

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 4

KWIECIEŃ 1954

TRESC

	Str.		Str.
Od Redakcji	173	A. Grossman i B. Kalinowski — Znaczenie szybkościowych metod analizy technicznej w przemyśle koksowniczym	207
E. Szwarczajtajn — Papierówka surowiec chemiczny	174	K. Zakrzewski, K. Murawski, J. Malec, Z. May i J. Krysiak — Zastosowanie różnych funkcji lepkości do analizy technicznej dekstranu	209
E. Pischinger i H. Koneczny — Modyfikacja procesu solvayowskiego	181		
S. Bretsznajder — Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego II	183		
T. Lityński, H. Jurkowska i E. Gorlach — O wpływie rozdrobnienia termofosfatu magnezowego na jego efekt nawozowy	187	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO BADAWCZYCH MPCHEM	
J. Kulesza — Otrzymywanie kwasu tioglikolowego	190	W. Świętosławski, D. Rostańska i W. Janek — Metodyka badania frakcji zasad pirydynowych	212
I. Bursztyn — Kontrola kondensacji żywic termoutwardzalnych	194	DZIAŁ WYMIANY DOSWIADCZEN	
M. Bułala, J. Majewski, i W. Rodziński — Stan równowagi międzyfazowej układu ciecz-para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych. Węglowodory terpenowe II	197	D. Marie — Stabilizowanie toluenu	215
J. Pawełekiewicz — Charakterystyka chemiczna i fizykochemiczna niektórych wyższych węglowodorów	202	ZE SWIATA	216
		KRONIKA	217
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



Numer ukazał się w maju.

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

	Стр.
От редакции	173
Э. Шварцштайн — Балансы — химическое сырье	173
Э. Писхингер и Г. Конечный — Модификация процесса Сольвайя	181
С. Брэтшнайдер — Абсорбция двуокиси серы в растворах основного сернистого алюминия II	183
Т. Литыньский, Е. Юрковская и Э. Горлях — Влияние размельчения магнезиевого термофосфата на его удобрительный эффект	187
Я. Кулеша — Получение тиогликолевой кислоты	190
И. Бурштйн — Контроль конденсации смол термопластической формовки	194
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Межфазное равновесие системы жидкость-пар для реальных двухкомпонентных смесей. Терпеновые углеводороды II	197
Г. Павэлкевич — Химическая и физикохимическая характеристика некоторых высших углеводов	202
А. Гросман и Б. Калиновский — Значение скоростных методов технического анализа в коксовой промышленности	207
К. Закжевский, К. Муравский, Я. Малец, С. Май и Я. Крысяк — Применение разных функций вязкости к техническому анализу декстрана	209
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
В. Свентославский, Д. Ростафинская и В. Янэк — Методика исследования фракции пиридоновых оснований	212
ОБМЕН ОПЫТОМ	
Д. Мари — Стабилизация толуола	215
ЗА РУБЕЖОМ	216
ХРОНИКА	217
БИБЛИОГРАФИЯ	

	P.
Editorial	173
Pulpwood as Chemical Raw Material — by Szwarcsztajn	174
Modification of the Solvay Process — by E. Pischinger and H. Koneczny	181
Absorption of Sulphur Dioxide in Solutions of Basic Aluminium Sulphate, Part II — by S. Bretsznajder	183
The Influence of Pulverisation of Magnesium Thermophosphate on Its Fertilizer Effect — by T. Lityński, H. Jurkowska and E. Gorlach	187
Manufacture of Thioglycollic Acid — by J. Kulesza	190
Condensation Control of Thermosetting Resins — by I. Bursztyn	194
Phase Equilibrium State of the System Liquid-Vapour for Real Two-Components Mixtures. Terpenes, Part II — by M. Bułka, J. Majewski and W. Rodziński	197
Chemical and Physico-Chemical Characteristics of Some Higher Hydrocarbons — by J. Pawelkiewicz	202
Impact of Quick Technical Methods of Control in Coke Industry — by A. Grossman and B. Kalinowski	207
The Application of Various Functions of Viscosity for Technical Analysis of Dextran — by K. Zakrzewski, K. Murawski, J. Malec, Z. May and J. Krysiak	209
BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Methodic of Investigation of Pyridine Bases Fraction — by W. Świętosławski, D. Rostańska and W. Janek	212
Exchange of Experiments	
Stabilization of Toluene — by D. Marie	215
FROM THE WORLD	
CHRONICLE	
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, poczynwszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane będą w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

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, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. Szatański Bolesław

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

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

Nakład 3.050 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.

Odd. do skład. 5.III.54. Podp. do druku 10.V.54. Druk ukończ. 14.V.54.

Druk. im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 285c/54. — 5-B- 14859

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (33) X

KWIECIEŃ 1954

Nr 4

Od Redakcji

66.013(438)

— „Przed dwoma dniami został uruchomiony kombinat chemiczny w Kędzierzynie, produkujący nawozy azotowe. Trzeba jednak zdawać sobie sprawę, że jest to dopiero zapoczątkowanie olbrzymiej produkcji, której pełne rozwinięcie stanowi jedną z podstaw wzrostu rolnictwa w Polsce”. —

z referatu, wygłoszonego na II Zjeździe PZPR przez tow. Bolesława Bierut.

W ciągu 9 ubiegłych lat Polska Ludowa realizowała konsekwentnie program stworzenia podstaw socjalizmu i tworzyła bazę przemysłu ciężkiego dla zapewnienia rozwoju przemysłów konsumpcyjnych.

Skoncentrowanie ogromnych sił i środków dla usunięcia spustoszeń wojennych i następnego uprzemysłowienia kraju pozwoliło na zbudowanie fundamentów socjalizmu na wszystkich odcinkach z wyjątkiem rolnictwa.

Niski poziom produkcji naszego rolnictwa jest więc w obecnej chwili głównym czynnikiem, który hamuje rozwój gospodarki narodowej i przeszkadza podniesieniu stopy życiowej.

Nie ulega wątpliwości, że realizacja zadań w zakresie produkcji nawozów sztucznych ma ogromne znaczenie dla podniesienia poziomu rolnictwa.

Poważny deficyt nawozowy, pogłębiony w pierwszych latach powojennych spadkiem ilości obornika oraz powrót Ziemi Zachodnich, nastawionych na wysokie spożycie nawozów, spowodowały rozpiętość pomiędzy możliwościami produkcyjnymi i zapotrzebowaniem rolnictwa. Rozszerzenie produkcji nawozów azotowych w Zakładach w Chorzowie, odbudowa i rozbudowa Zakładów w Tarnowie oraz fabryk nawozów fosforowych pozwoliły na podniesienie w r. 1953 zużycia nawozów sztucznych przeszło czterokrotnie w stosunku do okresu przedwojennego. Jest to jednak wzrost jeszcze zbyt mały dla potrzeb naszej gospodarki.

Uruchomienie I etapu trzeciej fabryki związków azotowych staje się podstawą zabezpieczenia dostatecznej ilości nawozów azotowych, niezbędnej dla wzrostu produkcji rolniczej.

Nowy kombinat chemiczny w Kędzierzynie został zbudowany na gruzach powstałych w wyniku wojny przeciw niemieckiemu faszyzmowi i jest symbolem naszego pokojowego budownictwa, dowodem, że tworzymy przedsiębiorstwa, których produkcja podniesie dobrobyt narodu. Uruchomione 8 marca 1954 roku agregaty syntezy amoniaku i ciągu saletrzaku mają zdolność produkcji dwukrotnie większą niż przedwojenna fabryka w Mościcach.

Przed wojną w r. 1938 zużycie nawozów azotowych w przeliczeniu na czysty składnik wynosiło 1,5 kg na jeden hektar ziemi uprawnej, w r. 1953 osiągnęliśmy zużycie 6,5 kg na 1 hektar — w czystym składniku. Produkcja obecna samych tylko Zakładów Azotowych w Kędzierzynie daje możliwość wysiania 1,1 kg na hektar saletrzaku w przeliczeniu na azot, a pod koniec bieżącego roku zdolność ta jeszcze wzrośnie.

W ostatnich latach przedwojennych rolnictwo otrzymywało około 58% nawozów przesiwnych i około 42% nawozów pogłównych, czyli saletrzano-amonowych.

W Polsce Ludowej stosunek ten wybitnie przesunął się na korzyść nawozów pogłównych; uruchomienie produkcji saletrzaku

w Zakładach Azotowych w Kędzierzynie jeszcze bardziej poprawi sytuację na tym odcinku.

Wybudowane obiekty fabryki związków azotowych kombinatu tworzą potężną, nowoczesną fabrykę.

Wykonanie tego olbrzymiego zadania nie było łatwe; ogromnych wysiłków zobrazuje parę liczb.

W ciągu 4 lat odbudowano 1,5 miliona m³ budynków, przerobiono 21 tys. ton cementu, odbudowano 7,5 km dróg i 54 km torów kolejowych. Dla zapewnienia Zakładom potrzebnej energii elektrycznej ułożono około 140 km kabli dla siły i światła.

Do pierwszego etapu kombinatu azotowego zmontowano aparaturę i urządzenia o globalnym ciężarze około 8000 ton; przerebiono około 43 000 ton materiałów hutniczych.

