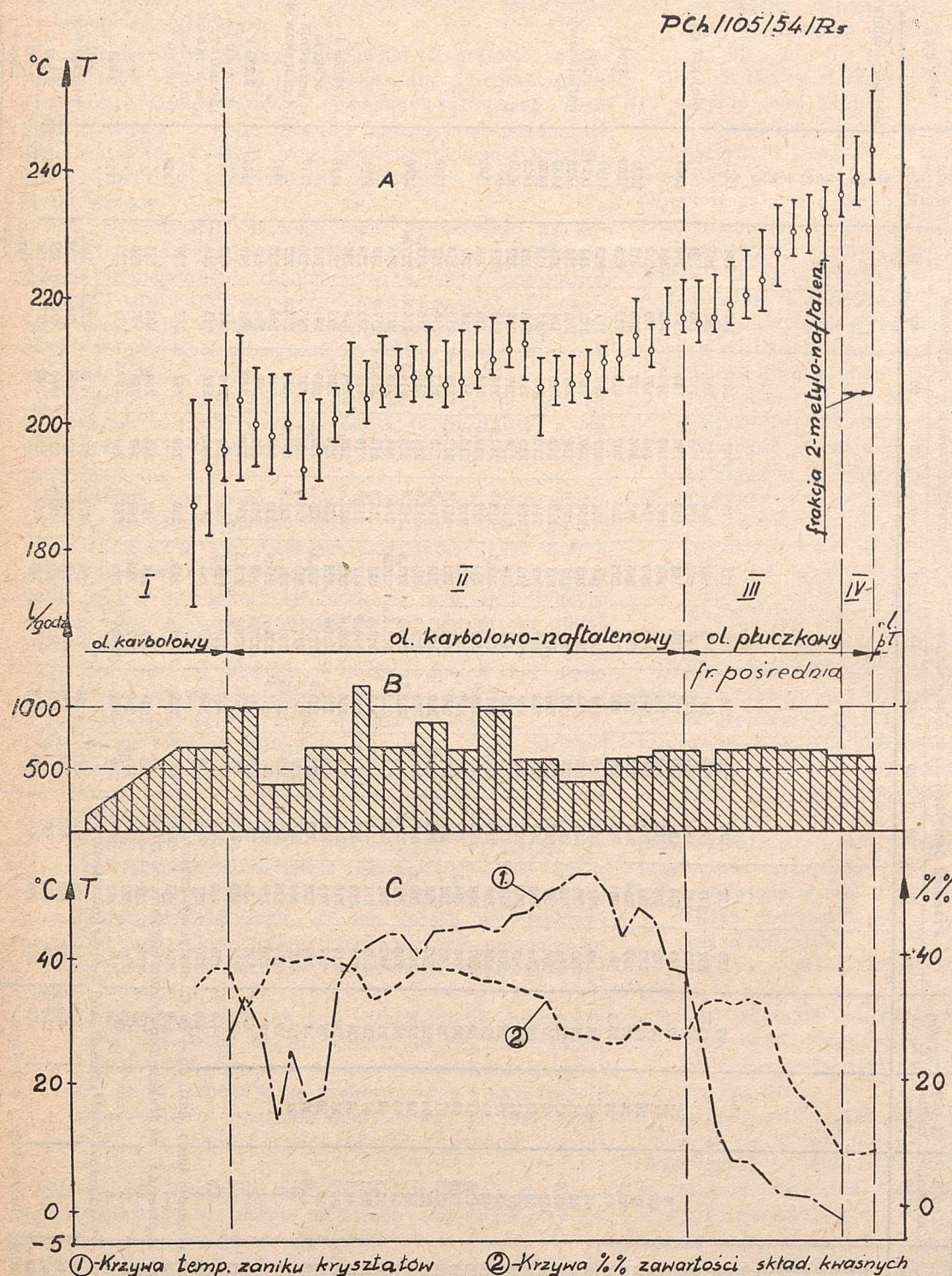
2. dla scharakteryzowania przebiegu destylacji mieszaniny oleju odciekowego z olejem płuczkowym przedstawiono wyłącznie graficznie wyniki tej destylacji na rys. 5.

Pominięto szczegółowe dane liczbowe dla tej destylacji, ponieważ nie wnoszą one nic specjalnie nowego do danych zestawionych w tabl. 1. Przytoczona tablica 1 nie wymaga bliższych wyjaśnień. Natomiast rys. 4 i 5 zbudowane są w sposób następujący:

1. W części A przedstawiono graficznie wyniki analizy próbek latarnianych na aparacie Englera. Punkty odpowiadające temperaturom, w których przechodzi pięćdziesiąty procent destylatu t_{50} = 50% naznaczono kółkami. Połączenie linią ciągłą tych kółek da krzywą destylacji.
2. W części B przedstawiono graficznie szybkość destylacji jako iloraz ilości odebranego destylatu do czasu.
3. W części C przedstawiono:
 - a. przebieg krzywej temperatury zaniku kryształów,
 - b. „ „ „ procentowej zawartości naftalenu,
 - c. „ „ „ procentowej zawartości olejów kwaśnych,
 - d. „ „ „ procentowej zawartości olejów obojętnych (łącznie z olejami zasadowymi) w destylacie.

Uzupełnienie retorty składa się z 4.000 l pozostałości (ol. antr.) z poprzedniej destylacji + 35.300 l oleju odciekowego. W sumie napienianie wynosi 39.300 l.

Przebieg destylacji w aparacie Englera										Gęstość
Zawartość frakcji w procentach										



Rys. 5. Przebieg destylacji mieszaniny złożonej z oleju odciekowego i oleju płuczkowego I szarża

Krzywe te otrzymano w sposób podobny jak odpowiednie krzywe dla destylacji oleju odciekowego na kolumnie laboratoryjnej²⁾.

Niżej omówiony jest przebieg przeprowadzonych destylacji w oparciu o rys. 4, gdyż występuje zupełna analogia w przebiegu krzywych na rys. 4 i 5.

Z porównania przebiegu krzywych przedstawionych w części A i C na rys. 4 oraz odpowiednich krzywych przebiegu destylacji oleju odciekowego surowego na aparaturze laboratoryjnej²⁾ wynika, że destylacja oleju odciekowego przebiega w zupełnie podobny sposób na aparaturze

technicznej jak na aparaturze laboratoryjnej. Wyraźnie widoczny jest zanik naftalenu i pojawienie się metylonaftalenów we frakcji pośredniej. Jest to frakcja IV na rys. 4. We frakcji tej spada gwałtownie procentowa zawartość naftalenu, a tym samym gwałtownie rośnie krzywa procentowej zawartości olejów obojętnych. Zawartość olejów obojętnych uzyskano odejmując od ogólnej ilości oleju procentową zawartość składników kwaśnych oraz procentową zawartość naftalenu. Nie uwzględniono oddzielnie zasad; potraktowano je łącznie z olejem obojętnym.

Podczas destylacji tej frakcji spada gwałtownie krzywa temperatur zaniku kryształów aż do wartości poniżej zera. Nie zanotowano wprowadzenia na tej krzywej charakterystycznego minimum dla destylacji oleju odciekowego surowego na kolumnie laboratoryjnej, ale to raczej z innych przyczyn, które wyjaśnione są niżej.

W normalnym ruchu fabrycznym frakcję tę zbiera się już jako olej płuczkowy.

Frakcje izomerycznych monometylonaftalenów rozpoczęto odbierać w chwili, kiedy piąty % destylatu próbki latarnianej na aparacie Englera destylował w granicach temperatur

230—232 $^{\circ}\text{C}$. Zakończono odbierać tę frakcję w chwili kiedy pięćdziesiąty % próbki latarnianej destylował powyżej temp. 248 $^{\circ}\text{C}$.

W wyniku dalszych badań (opisane one będą w następnej publikacji) stwierdzono, że nie tylko tak odebrana frakcja, lecz również frakcje odebrane w nieco niższych temperaturach wrzenia były, technicznie biorąc, czystą frakcją izomerycznych monometylonaftalenów. Składnikiem głównym tych frakcji był 2-metylonaftalen.

Opisywane tu destylacje I szarży traktowano jako próbne, zarówno ze względu na dokładniejsze zapoznanie się z pracą aparatury technicznej, jak również ze względu na konieczność wypróbowania metod kontroli przebiegu tych destylacji, których dotychczas nie prowadzono na terenie Zakładów Koksochemicznych.

Na aparaturze technicznej proces destylacji posuwa się ze stosunkowo dużą szybkością. Małe opóźnienie w pobraniu próbki latarnianej, zwiększenie szybkości destylacji w nieodpowiednim momencie, albo wystąpienie zaburzeń na kolumnie destylacyjnej spowodowane drobnym niedopatrzeniem przy podgrzewaniu kotła i szereg temu podobnych przyczyn zacięra niekiedy zachodzące zmiany w składzie odbieranego destylatu.

Wszystkie te przyczyny w sumie spowodowały, że w tej destylacji:

1. Prowadzono proces z różną i niekiedy dość często zmienianą szybkością, jak to widać z obydwóch wykre-

sów. Sądzone, że w ten sposób poprawia się przebieg destylacji na poszczególnych jej etapach,

2. Nie uchwycono przy odbieraniu frakcji pośredniej we właściwym momencie przejścia pomiędzy tą częścią frakcji, w której zniknął naftalen jako główny składnik krystalizacji, a drugą częścią, w której składnikiem głównym stał się 2-metylnaftalen.

W rezultacie powyższego odebrano frakcję izomerycznych monometylnaftalenów w zbyt wysokich temperaturach i na skutek tego w zbyt małych ilościach.

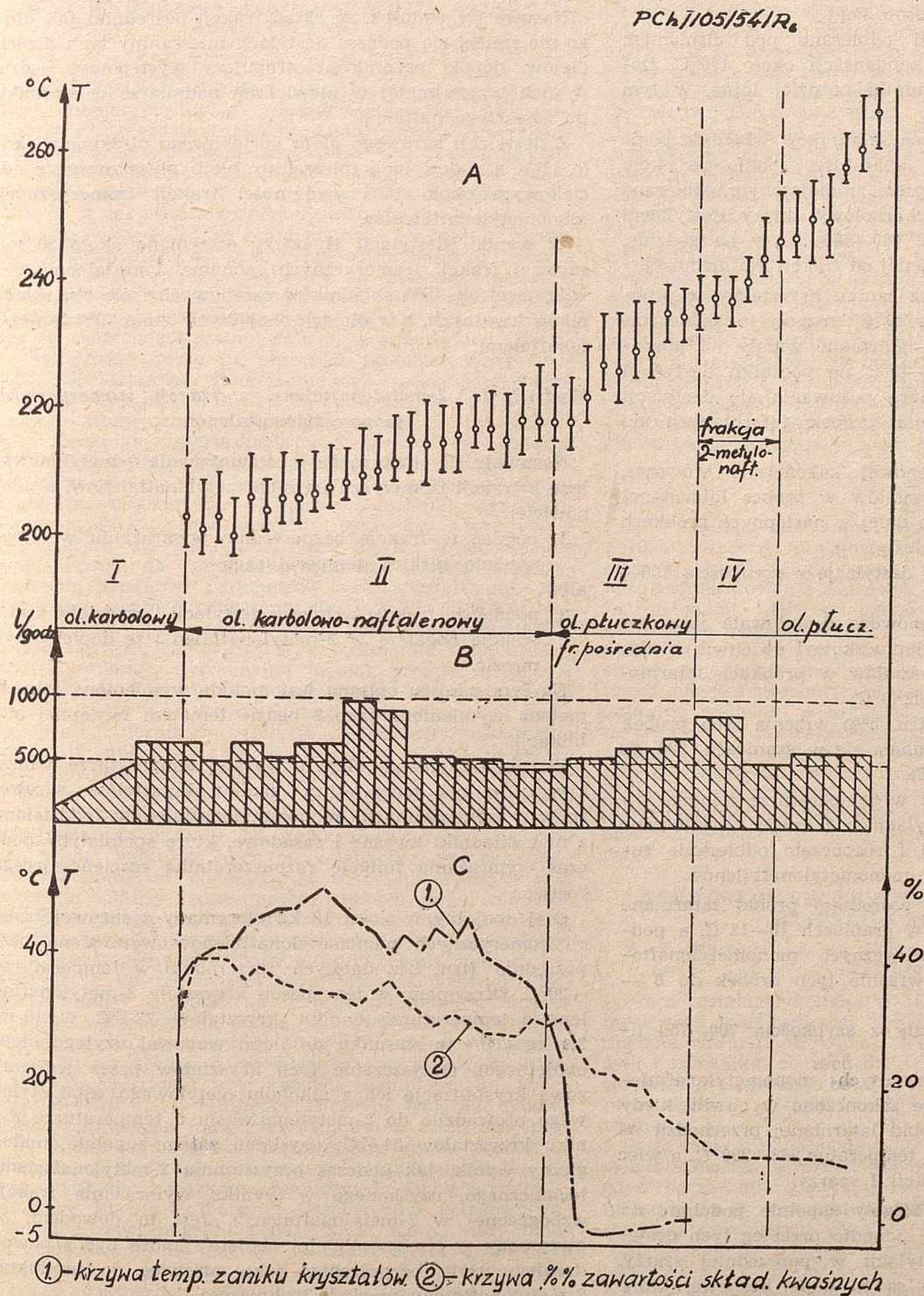
Z destylacji około 100 ton oleju odciekowego i około 13 ton oleju płuczkowego odebrano 6,5 tony (tzn. poni-

żej 10%) frakcji izomerycznych monometylnaftalenów o zawartości około 65% 2-metylnaftalenu w olejach obojętnych (po oddzieleniu składników kwaśnych i zasadowych).

Mimo drobnych niedociągnięć, które spowodowały raczej, że odebrano w mniejszych ilościach niż należało i uboższą w 2-metylnaftalen surową frakcję izomerycznych monometylnaftalenów, destylacje te jako całość dały dobre wyniki. Na ich podstawie wykazano, że przypuszczenia W. Świątosławskiego o zastosowaniu próby Englera do kontroli pracy kolumn technicznych są całkowicie słuszne. Widać to dokładnie zarówno z obydwóch przytoczonych tu rysunków, jak i z pozostałych nie przytoczonych tu destylacji. Przebieg destylacji przedstawiony na rys. 4 stał się nawet dla Zakładów Koksochemicznych klasycznym przykładem racjonalnie przeprowadzonej destylacji oleju odciekowego z panwi naftalenowych. Ponadto w oparciu o wyniki i spostrzeżenia poczynione podczas prowadzenia destylacji I szarży opracowano wytyczne, według których prowadzono destylację II szarży.