Powstanie tego kombinatu zawdzięczać należy w pierwszym rzędzie załodze Zakładów, która w najcięższych dniach budowy zorganizowała brygady szturmowe inżynieryjno-robotnicze dla przyspieszenia montażu agregatów.

Projekty budowy fabryki syntezy amoniaku i ciągu nawozów saletrzanych zostały opracowane przez inżynierów i techników z Biura Projektów i Studiów Przemysłu Chemicznego i innych Krajowych Biur Projektów.

Tak jak na wszystkich innych odcinkach naszego życia gospodarczego korzystaliśmy i w wypadku Kędzierzyna z bezinteresownej pomocy wybitnych specjalistów z ZSRR, z którymi został przekonsultowany plan rozbudowy Zakładów.

W ramach dostaw z Czechosłowackiej Republiki Demokratycznej kombinat azotowy w Kędzierzynie otrzymał część urządzeń i maszyn. Pomoc CSR wyraziła się nie tylko w dostawach, lecz również w uczestniczeniu w montażu urządzeń.

Zobowiązania monterów czechosłowackich, zaciągnięte w Kędzierzynie z okazji Święta Pracy 1 maja 1952, są symbolem braterstwa wszystkich ludzi miłujących pokój, są dowodem sojuszu klasy robotniczej na całym świecie.

Udział w pomocy ze strony Niemieckiej Republiki Demokratycznej polegał na dostawach części urządzeń elektrycznych.

Chlubnie zapisały się do karty budowy Zakładów Azotowych w Kędzierzynie zakłady krajowego przemysłu maszynowego, jak np. Huta Zgoda, Zakłady im. Szatkowskiego w Krakowie, Zakłady Mechaniczne w Mikołowie, Śląskie Zakłady Budowy Maszyn w Tarnowskich Górach i Zakłady Aparatury Chemicznej w Wyrach i w Gliwicach.

Równolegle z załogą Kędzierzyna walczyły o realizację wielkich zadań załogi licznych przedsiębiorstw budowlano-montażowych. Silna więź sojuszu robotniczego, poczucie odpowiedzialności całej armii chemików i techników za postęp i rozwój polskiego przemysłu — znalazły wyraz w nieustraszonej pracy w ciągu długich dni i nocy, poświęconych końcowej fazie montażu oraz rozruchowi skomplikowanych ciągów. Udział w uruchamianiu Kędzierzyna doświadczonych, wykwalifikowanych załóg i najwybitniejszych fachowców inżynierów i techników z Tarnowa i Chorzowa jest świadectwem, że w warunkach Państwa Ludowego nie może mieć miejsca zawiść fachowa, że stworzenie dla wszystkich ludzi możliwości zatrudnienia przy odpowiednich warunkach pracy stwarza klimat dla rozwoju i wzrostu nowych

kadr, które tak, jak młoda załoga Kędzierzyna, czerpią wiedzę z bogatego, wieloletniego doświadczenia starych fachowców.

Jaka siła, prócz naszego własnego potencjału gospodarczego i bratniej pomocy sąsiednich krajów, pozwoliła zmontować olbrzymi tonaż dostarczonych maszyn i urządzeń w tak krótkim czasie?

Zadecydowała o tym załoga Kędzierzyna i jej uświadomienie polityczne, zadecydowała nie licząc się z żadnymi przeszkodami i trudnościami praca kierownictwa Zakładów i budowy, zespołu, inżynierów i techników oraz przodowników pracy.

Załoga Zakładów Azotowych w Kędzierzynie dotychczasowym swym wkładem udowodniła, że rozumie w jakim stopniu od produkcji nawozów azotowych zależy podniesienie urodzajności.

Przemysł chemiczny nie wykonał swych zadań w ciągu lat 1949—1953 w zakresie zaopatrzenia rolnictwa w nawozy sztuczne, pomimo znacznego wzrostu produkcji i dostaw (o 64% więcej w r. 1953, niż w 1949)*).

Dzięki wysokiemu poziomowi technicznemu projektów Zakładów Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie, całkowitemu zmechanizowaniu prac szczególnie załadunkowych oraz nowoczesnej apa-

raturze kontrolno-pomiarowej — kombinat ten odegra decydującą rolę w produkcji nawozów azotowych w kraju.

Zakłady będą sukcesywnie poważnie rozbudowywane w ciągu dwóch ostatnich lat planu sześcioletniego i po roku 1955.

Znaczenie tej rozbudowy zostało jak najsilniej podkreślone na II Zjeździe PZPR.

Nie można tego dobitniej i mocniej oddać, niż przytaczając słowa z referatu tow. Hilarego Minca:

— „Dlatego też, jak to już powiedział towarzysz Bierut, Zakłady Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie należy traktować jako budowę o znaczeniu ogólnonarodowym tak, jak traktuje się Hutę im. Lenina pod Krakowem.

Dlatego też ze strony całej partii, Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, Ministerstwa Budownictwa Przemysłowego i wszystkich organizacji współdziałających przy uruchomieniu i rozbudowie Kędzierzyna należy uczynić wszystko, aby oddawanie inwestycji w Kędzierzynie odbywało się ściśle według ustalonych terminów i aby terminy rozruchu produkcji były również ściśle przestrzegane.“—

Artykuły referatowe

Papierówka — surowiec chemiczny

E. Szwarczajtajn

676.15

Przemysł celulozowo-papierniczy zużywa jako podstawowy surowiec ogromne ilości drewna — tzw. papierówki.

Dawniej cała papierówka przeznaczona była do wyrobu półfabrykatów przemysłu papierniczego (mas cel. papierniczych i ścieru) i dlatego też mogła być uważana jako surowiec wyłącznie papierniczy (stąd nazwa).

Z rozwojem ogólnym technologii chemicznej, oraz w miarę wprowadzania postępu technicznego, papierówka zmieniała stopniowo swój charakter, przekształcając się coraz bardziej w surowiec chemiczny. Światowa produkcja mas celulozowych chemicznych wynosi ok. 2,5 miliona ton.

Produkcja ta przeznaczona jest głównie do wyrobu estrów i eterów celulozowych. Przeważająca ilość zużywana jest do wyrobu estrów: kwasu octowego i azotowego, a przede wszystkim kwasu dwutlenowego (tzw. ksantogenu), stosowanych do produkcji włókien sztucznych, mas plastycznych, laków i lakierów, błon, materiałów wybuchowych itp.

Z eterów celulozy zastosowanie przemysłowe znalazły przede wszystkim metylo-, etylo-, benzylo-, hydroksyetylo-, karboksymetyloceluloza — jako tworzywa formowane, emulgatory, kleje itp.

Z innych zastosowań mas celulozowych uszlachetnionych wymienić należy: fibrę wulkanizowaną, pergamin kwasowy, specjalne papiery chłonne i in. Wobec niezwykle bujnego rozwoju produkcji zarówno włókien sztucznych jak i tworzyw formowanych, błon i lakierów, a także — coraz większego wypierania lintersów przez masy celulozowe drzewne (w ciągu ostatnich 20 lat udział lintersów obniżył się z 38% do 12%), należy oczekiwać coraz większego wzrostu produkcji mas celulozowych do przeróbki chemicznej. Przy przerobie papierówki na masy celulozowe chemiczne i na papier (poprzez masy celulozowe papiernicze) zostaje wykorzystana tylko część surowca. Jeszcze przed rozpoczęciem procesu technologicznego zostają usunięte kora i łyko, a także odsortowane w procesie wytwarzania zrębków drzewnych: trociny i drzazgi. Z właściwego drewna wykorzystuje się także tylko 45—50% do wyrobu mas celulozo-

wych — resztę stanowią rozmaite produkty uboczne i odpadkowe, które mogą znaleźć praktyczne a częściowo potencjalne zastosowanie jako surowce przemysłu chemicznego.

Kora, która musi być usunięta z drewna, gdyż powoduje trudności i zakłócenia w produkcji papieru (ciemne zabarwienia, plamy i punkty słabe mechanicznie), może być wykorzystana do produkcji mas celulozowych o niskiej wydajności i stosunkowo silnie zanieczyszczonych. Skład chemiczny kory różni się od składu drewna właściwego: największe różnice wykazuje zwiększona zawartość substancji ekstrakcyjnych (do 30%) oraz ligniny (do 50%).

Zastosowanie przemysłowe znalazła tanina, wytwarzana w komórkach perenchymatycznych kory. Korę świerkową, zdejmowaną ze świeżej papierówki w lesie, wykorzystuje się u nas coraz szerzej do wyrobu garbników (zawiera ok. 7% taniny).

Potencjalne możliwości zastosowania posiada suberyna, która znajduje się w korze w ilości do 3 procent i nadaje własność nieprzepuszczania wody. Wysoką zawartość ligniny i jej nierównomierny rozkład w korze wykorzystuje się np. przez rozdrabnianie i sortowanie kory jodłowej. Najdrobniejsza frakcja zawiera ok. 75% ligniny i to niezmienionej chemicznie, a więc bardziej reaktywnej; pod nazwą „Silvacon“ stosuje się ją do wyrobu kleju do sklejek, laminatów i środków usztywniających kartony, oraz jako wypełniacz gumy i różnych tworzyw sztucznych.

Kora, usuwana z papierówki, jest dotychczas słabo wykorzystywana. Ilości jej są jednak bardzo duże. Jeśli przeciętna jej ilość wynosi 12% w stosunku do wagi papierówki, to otrzymamy rocznie, w skali światowej 7.700.000 ton kory, dziś przeważnie jeszcze spalanej.

Trociny, otrzymywane przy wytwarzaniu zrębków wraz z łykiem oddzielanym przy struganiu papierówki „na białą“ stanowią materiał lignocelulozowy, który może być wykorzystany bądź do wyrobu płyt pilśniowych, bądź też może być poddany procesowi kompleksowej hydrolizy. Polega ona na zastosowaniu najpierw hydrolizy rozcieńczonym kwasem siarkowym, przy czym otrzymane heksozy poddaje się fermentacji na alkohol etylowy stanowiący niezmiernie cenny surowiec dla wielu syntez chemicznych.

*) Uruchomienie i dalsza rozbudowa Zakładów Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie pozwolą wyrównać te zaległości w poważnym stopniu.

Przy ochładzaniu hydrolizatu od 190°C do 105°C następuje samoodparowanie; kondensat tych oparów poddaje się rektyfikacji, uzyskując furfuroł, terpentynę i alkohol metylowy. Wywar pospирytusowy zawiera niefermentujące pentozy i kwas octowy. Wykorzystuje się je dla otrzymywania drożdży pastewnych (wydajność — 40 kg suchych drożdży ze 100 kg substancji redukujących): zawierają one ok. 50% łatwo przyswajalnego białka i cały kompleks witamin. O ile uwzględnimy fakt, że deficyt białka w istniejącej bazie paszowej wynosi w Polsce ok. 550.000 ton, to wywnioskujemy, że każda dodatkowa ilość drożdży uzyskana z produktów odpadkowych jest niezwykle cenna.

Wydzielający się w czasie fermentacji dwutlenek węgla zostaje uchwycony, oczyszczony i skroplony i w postaci tzw. suchego lodu znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym. Pozostałość po hydrolizie — tzw. techniczna lignina — może znaleźć bezpośrednie zastosowanie przemysłowe, lub też po uprzednim wysuszeniu zostaje zużyta jako wysokokaloryczny opał.

Przy przerobie materiału lignocelulozowego z drewna liściastego, zawierającego przeważające ilości pentozanów, stosuje się inny schemat kompleksowej hydrolizy, mianowicie dwustopniowy. W pierwszym stopniu stosuje się łagodne warunki hydrolizy, w czasie której do roztworu przechodzą głównie pentożany (15—20% w stosunku do materiału wyjściowego). Pentożanowy hydrolizat, zawierający ksylozę, arabinozę i kwasy uuronowe, można wykorzystać w 3 kierunkach: 1) dla otrzymania krystalicznej ksylozy, 2) dla otrzymania furfurołu, 3) dla hodowli drożdży pastewnych.

1) Krystaliczną ksylozę otrzymuje się przez zubożenie hydrolizatu wapnem, następnie usunięcie anionów i kationów w wymiennikach jonów, odbarwienie roztworu węglem aktywnym, zagęszczenie pod próżnią, przeprowadzenie krystalizacji i suszenie oddzielonych od ługu macierzystego kryształów. Krystaliczna ksyloza jest cennym surowcem chemicznym: przez utlenienie jej otrzymuje się kwas trójhdroksyglutarowy $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ stosowany w przemyśle spożywczym na równi z kwasem cytrynowym. Poza tym stosuje się ksylozę do wyrobu różnych preparatów chemicznych i farmaceutycznych.

2) Dla otrzymania furfurołu kwaśny hydrolizat pentożanowy ogrzewa się w dehydratorze, a następnie przeprowadza się destylację z parą wodną z kwaśnego roztworu oraz oddziela furfuroł od wody w aparatach rektyfikacyjnych.

Oczyszczony furfuroł znajduje zastosowanie w przemyśle naftowym dla oczyszczania olejów, oraz w przemyśle tworzyw sztucznych do wyrobu żywic fenolo-aldehydowych. Przez kondensację furfurołu z fenolem otrzymuje się przy użyciu katalizatora kwaśnego żywicę typu nowolaku, przy zastosowaniu katalizatora zasadowego — żywicę typu rezolowego (utwardzalną przez ogrzewanie).

3) Hodowlę drożdży prowadzi się identycznie jak w wypadku przerobu materiału lignocelulozowego z drewna drzew iglastych.

Drugi stopień hydrolizy kompleksowej przeprowadza się w warunkach ostrzejszych (wyższa temperatura), przy czym hydrolizie podlega celuloza dając heksozy, które przerabia się na alkohol etylowy. Wykorzystuje się również (jak wyżej podano) i produkt odpadkowy hydrolizy — ligninę techniczną. Wspomniałem już powyżej, że z drewna właściwego wykorzystujemy dla produkcji celulozowo-papierniczej tylko 45—50%. Jaka jest tego przyczyna i co się dzieje z resztą substancji drzewnej? Jest to zagadnienie niezwykle poważne zarówno w skali światowej jak i w Polsce.

Drewno składa się z celulozy, hemiceluloz, ligniny, oraz substancji ekstrakcyjnych i mineralnych.

Przy produkcji mas celulozowych papierniczych pragniemy usunąć z drewna wszystkie składniki niewęglowodanowe, a pozostawić możliwie całą holocelulozę. Niestety, nie potrafimy w czasie roztwarzania drewna usunąć ligniny, nie usuwając równocześnie pewnej części hemiceluloz, a przy alkalicznym roztwarzaniu także i pewnej ilości celulozy. Pozostają natomiast pewne ilości ligniny (1,5—4,0%), substancji mineralnych (0,4—1,1%) i ekstrakcyjnych (0,2—0,4%). W rezultacie zamiast wydajności ok. 65% (odpowiadającej zawartości holocelulozy w drewnie) uzyskujemy w praktyce wydajności poniżej 50%. Przy wyrobie mas celulozowych do przeróbki chemicznej wydajności są jeszcze niższe (ok. 40%). Oznacza to, że przeszło 50% substancji drewna przechodzi do roztworu lub ulatnia się.

Rozpatrzmy zachowanie się ligniny, hemiceluloz i substancji ekstrakcyjnych w czasie roztwarzania drewna i możliwości wykorzystania tej ich części, która nie wchodzi w skład mas celulozowych.

Roztwarzanie drewna odbywa się dziś głównie 2 metodami: kwaśną (siarczynową) lub alkaliczną (siarczanową). Inne metody są stosunkowo tak nieznacznie rozpowszechnione, że mogą tu być pominięte.

A. Metoda roztwarzania siarczynowego

I. Wykorzystywanie ługu posiarczynowego

W procesie roztwarzania siarczynowego do roztworu przechodzą głównie substancje niecelulozowe: lignina w postaci soli wapniowych kwasów lignosulfonowych oraz hemicelulozy w postaci cukrów.

Ług posiarczynowy, oddzielony od masy celulozowej, przedstawia brunatny roztwór o charakterystycznym zapachu, o stężeniu 10—14% suchej substancji. Skład suchej substancji ługu jest, podobnie jak i jego własności, b. zmienny w zależności od warunków jego otrzymania. Przeciętny skład ługu posiarczynowego jest następujący: 65—70% soli wapniowych kwasów lignosulfonowych, 20—30% cukrów, 6—10% popiołu (głównie siarczyn i siarczan wapnia) oraz nieznaczne ilości żywic, tłuszczów, tanin i takich substancji lotnych, jak furfuroł, metanol, kwas mrówkowy i octowy.

Ług posiarczynowy może być wykorzystywany przeważnie jedynie w postaci zagęszczonej (30—50% substancji abs. suchej) ze względu na trudności techniczne i nieopłacalność przewozu ogromnych ilości zbędnej wody. Oba główne składniki ługu posiadają różne własności, aczkolwiek są rozpuszczalne w wodzie. Lignosulfonian wapnia, oddzielony od węglowodanów, przedstawia sobą suchy, niehigroskopijny proszek jasno-kremowej barwy, nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych, natomiast stężony roztwór węglowodanów stanowi lepki, b. higroskopijny syrop. W mieszaninie własności jednego składnika wpływają na własności drugiego. Stężony ług posiarczynowy przedstawia gęsty, lepki syrop ciemnobrązowy, czasem aż prawie czarny.

Najracjonalniejsze jest wydzielanie z ługu posiarczynowego kwasów lignosulfonowych, które w stanie wolnym od domieszek przedstawiają znacznie cenniejszy surowiec do reakcji i syntez, aniżeli niejednorodna mieszanina różnych składników, jaką stanowi ług. Należy również, zarówno przed zagęszczaniem ługu, jak i przed ew. wyodrębnieniem związków ligniny, wykorzystać zawarte w ługu cukry. Często jednak, zwłaszcza jeśli chodzi o wykorzystanie własności koloidalnych ługu i jego działania jako lepiszcza, można zadowolić się stosowaniem zagęszczonego ługu, aczkolwiek osiągamy wówczas mniejszy stopień uszlachetnienia tego materiału.

Rozpatrzmy kolejno możliwości wykorzystania oddzielnie podstawowych składników ługu; cukrów i lignin, oraz samego ługu posiarczynowego.