B. Destylacja II szarży

W II szarży prowadzono destylację, podobnie jak w I szarży, równocześnie na trzech kolumnach o ładunku 40 ton każda. Na dwóch kolumnach destylowano



Rys. 6. Przebieg destylacji mieszaniny złożonej z oleju odciekowego i oleju płuczkowego II szarży

olej odciekowy, a na trzeciej mieszaninę oleju odciekowego z olejem płuczkowym o podobnym składzie jak w destylacji poprzedniej.

Destylację oleju odciekowego prowadzono w ten sposób, że po napełnieniu kotłów oddestylowano z nich oleje lekkie, olej karbolowy i naftalenowy, po czym destylację przerwano. Do nieprzedystrylowanych pozostałości dolewano po około 15.000 litrów oleju odciekowego do każdego kotła i prowadzono destylację od początku aż do odebrania frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

W ten sposób zwiększono zawartość frakcji izomerycznych monometylonaftalenów w destylowanych olejach.

Destylację tej szarży prowadzono w oparciu o wytyczne opracowane na podstawie uzyskanych wyników podczas destylacji I szarży w ten sposób, że:

Pierwszą frakcję destylatu odbierano pod ciśnieniem normalnym do temperatury kondensacji około 170°C. Destylowały w tej frakcji składniki bardziej lotne, w tym głównie azeotropy z wodą.

Po usunięciu bardziej lotnych składników włączono pompę próżniową. Ciśnienie na aparaturze spadło do około 220–250 mm Hg. Pod ciśnieniem zmniejszonym odbierano jako pierwszą frakcję olej karbolowy, który destylował z szybkością nie większą niż 600–700 litrów na godzinę, aby oddzielić go jak najdokładniej od frakcji naftalenowej.

W chwili kiedy temperatura zaniku kryształów w próbce latarnianej wynosiła około 10°C, rozpoczęto odbieranie frakcji naftalenowej. Próbkę latarnianą wrzala na aparacie Englera w granicach 13–15°C na początku destylacji frakcji naftalenowej. W miarę posuwania się destylacji zawężyły się granice wrzenia próbek latarnianych do 10–12°C.

Odbieranie frakcji naftalenowej zakończono wówczas, gdy temperatura zaniku kryształów w próbce latarnianej była niższa niż 40°C i opadała dalej w następnych próbkach mimo zwolnienia szybkości destylacji.

Na tym etapie prowadzono destylację z szybkością 700–800 litrów na godzinę.

Po odebraniu oleju naftalenowego destylowała jako następna frakcja pośrednia (olej płuczkowy) do chwili kiedy:

- A. temperatura zaniku kryształów w próbkach latarnianych stała się niższa niż 0°C;
- B. temperatura początku (tzn. 5%) wrzenia tych próbek na aparacie Englera wahała się w granicach 228 do 230°C ($t_a = 228–231^\circ\text{C}$).

Od tego momentu, a więc w temperaturze kondensacji o 2–4°C niższej niż w destylacjach I szarży, zakończono odbieranie frakcji pośredniej i rozpoczęto odbieranie surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

Podczas destylacji frakcji pośredniej próbki latarniane wrzala na aparacie Englera w granicach 10–12°C, a podczas destylacji frakcji izomerycznych monometylonaftalenów zawężyły się granice wrzenia tych próbek do 8–10°C.

Obydwie frakcje destylowały z szybkością 700–750 litrów na godzinę.

Odbieranie frakcji izomerycznych monometylonaftalenów i jednocześnie destylację zakończono w chwili, kiedy pięćdziesiąty % destylatu próbki latarnianej przechodził na aparacie Englera w granicach temperatur 248–250°C, a więc podobnie jak podczas destylacji I szarży.

Destylację tej szarży przebiegała zupełnie podobnie na wszystkich trzech kolumnach, ponadto przebieg tych destylacji był analogiczny do destylacji w poprzedniej szarży. Z tych względów pominięte są tu dane liczbowe, które uzyskano podczas destylacji na wszystkich trzech kolumnach.

Przykładowo przytoczono tu graficznie na rys. 6 przebieg destylacji mieszaniny złożonej z oleju odciekowego i oleju płuczkowego. Przebieg destylacji obydwóch olejów potwierdza zupełnie wysunięte przed rozpoczęciem badań przypuszczenie, że przez destylację omówionej wyżej mieszaniny oleju płuczkowego z olejem odciekowym można odnaftaleniować olej płuczkowy oraz zwiększyć uzysk frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

Krzywe: destylacji oraz temperatury zaniku kryształów na rys. 6 przebiegają podczas destylacji frakcji pośredniej tak samo jak odpowiednie krzywe na tym samym odcinku destylacji samego oleju odciekowego przedstawione np. na rys. 4.

Nasuwa się wniosek, że skład frakcji pośredniej tak długo nie zmienia się podczas destylacji mieszaniny tych dwóch olejów, dopóki czynnik azeotropujący występować będzie w nich przynajmniej w niewielkim nadmiarze w stosunku do zawartego naftalenu.

Z destylacji surowego oleju odciekowego otrzymano około 11%, a z destylacji mieszaniny oleju płuczkowego z odciekowym około 16% wydajności frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

W wyniku destylacji II szarży otrzymano około 20 ton surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów zawierającej ok. 16% składników zasadowych i ok. 5% składników kwaśnych, a w olejach obojętnych około 70% 2-metylonaftalenu.

Wydzielanie 2-metylonaftalenu z frakcji izomerycznych monometylonaftalenów

Nasuwały się dwie metody otrzymywania 2-metylonaftalenu z frakcji izomerycznych monometylonaftalenów, a mianowicie:

1. poddać tę frakcję bezpośredniemu wymrażaniu w odpowiednio niskich temperaturach albo
2. poddać tę frakcję najpierw destylacji i wydzielić z niej frakcję bogatszą w 2-metylonaftalen i tę dopiero wymrozić.

Na tym miejscu opisana jest metoda wymieniona jako 1; metoda wymieniona jako 2 będzie tematem następnej publikacji.

W celu otrzymania oleju o wyższej temperaturze zaniku kryształów niż temperatura zaniku kryształów surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów oddzielano z niej składniki kwaśne i zasadowe, które spełniałyby podczas wymrażania funkcję rozpuszczalnika rozcieńczającego roztwór.

Olej obojętny w ilości 10 kg otrzymany z surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów wymrożono bezpośrednio (tzn. bez dalszych przeróbek) w temperaturze –20°C. Otrzymano w ten sposób kryształy 2-metylonaftalenu o temperaturze zaniku kryształów 22,1°C w ilości 2,4 kg (24% w stosunku do ilości wagowej użytego oleju obojętnego). Oczyszczanie tych kryształów przez jednorazową krystalizację ich z alkoholu metylowego albo etylowego prowadziło do 2-metylonaftalenu o temperaturze zaniku kryształów 34,4°C; uzyskano zatem zupełnie analogiczny wynik, jak podczas oczyszczania 2-metylonaftalenu technicznego, uzyskanego w wyniku wymrażania frakcji wzbogaconej w 2-metylonaftalen.³⁾ Jest to dowodem, że otrzymany w ten sposób olej obojętny może być z powodzeniem użyty bezpośrednio jako surowiec do produkcji 2-metylonaftalenu w skali technicznej.

Ze znanej autorowi tej pracy literatury wynika, że nie udało się dotychczas żadnemu z badaczy wydzielić przez destylację surowych (tzn. nieodkwaszonych ani nieodzasa-dowanych) olejów ze smoły węglowej wysokotemperaturo-

wej takiej frakcji izomerycznych monometylonaffalenów, w której głównym składnikiem krystalizacji byłby 2-mety-lonaftalen²⁾.

Otrzymano 5.11.54.

Literatura

1. Świętosławski W., *Przem. Chem.* (30)7, 363, (1951).
2. Szczepanik R., *Przem. Chem.* (32)9, 211, 375, 478, 589, (1953).
3. Świętosławski W., *Rocz. Chem.*, 11, 543, (1931).
4. P.N./C-04202, str. 5.
5. Świętosławski W., *Przem. Chem.* (31)8, 273, (1952).

ZE ŚWIATA

RENTGENOGRAFIA JAKO NARZĘDZIE CHEMII ANALITYCZNEJ

Anal. Chem., 55, nr 5, (1953)

Temat powyższy został dość obszernie omówiony w sym-pozium obejmującym 14 artykułów-referatów wygłoszo-nych na 122 zjeździe Oddziału Analitycznego Amerykań-skiego Towarzystwa Chemicznego oraz w 3 pracach dodat-kowo. Z prac powyższych 9 zostało opracowane w ośrod-kach uniwersyteckich, 4 — w instytutach naukowych, 4 pochodzą z laboratoriów przemysłowych. Jakkolwiek już z tego stosunku widać, że rentgenografia nie została jeszcze zupełnie wprzęgnięta do prac usługowych, pozostaje jeszcze w sferze badań, artykuły wskazują na kierunki możliwego jej zastosowania do konkretnych zagadnień analitycznych. W pierwszym rzędzie omawiane są rodzaje techniki stoso-wane w rentgenografii analitycznej, a mianowicie: „Meto-dy analityczne oparte na absorpcji promieni rentgenow-skich“, „Spektroskopia fluorescencyjna“, „Analiza powierz-chni za pomocą spektrometru do rentgenowskich fotoelek-tronów“, „Rozproszenie nisko-kątowe promieni rentgenow-skich. Technika, interpretacja i zastosowanie“, „Analiza chemiczna punktowa za pomocą spektroskopii rentgenow-skiej. Mikroanalizator elektronowy“, „Bezpośrednia ilości-o-wa analiza rentgenowska za pomocą techniki dyfrakcyj-no-absorpcyjnej“. Inne artykuły omawiają zastosowanie rentgenografii do badań analitycznych. M. E. Straumanis omawia opartą na metodzie proszkowej własną precyzyj-ną metodę pomiarów parametrów sieci krystalicznej, roz-szerzalności cieplnej, oznaczania (dokładność 1:200 000) cię-żarów atomowych i cząsteczkowych przy znanej dokładnie wartości gęstości. Najłatwiejszą w wykonaniu i najbardziej rozpowszechnioną dyfrakcyjną metodę proszkową stosuje również H. P. Klug do ilościowej analizy mieszanin prosz-ków posługując się jako detektorem automatycznym spek-troskopem i licznikiem Geigera. Omówiono oznaczanie kwarcu w mieszaninie z MgO, Al₂O₃, CaCO₃ w pyłach przemysłowych. Przy zawartościach kwarcu 10—100% do-kładność oznaczeń wynosi 5%. R. H. Black podaje sposób badania boksytu metodą dyfrakcyjną z zastosowaniem au-tomatyzowanego aparatu. Na podstawie krzywych wzorco-wych i kart kalkulacyjnych otrzymanych z próbek anali-zowanych metodami chemicznymi autor stwierdza, że czas wykonania analizy jednej próbki stanowi mniej niż 20% czasu potrzebnego na zwykłą moką analizę chemiczną, przy czym wynik jest od razu przeliczony na zawartości w próbce poszczególnych tlenków (gipsyt, boemit, kadinit, he-matyt, getyt, kwarc, anataz). Oceniono czas wykonania se-ryjnego analizy 1 próbki na 10 pracowników. Skrócenie czasu wykonywania analiz jest uwarunkowane daleko posuniętym zautomatyzowaniem w obliczeniach. Otrzy-mane wyniki są zgodne z chemicznymi w granicach 1:2%, co zupełnie wystarcza przy kwalifikowaniu kopalin. Praca L. L. Merrita Jr. o rentgenograficznym badaniu budowy dwumetylogliksynu i dwumetylogliksanu niklu oraz pra-ca W. N. Lipscomba o badaniu związków amido- i amonia-kortęciowych ilustrują zastosowanie rentgenografii do ba-dania struktury związków organicznych. Obok wymienio-nej pracy Blacka najbardziej bezpośrednio usługowe za-stosowanie rentgenografii podaje S. F. Kern, który oma-wia zastosowanie tej metody w laboratorium badawczym i analitycznym produkcyjnego zakładu farmaceutycznego. W pracy przytoczono cyfry ilustrujące ilość zdjęć wykona-nych tą metodą w powyższym laboratorium w okresie 5 lat i ilość osób zajmujących się nią w tym okresie. Poda-

ne liczby świadczą z jednej strony o szerokich możliwo-sciach wykorzystania rentgenografii do prac bieżących ana-litycznych w przemyśle farmaceutycznym, z drugiej stro-ny wynika z nich, że należyte wykorzystanie aparatu w pracach bieżących nastąpiło dopiero po 5 latach od zain-stalowania. Omawiana praca podaje następujące główne kierunki zastosowań rentgenografii: pilotowanie izolowania określonych substancji z materiału biologicznego, frakcjo-nowanie, badanie struktury, identyfikacja nieznanymi sub-stancjami. Metoda nadaje się specjalnie do badania bardzo małych ilości materiału. Podobne zastosowanie omawiają C. W. Gould i S. T. Gross, którzy opracowali metodę iden-tyfikacji amin za pomocą rentgenogramów ich chloropla-tynianów. Wzłożeniu poszukiwano metody identyfikacji submiligramowych ilości lotnych amin otrzymywanych podczas degradacji bardziej złożonych substancji. Posłu-gując się rentgenografią autorzy opracowali metodę pozwa-lającą zidentyfikować 25 najprostszych amin alifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych. Podano dane liczbowe charakteryzujące rentgenowskie proszkowe obrazy dy-frakcyjne chloroglutynianów tych amin. Do badań wy-starczyła osad otrzymany z ok. 5 mikrolitrów odczynnika.

Ekstrapolując omówione powyżej sympozium na nasze aktualne warunki pracy w dziedzinie metod instrumental-nych w chemii analitycznej, trzeba podkreślić koniecz-ność zainteresowania placówek badawczych przemysłu ty-mi metodami, które po opanowaniu stanowią prawdziwie nowoczesne narzędzie pracy analityka. Należy podkreślić, że długi czas ich przyswajania, okres, w którym nie można stwierdzić bezpośrednio prawie żadnych z ich strony ko-rzyści, nie jest stracony, ale opłaca się bardzo szybko poczy-nając od momentu, kiedy dostateczna liczba pracowników zapozna się z możliwościami wyszukiwania metody, a sama technika pracy zostanie opanowana. Rentgenografia zasłu-guje specjalnie na zainteresowanie dlatego, że podstawą wy-posażenia jest aparatura podobna do stosowanej powszechnie w medycynie, popularniejsza (co zwłaszcza ma znaczenie przy konserwacji) niż inne wyłącznie fizykochemiczne apa-raty.