1) Wykorzystanie cukrów zawartych w ługu posiarczynowym

Sucha substancja w ługu posiarczynowym zawiera 20–30% cukrów, które przechodzą w procesie roztwarzania drewna do roztworu głównie wskutek hydrolizującego działania kwasu warzelnego na hemicelulozę. Około 75% tych cukrów stanowią monosacharydy, których skład uzależniony jest od rodzaju roztwarzanego drewna. Heksozy, z wyjątkiem galaktozy, fermentują łatwo; pentozy nie ulegają fermentacji drożdżowej. Monosacharydy, które znajdują się w ługu pochodzącym z roztwarzania drewna świerkowego, zawierają przeciętnie: mannozy 30–40%, glikozy 30–35%, galaktozy 10%, ksylozy 15%, arabinozy 5%; stopień fermentacji tych cukrów, tj. stosunek ilości cukrów fermentujących do ogólnej ilości cukrów, wynosi 55–65%.

Całkiem inny jest skład monosacharydów w ługu przy roztwarzaniu drewna bukowego, a mianowicie: mannozy 10%, ksylozy 50%, arabinozy 15–20%, metylopentoz 10%, kwasów uronowych 10%; jak widać — ilość cukrów fermentujących jest tu znikoma.

Ogólna zawartość cukrów w ługu posiarczynowym wynosi 25–35 g/l i zależy od warunków roztwarzania (stopień roztworzenia masy, temperatura końcowa, a zwłaszcza zawartość CaO w kwasie warzelnym) oraz od stopnia rozcieńczenia ługu (technologiczne metody oddzielania go od masy). Fermentację alkoholową ługu przeprowadza się przy pomocy drożdży gatunku *Saccharomyces cerevisiae*; neutralizację prowadzi się mlekiem wapiennym lub rozdrobnionym kamieniem wapiennym (ew. szlamem pokaustyfikacyjnym z celulozowni pracujących metodą siarczanową). Jako pożywki stosuje się sole fosforowe i amonowe w ilościach np.: 0,1 kg siarczanu amonowego i 0,25 kg superfosfatu na 1 hl otrzymanego spirytusu. Poza tym w procesie fermentacji zużywa się na zakwaszenie środowiska i oczyszczenie drożdży około 0,5 kg H_2SO_4 /hl spirytusu; ze względu na niską zawartość cukrów w ługu sfermentowanym (1,0–1,4% alkoholu objętościowo) zużycie pary przy destylacji jest wysokie i wynosi około 1.500 kg/hl. Otrzymany spirytus zawiera 94,5–95,5% C_2H_5OH , 1,6–2,7% CH_3OH oraz 0,03–0,1% aldehydu. Ilość oleju fuzyjnego wynosi 0,3–0,4% w stosunku do spirytusu. Wydajność C_2H_5OH , waha się w zależności od rodzaju i ilości cukrów w ługu posiarczynowym: w idealnym wypadku można by teoretycznie otrzymać 160–170 l 95-procentowego spirytusu na 1 tonę łatwobielnej masy celulozowej. W praktyce uzyskujemy następujące wydajności: 50 l/t masy twardej oraz 90–100 l/t masy miękkiej.

Reasumując stwierdzić można, że proces otrzymywania alkoholu jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod wykorzystywania ługów posiarczynowych. Pierwsza spirytusownia posiarczynowa uruchomiona została w Szwecji wg metody Eckströma w 1909 r., a w 1930 r. zdolność produkcyjna spirytusowni na celulozowniach szwedzkich wynosiła około 20.000.000 l rocznie.

Od strony ekonomicznej proces ten również jest korzystny: koszt własny 1 l spirytusu siarczynowego jest mniej więcej równy kosztowi własnemu 1 l spirytusu z melasu, a niższy od spirytusu z hydrolizy drewna oraz ze zboża. Nie może on jedynie dotychczas dorównać kosztem spirytusowi syntetycznemu z ropy naftowej (tj. z etylenu). Należy tu jednak dodatkowo uwzględnić polepszenie własności ługu posiarczynowego dla różnych celów przez usunięcie cukrów, oraz zmniejszenie szkodliwości ścieków dla rzek wskutek mniejszego zapotrzebowania tlenu biologicznego.

Pentozy, pozostałe po fermentacji alkoholowej, można wykorzystać do otrzymywania drożdży pastewnych. Wydajność procesu wynosi 40–60% drożdży o zawartości 50–53% białka w stosunku do ilości pentoz albo 40–50 kg drożdży na 1 t abs.

suchej masy celulozowej świerkowej lub jodłowej (po uprzednim uzyskaniu spirytusu). Przy wyrobie masy z drewna liściastego (np. bukowego) nie prowadzi się fermentacji alkoholowej i ług posiarczynowy przerabia się od razu na drożdże pokarmowe, uzyskując wydajność około 150 kg drożdży na 1 t masy celulozowej.

Stosuje się tu drożdże nie posiadające zdolności fermentacyjnych, najczęściej *Torula utilis*, które wymagają jednak do oddzielenia od roztworu kosztownych pod względem inwestycji i w eksploatacji kwasoodpornych wirówek. W ostatnich czasach, zwłaszcza w Czechosłowacji, lansuje się użycie tzw. „grzybków mycelarnych”, nitkowanych pleśniaków w rodzaju *Oidium lactis*, które można oddzielić od ługu w sposób prosty i wydajny na filtrach ssących zmniejszając równocześnie o $\frac{1}{3}$ zapotrzebowanie na sole fosforu. Wadą *Oidium lactis* jest niższa zawartość białka (około 45%) oraz gorsza ich asymilacja przez żywe ustroje.

Drożdże pastewne stanowią dobrą paszę białkową o dużej stosunkowo zawartości witamin grupy B. Sprzyjają one zwiększeniu wagi i przyspieszeniu wzrostu zwierząt oraz polepszeniu np. udoju krów, nośności kur itp.

Aby drożdże pastewne były pełnowartościową paszą, brak im zawartości aminokwasów jak np. cystyny. Obecnie prowadzone są badania nad wyprodukowaniem drożdży zawierających aminokwasy.

Istnieją również inne możliwości wykorzystania cukrów fermentujących zawartych w ługu posiarczynowym, m. in. przy użyciu drobnoustrojów z gatunku *Clostridium acetobutylicum* można otrzymać ok. 45 kg alkoholu butylowego, 20–24 kg acetonu i ok. 6 kg C_2H_5OH na 1 tonę masy celulozowej; przy użyciu *Lactobacillus pentosus* uzyskać można ok. 130 kg kwasu mlekowego na 1 tonę masy celulozowej.

2) Wykorzystanie kwasów lignosulfonowych

Pomimo, że metoda siarczynowa znana jest już od 1867 r. (pierwszy patent Tilghmana), dokładny mechanizm sulfonowania ligniny i przechodzenia kwasów lignosulfonowych do roztworu nie jest dotychczas całkowicie wyjaśniony. Jedną z przyczyn jest niedostateczna dotychczas znajomość struktury samej ligniny. Przypuszczamy, że przechodzenie kwasów lignosulfonowych do roztworu odbywa się częściowo wskutek hydrolitycznego rozerwania kompleksu lignino-węglowodanowego oraz częściowo dzięki procesowi koloidowo-chemicznemu typu peptyzacji. Otrzymane kwasy lignosulfonowe posiadają różnej wielkości cząsteczki (cięż. cząst. 2000 do 18000) w różnym stopniu sulfonowane ($S:C = 1:20$ do $1:40$).

W laboratorium stosowane są różne metody wydzielania kwasów lignosulfonowych z ługu posiarczynowego, jak np. wytrącanie przy pomocy amin aromatycznych (wytrącają się tzw. α -kwasy), dializa, przepuszczanie przez kationity i anionity. Można zagaęścić roztwór lignosulfonianów wapnia do stanu stałego, ale związane to jest z dużymi trudnościami technicznymi. Poza tym suszenie jest również bardzo utrudnione wskutek skłonności kwasów lignosulfonowych do rozkładania się w wyższych temperaturach. Aczkolwiek proponowano wiele metod wydzielania kwasów lignosulfonowych z ługu przy pomocy takich związków jak: wapno, chlorek wapnia, zasadowy octan ołowiu, sole barowe, organiczne zasady i fenole, kwasy mineralne (pod ciśnieniem) — to jednak na skalę przemysłową dotychczas zastosowanie znalazł tylko proces tzw. Marathon-Howard.

W procesie tym stosuje się frakcjonowane trójstopniowe wytrącanie wapnem zasadowego lignosulfonianu wapnia i oddzielenie go na filtrze ssącym w postaci osadu o 30–35% suchej substancji. Metodą tą odzyskuje się 60–80% ligniny zawartej w ługu posiarczynowym.

Z różnych zastosowań kwasów lignosulfonowych na wyróżnienie zasługują:

- a) Jako surowiec do wytwarzania wymienników jonowych. Kwas lignosulfonowy, zawierający aktywną grupę sulfonową HSO_3 , odznaczają się zdolnością adsorbowania jonów z roztworu (własność ta odgrywa zresztą poważną rolę w początkowej fazie procesu roztwarzania metodą siarczynową). Własność tę wykorzystać można do wyrobu tzw. ligninitów, zarówno kationitów jak i anionitów. Stosuje się tu bądź bezpośrednią kondensację kwasów lignosulfonowych (sól sodową kwasu lignosulfonowego traktuje się H_2SO_4 , odparowuje i suszy się w temperaturze 130°C , co powoduje kondensację kwasów lignosulfonowych), bądź też kondensację z formaliną. Ta ostatnia metoda daje lepsze wyniki i była również opracowywana w Zakładzie Technologii Organicznej Politechniki Łódzkiej przez prof. A. Nowakowskiego. Uzyskał on dobre wyniki przy kondensacji alkalicznej z formaliną z następnym sulfonowaniem: pojemność uzyskanego kationitu (mierzona ilością gramorównoważników kationu na 1 kg wymiennicza) była zupełnie dobra, gdyż wynosiła 1,3. Aniony z kwasów lignosulfonowych otrzymać można przez kondensację ich z aminami (np. polietylenoiminą w obecności iperytu azotowego). Jakość ich jest jednak niezadowalająca (niska pojemność — ok. 0,2). Znacznie lepsze aniony uzyskać można z alkaliligniny otrzymanej z ługu posiarczynowego przez ogrzewanie go z alkalią pod ciśnieniem i następne zakwaszenie. Kondensację alkaliligniny przeprowadza się z polietylenoiminą w obecności dwuchloroetylenometyloaminy. Należy tu podkreślić, że ligninity uzyskane z ługu posiarczynowego niewiele ustępują pod względem zdolności wymiany jonów żywicom otrzymywanym z pochodnych fenolowych, że otrzymane kationity znacznie przewyższają produkowany w Polsce węgiel sulfonowany „Escarbo” i że są stosunkowo tanie.

- b) Jako surowiec do wyrobu mas plastycznych. Kwas lignosulfonowy znajdują coraz to szersze zastosowanie do wyrobu mas plastycznych jako surowiec odznaczający się zarówno zaletami jak i poważnymi wadami. Do wad należy zaliczyć: zawartość kwaśnych grup sulfonowych, nadających własności hydrofilowe, małą ilość grup fenolowych (tylko jedna grupa fenolowa przypada na jednostkę podstawową ligniny o ciężarze cząsteczkowym 840), co stwarza niewielkie szanse tworzenia wiązań poprzecznych w czasie formowania oraz ciemną barwę otrzymanych mas.

Do zalet należy zaliczyć: odporność na działanie mikroorganizmów, dobre własności mechaniczne i łatwość obróbki otrzymanych mas, a przede wszystkim dostępność i taniość surowca, stanowiącego produkt uboczny jeśli nie odpadkowy. Masy czysto ligninowe odznaczają się niską jakością. Ze względu na pewne podobieństwo do fenolu kwasy lignosulfonowe mogą być użyte jako termoplastyczne spoiwo, zastępując połowę frakcji fenolowej w masach plastycznych fenolowo-formaldehadowych, nie wpływając na ich własności wytrzymałościowe i chłonność wody. Można stosować je także do produkcji mas uwarstwionych (tzw. laminatów) oraz do wyrobu płyt prasowanych drogą kondensacji z formaliną i furfurem.

Zdesulfonowana lignina jako produkt odpadkowy przy uzyskiwaniu waniliny z ługów posiarczynowych stanowi jeszcze cenniejszy surowiec do wyrobu mas plastycznych (praktyczne zastosowanie w Marathon).

- c) Jako surowiec do wyrobu waniliny. Kwasy lignosulfonowe pod wpływem oksyhydrolizy rozkładają się na niskocząsteczkowe produkty, dające m. in. aldehyd aromatyczny — wanilinę (4-oksy-3-metoksy-benzaldehyd).

Istnieje cały szereg metod i patentów — na ogół wszystkie przewidują hydrolizę alkaliczną pod ciśnieniem w temp. 130 — 160°C oraz utlenianie tlenem lub nitrobenzenem. W Polsce opracowania została przez inż. Z. Kina metoda otrzymywania waniliny wypróbowana z powodzeniem na instalacji ćwierćtechnicznej, a obecnie znajduje się w budowie fabryka waniliny. Wydajność waniliny z ligniny przy alkalicznej hydrolizie wynosi 2 — 7% (zależy ona wg Hägglunda od stopnia zulfonowania ligniny). Oczywiście, że zastosowanie waniliny jedynie jako namiastki owocu wanilii (*Vanilla planifolia*) do celów cukierniczych i perfumeryjnych nie może stanowić poważniejszego wykorzystania ługów posiarczynowych. Jedną fabrykę masy celulozowej siarczynowej mogłaby zaspokoić zapotrzebowanie całej Europy.

Jednakże istnieją możliwości znalezienia szerszego zastosowania dla waniliny, m. in. np. niedawno zwrócono uwagę na kwas wanilinowy otrzymywany z wydajnością do 90% przez stopienie waniliny z mieszaniną KOH i NaOH (zawartość NaOH w mieszaninie winna wynosić optymalnie 20 — 60%) w temperaturze 240 — 245°C . W wyższej temperaturze powstaje prawie wyłącznie kwas protokatechowy $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})_2$.

Złożone estry kwasu wanilinowego mogą być wykorzystane jako substancje nietrujące, nadające się do konserwowania żywności, czynniki antymikrobowe i substancje pochłaniające promienie ultrafioletowe. Należy oczekiwać znacznego zapotrzebowania na estry kwasu wanilinowego przez przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny i chemiczny.

- d) Jako surowiec do wyrobu rozpuszczalników. Wielkie możliwości masowego zastosowania ługu posiarczynowego istnieją w procesie uwodornienia zawartej w nim ligniny. Prowadząc reakcję w środowisku alkalicznym (5 -procentowy NaOH) w temperaturze 260°C i stosując różne niezbyt aktywne katalizatory, otrzymać można prawie wyłącznie produkty fenolowe z wydajnością 40 — 50% w stosunku do wagi ligniny, w tym około 15% (od wagi ligniny) stanowią fenole monocykliczne, jak gwajakol $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{OH}$, p-krezol $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ i pirokatechina $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Stosując wysokoaktywne katalizatory (np. katalizator niklowy Renaya) przy ciśnieniu 500 — 800 atmosfer, otrzymać można około 45% (od wagi ligniny) pochodnych cykloheksanu, stanowiących potencjalny surowiec dla wyrobu takich włókien syntetycznych, jak „steelon”.

Przez destylację mieszaniny produktów uwodornienia ligniny uzyskuje się (z wydajnością ok. 70%) klarowną, oleistą ciecz, znajdującą zastosowanie przy wyrobie rozpuszczalników dla lakierów, smarów itp. Z 1 m^3 wywaru pofermentacyjnego z ługu posiarczynowego otrzymać możemy 12 — 14 kg mieszaniny cyklicznych alkoholi przy zużyciu $8,5$ — $10,0\text{ m}^3$ wodoru. Proces ten należy uważać za jedną z najbardziej obiecujących metod wykorzystywania ługów posiarczynowych.

- e) Jako środek pianotwórczy przy produkcji pianobetonu. Kwas lignosulfonowy po zmieszaniu z cementem, piaskiem i wodą daje trwałą pianę utrzymującą się aż do skrzepnięcia betonu.
- f) Jako środek zwiększający aktywną powierzchnię płyt akumulatorowych. Kwas lignosulfonowy stosuje się jako wypełniacz ujemnych płyt akumulatorowych. Przez zwiększenie ich aktywnej powierzchni powoduje on wzrost początkowej energii akumulatora i sprzyja utrzymaniu jej w czasie pracy.
- g) Jako środek garbujący. Sole sodowe, magnezowe i amonowe kwasów lignosulfonowych posiadają pewne własności garbujące i wypełniające skórę. Aby otrzymać właściwy produkt należy usunąć z ługu wapń, SO_2 , żelazo i węglowodany i traktować pozostałość H_2SO_4 , aby uzyskać kwas lignosul-

fonowy, który następnie przeprowadza się w odpowiednią sól. Wapno usuwamy traktując ług posiarczynowy siarczanem glinu lub żelaza, kwasem szczawiowym lub mlekowym. Węglowodany usuwamy przez fermentację. Otrzymany produkt nie może być stosowany jako samodzielny garbnik, gdyż daje skóry niskiej jakości, twarde i sztywne. Jednakże dzięki właściwościom koloidalnym stanowi on doskonały emulgator dla naturalnych garbników w kombinacji z którymi znajduje dość szerokie zastosowanie. Lepsze znacznie wyniki otrzymuje się przez kondensację kwasów lignosulfonowych zawartych w ługu posiarczynowym z hydroksywiązkami aromatycznymi (np. dwuhydroksy-dwufenylo-sulfonem): otrzymane rozpuszczalne garbniki syntetyczne typu taninganów, wyrabiane u nas wg metody prof. Urbańskiego i dr Okonia, stanowią wartościową namiastkę naturalnych garbników i przewidziany jest poważny rozwój ich produkcji.

3) Wykorzystanie ługów posiarczynowych stężonych

Do niedawna zagadnienie zagęszczania ługu posiarczynowego uważane było za nierozwiązalne ze względu na występującą niezwykle silną inkrustację wymienników ciepła i powierzchni ogrzewalnych. W ostatnim dziesięcioleciu zagadnienie to zostało rozwiązane prawie równocześnie (aczkolwiek w różny sposób) przez Rosenblada i Ramena. Pierwszy — stosuje spiralne wymienniki ciepła umożliwiające kolejne przełączanie pary i ługu, dzięki czemu para zmywa i usuwa gromadzący się osad. Drugi — stosuje przegrzanie roztworu i wytrącenie siarczanu wapnia w postaci szlamu, który nie powoduje już większej inkrustacji.