OTRZYMYWANIE BENZYLOAMINY Z CHLORKU BENZYLU I MOCZNIKA

A. E. Kretow i E. D. Radchenko, *Ž. prikl. Chim.*, 26, 743, (1953)

Praca została wykonana w związku z szukaniem nowych możliwości przemysłowej syntezy benzyloaminy. Zostały zbadane warunki otrzymywania benzyloaminy z chlorku ben-zylu i mocznika, co zachodzi w dwóch stadiach: początko-wo zostaje otrzymany benzylo- i dwubenzylomocznik, które przez ogrzanie z ługiem sodowym przechodzą w benzylo-aminę.

Przez bezpośrednie ogrzewanie mocznika z chlorkiem ben-zylu nie można otrzymać benzylo- i dwubenzylomocznika, gdyż ogrzewanie powyżej 130°C prowadzi do rozkładu mocznika, a w temperaturze wrzenia mieszaniny powstaje smoła o zmienionym zupełnie składzie.

Stosowanie w powyższej reakcji rozpuszczalników orga-nicznych nie dało pozytywnych wyników. Z tego powodu reakcję przeprowadzono w wodnym roztworze mocznika. Oddzielenie dwubenzylomocznika od reszty produktów reakcji przez sączenie na gorąco nie nastęczało trudności.

Natomiast rozdzielenie mocznika i benzyłomocznika na skutek ich dobrej rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach było dosyć kłopotliwe i skomplikowane. Celem ustalenia optymalnych warunków otrzymania benzyłomocznika zbadano wpływ na wydajność benzylo- i dwubenzyłomocznika takich czynników, jak czas trwania reakcji, ilość reagentów i ich wzajemny stosunek, stężenie i temperatura. Poza tym zbadana została reakcja otrzymywania benzyloaminy z benzylo- i dwubenzyłomocznika.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że optymalna wydajność benzylo- i dwubenzyłomocznika równa się 70% licząc na wzięty do reakcji chlorek benzyłu i zostaje osiągnięta przy ogrzewaniu z chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin 1 mola chlorku benzyłu, 2 moli mocznika i 0,83 moli wody. Wzajemny stosunek powstających w reakcji benzylo- i dwubenzyłomocznika zależy od ilości wziętej do reakcji wody i również temperatury reakcji. Ze wzrostem temperatury i zmniejszeniem ilości wody do pewnych granic powiększa się ilość dwubenzyłomocznika w stosunku do otrzymywanego benzyłomocznika.

Najlepszą metodą rozkładu benzylo- i dwubenzyłomocznika i utrzymania benzyloaminy jest stapianie ługu sodowego z benzylo- lub dwubenzyłomocznikiem. Reakcję należy prowadzić w temperaturze 250–275°C, przy czym do 150–180°C temperatura powinna wzrastać powoli w ciągu godziny, by nastąpił rozkład obecnego w niewielkiej ilości mocznika. Szybkość reakcji powiększa stosowanie wystarczającej ilości ługu i doskonałe jego rozdrobnienie.

Wydajność benzyloaminy (produktu technicznego) wynosi 94–95%.

MECHANIZM ROZPUSZCZANIA MIEDZI W KWASIE AZOTOWYM W OBECNOŚCI NIEKTÓRYCH INHIBITORÓW

S. A. Balerin, G. S. Parfenow, *Ż. prikl. Chim.*, 26, 795, (1953)

Mechanizm rozpuszczania miedzi w kwasie azotowym badano metodą wagową i elektrochemiczną. W charakterze inhibitorów stosowano: siarczek, siarczyn i tiosiarczan sodowy, mocznik i tiomocznik, siarczan hydrazyny i fenylohydrazynę, nadmanganian potasu, H_2O_2 i sól Bertholleta. Okazało się, że w temperaturze 20° przy stężeniach poniżej 4 n HNO_3 korozja miedzi zachodzi stosunkowo

wolno, przy stężeniach wyższych — szybko wzrasta, gdyż ze wzrostem stężenia wzmaga się również utleniające właściwości kwasu azotowego. Korozja miedzi w kwasie azotowym zależy od temperatury. Specjalnie szybko rośnie w temperaturze 30–40°. Związane to jest prawdopodobnie z wzrastającą w tej temperaturze aktywacją kwasu azotowego. Przy rozpuszczaniu miedzi nie zaobserwowano pasywacji charakterystycznej dla żelaza. Tłumaczy się to tym, że na miedzi nie powstaje trwała powłoka, a tworzący się tlenek miedzi jest łatwo rozpuszczalny w kwasie azotowym. Doświadczenia nad wpływem mieszania na rozpuszczalność wykazały, że przy mieszaniu szybkość rozpuszczania miedzi spada, co autorzy tłumaczą przez ujemny wpływ mieszania na autokatalityczne działanie kwasu azotowego. Powstające ślady kwasu azotowego katalizują rozpuszczanie miedzi — mieszanie utrudnia tę autokatalizę. Pomiar potencjału miedzi w roztworach HNO_3 o różnych stężeniach wykazuje bardzo nieznaczne różnice. Zmienia się on natomiast pod wpływem kwasu azotowego. Niewielka ilość tego kwasu obniża potencjał o znaczną i prawie stałą wartość (w przybliżeniu 700 mV). Z badanych inhibitorów nieorganicznych najbardziej hamująco działa tiosiarczan. Zarówno mocznik jak tiomocznik są dobrymi inhibitorami. Hamowanie rozpuszczania miedzi jest tutaj związane z rozkładem HNO_2 w momencie jego powstawania. Dla mocznika reakcja przebiega w sposób następujący: $CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$. Podobnie hydrazyna rozkłada kwas azotawy na podtlenek azotu i wodę. Fenylohydrazyna jest mniej trwała od hydrazyny w bardziej stężonych roztworach kwasu azotowego (łatwiej ulega utlenieniu). Fenylohydrazyna zaczyna się rozkładać w 6 n HNO_3 , hydrazyna — w 9-normalnym. Jeśli w tym momencie wprowadzić do tych roztworów miedź, rozpuszcza się ona burzliwie, roztwór zabarwia się zielono i powstaje $Cu(NO_2)_2$. Działanie soli Bertholleta okazało się bardziej skuteczne i trwalsze niż działanie H_2O_2 i nadmanganianu potasowego. Hamujące działanie na rozpuszczanie miedzi w kwasie azotowym wywierają substancje (utleniające lub redukujące), które wywołują rozkład kwasu azotowego. Krzywe polaryzacyjne rozpuszczania miedzi w kwasie azotowym w obecności inhibitorów (tiosiarczan, mocznik, tiomocznik, hydrazyna, sól Bertholleta) wskazują, że obniżenie szybkości rozpuszczania jest w zasadzie związane w hamowaniem procesu katodowego.

KRONIKA

WYNALAZCZOŚĆ PRACOWNICZA W MINISTERSTWIE PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W III KWARTALE 1953 R.

Zestawienie wyników

Nazwa zakładu	Zgłoszenia projektów		% wykon. planu	Projekty realne		Przewidywana oszcz. roczna			Ilość proj. nie zał.
	I l o ś ć			ilość przyj. do wyk.	% uzysk.	S u m a w z ł		% wykon. planu	
	plan.	uzysk.				plan.	uzysk.		
CZP Nieorganicznego	192	69	39	44	83	2.006.707.—	1.678.872.—	66	46
CZP Kw. Siarkowego	80	175	+218,7	133	76	1,456.200.—	2,311.563.—	158,7	104
CZP Farmaceut.	161	141	— 87	92	66	5.694.000.—	5.157.000.—	91	182
CZP Barwn. i Półpr.	223	249	—111,6	174	73	3.152.790.—	4.434.486.—	134,5	128
CZP Synt. Chem.	295	338	—115	224	67	2,510.000.—	3.526.951.—	148	259
CZP Gumowego	368	379	103	176	48,5	1.966.140.—	1.470.290.—	66	347
CZP Wł. Sztucz.	372	298	— 80	202	54	3.529.360.—	2.216.217.—	62	255
CZP Bud. Zakł. Ch.	84	85	— 90,4	63	72,4	2.017.890.—	867.637.—	43	26
ZP Farb i Lakier.	64	47	73%	32	71	481.338.—	510.343.—	106	37
ZP Gazów Techniczn.	36	17	47	16	95	325.000.—	916.600.—	30	31
ZP Tworzyw Szt.	178	186	104	103	75	1.516.097.—	999.428.—	66	134
Inne przemysły	384	334	—87	125	37	1.598.300.—	3.469.539.—	219	196
Ogółem :	2437	2318	95,1	1384	68,1	26.202.822.—	26.551.194.—	101,3	1645

Analizując sprawozdanie z przebiegu ruchu wynalazczości pracowniczey za III kw. 53 r. obserwujemy ogólnie poprawę przy braku jednak planowanej dynamiki w zgłoszeniach.

W kwartale sprawozdawczym wpłynęło 2318 projektów, w tym 485 inżynierijno-technicznych, 122 zgłoszone przez

brygady robotniczo-inżynierskie, 952 zgłoszone przez robotników indywidualnych.

Niekorzystnym objawem jest znaczne zmniejszenie w stosunku do II kw. ilości projektów zgłoszonych przez personel inżynierijno-techniczny, co należy tłumaczyć zaintere-

sowaniem personelu inżynieryjno-technicznego nasiloną akcją opracowywania norm zużycia surowców oraz instrukcji technologicznych.

Na podkreślenie zasługuje przyjęcie do realizacji 1384 projektów, co daje 68,1% realności — najwyższą wartość kwartalną z uzyskanych w r. ub. Niewątpliwie przyczyną tej poprawy jest wzmocniona akcja udzielania pomocy technicznej racjonalizatorom, a również prace na odcinku likwidowania zaległości w załatwianiu projektów.

Przewidywane oszczędności z projektów przyjętych do realizacji wyrażają się sumą 26.551,194 zł. Wartość ta jest wyższa niż zakładał plan (przeciętna wartość projektu 19.270 zł).

Analizując całokształt przebiegu ruchu wynalazczego w zakładach MPChem stwierdzić należy, że mimo niewykonania planu zgłoszeń obserwuje się znaczny postęp na tym odcinku w stosunku do ubiegłych kwartałów. Procent realnych projektów zastosowanych w produkcji, działalność brygad robotniczo-inżynierskich oraz uzyskane efekty ekonomiczne są poważnym wkładem pracy w rozwijaniu i ugruntowywaniu ruchu wynalazczości pracowniczey.

Analiza ruchu wynalazczego w poszczególnych branżach MPChem wskazuje pewną nierównomierność, co jest wynikiem różnic poziomów zatrudnionych pracowników, samej techniki zakładów oraz jest bezwzględnie uwarunkowane specyfiką branżową.

Na specjalne wyróżnienie w ostatnim okresie zasługuje CZP Barwników i Półproduktów, gdzie właściwie jest doceniana ważność zagadnień związanych z wynalazczością, a prace są ustawione na odpowiednim poziomie we wszystkich podległych zakładach. Wyniki osiągnięte zasługują na uwagę — 249 projektów zgłoszonych w III kw., wskaźnik umasowienia 6,2. Uzyskane oszczędności 4.434.486 zł dały 134,5% planu finansowego. Realność projektów wynosi 73%, co jest objawem bardzo dodatnim. Na odcinku likwidowania zaległości wyniki kształtują się korzystnie — na planowany wskaźnik 1,8 uzyskano 1,5.

Do wysuwających się na czoło w swoich osiągnięciach zaliczyć należy CZP Syntezy Chemicznej: 148% planu finansowego — 338 zgłoszeń tj. 43 ponad plan tego okresu. Realność projektów 67%. Sa to wyniki obrazujące poważny postęp na odcinku wynalazczości.

Na specjalną uwagę zasługują osiągnięcia Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych. O ile w poprzednich kwartałach osiągnięcia na odcinku wynalazczości były raczej przeciętne, to w kwartale III uzyskane wyniki zapewniają mu pierwszeństwo: 218,7% planu zgłoszeń, w tym 76% zgłoszeń realnych, 158,7% planu wartościowego, wskaźnik umasowienia 5, najwyższy spośród innych przemysłów resortu.

Wyniki w poszczególnych branżach MPChem są dowodem właściwego kierowania wynalazczością oraz zrozumienia i ofiarności w pracy całego kolektywu wynalazczego w podległych zakładach.

Przechodząc do dalszej analizy osiągnięć resortu, stwierdzić należy zbyt małe zwracanie uwagi na ważne zagadnienia, jakim np. jest rozpowszechnianie stosowanych projektów na inne zakłady.

Przeciętna wartość projektu 19.270 zł jest dowodem, że zgłaszane projekty mają duże znaczenie dla przemysłu i należy je rozpowszechniać. Warto zwrócić uwagę na poprawę sytuacji na odcinku walki z zaległościami, co pozwoliło osiągnąć planowy wskaźnik.

Reasumując powyższe trzeba wyciągnąć wnioski, że jakkolwiek nie osiągnięto we wszystkich wskaźnikach zadowalających wyników, osiągnięcia wskazują jednak na poważny wkład pracy i postęp mobilizujący cały aktyw wynalazczy, techniczny i polityczny zakładów.

Istnieją jeszcze pewne dysproporcje w poszczególnych branżach, ale na tym odcinku widać znaczny wysiłek w kierunku nadrobienia niedoborów i przywrócenie równomierności wyników.

Ważniejsze projekty przyjęte do realizacji w III kwartale 1953 r.

1. Projekt mgr H. Zaorskiej pracownicy Zakładów Chemicznych Pabianice dotyczący otrzymywania pabalgin — proszku. Oszczędność roczna 87.220 zł.
2. Projekt inż. Tkaczyńskiego i mgr Pietrzaka pracowników Zakł. Chem. Pabianice dotyczący zmiany środowiska reakcji przy otrzymywaniu etylopirydyny. Oszczędność roczna 795.455 zł.