Nowo wprowadzany elektromagnetyczny odwapniacz systemu Vermeirena pozwoli jeszcze bardziej ułatwić i usprawnić proces zagęszczania ługu posiarczynowego. Obecnie należy opracować i wprowadzić metodę wydajnego suszenia ługu na proszek, co znakomicie ułatwi jego przewóz i rozprowadzenie.

Zagęszczenie ługu przeprowadza się bądź celem pozbycia go balastu wodnego (co ułatwi transport i czyni go ekonomicznie racjonalnym), bądź też celem nadania mu konsystencji, przy której wykazuje on pożądane specyficzne właściwości fizyczne i fizykochemiczne.

Duże możliwości przedstawia wykorzystanie właściwości zagęszczonego ługu jako lepiszcza. Wymienić tu należy następujące zastosowania:

- Jako spoiwo do mas rdzeniowych formierskich w odlewnictwie. Zaletą tego spoiwa jest łatwość jego przyrządzania i użycia, stosunkowo niewielka wydzielalność gazów z masy rdzeniowej, zawierającej ług posiarczynowy, wreszcie — taniść. Wadą jego jest wysoka higroskopijność. Dodatek ługu do mas rdzeniowych nie powinien przekraczać 3 — 4%.
- Jako lepiszcze przy produkcji brykietów z miału węglowego dla celów opałowych oraz przed uwodornieniem lub suchą destylacją. Stosuje się 5—6% ługu o gęstości 30 Bé w temp. 60 — 70°C w zamian deficytowego paku. Wadę brykietów, którą stanowi brak odporności na wpływy atmosferyczne, można usunąć częściowo przez dodatek gliny, powlekanie warstwą wodoodporną, a najlepiej półkokosowanie.
- Jako lepiszcze do brykietowania zmielonej rudy cynkowej dla wypalania w piecach muflowych.
- Jako spoiwo przy formowaniu cegieł ogniotrwałych. Ług posiarczynowy zastępuje tu stosowane zwykle wapno, które dodane w większej ilości obniża odporność produktu na żar. Dodatek ługu pozwala obniżyć ilość wapna do 1/2%, polepszając równocześnie zdolność masy do formowania.
- Jako środek klejący lub składnik klejów. Ług posiarczynowy znajduje tu szerokie zastosowanie. Stosuje się go do wyrobu kleju do nalepek pocztowych i kolejowych, do sklepania

warstw tektury falistej itp. Klej uzyskany przez strącenie wapnem siarczynów, ich oddzielenie, stężenie roztworu i zmieszanie z gęstym mlekiem wapiennym stanowi namiastkę klejów dekstrynowych, stosunkowo niskowartościową wskutek ciemnej barwy i niskiej wodotrwałości. Odbarwienie kleju uzyskać można przez dodatek tiosiarczanu sodowego i kwasu szczawiowego, wodotrwałość zaś przez dodatek substancji białkowych, jak albumina, kazeina itp.

- Jako środek do cementowania linoleum z podłogą. Właściwości adhezyjne ługu posiarczynowego są tu pożądane: ług stężony miesza się z podłożem glinowym przez dodanie środka konserwującego.
- Jako środek do ulepszania nawierzchni dróg. Ług posiarczynowy stanowi tu zarówno środek pyłochłonny jak i wiążący dla składników nawierzchni. Ług jest dobrym stabilizatorem powierzchni niezależnie od pogody; przy sypkiej nawierzchni — zlepia ją, utwardza i wygładza, a równocześnie zapobiega nadmiernej penetracji wody. Zużycie ługu na 1 km bieżącej drogi wynosi ok. 0,5 m³ miesięcznie; a więc na każdą tonę dobowej produkcji masy celulozowej można konserwować 360 km dróg o nawierzchni nie twardej.

Właściwości koloidalne ługu posiarczynowego przedstawiają również duże możliwości zastosowania:

- Jako plastifikator betonu. Dodatek ok. 0,3% (w przeliczeniu na suchą substancję) stężonego ługu posiarczynowego o małej (poniżej 10%) zawartości substancji redukujących (najlepiej zagęszczonego wywaru pofermentacyjnego) — zwiększa plastyczność betonu, a więc umożliwia zmniejszenie ilości wody zarobowej, tj. obniżenie wskaźnika wodo-cementowego, co z kolei wpływa dodatnio na strukturę betonu i jego wytrzymałość. Przez dodawanie plastifikatora do betonu można uzyskać oszczędność 8 — 10% cementu bez obniżenia właściwości wytrzymałościowych betonu. Pierwsze próby na wielką skalę przeprowadzono niedawno w Nowej Hucie — dały one pozytywne wyniki i należy oczekiwać coraz szerszego stosowania ługu posiarczynowego przy wyrobie betonu. Obecnie Instytut Technologii Krzemianów wspólnie z Instytutem Techniki Budownictwa prowadzi prace nad stosowaniem do tego celu czystych kwasów lignosulfonowych (lub ich soli wapniowych), albo też ługu posiarczynowego w postaci suchego proszku otrzymanego w wyniku procesu polimeryzacji w temp. 170 — 180°C.
- Jako surowiec pomocniczy w przemyśle cementowym. Ług posiarczynowy służy jako środek upłynniający szlam cementowy, otrzymywany przez mielenie mieszanki surowcowej z wodą. Dodatek ok. 3% ługu (wraz z 2% żużla wielkopieczowego granulowanego) pozwala obniżyć zawartość wody w szlamie o 7%, a tym samym zaoszczędzić ok. 8—12% paliwa, zwiększyć wydajność pieców (dzięki skróceniu strefy suszenia i podgrzewania), oraz zwiększyć wydajność urządzeń mielących i pomp, a także polepszyć wykorzystanie basenów, zbiorników itp.
- Wg teorii prof. Budnikowa upłynnienie szlamów uwarunkowane jest rodzajem adsorbowania jonów. Jeśli aniony (zwłaszcza OH) adsorbowane są silniej niż kationy, zachodzi upłynnienie wskutek ujemnego naładowania się cząsteczek i wzajemnego odpychania się.
- Jako surowiec pomocniczy w przemyśle ceramicznym. Ług posiarczynowy, zastosowany jako dodatek do lew ceramicznych, podnosi ich plastyczność. Dodanie niewielkiego procentu ługu do masy wywiera dodatni wpływ na wytrzymałość czerepu wyrobów ceramicznych w stanie surowym.
- Jako środek pomocniczy przy flotacji rud. Wykorzystywane tu są właściwościami dyspersyjnymi ługu posiarczynowego, zawierają-

cego kwasy lignosulfonowe w stanie rozproszenia koloidalnego. Własności te sprzyjają tworzeniu się emulsji i stabilizacji zawiesziny ciał stałych w roztworach.

- e) Jako materiał do wyrobu mydeł i środków piorących. Wykorzystywane tu są własności koloidalne ługu posiarączynowego i jego zdolność do tworzenia zasadowych soli powodujących dobre pienienie się. Mydła kwasów lignosulfonowych są specjalnie przydatne przy wodzie twardej lub morskiej, ponieważ, w odróżnieniu od soli wapniowych kwasów tłuszczowych, zasadowa sól wapniowa kwasu lignosulfonowego jest rozpuszczalna w wodzie. Na tej samej zasadzie oparte jest zastosowanie ługu posiarączynowego jako środka do zwalczania kamienia kotłowego.
- f) Jako środek do rozprowadzania czynników grzybo- i owadobójczych, stosowanych w postaci pasty lub lepkiego smaru Ług posiarączynowy działa tu jako środek rozpraszający.
- g) Jako środek emulgujący do wyrobu płynów do natryskiwania roślin. Fleming i Reedy (1927 r.) otrzymali dobry wapienno-siarkowy preparat, przepuszczając H_2S przez zagęszczony ług posiarączynowy, w wyniku czego powstaje siarczek wapnia i wolna siarka (z dwusiarczynu zawartego w ługu).

Własności chemiczne składników mogą również być wykorzystane z powodzeniem. Na uwagę zasługują następujące zastosowania:

- a) Jako nawóz lub surowiec do wyrobu nawozów sztucznych. Ponieważ lignina przekształca się w kwas humusowy, stanowiący podstawę do utworzenia humusu, powinna ona stanowić czynnik ulepszający glebę. Z tego względu zagadnienie to stanowi punkt zainteresowania wielu chemików. Istnieją uzasadnione powody do przypuszczenia, że ług posiarączynowy, zwłaszcza w razie zastosowania w kwasie warzełnym zasady amonowej zamiast wapniowej, może znaleźć szerokie zastosowanie jako nawóz. Niedostatecznie zbadane jest dotychczas zachowanie się kwasu lignosulfonowego w glebie.