3. Projekt J. Malika, kier. oddz. H. Sztwiertnia, mistrza-pracowników Krak. Zakł. Farm. dotyczący produkcji hydrazynu kwasu nikotynowego przez częściowe zastąpienie bezwodnika octowego kwasem octowym. Oszczędność roczna 1.200 tys. zł.
4. Projekt inż. M. Bicza dyrektora inwestycyjnego Krak. Zakł. Sodowych dotyczący zastosowania asfaltu rozpuszczonego w niedogonie do malowania konstrukcji metalowych zbiorników. Oszczędność roczna 500.000 zł.
5. Projekt P. Skarka pracownika Zakł. Chem. Tarnowskie Góry dotyczący przedstawienia krystalizatorów na reaktory. Oszczędność roczna 633.900 zł.
6. Projekt Cz. Grossa kierownika oddziału i tow. pracowników Toruńskich Zakładów Nawozów Fosforowych dotyczący zmiany konstrukcji rurociągu gazowego do elektrofiltru. Oszczędność roczna 85.589 zł.
7. Projekt inż. W. Sobierańskiego i inż. T. Chmury pracowników Zakładów Chem. Oświęcim dotyczy metody produkcji kwasu węglowego (patent). Oszczędność roczna 203 tys. 460 zł.
8. Projekt dr P. Kobereckiego i W. Kotowskiego pracowników Zakł. Chem. Oświęcim, dotyczący zmiany parametrów redukcji katalizatora Cu, Zn, Al. Oszczędność roczna 360.430 zł.
9. Projekt inż. Śledzińskiego pracownika Zakł. Azot. Tarnów dotyczy wypełniania wień absorbcyjnych wodnych CO₂ pierścieniami Raschiga. Oszczędność roczna 288.151 zł.
10. Projekt L. Pasierba pracownika Z. E. W. Racibórz dotyczący zastosowania filtrów drewnianych w miejscach tkaninowych. Oszczędność roczna 32.711 zł.
11. Projekt inż. H. Marcinka pracownika Krak. Zakł. Sodowych dotyczący udoskonalenia pracy filtrów. Oszczędność roczna 20.000 zł.
12. Projekt W. Pyrcza robotnika Gliwickiej Fabryki Sady Aktywnej dotyczący urządzenia do zasypywania wody w stacji wodnej. Oszczędność roczna 16.000 zł.
13. Projekt B. Majewskiego naczelnego inżyniera i tow., pracowników Gliwickiej Fabryki Kwasu Siarkowego dotyczący intensyfikacji oddziału kwasu siarkowego. Oszczędność roczna 1.415.963 zł.
14. Projekt R. Styrskiego dyrektora Fabryki Superfosfatu Bogucice dotyczący przedłużenia wygarniacza superfosfatu. Oszczędność roczna 903.150 zł.
15. Projekt A. Staneckiego brygadiera z Zakł. Przem. Gum. „Piaśtów“ dotyczący usprawnienia kontroli sztyk jaworów. Oszczędność roczna 49.900 zł.
16. Projekt P. Pajaka, ślusarza i tow. pracowników Krak. Zakł. Przem. Gum. dotyczący opracowania urządzenia do wycinania korków penicylinowych. Oszczędność roczna 230.500 zł.
17. Projekt M. Rynkiewicza robotnika z Krak. Zakł. Przem. Gumowego dotyczący zmniejszenia braków przy produkcji artykułów maczanych. Oszczędność roczna 32.300 zł.
18. Projekt H. Zmarzłego pracownika Wyrskich Zakł. Bud. Urządzeń Chem. dotyczący doprowadzenia do stanu używalności zdekompletowanej zgrzewarki punktowej. Oszczędność roczna 50.314 zł.
19. Projekt T. Rocznińskiego mechanika ze Szczecińskiej Wytw. Farb i Lakierów dotyczący usprawnienia pompy trybikowej przenośnej. Oszczędność roczna 69.600 zł.

ZJAZD CHEMIKÓW STOSUJĄCYCH PRZODUJĄCE METODY PRACY

Dnia 17 ub. r. odbył się w Stalinogrodzie w sali Wojewódzkiego Domu Kultury Związków Zawodowych „Zjazd chemików stosujących przodujące metody pracy“, urządzony staraniem Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego, Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oraz Instytutu Ekonomiki i Organizacji Pracy Zakładów Przemysłu Chemicznego.

Na Zjeździe obecni byli minister Przemysłu Chemicznego inż. Rumiński, wiceminister Drożdż i przebywający na terenie Polski z racji Miesiąca Pogłębiania Przyjaźni Polsko-Radzieckiej prof. dr Sergiejenko. Otwarcia Zjazdu dokonał inż. Koszutski — przewodniczący Wojewódzkiej Rady Narodowej, przy czym na przewodniczącego Narady obrany

został wiceprzewodniczący Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego tow. Wdowik.

Na Zjeździe wygłoszone zostały następujące referaty:

1. „O wyższy poziom działalności Z.Z.P.P.Chem. w rozwijaniu przodujących metod pracy” — tow. Wdowik.
2. „Przodujące metody pracy jako czynnik podniesienia wyników ekonomicznych działalności przedsiębiorstw” — tow. inż. Zieliński, przedstawiciel Instytutu Ekonomiki i Organizacji Pracy Zakładów Przemysłu Chemicznego.
3. „Przodujące metody pracy w walce o postęp techniczny” — mgr inż. Józef Kawa, przedstawiciel Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Po wygłoszeniu referatów w ożywionej dyskusji wzięli udział liczni przedstawiciele zakładów przemysłowych przybyli na Zjazd, z których między innymi przemawiali:

Tow. inż. Leonhard — Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil” — mówił o wprowadzeniu na swoim zakładzie metody inż. Kowalowa, o pogłębieniu ruchu kompleksowego oszczędzania surowców systemem Korabielskiej. Dzięki zużyciu nagromadzonych starych mieszanek przysporzono zakładowi 150 000 zł oszczędności na jednym tylko asortymencie. W dziedzinie współzawodnictwa o najwyższą jakość produkcji inicjatywę tow. Wiktora Saji podjęło 1000 robotników.

Tow. Moskwa — z Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu — mówił o próbach Instytutu wprowadzenia metody inżyniera Kowalowa do procesów aparaturowych. Próby te prowadzone są w Z. A. im. Findera w Chorzowie.

Tow. Pasteczko — Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego — mówił o konieczności przenoszenia metod pracy w sposób jasny dla robotnika, nie przez uchwały i okólniki. Podkreślił formalny stosunek władz resortowych do spraw przodownictwa i konieczność bezpośredniej współpracy naukowców i robotników z robotnikami przy wprowadzaniu nowych metod pracy.

Tow. prof. dr Sergiejenko podkreślił, że nauka radziecka zaleca upowszechnienie przodujących metod pracy stachanowców jedynie dla ułatwienia dalszych badań i dociekań na tym polu. Mechaniczne wprowadzanie pewnych metod pracy jest postępowaniem błędnym szczególnie w przemyśle chemicznym. Polacy mają własne talenty, które należy wykorzystywać i wymieniać doświadczenia nie tylko ze Związkiem Radzieckim i krajami demokracji ludowej, ale również upowszechniać własne metody pracy.

Tow. Pieśrowicz — z Zakładów „Stomil” Poznań — mówił o tym, że nie należy brać żywcem tego, co jest w Związku Radzieckim, lecz nastawiać metody radzieckie na własny system.

Na Naradzie zostały wręczone dyplomy uznania za osiągnięcie w dziedzinie upowszechnienia przodujących metod pracy przez przewodniczącego Prezydium 10 osobom, pracownikom zakładów w terenie.

Podsumowania obrad dokonał Minister Przemysłu Chemicznego ob. inż. B. Rumiński, który podkreślił doniosłe znaczenie Narady dla resortu na tle trudności przemysłu chemicznego z jednej strony i bojowości, aktywności i wiary jej uczestników z terenu — z drugiej. Narada pokazała, że są duże możliwości i rezerwy, że w polskim przemyśle chemicznym nie tylko przenoszone są metody radzieckie, lecz rodzą się próby nowych metod. Narada podkreśliła również znaczenie udziału techników i inżynierów w podstawowej linii rozwoju ruchu stachanowskiego. Narada pokazała konieczność doboru ludzi, ustalenie programu działania, skonkretyzowanie zadań i powiązanie ich z przemysłem, wskazała na słabe jeszcze dopasowywanie nowych form ruchu stachanowskiego do naszych warunków. Na Konferencji powzięte zostały między innymi następujące uchwały:

1. Zobowiązać resorty przemysłu chemicznego, drzewno-papierniczego i materiałów budowlanych oraz Zarząd Główny Z.Z.P.P.Chem i SITPChem, jak również Instytut Ekonomiki i Organizacji Przemysłu do wzmożenia działalności w zakresie socjalistycznego współzawodnictwa i wprowadzenia przodujących metod pracy drogą stałej i szerokiej działalności propagandowej i organizacyjnej.
2. Zorganizować we wszystkich zakładach szkoły przodownictwa pracy w oparciu o doświadczenia uzyskane na podstawie osiągnięć przodowników pracy i metod pracy stachanowców radzieckich. W tym celu zacieśnić współpracę rad zakładowych, kół SITPChem i referatów szkolenia zawodowego.

3. Zobowiązać rady zakładowe i koła SITPChem do prowadzenia dogłębnej analizy dotychczasowych wyników osiągniętych w dziedzinie stosowania przodujących metod pracy. Analiza ta powinna stanowić podstawę do opracowania planu działania na okres roku 1954.

4. Zobowiązać zarządy okręgowe Z.Z.P.P.Chem oraz SITPChem do przenoszenia osiągnięć na odcinku stosowania przodujących metod pracy z zakładów posiadających duże rezultaty na pozostałe zakłady drogą organizowania.

5. Zobowiązać zarządy okręgowe Z.Z.P. Chem, do wnikliwego śledzenia i analizowania ruchu współzawodnictwa pracy na poszczególnych zakładach, do popularyzowania i rozpowszechniania nowych jego form i metod pracy. Twórców nowych metod pracy otaczać szeroką opieką.

Z ŻYCIA I DZIAŁALNOŚCI STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W III kwartale zaznaczył się dalszy wzrost liczby członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Ogólna liczba 6581 członków uległa zmianie poprzez cyfrę 658 „przybyło” i 526 „ubyło”, czyli stan obecny wynosi 6713 osób.

Intensywna praca organizacyjna w terenie powiększyła liczbę kół zakładowych z 136 do 156 i z 17 oddziałów do 19 Oddziałów tj. O/Radom i O/Gdańsk.

Bolączką Stowarzyszenia jest fakt, że nie może wysunąć się na jedno z pierwszych miejsc pod względem uregulowania należności z tytułu zaległych składek członkowskich. Pracę kół i oddziałów mogą naświetlić niżej podane cyfry a mianowicie:

- a) Ogólna liczba prenumeratorów czasopism branżowych wynosi 883 osoby, Przeglądu Technicznego — 85 osób.
- b) Na odcinku odczytowo-szkoleniowym odbyło się 112 odczytów na terenie kół a w oddziałach 94 odczyty.
- c) Czynnych brygad inżynieryjno-robotniczych liczymy w III kwartale 85 przy udziale 214 członków.
- d) Koła zakładowe zorganizowały 42 kursy przy 1377 uczestnikach. Liczba uczestników na kursie przygotowawczym do egzaminu na tytuł inżyniera materiałów budowlanych wynosi 161 osób.
- e) Członkowie nasi udzieliłi porad 293.
- f) Projektów racjonalizatorskich członkowie nasi zgłosili ogółem 283.
- g) W III kwartale w związku z rocznicą święta PKWN członkowie nasi złożyli indywidualnych zobowiązań 6571 a zespołowych 80.

Tematyka prac Komisji Głównych:

Komisja Postępu Technicznego odbyła 2 zebrania, omówiła sprawę wykonania planu w IV kwartale ub. r. przez nasze zakłady produkcyjne. W związku z powyższym zostały podane konkretne zadania, jakie należy realizować na terenie poszczególnych oddziałów i kół. Równocześnie dla wykonania planu zorganizowano współzawodnictwo o tytuł „Najlepszego Koła SITPChem” w wykonaniu zadań podjętych dla realizacji N.P.G. 1953 r. przez przemysł chemiczny. Wyróżnione Koła otrzymują honorowe dyplomy. Sekcja Wynalazczości K.P.T. opracowała program i szczegółowe wytyczne do wykładów dla I kursu racjonalizatorów w Sławięcicach.

Jako dalszy ciąg tego kursu ma być otwarty korespondencyjny kurs dla inżynierów wynalazczości pracowniczej. Zatwierdzono skład Komisji Programowej i Opiniodawczej.

Opracowano plan wprowadzenia metody inż. Kowalowa do przemysłu chemicznego i przemysłu materiałów budowlanych oraz opracowano materiały do szkolenia i rozesłano do kół.

Komisja Technicznej Ochrony Pracy odbyła dwa zebrania. Opiniowano normy dla CIOP-u. Opracowano wkładkę dla Kalendarza Technicznego.

Opiniowano program kursu technicznej ochrony pracy dla pracowników (projekt Oddziału Wrocławskiego). Opracowano ramowy program korespondencyjnego kursu BHP dla personelu inżynieryjno-technicznego.

Związki Zawodowe, Ministerstwo Przemysłu Chemicznego przy współudziale naszego Stowarzyszenia zorganizowały konkurs na najlepszy pomysł racjonalizatorski z dziedziny BOP.

Koła SITPChem wytypowały swych przedstawicieli, którzy są odpowiedzialni za przebieg konkursu.

Komisja do spraw ustawy o stopniu inżyniera odbyła 4 posiedzenia. Oceniała 29 podań, z których 16 podań zaopiniowała

z uchwałą wysłania do odpowiednich politechnik. W ocenie członków Komisji jest 13 podań. Zaopiniowano 57 podań na kurs przygotowawczy do egzaminu na tytuł inżyniera chemika i materiałów budowlanych.