Knösel (patent) zaproponował wyrób nawozu sztucznego przez zmieszanie równych ilości ługu posiarączynowego stężonego do 25°Bé i zmielonego żuźla tomasowskiego. W otrzymanym produkcie praktycznie cały kwas fosforowy znajduje się w postaci rozpuszczalnej. Były również przeprowadzane (przez Philipsa 1938 r.) próby nawożenia gleby ługiem posiarączynowym amonowanym; próby te nie zostały jednak uwieńczone całkowitym sukcesem. Nie ulega jednak wątpliwości, że pomyślnie rozwiązanie tego zagadnienia jest możliwe i że powinno ono zapewnić możliwości zastosowania ogromnych ilości ługu posiarączynowego.

- b) Jako pasza dla bydła. Stutzer (1909 r.) stwierdził, że litr ługu posiarączynowego o zawartości 120 g substancji suchej przedstawia jako pasza dla bydła wartość około 550 kalorii. Wg jego metody należy zagaścić pod próżnią 100 l ługu do 50 l, zmieszać z 0,5 kg formaldehydu i wapnem mielonym, a następnie przefiltrować. Po dalszym zateżeniu filtrat miesza się z melasem i 6¼ kg torfu. W ten sposób z 100 l ługu otrzymuje się 45 kg paszy dla bydła. Brak jest danych odnośnie prawdziwej wydajności tej paszy.
- c) Jako środek do wyrobu materiałów izolacyjnych i sztucznej skóry. Ług posiarączynowy stęży się w tym celu do 30°Bé, do kwasu (patent Frainera z 1906 r.) daje aldehydu (np. formaldehydu) a następnie ogrzewa się
- d) Jako surowiec w przemyśle barwników. Pewne bardzo ograniczone zastosowanie znalazł ług posiarączynowy przy wyro-

bie barwników siarkowych, przy redukcji indygo oraz przy wyrobie indantrenu itp. barwników.

- e) Jako środek redukujący. Np. w obecności alkaliów ług posiarączynowy redukuje nitrobenzen dając jako główny produkt reakcji sulfonian p-azobenzenu, a poza tym azoksybenzen i anilinę. Wydajność reakcji zależy od stężenia reagenta.

II. Wykorzystanie lotnych substancji ekstrakcyjnych

W czasie drugiej połowy roztwarzania siarczynowego α -pinen, zawarty w substancjach ekstrakcyjnych drewna, ulega procesowi utlenienia, którego warunki nie są jeszcze dostatecznie zbadane. Produkt utlenienia α -pinenu-p-cymen (izopropyl-p-toluen) znajduje się w kondensacie wodnym z odgazowań górnych warnika w postaci tzw. surowej terpentyny siarczynowej obok niewielkiej ilości metanolu, acetonu, aldehydów oraz kwasu octowego i mrówkowego. Wydajność frakcji wrzącej w 170 — 180°C, zawierającej głównie p-cymen, wynosi 45 — 75% w stosunku do surowej terpentyny, a 1,5 — 3,8 kg na 1 tonę masy celulozowej. Oczyszczanie surowego p-cymenu odbywa się drogą alkalicznego traktowania i destylacji z parą wodną. Dotychczas produkt ten nie był na ogół odzyskiwany z braku odpowiednich zastosowań. Ostatnio zwraca się jednak na niego znacznie większą uwagę, gdyż przedstawia on dość ciekawe możliwości jako surowiec chemiczny. Przede wszystkim przedstawia on doskonały rozpuszczalnik dla barwników, lakierów i żywicy. Poza tym jest on cennym produktem wyjściowym dla otrzymywania m. in. tymolu, który działa 25 razy silniej bakterioobójczo niż fenol. Z tymolu drogą syntezy można otrzymać mentol racemiczny, mający zastosowanie głównie w przemyśle perfumeryjnym, gdzie może być zastosowana również inna pochodna p-cymenu, mianowicie metyloacetofenon posiadający przyjemny zapach świeżego siana. Przez utlenienie p-cymenu kwasem azotowym otrzymuje się najpierw kwas toluilowy a następnie tereftalowy. Badania prof. A. Nowakowskiego wykazały dobrą wydajność utleniania p-cymenu do kw. tereftalowego przy pomocy tlenu w obecności kontaktu — MnO_2 . Posiada to ważne znaczenie, gdyż otwiera to możliwość produkowania włókna syntetycznego tzw. „Teryleni“, będącego polimerem estru kw. tereftalowego i glikolu etylenowego.

B. Metoda roztwarzania siarczanowego

I. Wykorzystanie ligniny zawartej w ługu czarnym

W metodzie siarczanowej lignina reaguje z kwaśnym siarczkiem sodu $NaHS$, powstającym wskutek hydrolizy Na_2S . $NaHS$ reaguje prawdopodobnie z grupą karbonylową ligniny, tworząc grupę merkaptanową, dzięki której z alkalią powstaje rozpuszczalna sól sodowa. Ta tio-grupa ma nieco bardziej kwasowy charakter, aniżeli grupa wodorotlenowa fenolowa, która tworzy się przy roztwarzaniu drewna metodą sodową. Dzięki temu lignina łatwiej przechodzi do roztworu w postaci tioligniny, aniżeli alkaliligniny.

Przeważająca ilość ługów czarnych zawierających tioligninę zostaje spalona w kotłach sodowych celem regeneracji alkaliów i wykorzystania ciepła spalania substancji organicznych. Jednakże już dziś kilka fabryk wydziela ligninę z ługów czarnych. Odbywa się to przez łagodne zakwaszenie ługu, przy czym wytrącają się ligniniany sodu, które następnie działaniem mocnego kwasu przeprowadza się w ligninę. Jedną z metod stosuje nasycanie ługu czarnego CO_2 , przepuszczając przez ług gazy spalinowe. Wytrąca się przy tym 40 — 60% ligniny, która ogrzana do 90°C stapia się w postaci lepkiej smoły. Przez dekantację smołę oddziela się od roztworu, rozpuszcza w gorącej wodzie, a ligninę wytrąca się przy pomocy H_2SO_4 w ściśle określonych

warunkach. Osad zostaje przefiltrowany i przemyty. Oczyszczona lignina (zarówno drzew liściastych jak i iglastych) pochodząca z alkalicznego roztrawiania drewna może być zastosowana m. in. jako wypełniacz mas plastycznych i papierów impregnowanych sztucznymi żywicami; jako środek pomocniczy przy wytwarzaniu emulsji asfaltowych i zmniejszaniu ciepłoty na zimno wysoko-temperaturowych asfaltów; jako środek do wyrobu laminatów papierowych, używanych w przemyśle meblarskim i jako dekoracyjny materiał budowlany. Duże możliwości przedstawia zastosowanie ligniny jako wypełniacza wzmacniającego w gumie syntetycznej. Wg danych literatury otrzymany produkt jest jaśniejszy, posiada niższy ciężar właściwy, zwiększone wydłużenie w chwili zerwania oraz wzdierność i wytrzymałość przy wysokiej zawartości wypełniacza. Można też rozpuścić ligninę wraz z lateksem w alkaliach i uzyskawszy doskonałą dyspersję ligniny w lateksie, wytrącić wspólnie oba te składniki kwasem (HCl , H_2SO_4 lub CH_3COOH) w stanie doskonałego wymieszania i rozdrobnienia. Metoda ta, opracowywana obecnie w Instytucie Przemysłu Gumowego (mgr St. Pauszny), rokuje dobre nadzieje zastąpienia deficytowej sady kanałowej.

Poza tym lignina z ługów czarnych znajduje zastosowanie, podobnie jak i kwasy lignosulfonowe (a nawet z lepszym efektem), jako aktywator organiczny ujemnych płyt akumulatorów ołowianych, do wyrobu farb drukarskich, jako emulgator środków owadobójczych, do zmiekczenia wody kotłowej i odżelaziania wody produkcyjnej.

II. Wykorzystanie lotnych substancji ekstrakcyjnych

Przy odgazowaniu wurnika ulatniają się terpeny, które nie ulegają zmianie w procesie roztrawiania siarczanowego. Można je z łatwością uchwycić przez kondensację i dekantację ciągłą w postaci tzw. surowej terpentyny siarczanowej. Zawiera ona około 60% α -pinenu, 15 — 20% β -pinenu i mniejsze ilości monocyklicznych terpenów (dipenten), terpineolu itp. Poza tym zawiera ona ślady siarczku dwumetylu i merkaptanu metylowego oraz metanolu, acetonu i ketonów. Zanieczyszczenia te nadają jej odrażający zapach. Wydajność surowej terpentyny zależy od wielu czynników (rodzaj drewna roztrawianego, pora roku, stosunek twardzieli do bielu, wiek drewna, a także temperatura odgazowania) i w związku z tym waha się w szerokich granicach: od 5 do 15 kg na 1 tonę masy celulozowej siarczanowej. Ze względu na odrażający zapach stosuje się cały szereg metod oczyszczania i odwadniania surowej terpentyny siarczanowej, jak np. poddawanie działaniu czynników utleniających, alkaliów lub adsorbentów, naświetlanie promieniami ultrafioletowymi itp. Najskuteczniejsza jednak okazała się metoda frakcjonowanej destylacji z parą wodną.

Najpowszechniejsze użycie znalazła terpentyna siarczanowa w przemyśle farb i lakierów, ale mogłaby również znaleźć zastosowanie w przemyśle chemicznym jako półprodukt do wyrobu terpineolu lub kamfory. Były również próby używania odpowiednio oczyszczonej terpentyny siarczanowej jako paliwa do silników wewnętrznego spalania.