KRONIKA ZAGRANICZNA

W związku z wyborami do Akademii Nauk 53 członków rzeczywistych i 126 członków korespondentów, które odbyły się w październiku ub. r., prezes Akademii A. Niesmiejjanow przypomniał o zadaniu, jakie XIX Zjazd KPZR postawił przed nauką radziecką — zajęcia pierwszego miejsca w nauce światowej. Rozszerzenie i intensyfikacja działalności naukowej, właściwy dobór problemów węzłowych, których rozwiązanie otworzy przed praktyką nowe horyzonty i możliwości i poprowadzi ją dalej na drodze stopniowego przejścia od socjalizmu do komunizmu — oto zasadnicze cele nauki radzieckiej. W urzeczywistnieniu tych zadań dopomoże uzupełnienie składu najwyższej instytucji wiedzy krajowej — Akademii Nauk ZSRR. Od zarania swego istnienia Związek Radziecki wykazywał starania o rozkwit nauki. Uczeń radziecki planowo rozwijał badania w kierunku poznawania bogactw naturalnych kraju i wykorzystania ich dla potrzeb budowy socjalizmu. Dziś Akademia ze swymi instytutami i filiami stanowi szeroko rozgałęzioną sieć placówek badawczych. Odzwierciedlając najwyższe naukowe i kulturalne osiągnięcia ZSRR Akademia Nauk jest ściśle związana z życiem kraju. Z szybko rozwijającą się nauką w republikach związkowych związana jest ona przez 12 republikańskich akademii nauk, których pracę koordynuje. Z nauką całego Związku Radzieckiego wiąże Akademię sieć filii rozrzuconych od dalekiej północy do Krymu i Kaukazu, od republiki Mołdawskiej do Dalekiego Wschodu. Oddział Nauk Chemicznych AN ZSRR uzyskał 6 nowych członków rzeczywistych i 14 członków korespondentów. Sekretarz tego Oddziału M. M. Dubinin stwierdza, że najsilniejsze poparcie w osobach nowych członków otrzymały tak ważne gałęzie chemii, jak chemia organiczna i chemia fizyczna. Osiągnięcia radzieckiej chemii są poważne. Chemia organiczna przyczyniła się do stworzenia szeregu nowych gałęzi przemysłowych. Ogromny jest jej udział w rozwoju produkcji barwników, kauczuku syntetycznego, syntetycznych paliw płynnych, tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, preparatów lekarskich, witamin i in. Młoda stosunkowo dziedzina chemii — chemia fizyczna — otwiera przed praktyką wielkie perspektywy. Poznanie mechanizmu i kinetyki najróżniejszych procesów chemicznych daje uczonym klucz do ręki przy rozwiązywaniu ważnych zagadnień praktycznych w poszczególnych gałęziach przemysłu chemicznego. Dubinin daje krótką charakterystykę dotychczasowej działalności niektórych członków korespondentów Akademii, którzy stali się obecnie członkami rzeczywistymi. Wszystkim znane są prace B. A. Arbuzowa w dziedzinie kauczuku syntetycznego i związków metaloorganicznych stanowiące poważny wkład do chemii i technologii chemicznej ZSRR. Drugi organiczek I. Ł. Knunian — to znany badacz i eksperymentator w dziedzinie chemii teoretycznej. Prace jego znajdują również szerokie praktyczne zastosowanie i jest on jednym z twórców znanego włókna syntetycznego „kapron”. I. N. Nazarow przyczynił się przez swe badania do wprowadzenia do produkcji środka przeciwbólowego „promedol” o działaniu silniejszym od morfiny i bez ubocznych toksycznych właściwości tej ostatniej. A. P. Tierientiew — uczeń I. D. Zielinskiego — opublikował powyżej 200 prac naukowych i odkryć w dziedzinie chemii organicznej. Prace jego są ściśle związane z potrzebami przemysłu kauczuku syntetycznego, barwników anilinowych i in. Z fizykochemików W. A. Kargin jest autorem z góra 120 prac naukowych z różnych dziedzin chemii fizycznej i chemii koloidów. Prowadząc poważne badania w dziedzinie związków wielkocząsteczkowych, Kargin opracował teorię, która pozwala na syntetyzowanie ważnych produktów organicznych o zadanych z góry właściwościach. W. N. Kondratiew — znany specjalista w dziedzinie kinetyki chemicznej, budowy materii, spektroskopii cząsteczkowej, fotochemii i w innych działach fizyki i chemii fizycz-

nej — opublikował ponad 130 prac oraz 12 książek i monografii. Z nowych członków korespondentów Dubinin wymienia K. W. Czmutowa — kierownika laboratorium Instytutu Chemii Fizycznej — specjalistę w zakresie badań związków powierzchniowo czynnych, prof. Uniwersytetu Uralskiego G. I. Czufarowa — jednego z wybitnych uczonych radzieckich w dziedzinie metalurgii oraz dr nauk technicznych K. A. Andrianowa — specjalistę z zakresu syntezy i technologii związków wielkocząsteczkowych i dielektryków. Dubinin uważa, że wybrano do Akademii tych, u których wyraźnie występują najważniejsze cechy uczonego radzieckiego: szeroki horyzont naukowy, głęboka znajomość wybranej dziedziny wiedzy, umiejętność wiązania teorii z praktyką, dążenie do torowania nowych dróg w nauce. Niesmiejjanow konkretyzuje nowe zadania, jakie przed chemią stawiają inne oparte na niej przemysły. Chemia organiczna winna dostarczyć nowych tworzyw sztucznych z powodzeniem zastępujących metale w budowie maszyn, włókna syntetycznego, sztucznej skóry (równiej pod względem jakości lub nawet przewyższającej naturalną), wskazać nowe drogi otrzymywania kauczków z niejadalnych surowców, otrzymywania gazów z ropy naftowej, paliw syntetycznych do nowych motorów, nowych preparatów farmaceutycznych, trwalszych barwników o lepszym asortymencie kolorów, nowych insektycydów i herbicydów. Konieczna jest dalsza natężona praca nad rozszerzeniem wiadomości w dziedzinie badań zależności między budową cząsteczek a właściwościami chemicznymi, fizycznymi i mechanicznymi substancji i materiałów, które z nich powstają. Konieczne jest lepsze opanowanie kierowania procesami chemicznymi, do czego prowadzi głębsze poznanie ogólnych praw ich przebiegu. Przed chemią nieorganiczną stoi zadanie otrzymania i wykorzystania związków wszystkich pierwiastków układu periodycznego, w tym również rzadkich i rozproszonych. Np. należący do rozproszonych pierwiastek tytan zawarty jest w skorupie ziemskiej w nie mniejszej ilości niż węgiel, a ma dotychczas nieusprawiedliwione małe zastosowanie. Jest to metal najbliższej przyszłości, termoodporny, o wytrzymałości stali i niewielkim ciężarze. Przepowiedziany przez Mendelejewa rzadki pierwiastek german, do niedawna otrzymywany w bardzo niewielkich ilościach, jest obecnie najwęższym pierwiastkiem w technice elektronowej. Niesmiejjanow uważa, że Akademia Nauk uzupełniona przez przodujących uczonych różnych specjalności będzie bez wątpienia godnie wprowadzać w życie swe zadania rozwoju przodującej nauki radzieckiej służącej swemu narodowi i sprawie pokoju.

* * *

Związki wielkocząsteczkowe o długim łańcuchu podlegają wybitnym zmianom własności fizycznych pod wpływem promieniowania stosu atomowego. W zależności od dawki promieniowania można osiągnąć dla polietylenu zmiany w odporności cieplnej, rozpuszczalności i właściwościach mechanicznych. Chociaż punkt topliwości polietylenu leży około 115°C, próbkę naświetlaną przez krótki okres czasu wytrzymującą temperatury do 250° i wyższe bez zmiany kształtu. Badacze tłumaczą to przez powstawanie wiązań poprzecznych między cząsteczkami. Wiązania C—H ulegają przy naświetlaniu rozerwowaniu z wydzieleniem gazowego wodoru. Z wolnych wartościowości powstających w ten sposób przy węgla tworzą się nowe wiązania. Gwałtowna zmiana własności polimerów zachodzi przy dawce promieniowania odpowiadającej w przybliżeniu 1 wiązaniu poprzecznemu na cząsteczkę, w zależności od rozrzu tu ciężarów cząsteczkowych w mieszaninie. W ścisłym tego słowa znaczeniu temperatura topnienia fazy krystalicznej nie wzrasta. Tylko w normalnym polietylenie cząsteczki są uwalniane przez topnienie i wycie-

kają w postaci lepkiej cieczy, podczas gdy w polimerze naświetlanym wiązania poprzeczne utrzymują spójnię cząsteczek w wyższej temperaturze. Naświetlany polimer staje się bezpostaciowym elastycznym ciałem stałym i jest przezroczysty. Jednostkę promieniowania badacze określili jako 10^{17} powolnych neutronów na cm^2 i stwierdzili, że w polietylenie o ciężarze cząsteczkowym około 25 000 już 0.05 jednostki wytwarza dostateczną liczbę wiązań poprzecznych dla związania odpowiedniej liczby cząsteczek do utworzenia żelu. Obok wytwarzania wiązań poprzecznych naświetlanie polietylenu redukuje również stopień krystaliczności występujący w temperaturze pokojowej. Stosując promieniowania ze stosu atomowego otrzymano szereg różnych materiałów od posiadających budowę wysoce krystaliczną do kompletnie bezpostaciowych nawet w temperaturze pokojowej. Normalny polietylen zwęglą się we wrzącym H_2SO_4 , naświetlany — ulega jedynie atakowi na powierzchni. Nawet działanie wody królewskiej przy 100°C ogranicza się głównie do naruszania powierzchni naświetlanego polietylenu. Normalny polietylen jest całkowicie rozpuszczalny w takich rozpuszczalnikach organicznych jak benzen, czterochlorek węgla i heksan (w ich temperaturach wrzenia). Naświetlanie ma wybitny wpływ na tę rozpuszczalność. Przy dawce promieniowania = 0.05 jednostki obok nierozpuszczalnego żelu występuje polietylen rozpuszczalny; ilość tego ostatniego szybko maleje w miarę podwyższania dawki promieniowania. Pod wpływem 0.06 jednostki promieniowania próbki pęcznieją znacznie, lecz nie rozpuszczają się całkowicie. Pęcznienie zmniejsza się przy dalszym podwyższaniu dawki naświetlania. Badanie zależności między dawką naświetlania i tworzeniem żelu pozwala poznawać ciężary cząsteczkowe i rozrzut ciężarów cząsteczkowych w mieszaninie. Np. z dwóch substancji o identycznym składzie ta, która ma cząsteczki 10 razy dłuższe, będzie wymagała $1/10$ ilości promieniowania dla wytworzenia wiązań poprzecznych i przejścia w stan nierozpuszczalny. Przez określanie ilości promieniowania koniecznej dla osiągnięcia nierozpuszczalności można otrzymać wartości porównawcze ciężarów cząsteczkowych. Naświetlany polietylen wykazuje to, co badacze nazwali „zjawiskiem pamięci”. Uformowana w pewien kształt naświetlana próbka ogrzana do punktu mięknięcia i uformowana w inny kształt zachowuje go po ochłodzeniu. Jednakże ta sama próbka po ponownym ogrzaniu wraca do kształtu pierwotnego. Polietylen nie jest jedynym polimerem reagującym na naświetlanie. Próbkę metakrylanu metylu naświetlane a następnie ogrzewane rozszerzają się silnie i przyjmują budowę piankową. Tylko niektóre z polimerów badanych nie tworzą wiązań poprzecznych. W polichlorofluoretylenie skutkiem wielkiej mocy wiązania C—F naświetlanie przerywa słabsze wiązanie C—C w łańcuchu głównym a zamiast cząsteczki o wiązaniach poprzecznych powstają cząsteczki krótsze; polimer rozpryskuje się lub rozpada na proszek. W poliizobutylenie większe metylowe grupy boczne odpychają się wzajemnie i powodują odkształcenia w łańcuchu głównym prowadzące do przerwania wiązania C—C przez promieniowanie; polimer ten pod wpływem naświetlania przechodzi w ciecz o wysokiej lepkości. Nylon, polistyren, alkohol poliwinylowy, czy polichlorek winylu i niektóre woski syntetyczne tworzą pod wpływem promieniowań wiązania poprzeczne. To samo dotyczy kauczuku naturalnego, neoprenu i gutaperki. W przybliżeniu potrzeba 1 jednostki promieniowania dla wywołania 1 wiązania poprzecznego na 100 jednostek izoprenowych. Polietylen, kauczuk i inne substancje o długim łańcuchu tworzą również wiązania poprzeczne pod wpływem czystych promieni γ , promieni rentgenowskich lub elektronów. Wynik jest tu, jak się wydaje, niezależny od źródła promieniowania. Zależy on od ilości wysokoaktywnej energii zaabsorbowanej przez próbkę. Energia potrzebna do utworzenia wiązania poprzecznego jest normalnie rzędu 20 eV, lecz dla polistyrenu stabilizujący wpływ pierścienia benzenowego znacznie podno-

si tę wartość. Większość tworzyw naświetlanych w stosie atomowym nabiera bardzo krótkotrwałej promieniotwórczości, tak że produkt o poprzecznych wiązaniach po naświetleniu może być bezpiecznie stosowany. Wyjątkiem jest polichlorek winylu zachowujący radioaktywność przez dłuższy okres czasu. Ostatnio jednak stwierdzono, że inne źródła promieniowania poza stosem atomowym zdolne są do tworzenia wiązań poprzecznych w polichloroku winylu. Zastosowano mianowicie aparaty rentgenowskie o napięciu miliona V jako źródło promieniowań. Naświetlano np. butelki z polietylenu stosowane do lekarstw. Kilka sekund bombardowania elektronami wytworzyło taką ilość wiązań poprzecznych, że sterylizacja tych butelek za pomocą pary stała się możliwa. W aparacie rentgenowskim rezonansowym typu transformatorowego usuwa się wolframową antykatoję. Zamiast uderzać o antykatoję i tworzyć promienie rentgenowskie, elektrony wystrzelają w przesłonie przez małe metalowe okienko. Metoda stosowania elektronów ma tę zaletę w porównaniu z techniką naświetlania w stosie atomowym, że naświetlanie może być dokładniej kontrolowane i łatwiej stosowane. Penetracja jest tu jednak mniej głęboka oraz dużo mniejszy zakres jednolitego promieniowania.

* * *

„Chemische Technik“ donosi o rezultatach osiągniętych w dziedzinie insektycydów w VEB Fahlberg-List w Magdeburgu przez E. Proffta. Już w poprzednich swych pracach Profft stwierdził, że mieszanina kwasów 3-nitro-o-oksybenzoesowego i 5-nitro-o-oksybenzoesowego jest środkiem skutecznym przeciw chorobom grzybkowym roślin. Stosował on również z powodzeniem acetylowe pochodne kwasów nitro-o-oksykarbonowych jako zaprawę do nasion. Do zwalczania szkodników zwierzęcych środki te jednak nie nadają się. Nowe badania wykazały, że chlorowane (a specjalnie chlorowane) kwasy nitro-o-oksykarbonowe, ich pochodne i produkty podstawienia są wyjątkowo silnymi insektycydami. Działanie to trudno było przewidzieć, gdyż chodzi tu o czysto organiczne, pozbawione ciężkich metali substancje, a kwasy nitro-o-oksybenzoesowe jako takie nie przejawiają żadnej czynności owadobójczej. Doświadczenia wykazały, że jakkolwiek substancje te są przede wszystkim truciznami nerwów i kontaktowymi, wydają się one posiadać obok tego również własności trucizn pokarmowych. Wysoka aktywność owadobójcza wyżej omawianych związków idzie w parze z aktywnością przeciw innym szkodnikom roślinnym — związki te mogą być również stosowane jako zaprawy do nasion oraz fungicydy. Nowe te insektycydy są kwasami, wobec czego przy spryskiwaniu zielonych części roślin zachodzi niebezpieczeństwo ich spalania. Okazuje się jednak, że można tego uniknąć bez obniżenia czynności owadobójczej przez doprowadzenie pH produktu do każdej pożądanej wartości stosując węglany, np. potasowy. Specjalnie cenne okazały się produkty chlorowania aromatycznych kwasów nitro- i dwunitro-o-karbonowych otrzymane za pomocą podchlorynów alkalicznych. Można stosować sole tych kwasów jedno- lub dwuchlorowanych otrzymane np. przez działanie rozpuszczalników węglanów lub wodorotlenków. Chlorowane kwasy 3- i 5-nitro-o-oksybenzoesowe oddzielnie lub w mieszaninie obu izomerów okazały się również bardzo skuteczne przeciw muchom domowym (stosowane z talkiem) oraz przeciw wołkowi zbożowemu. Próbowano również zwalczać przy ich pomocy gąsienice, mrówki i mszyce. Dla otrzymania dobrych insektycydów nie jest wymagana ściśle określona budowa chemiczna. Kwasy nitro-o-oksybenzoesowe mogą być chlorowane w niższym lub wyższym stopniu, skuteczne są w takim stanie, w jakim otrzymujemy je przez działanie na roztwór ich soli podchlorynem sodowym przy chłodzeniu lodem. E. Profft w swoich badaniach stosował związki o zawartości chloru około 13,25% i 34%.

PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO—BADAWCZYCH MPChEM

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK V

WARSZAWA, STYCZEŃ 1954

NR 1

Przegląd Dokumentacyjny Chemii ujęto w następujące grupy:

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

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

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

1 W 66.019:620.191.2:669.295/.296 25—1,54

Golden L. B., Lane J. R., Acherman W. L. (U.S. Bureau of Mines): **Odporność na korozję tytanu, cyrkonu i stali nierdzewnej.** „Corrosion resistance of titanium, zirconium and stainless steel”. Industr. Engng. Chem. t. 44, Nr 8, sierp. 52, s. 1930; A 4, 9,5 str., 9 fot., 3 wykr., 10 tabl., 22 poz. bibl.

W związku z coraz większym zainteresowaniem tytanem i cyrkonem, jako tworzywami do aparatury, oznaczono szybkość korozji tych metali oraz dla porównania, szybkość korozji stali chromowej (20—29 Cr-Ni) w kwasach nieorganicznych i w roztworach chlorków metali ciężkich. Tytan i cyrkon wykazują doskonałą odporność na wszystkie stężenia kwasu azotowego, lecz jedynie cyrkon nie ulega korozji przez kwas solny. Tytan nie koroduje natomiast w atmosferze mokrego chloru. Roztwory chlorków metali ciężkich prawie nie działają na tytan, podczas gdy stal chromo-niklowa ulega silnej korozji punktowej i wżerowej.

2 W 545.24:546.91.04:546.98.04 25—1,54

Golbrajch Z. E. (Laboratorja nieorganicznej chemii Lenin-gradskowo technologiczskowo instituta im. Lensowiet); **O zagadnieniu łącznego osadzania miedzi przy ilościowym oznaczaniu platyny i palladu.** „K woprosu o sopriazhennom osazhdeniji miedi pri kolichestwiennom opriedieleniji platiny i palladja”. Z. prikl. Chim., t. 25, Nr 12, grud. 52, s. 1249; B 5, 6 str., 6 tabl., 5 poz. bibl.

Przy ilościowym oznaczaniu Pt i Pb wobec Cu, drogą wytrącania tych metali z roztworów ich soli za pomocą kwasu mrówkowego, stwierdzono, że w wypadku oznaczania Pt wobec Cu następuje łącznie osadzanie Cu i wynik dla Pt jest od 20 do 29% za wysoki; w wypadku oznaczania Pd wobec Cu wynik praktycznie nie jest obciążony błędem; natomiast w wypadku oznaczania Pt i Pd łącznie wobec Cu wielkość błędu wyniku zależy od stosunku Pd do Pt.

3 G 541.132 25—1,54

Suhrmann R., Wiedersich L.: **Próby dializy jonów H⁺ w wodnych roztworach soli w celu wyjaśnienia mechanizmu wędrówki jonu H⁺.** „Dialyseversuche an H⁺ — Jonein wässriger Salzösungen zur Aufklärung des Wanderungsmechanismus der H⁺ — Jonen”. Z. Elektrochemie, t. 57, Nr 2, marz. 53, s. 93; A4, 7,5 str., 2 rys., 5 wykr., 6 tabl., 17 poz. bibl.

Mierzono współczynnik dyfuzji protonów H⁺ w stężonych wodnych roztworach LiCl, NaCl, KCl w temperaturach 18—60° C. Postawiono hipotezę, że protony dyfundują przez wodną otoczkę anionów i wolne cząsteczki wody. W wodzie czystej dyfuzja odbywa się nie przez asocjaty, lecz również przez cząsteczki pojedyncze.

4 W 620.193 25—1,54

Kudriawcew N. T., Szmielewa L. A.: **Przyczyny powstawania defektów chromowej powierzchni.** „Przyczyny obrazowania defektów pokrytą pri chromirowaniji”. Z. prikl. Chim., t. 25, Nr 12, grud. 52, s. 1283; B 5, 6 str., 1 fot., 7 mikrogr., 4 poz. bibl.

Badania w skali laboratoryjnej i w skali przemysłowej, z zachowaniem tych samych stężeń, bezwodnika chromowego 240—260 g/l i trójwartościowego chromu 6—8 g/l. Stwierdzono, iż główną przyczyną powstawania defektów chromowej powierzchni jest zjawisko osiadania koloidalnych cząsteczek wodorotlenku chromowego na katodzie. Możliwe, iż podobne działania wywołują cząsteczki koloidalne obcego pochodzenia, tak nieorganicznego, jak i organicznego.

5 W 66.097.322:548.623.7(088.8) 25—1,54

Jenkins R. L., Norris J. F. (Swann Research Inc., Alabama): **Porowaty katalizator krzemionkowy i metoda jego otrzymywania.** „Porous silica catalyst and method of preparing the same”. Opis patentu amerykańskiego Nr 1, 884, 709, 25, 10, 32; D, A4, 2 str.

Ługowanie zanieczyszczeń i składników naturalnych krzemianów (serpentyń), z pozostawieniem części składników lub też naniesieniem nowych na krzemionkowy nośnik szkieletowy. Tak otrzymany produkt wykazuje własności katalityczne. Omówiono przerób serpentynu (H₄Mg₃ SiO₉): ługowanie kwasem siarkowym magnezu i naniesienie na szkielek krzemionkowy chlorku miedziowego, chlorku kobaltowego lub chlorku magnezowego.

6 W 546-621.31.02 25—1,54

Borieskow G. K., Dzisko W. A., Borisowa M. G.: **Wpływ termicznej obróbki na strukturę i katalityczną aktywność tlenku glinu.** „Wlijanje termiczeskoj obrabotki na strukturu i kataliticeskiju aktiwnost' okisi aluminja”. Z. fiz. Chim., t. 26, Nr 4, kw. 52, s. 492; B5, 7,5 str. 4 wykr., 7 tabl., 4 poz. bibl.

Chemia fizyczna, Elektrochemia, Kataliza

Badano wielkość i objętość porów trzech różnie przygotowanych próbek tlenku glinu, po wyprażeniu go w temp. od 450—1200°C. Określano aktywność tych próbek za pomocą badania szybkości reakcji odwadniania etanolu. Z badań wynika, że aktywność katalityczna γ Al_2O_3 nie zależy od temp. prażenia i wielkości kryształów. Przemiana w modyfikację α zmienia charakter powierzchni.

7 W 542.65:547.551.42:547.556.31:547.568.1 25—1,54

Kofler A. (Innsbruck): **O szybkości krystalizacji w przechłodzonych mieszaninach dwuskładnikowych.** „Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen“. Mikrochemie, t. 40, Nr 4, marz 53, s. 311; B5, 7,5 str., 3 rys., 9 poz. bibl.

Wykreślono i zbadano izotermie szybkości krystalizacji w 3 układach: acetanilid 2-, 4- dwinitrofenol; azobenzon -benzil i anestezyna — benzil, poddanych przechłodzeniu. Kształt izoterm jest całkowicie zgodny z wynikami, uzyskanymi z poprzednich badań nad quasi - eutektyczną syntezyzacją.

8 W 541.127.1:542.941.7:547.532 25—1,54

Alczudžian A. A., Frost A. W. (Moskowskij gosudarstwiennyj Uniwersitet im. M. W. Łomonosowa): **Badanie kinetyki i mechanizmu reakcji katalitycznego uwodorniania węglowodorów. VII. Badanie układów Pd-H, jako katalizatora udowodniającego.** „Issledowanje kinetiki i mechanizma reakcji kataliticeskowo gidrirowanija uglewodorodow“. VII. Izuczenje sistemy Pd-H kak gidrirujuszczewo katalizatora“. Ż. fiz. Chim., t. 26, Nr 7, lip. 52, s. 1015; B5, 7,5 str., 5 wykr., 25 poz. bibl.

Omówienie literatury światowej, dotyczącej rozpuszczania się wodoru w palladzie. Przeprowadzono badania uwodorniania benzenu w obecności dwóch różnie przygotowanych katalizatorów palladowych w opisanej aparaturze, w szerokim zakresie temperatur. Maksimum szybkości uwodorniania występuje w temp. 288—247°C. Katalizatory o wyglądzie gąbczastej masy przygotowane z czerni palladowej, aktywowane wodorem w temp. 200° i 300°C. Katalitycznie aktywną rolę odgrywa faza stała Pd-H.

III. CHEMIA ORGANICZNA

9 W 542.952.6:547.314.2 25—1,54

Withey D. S. (British Oxygen Company, Ltd., London): **Cykliczna polimeryzacja acetyleny. Badania frakcji $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$.** „Cyclic polymerisation of acetylene. Examination of the $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ fraction“. J. chem. Soc., maj 52, s. 1930; B 5, 2,5 str., 10 poz. bibl.

Wykonano analizę frakcji $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (granice wrzenia 47,5° 3,8 mm — 48,5° (3 mm), uzyskanej z frakcjonowanej destylacji cyklooktatetraenu pochodzącego z polimeryzacji acetyleny. We frakcji znaleziono 1-fenylbuta-1,3-dien oraz winylocyklooktatetraen. Opisano reakcje winylocyklooktatetraenu z bromem, wodorem i z bezwodnikiem maleinowym. Wyniki poddano dyskusji. Opisano również kilka chlorowcowych pochodnych 1-fenylbuta-1,3 dienu.

10 W 661.72.093.67 25—1,54

Frejdlin L. H., Lewit A. M.: **Kinetyka odwadniania alkoholi wobec trójpodstawionego fosforanu wapnia.** „Kinietika degidratacji spirtow w prisustwiji triochzamiesszczennowo fosfata kalcja“. Izw. Akad. Nauk, SSSR., otd. chim. Nauk, Nr 1, stycz.-luty 52, s. 163; B5, 9 str., 8 wykr., 9 tabl., 13 poz. bibl. W wyniku badań, prowadzonych nad kinetyką odwadniania alkoholi: etylowego, propylowych, n-butyłowego i izobutyłowego wobec fosforanu wapnia, stwierdzono, że omawiany katalizator działa aktywnie i selektywnie, przy czym najłatwiej ulegają odwodornieniu alkohole drugorzędowe. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że przy zamianie wodoru, stojącego przy α i β -atomach węgla w alkoholu etylowym, na grupę metylową następuje spadek energii aktywacji. Z badań nad kinetyką odwadniania alkoholi etylowego wobec katalizatora -silikażelu wywnioskowano, że katalizator ten wykazuje dużo większą aktywność w procesie odwadniania alkoholi w porównaniu z procesem odwadniania kwasu mrówkowego.

11 W 66.093.8:547.962.4/5 25—1,54

Czerniak R., Pasynskij A. (Institut biochimji im. A. N. Bacha, Mati, kafiedra obszczej chimji, Moskwa): **Zmiana postaci cząsteczek białka przez denaturację za pomocą substancji organicznych.** „Izmienienie formy molekul bielkow pri denaturacji organiczeskimi wieszczestwami.“ Kolloid. Ż., t. 14, Nr 3, maj-czerw. 52, s. 204; B 5, 8 str., 5 tabl., 15 poz. bibl. Stwierdzono, że dla albumin pozorne rozciągnięcie cząsteczek białka w roztworach mocznika i subst. podobnych należy przypisać jednakowemu wpływowi solwatacji i rzeczywistemu rozciągnięciu cząsteczek białka. Wpływ solwatacji na globuliny jest większy, a dla silnie rozciągniętych cząstek żelatyny — mniejszy niż na albuminy.

12 W 547.963.32:545.82:547.853.04:547.857.04 25—1,54

Wyatt G. P. (Agricultural Research Council Plant Virus Research Unit Molteno Institute, University of Cambridge): **Skład puryn i pirymidyn, występujących w kwasach dezoksyrybonukleinowych.** „The purine and pyrimidine composition of deoxypentose nucleic acids.“ Biochem. J. t. 48, Nr 5, maj 51, s. 584; B 5, 7 str., 2 wykr., 8 tabl., 26 poz. bibl. Opracowano mikrometodę dla oznaczania zasad purynowych i pirymidynowych kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA). Oznaczano współczynniki ekstynkcyj maksimów absorpcji światła pozafioletowego dla znanych puryn i pirymidyn. Stwierdzono różną budowę DNA w zależności od gatunku zwierzęcia i rośliny; zauważono szczególne wahania w wartości 5-metylo-cytozyny.

13 W 545.84:547.458.6 25—1,54

Ulmann M. (Institut für Ernährungsforschung Potsdam-Rehbrücke): **Przyczynek do poznania amylozy skrobi ziemniaczanej.** (Badania chromatograficzne). „Zur Kenntnis der Amylose der Kartoffelstärke. (Chromatographische Untersuchungen)“. Makromol Chem., t. 9, Nr 1, grud. 52, s. 76; B 5, 17 str., 1 fot., 3 wykr., 4 tabl., 18 poz. bibl. Opisano nową metodę chromatograficzną badania czystości preparatów amylozy. Stwierdzono, że chromatogram amylozy ze skrobi na tlenku glinu, wywołany jodem, składa się z kilku różnie zabarwionych stref, co wskazuje na złożony skład węglowodanu. Stwierdzono, że chromatogramy preparatów amylozy różnią się w zależności od pochodzenia i sposobu jej wyodrębniania. Zauważono, że b. rozcieńczony roztwór amylozy daje chromatogram nieco odmienny od chromatogramów roztworów bardziej stężonych. Nowa metoda umożliwia stwierdzenie stopnia czystości, jednorodności, identyczności, a w pewnych granicach i składu ilościowego badanych preparatów amylozy.

14 W 547.294.07 25—1,54

Rodionow W. M., Jarcewa N. G.: **Badania nad β — aminokwasami. Synteza i pochodne kwasu β — aminomasłowego.** „Issledowanija w oblasti β — aminokislot. Sintiez i priewraszczenija β — aminomaslanoj kisloty.“ Izw. Akad. Nauk SSSR. Otd. chim. Nauk., Nr 1, stycz.-luty 52, s. 103; B 5, 9,5 str., 2 tabl., 26 poz. bibl. Omówiono własności fizjologiczne kwasu β -aminomasłowego i metody jego otrzymywania z aldehydu octowego, amoniaku i kwasu malonowego. Stwierdzono, że dla zwiększania wydajności zamiast mieszaniny aldehydu octowego i amoniaku do kondensacji z kwasem malonowym należy stosować aldehydoamoniak i prowadzić reakcję w obecności katalizatora — wodorotlenku dwumetylo-fenylamoniowego. Podano metody otrzymywania kwasu aminomasłowego, kwasu fenyl- β -aminomasłowego, kwasu fenyl- β -aminofurylopropionowego, amidu kwasu fenyl- β -aminomasłowego i innych pochodnych tego kwasu. Omówiono metodę otrzymywania metylogliksalidonu przez działanie podbrominu na amid kwasu fenyl- β -aminomasłowego.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

15 W 543.7:546.411.711.04:661.54.55 25—1,54

Postnikow B. F., Łapszin N. S. (Iwanowskij chimiko-tiechnologičeskij institut): **O jednoczesnej analizie cyjanamidu i azotku wapniowego.** „O sowmiesnom analizie cianamida i nitrida kalcja“. Zawod. Łab., t. 14, Nr 4, kw. 48, s. 401; B 5, 2,5 str., 1 rys., 3 tabl., 2 poz. bibl.

Chemia Organiczna

Przeprowadzono próby rozłożenia azotku wapniowego za pomocą aniliny dwumetyloaniliny, o-toluidyny, gliceryny, alkoholu absolutnego etylowego i metylowego oraz przeprowadzono badania, dotyczące działania wymienionych rozpuszczalników na cyjanamid wapnia. Stwierdzono, że dla przybliżonego oznaczenia azotku wapnia odpowiedni jest absolutny alkohol etylowy, który w ciągu 16 godzin wywołuje 80% jego rozłożenie. Praktycznie alkohol etylowy nie reaguje z cyjanamidem wapnia. Zastosowanie współczynnika 1, 2, 5 do otrzymanych rezultatów jest odpowiednim w celu otrzymania orientacyjnych oznaczeń azotku wapnia w produktach technicznych. Oznaczenie zawartości cyjanamidu na podstawie ilości kwasu węglowego, powstającego w czasie rozkładu kwasem siarkowym, nie daje powtarzających się wyników. Pozostałe rozpuszczalniki są nieodpowiednie do oznaczania azotku w obecności cyjanamidu wapnia. Stopień rozkładu Ca_3CH_2 w różnych rozpuszczalnikach wynosi od 1,4% do 12,2%.

16 W 545.37:546.655.04:669.15 25—1,54

Malow S. I., Pienkova Je F., Korolewa A. S. (Zawod „Elektrostal“): **Oznaczenie ceru w stalach metodą potencjometryczną**. Opredzielenie cerja w stalach potencjometricznim mietodom. Zawod. Lab., t. 14, Nr 13, marz. 48, s. 349; B 5, 0,5 str.

Do oznaczania ceru wykorzystano silnie utleniające własności Ce^{+4} pozwalające miereczkować jego solą tlenki żelazawę. Punkt przegięcia określa się metodą potencjometryczną z zastosowaniem spirali platynowej jako elektrody wskaźnikowej. Na drodze elektrolizy z katodą rtęciową oddziela się cer od żelaza, niklu, chromu i znacznej części manganu. Następnie utlenia się cer do Ce^{+4} nadsiarczaniem amonowym, w obecności azotanu srebrowego, i rozkłada nadmiar środka utleniającego, po czym miereczkuje roztworem soli Mohra. Ponieważ sama elektroliza nie zawsze pozwala całkowicie oddzielić chrom i mangan, oddziela się pozostały chrom dodatkowo. Dla manganu podano oddzielny sposób postępowania. Dokładność analizy od 0,01 do 0,02% bezwzględnej zawartości ceru.

17 W 545.33:546.815.04:546.48.04 25—1,54

Kowalenko P.N. (Rostowski gosudarstwiennyj uniwersitet): **Przyspieszona metoda elektrolitycznego oddzielania miedzi od ołowiu i kadmu z następnym oznaczaniem ich metodą polarograficzną**. „Uskoriennyj mietod elektroliticeskowo otdielenja miedi ot swinca i kadmja s posledujuszczim ich opredieniem polarograficeskim mietodom“. Zawod. Lab. t. 14, Nr 4, kw. 48, s. 386; B 5, 4,5 str., 4 wyk., 2 tabl., 3 poz. bibl. Podano nowy, przyspieszony, kombinowany elektrochemiczny sposób oznaczania małych ilości miedzi. Jeżeli w analizowanej substancji ołów znajduje się w ilościach niewielkich, to dla zapobieżenia strącania się ołowiu na anodzie w postaci dwutlenku przeprowadza się elektrolizę miedzi w buforowym roztworze kwasów azotowego i cytrynowego lub azotowego, winowego i cytrynowego w temperaturze wrzenia przy pH ~ 4,5 i napięciu ~ 1,4 V (stężenie cytrynianu sodowego 0,067 M) lub przy pH = 3 i napięciu ~ 1,2 V (stężenie cytrynianu sodowego 0,135 M). Kadm i ołów, pozostające w roztworze, oznacza się metodą polarograficzną w tymże środowisku buforowym, przy pH od 3,0 do 4,8. Obliczenie stężenia wg danych polarograficznych przeprowadza się z przyrostu wysokości fali, otrzymanego po dodaniu do roztworu określonej ilości badanego składnika.

18 W 545.37:547.861.1.04 25—1,54

Seaman W., Woods J. T., Leibmann W. (American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J.): **Analiza pirazyny**. „Analysis of pyrazine“. Anal. Chem. t. 24, Nr 12, grud. 52, s. 1949; A 4, 2,5 str., 2 wyk., 6 tabl., 3 poz. bibl.

Jako część programu prac nad sulfopirazyną opracowano metodę oznaczania pirazyny. Zaproponowano metodę, polegającą na wytrącaniu pirazyny pod postacią kompleksu rtęciowo-siarczanowego. Nadmiar mianowanego roztworu siarczanu rtęciowego odmiareczkuje się rodankiem. Piperazyna, dwuetylenotrójamina etylenodwuamina i etanoloamina oznaczeniu nie przeszkadzają. Wprowadzono małą poprawkę na rozpuszczalność kompleksu. Dokładność oznaczania pirazyny waha się w granicach $\pm 0,3\%$. Pewne wskazów-

ki, dotyczące ilości powyżej wymienionych zanieczyszczeń o charakterze zasadowym i obecności niezidentyfikowanych zanieczyszczeń, osiąga się drogą potencjometrycznego miareczkowania za pomocą mianowanego ługu, po zadaniu nadmiarem kwasu.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI D. Szkło, emalie, materiały ogniotrwale, cement itp.

19 W 668.189.3 25—1,54

Kitajgorodskij I. I., Kiesziszjan T. N. (Moskowskij chimiko-tiehnologiceskij institut im. D. I. Miendielejewa): **Mikroporowate szkło piankowe**. „Mikroporistoje pienostiekló“. Dokl. Nauk SSSR., t. 82, Nr 4, luty 52, s. 619; B 5, 2,5 str. 1 tabl.

Stosując sposobem mokrym przemiał szkła z substancją gazotwórczą, możliwe jest otrzymywanie piankowego szkła o mikroporach. Osiągano minimalną średnicę porów 3,5—7,5 μ , a ciężar właściwy tego szkła wynosił 0,33—0,70 g/cm³. Stosując jako substancję gazotwórczą sodę, otrzymano pory zamknięte; stosując koks — pory zamknięte i częściowo połączone między sobą; stosując kredę — otrzymano pory połączone. Granica wytrzymałości na ściskanie szkła piankowego wynosi 100—130 kg/cm².

VII TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII A. Paliwa naturalne i syntetyczne, smary

20 W 665.582.5.067.75 25—1,54

Granquist W. T., Streich H. J.: **Perkolacyjne odbarwianie frakcji olejów smarnych za pomocą ziemi Fullera**. „Percolation decolorization of a lubricating oil fraction by Fuller's earth“. Industr. Engng. Chem. t. 44, Nr 12, grud. 52, s. 2898; A 4, 6 str., 10 wyk., 1 tabl., 9 poz. bibl.

Dla zbadania możliwości technicznego wykorzystania metody perkolacyjnej odbarwiania olejów smarnych, oznaczono procent zaadsorbowanych substancji smolistych z oleju cylindrowego za pomocą ziemi Fullera (naturalnego uwodnionego krzemianu glinowo-magnezowego). Wyniki wskazują, że wstępna aktywacja adsorbenta przez prażenie ma dodatni wpływ na jego zdolność adsorpcyjną. Rezultaty ujęto równaniem, które może być przydatne do wstępnego określenia warunków roboczych filtru perkolacyjnego.

VII B. Przerób produktów suchej destylacji

21 W 662.74:668.735.1 25—1,54

Rosendahl F.: **Metody zwiększenia wydajności benzenu podczas koksowania węgla kamiennego w wysokiej temperaturze**. „Die Verfahren zur Erhöhung der Benzolausbeute während der Hochtemperaturverkokung der Steinkohle“. Oest. Chemiker Ztg., t. 53, Nr 5/6, marz. 52, s. 49; A 4, 10,5 str., 10 rys., 6 wyk., 6 tabl., 32 poz. bibl.

Omówiono metody otrzymywania benzenu i innych węglowodorów przy koksowaniu węgla kamiennego. Wskazano na zależność wydajności benzenu od temperatury procesu oraz od budowy poszczególnych elementów pieca koksowniczego.

VII C. Masy plastyczne, guma

22 W 678.1.015:620.178.18 25—1,54
p. 678.43.017

Schallamach A. (The British Rubber Producers Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England): **Ścieranie gumy za pomocą igły**. „Abrasion of rubber by a needle“. J. Polymer Sci., t. 9, Nr 5, list. 52, s. 385; B 5, 20 str., 4 fot., 2 rys., 2 wyk., 3 tabl., 5 poz. bibl.

Badania miały na celu wyjaśnienie mechanizmu procesu ścierania gumy. Zastosowano do pomiarów aparat, w którym do obracającej się próbki gumy dociskana jest igła stalowa; docisk igły i szybkość obrotów próbki można regulować. Badano rysy, utworzone przez igłę na wulkanizatach kauczuku naturalnego o różnym składzie. Charakter rys zależy w znacznej mierze od rodzaju gumy. Ślady na wulkaniz-

Technologia Organiczna

zatach bez napelniaczy są nieciągłe, podczas gdy na gumach napelnianych sadzą, typu stosowanego na bieżniki opon, są ciągłe. Praca ta jest pierwszą w dziedzinie wyjaśnienia mechanizmu ścierania gumy.

23 W 678.1.015:620.172.2 25—1,54
p.678.43.017

Rivlin R. S., Thomas A. G. (British Rubber Producers Research Association Welwyn Garden City): **Zrywanie gumy. I. Energia charakterystyczna dla rozdzierności.** „Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing“. J. Polymer Sci., t. 10, Nr 3, marz. 53, s. 291; B 5, 27 str., 3 rys., 10 wyk., 5 tabl.

Rozdzierność wulkanizatów kauczuku oznacza się zwykle przez odpowiednie obciążenie próbki wulkanizatu o znormalizowanym kształcie z nacięciem, które zostaje utworzone w czasie formowania lub nacięte. Istnieją różne metody oznaczania rozdzierności; wyniki są charakterystyczne dla danej metody pomiaru i rodzaju próbki. Autorzy podają metodę badań, w której wyniki nie zależą od kształtu próbki. Podano zasadę badania próbek wyciętych z cienkich arkuszy zwulkanizowanego kauczuku, zbliżoną do zasady Griffitha dla rozszerzania się pęknięcia. Metoda ta wykorzystuje charakterystyczną energię zerwania, która jest niezależna od kształtu próbek i miejsca nacięcia. Podano metodę doświadczalnego wyznaczania tej energii i możliwość zastosowania jej do określania wielkości siły, potrzebnej do zerwania próbki wulkanizatu. Energia ta jest rzędu 10^6 do 2×10^7 erg/cm².

24 W 679.59:546.287 25—1,54
p.678.842

Wolspenholme A., Baker C. J.: **Silikony w przemyśle mas plastycznych i kauczuku. Silikony.** „Silicones in the plastics and rubber industries. Silicones“. Plastics Inst. Trans. (London), kwart. t. 21, Nr 44, kw. 53, s. 61; A 5, 16 str. Podano zarys historyczny rozwoju metod otrzymywania silikonów i stosowane obecnie dwie metody syntezy (proces Grignarda, synteza bezpośrednia). Omówiono ogólne właściwości silikonów i ich cechy charakterystyczne jak np. szeroki zakres temperatur, w jakich zachowują swe własności, dobre właściwości elektryczne, odporność na działanie wody itp. Rozpatrzono kolejno różne rodzaje związków silikonowych (ciecze silikonowe, smary, żywice, kauczuki, laminaty na tkaninie szklanej, tworzywo do formowania) i omówiono szczegółowo ich właściwości oraz zastosowania. Podkreślono specjalne znaczenie silikonów jako dodatków przy produkcji innych tworzyw formowanych i laminatów: 1) czynniki przeciwdziałające powstawaniu piany, 2) środki zwiększające odporność na działanie wilgoci, 3) środki smarne, ułatwiające wyjmowanie kształtek z form, 4) środki służące do wstępnego powleknięcia tkaniny szklanej, przeznaczonej do produkcji laminatów z żywicami poliestrowymi.

VII. I Agrochemia

25 W 663.97:581.192 25—1,54

Kanngiesser W. (Biologische Bundesanstalt a/ f. Land — u. Forstwirtschaft, Hannover-Münden). **Obserwacje soku zdrowych roślin tytoniowych pod mikroskopem elektronowym.**

„Elektronenmikroskopische Beobachtungen am Saft gesunder Tabakpflanzen“. Naturwissenschaften (Berlin), t. 39, Nr 3, luty 52, s. 68; A 4, 0,5 str., 2 fot., 1 poz. bibl. Wyekstrahowano wodą z soku roślin tytoniowych wielkocząsteczkową nukleoproteinę o wielkości 20—50 m μ . Nie miała ona dążności do tworzenia większych agregatów.

IX. APARATURA

IX. B. Aparatura pomiarowa

26 W 545.2:542.713 25—1,54

Flaschka H. (Laboratorium der F-ma A. Zanki Söhne, Graz-Gösting): **Prosty przyrząd do utrzymania atmosfery dwutlenku węgla.** „Ein einfaches Gerät zur Aufrechterhaltung einer Kohlendioxidatmosphäre“. Mikrochemie, t. 35, Nr 1, stycz. 50, s. 102; B5, 1,5 str., 1 rys., 1 poz. bibl.

Opisano prosty przyrząd, pozwalający w czasie pomiarów (np. przy miareczkowaniu nietrwałymi roztworami) utrzymać atmosferę CO₂ bez stosowania aparatu Kippa czy innego dużego i trudnego do przenoszenia generatora CO₂.

W 27 537.122:681.17 25—1,54

Slade F. H.: **Elektronowe przyrządy kontrolne i pomiarowe (2)** „Electronic instruments and controls (2)“. Chem. Prod. Chem. News, t. 16, Nr 1, stycz. 53, s. 18; A4, 4 str., 2 fot., 4 rys.

Nowoczesne przyrządy kontrolne i pomiarowe do: wskazywania poziomu cieczy lub ciał stałych w zamkniętych zbiornikach, z przekazywaniem impulsów urządzeniu zasilającemu, liczenia i sortowania produktów, oznaczania przewodnictwa i zabarwienia powierzchni, pomiaru promieniowania (β). Urządzenie do bezpośredniego i ciągłego pomiaru pH w temp. 10—40°.

W 28 615.778:376.8.097:681.17 25—1,54

Przyrządy stosowane przy syntezie chloromycetyny. „Instrumentation for chloromycetin synthesis“. Chem. Prod. Chem. News, t. 16, Nr 7, lip. 53, s. 277; A4, 2,5 str., 4 fot. Syntezę chloromycetyny podzielono na cztery główne etapy, te z kolei na stopnie. Omówiono kolejne stopnie pod kątem widzenia stosowanych przyrządów pomiarowych (termometry samopiszące, regulujące-termostaty; przepływomierze, pehametry, manometry zwykłe, samopiszące i kontaktowe), z których większość jest typu elektronowego. Opis dotyczy angielskiej fabryki chloromycetyny, uruchomionej pod Londynem.

IX C. Aparatura fabryczna

W 29 621.365:621.646.2 25—1,54

Elektryczne grzejniki do zaworów. „Electric valve heaters“. Chem. Prod. chem. News, t. 16, Nr 3, marz. 53, s. 116; A4, 0,5 str., 1 fot. Grzejnik składa się z dwóch części, posiadających dwa równoległe obwody oddzielnie włączane. Cechuje go łatwy montaż na zaworze. Produkuje się grzejniki dla zaworów od 1/4 do 16". Zużycie ciepła (na pokrycie strat cieplnych przepływającej przez zawór cieczy) wynosi np. dla 6" zaworu przy różnicy temperatur 130° — 300 watów.

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

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

Każdy naukowiec, inżynier technik, racjonalizator musi wiedzieć co zostało opublikowane w prasie światowej na temat jego pracy — informują go o tym KARTY DOKUMENTACYJNE Centralnego Instytutu Dokumentacji Naukowo-Technicznej.

Centralny Instytut Dokumentacji
Naukowo-Technicznej
Al. Niepodległości 188

RZĄD LUDOWY ZAPEWNIĄ ROZWÓJ FACHOWYCH BIBLIOTEK ZAKŁADOWYCH

Zwracamy uwagę na doniosłą Uchwałę Prezydium Rządu dotyczącą zakładowych bibliotek fachowych. Mianowicie, w Monitorze Polskim nr A-94 z dnia 16 października 1953 r. ogłoszona została pod poz. 1306 Uchwała Prezydium Rządu nr 697 z dnia 24 września 1953 r. w sprawie rozwoju sieci fachowych bibliotek zakładowych.

Uchwała ta reguluje stan organizacyjny, osobowy, lokalowy oraz — co jest bardzo ważne — finansowy bibliotek zakładowych. Na uwagę zasługuje w szczególności nałożenie na kierownictwo zakładów pracy obowiązku bezpośredniej opieki nad biblioteką zakładową. Obowiązek ten dotyczy wszelkich przejawów pracy biblioteki, zarówno w zakresie gromadzenia, konserwacji i udostępniania zbiorów biblioteki, jak propagowania i pobudzania czytelnictwa technicznego.

Postęp techniczny uzależniony jest w dużym stopniu od umiejętności korzystania z piśmiennictwa technicznego. W wielu zakładach pracy nie przywiązywano jednak dotychczas dostatecznego znaczenia ani do posiadania własnej biblioteki zakładowej, ani do zachęcenia wszystkich pracowników — od robotnika do inżyniera — posilkowania się literaturą techniczną. Sam fakt podjęcia przez Prezydium Rządu wspomnianej na początku uchwały stawia zagadnienie bibliotek fabrycznych i czytelnictwa technicznego w rzędzie spraw o doniosłości państwowej. Daje do ręki skuteczną broń o właściwe zaopatrzenie bibliotek fabrycznych w książki i czasopisma, o spopularyzowanie masowego czytelnictwa książki technicznej.

Wzywamy wszystkich naszych czytelników, aby w oparciu o Uchwałę Prezydium Rządu zainteresowali się jeszcze bardziej intensywnie biblioteką fachową w swoim zakładzie pracy. Właściwe wykorzystanie zawartych w Uchwale postanowień pozwala na uruchomienie odpowiednich środków finansowych na rok 1954 w celu zakupu książek, prenumeraty czasopism, konserwacji zbiorów bibliotecznych, umożliwia uzyskanie odpowiedniego lokalu, wykwalifikowanych pracowników bibliotecznych, powołanie komisji bibliotecznych, rozwinięcie szerokiej akcji krzewienia czytelnictwa technicznego.

MINISTERSTWO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO CENTRALNY ZARZĄD ZBYTU

podaje do wiadomości:

Przemysł Tworzyw Sztucznych uruchomił produkcję płyt, rur, armatury i innych kształtek winidurowych.

Ze względu na cenne własności winiduru, a mianowicie: wytrzymałość mechaniczną, doskonałe własności chemiczne (wysoka odporność na działanie rozcieńczonych i stężonych ługów i kwasów oraz soli kwaśnych i obojętnych, jak również odporność na związki organiczne i oleje mineralne i roślinne) oraz wysokie własności dielektryczne, wyroby z winiduru mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle jako materiał antykorozyjny zastępujący metale nieżelazne, jak ołów, cynk, cyna, miedź itd. oraz stal kwasoodporną, kamionkę, porcelanę, szkło i gumę.

Płyty i rury winidurowe używane są w przemyśle chemicznym, jak np. w przemyśle kwasu siarkowego, fosforowego, solnego, przemyśle organicznym, nieorganicznym, nawozów sztucznych, włókien sztucznych. Ze względu na całkowitą obojętność fizjologiczną, bezwonność i brak smaku przewody winidurowe są stosowane z powodzeniem w przemyśle spożywczym, piwowarskim, mleczarskim i innych, natomiast jego własności dielektryczne umożliwiają wykonywanie z niego rur bergmanowskich.

Rury winidurowe znajdują również zastosowanie w budownictwie jako przewody instalacyjne i wodociągowe.

Przemysł Tworzyw Sztucznych produkuje również złącza, kielichy, mufy proste, kolanka, krzyżaki i trójniki w wymiarach dostosowanych do rur. Ponadto produkowane są zawory proste.

Bardziej skomplikowane i mniej seryjne kształtki są wykonywane przez Spółdzielnie Pracy, a mianowicie: Spółdzielnię im. 1 Maja w Łodzi, Sprawiedliwa 5 oraz Spółdzielnię Chemików „Argon”, Łódź, Piramowicza 10. Jednocześnie nadmieniamy, że wyżej wymienione spółdzielnie wyszkoliły fachowy personel spawaczy i stworzyły brygady usługowe, które zajmują się wykładaniem zbiorników wszelkiego typu, przeprowadzają roboty montażowe i instalacje oraz wszelkie naprawy już istniejących urządzeń z winiduru.

LISTY DO REDAKCJI

Przeglądając nr 8 „Przemysłu Chemicznego” natrafiłem w artykule W. Mazgaja pt. „Elektryczne metody pomiarowe w periodycznej i ciągłej kontroli procesów technologicznych” na pewne nieścisłości. Mianowicie omawiając na str. 417 kwestię technicznych pomiarów przepływu płynów przy pomocy dysz i kryz (a nie krez) pomiarowych sugeruje autor m. in. co następuje:

1. Że przepływy płynów spotykane w technice przemysłowej mają na ogół charakter laminarny.
2. Że dla takich właśnie przepływów należy stosować dysze lub kryzy pomiarowe, podczas gdy w wypadku ruchu turbulentnego trzeba przejść raczej na pomiar licznikowy lub w naczyniach pośrednich.

Otóż chciałbym ze swej strony zauważyć, że:

- ad 1. Przepływy spotykane w przemyśle mają z reguły charakter turbulentny ze względu na prędkość ekonomiczną wyższą zwykle, od prędkości odpowiadającej Re kryt.
- ad 2. Rzecz ma się zupełnie odwrotnie: Pomiar przepływu przy pomocy dysz i kryz pomiarowych jest możliwy jedynie w pewnym zakresie liczb Reynoldsa leżących całkowicie w sferze ruchu turbulentnego.

Uzasadnienie powyższego można znaleźć w każdej literaturze fachowej, przytoczenie go więc na tym miejscu uważam za niepotrzebne.

inż. B. Kierszniowski
Kier. IV zespołu (pomiar.)
Biuro Projektowo-Konstrukcyjne,
Kędzierzyn

INFORMACJA

W SPRAWIE ROZPOWSZECZNIANIA
W ROKU 1954 PRAC INSTYTUTÓW NAUKOWO-
BADAWCZYCH WYDAWANYCH
PRZEZ PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA
TECHNICZNE

Podobnie jak w roku 1953 *Prace Instytutów Nauko-
wo-Badawczych* będą rozprowadzane w roku 1954
systemem abonamentowym.

Zakłady pracy, instytucje i osoby prywatne, które
pragną zapewnić sobie otrzymywanie kolejnych ze-
szytów *Prac INB* w roku 1954 powinny przesłać za-
mówienie na ich dostawę do:

Księgarni Technicznej

»Domu Książki«

Warszawa, ul. Bracka 20.

Zamówienie należy składać na formularzu, który
otrzymać można w tej Księgarni. Zamówienia złożo-
ne na rok 1953 tracą swą ważność po wysłaniu przez
księgarnię ostatniego zeszytu *Prac INB* za rok 1953.
Na rok 1954 każdy abonent powinien złożyć nowe za-
potrzebowanie.

Przesłane zamówienie zobowiązuje do odbioru
i opłacania wszystkich zeszytów (lub tylko zeszytów
zamówionej serii) wychodzących w ramach planu wy-
dawniczego danego instytutu na rok 1954.

ZWROTY NIE BĘDĄ PRZYJMOWANE

Na podstawie zamówień Księgarnia »Domu Książ-
ki« wysłać będzie zamawiającemu kolejne zeszyty
Prac INB za rok 1954.

Przesyłka nastąpi w miarę ukazywania się poszcze-
gólnych zeszytów za zaliczeniem pocztowym z doli-
czeniem kosztów przesyłki. Na odbiorcy ciąży obo-
wiązek wykupienia z poczty paczki zaraz po zawiado-
mieniu o nadejściu, gdyż zwłoka powoduje odesłanie
paczki przez pocztę z powrotem do księgarni, niepo-
trzebną korespondencję i koszty powtórnego wysłania.

Księgarnia dostarczać będzie również na zamówie-
nie poszczególne zeszyty *Prac INB* z roku 1951, 1952
i 1953 w przypadku posiadania ich na składzie.

W roku 1954 będą w obrocie księgarskim »Domu
Książki« prace następujących instytutów:

1. Głównego Instytutu Górnictwa w seriach:

- A. Górnictwo (obejmuje: górnictwo właściwe,
mechaniczną przeróbkę węgla, petrografię, ge-
ologię węgla itp.),
- B. Koksownictwo i badania węgla
(obejmuje: koksownictwo, wytłewanie, che-
miczną przeróbkę węgla i węglopochodnych,
badania analityczne itp.).

2. Instytutu Mechanizacji Górnictwa,

3. Instytutu Naftowego w seriach:

- A. Kopalnictwo
- B. Rafinerie,
- 4. Instytutów Ministerstwa Hutnictwa,
- 5. Instytutu Odlewnictwa,
- 6. Instytutów Mechaniki (łącznie wydawnictwo In-
stytutów: Metaloznawstwa i Aparatury Nauko-
wej, Obrabiarek i Obróbki Skrawaniem oraz Ob-
róbki Plastycznej),
- 7. Instytutu Spawalnictwa,
- 8. Instytutu Techniki Ciepłej,
- 9. Instytutu Urbanistyki i Architektury w seriach:

- I. Architektoniczna
- II. Urbanistyczna
- III. Tereny zieleni i układy wiel-
koprzestrzenne,

10. Instytutu Techniki Budowlanej w seriach:

- I. Materiały Budowlane
- II. Konstrukcje Budowlane
- III. Drogi i Mosty,

- 11. Instytutu Budownictwa Mieszkaniowego,
- 12. Instytutu Organizacji i Mechanizacji Budownic-
twa,
- 13. Instytutu Technologii Krzemianów,
- 14. Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spo-
żywczego,
- 15. Instytutu Przemysłu Mleczarskiego,
- 16. Instytutu Elektrotechniki,
- 17. Przemysłowego Instytutu Telekomunikacji,
- 18. Instytutu Łączności,
- 19. Instytutu Włókiennictwa,
- 20. Instytutu Jedwabiu Naturalnego,
- 21. Instytutu Przemysłu Włókien Łykowych,
- 22. Instytutu Celulozowo-Papierniczego,
- 23. Instytutu Gospodarki Komunalnej,
- 24. Centralnego Instytutu Ochrony Pracy,
- 25. Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu w
seriach:

- 0. Ogólnoprzemysłowej
- 01. Przemysłu ciężkiego
- 02. Przemysłu lekkiego
- 03. Rolnictwa oraz przedsiębiorstw
przemysłu rolnego i spożywcze-
go,

U w a g a. Wskazane jest, aby abonenci poszcze-
gólnych serii „01“, „02“ lub „03“ zamawiali równo-
cześnie serię „0“

26. Instytutu Wzornictwa Przemysłowego.

»DOM KSIĄŻKI«

PAŃSTWOWE
WYDAWNICTWA TECHNICZNE