III. Wykorzystanie nielotnych substancji ekstrakcyjnych

Kwasy żywiczne i tłuszczowe w czasie roztrawiania alkalicznego przechodzą do roztworu jako sole sodowe. Na powierzchni zagełszczonego ługu czarnego zbiera się tzw. „mydło siarczanowe” w ilości ok. 50 kg na 1 tonę masy celulozowej. Zawiera ono około 45% kwasów żywicznych i tłuszczowych, resztę stanowi woda i sole sodowe. Rozkład tego mydła H_2SO_4 daje ciemną smolistą ciecz, tzw. surowy olej talowy w ilości około 30 kg/l tonę masy. Zawiera on mieszaninę kwasów żywicznych i tłuszczowych (w różnym stosunku, zależnym od rodzaju drewna

i klimatu), oraz substancji niezmydlających się (4 — 10%) i substancji rozpuszczalnych w eterze naftowym (około 2%).

Kwasy żywiczne (stanowiące 35 — 65% oleju) składają się z mieszaniny kwasów abietynowych. Kwasy tłuszczowe (stanowiące 30 — 60% oleju) składają się głównie z kwasu linolowego (50 — 80%), linolenowego (5 — 15%) oraz olejowego (17 — 45%). Substancje niezmydlające się zawierają zawsze alkohol lignocerylowy oraz obojętną krystaliczną substancję, tzw. fitosterynę (ok. 3%), stanowiącą mieszaninę różnych steryn (wielopierścieniowych alkoholów hydroaromatycznych) pochodzenia roślinnego, wśród których znajdują się sitosteryna, ergosteryna i in.

Destylacja z parą wodną i pod próżnią daje oczyszczony olej talowy w ilości około 20 kg/l tonę masy celulozowej. Można również rozdzielić kw. tłuszczowe od żywicznych. Olej talowy stanowi b. cenny i poszukiwany surowiec dla przemysłu chemicznego. Olej ten stosuje się bezpośrednio do wyrobu mydeł przemysłowych i do prania lub po sulfonowaniu wyrabia się zeń mydła rozpuszczalne. Używa go się jako emulgatora do przygotowywania emulsji asfaltowych i pewnych gatunków farb. Szerokie zastosowanie znajduje również olej talowy jako pomocniczy środek flotacyjny przy koncentracji superfosfatów oraz różnych rud. Dr St. Porejko prowadzi badania nad częściowym zastąpieniem przy produkcji lakierów deficytowego oleju lnianego — olejem talowym, estryfikowanym pentaerytrytem; próby dotychczasowe dały wyniki pozytywne. Specjalne zastosowanie znajduje zawarta w oleju talowym fitosteryna; używa się jej w przemyśle kosmetycznym jako emulgatora do kremów oraz w przemyśle farmaceutycznym, gdzie przeprowadza się fotochemiczną jej przemianę w przeciwnie działającą witaminę D_2 (kalCIFEROL).

Jakie wnioski należy wysnuć z tego przeglądu możliwości wykorzystania produktów ubocznych i odpadkowych przemysłu celulozowego?

Obecnie celulozownie na całym świecie spalają lub wpuszczają do rzek ścieki, które zawierają około 24.000.000 ton substancji organicznych, pochodzących z tak deficytowego surowca, jakim jest dziś papierówka (nawiasem mówiąc poza stratą cennego surowca, odpowiada to zanieczyszczeniu rzek przez osiedla i miasta o łącznej liczbie mieszkańców wynoszącej 120.000.000). Wśród tych bezpowrotnie traconych substancji organicznych znajduje się około 15.000.000 ton ligniny oraz około 3.000.000 ton cukrów. Poza tym zmarnowaniu ulegają duże ilości terpentyny siarczynowej i siarczanowej oraz odpadków drzewnych (kora, strużyny i trociny), a także niecałkowicie wykorzystywany jest olej talowy.

Właściwe wykorzystanie tych olbrzymich ilości bezpowrotnie traconych surowców stanowi dziś przedmiot badań i studiów wielkiej rzeszy uczonych i praktyków, którzy dążą do zastąpienia nimi wielu deficytowych materiałów ograniczających rozwój gospodarki. Wśród tej wielkiej rzeszy poszukiwaczy właściwych zastosowań dla marnowanej dziś większej części drewna, zużywanego jako papierówka, nie brak i badaczy polskich, ale udział ich jest jeszcze niedostateczny i wysiłki ich winny ulec wielokrotnieniu. Pełne wykorzystanie papierówki jako cennego surowca chemicznego zmieni całkowicie charakter przemysłu celulozowego: masa celulozowa, ścier i papier staną się wówczas produktami ubocznymi przy przerobie papierówki na różnorodne i cenne produkty przemysłu chemicznego. Wydaje się, że osiągnięcie takiego stanu nie jest wcale utopią, lecz realną możliwością zależną jedynie od efektywności naszej pracy nad rozwiązaniem całego szeregu zagadnień poważnych i trudnych, jednak całkowicie już dziś możliwych do zrealizowania.

Modyfikacja procesu solvayowskiego

E. Pischinger i H. Koneczny

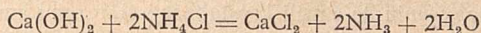
Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu
M. Kopernika w Toruniu

661.321.31

Omawiane w „Przemśle Chemicznym” zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym (1) jest niewątpliwie ważnym zagadnieniem interesującym nie od dzisiaj specjalistów w tej dziedzinie.

Wydaje się celowe omówienie szeregu modyfikacji metody Solvaya mających na celu lepsze wykorzystanie surowców wyjściowych i zmniejszenie odpadków.

Głównym odpadkiem jest niewątpliwie chlorek wapnia otrzymywany w procesie regeneracji amoniaku w ilościach równoważnych ilości produkowanego dwuwęglanu jak wynika z reakcji:



Pewna nieznacząca ilość otrzymywanego chlorku wapnia jest przerabiana na $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), reszta zaś w postaci płynu podestylacyjnego odprowadzana do kanału.

Płyn podestylacyjny oprócz chlorku wapnia zawiera dość dużo nieprzereagowanego chlorku sodu, jak to zresztą wynika z przytoczonej tabeli 1 (1).

Tabela 1

Skład płynu z destylatora w kg/t sody

H_2O	Ca(OH)_2	CaCO_3	SiO_2	NaCl	KCl	Na_2SO_4	NH_4OH	CaCl_2
7849,2	105,4	73,5	64,5	465,6	16,2	14,6	1,9	1025,4

Zapotrzebowanie na chlorek wapnia w porównaniu z sodą jest minimalne i możemy praktycznie uważać, że całkowita ilość chlorku wapnia jest odprowadzana do kanału.

Chociaż wapń jest surowcem tanim, jednakże tak duże straty tego surowca są marnotrawstwem.

Nic więc dziwnego, że od zarania produkcji sody metodą Solvaya usiłowano rozwiązać to zagadnienie przez modyfikację powyższej metody i wyeliminowanie z procesu produkcyjnego destylacji.

Zagadnienie to rozwiązywano w różny sposób i z różnym skutkiem do dnia dzisiejszego, jak to zobaczymy po omówieniu następujących metod:

1. Metody Schreiba
2. Metody Lemana
3. Metody „Potazot”
4. Metody Uemura i Hara
5. Metody NIUIFu
6. Metody GIPChu

1. Metoda Schreiba

Już w latach osiemdziesiątych wieku XIX znana była propozycja Schreiba polegająca na tym, że ług filtracyjny po odsączeniu dwuwęglanu nie był kierowany do destylacji, lecz przerabiany na salmiak (3).

Wydzielanie salmiaku proponowano przeprowadzać dwoma sposobami, a mianowicie przez wymrozenie lub też przez odparowanie do stanu nasycenia względem NaCl a następnie ochłodzenie wodą, co powoduje krystalizację salmiaku. Na jedną tonę sody można otrzymać 1 tonę salmiaku i 0,34 t NaCl . Metodę tę wykorzystano w małych rozmiarach na skalę techniczną w ZSRR w Donieckiej Fabryce Sody, gdzie produkcja wynosiła 2 — 3 tysięcy ton rocznie.

Największą trudnością w procesie produkcyjnym było korodujące działanie salmiaku na aparaty wyparne.

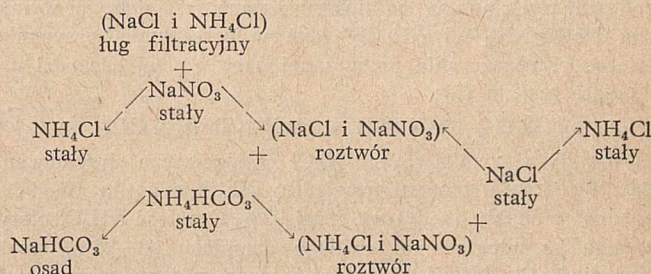
2. Metoda Lemana

Metoda ta przedłożona w 1924 roku tak samo ma na celu otrzymanie salmiaku z wyeliminowaniem procesu destylacji wprowadzając jednakże pewne zmiany do procesu otrzymywania sody (3).

Surowcami wyjściowymi są: sól kamienna i NH_4HCO_3 w stanie stałym. NH_4HCO_3 jest otrzymywany z amoniaku i wysoko procentowego odpadkowego dwutlenku węgla drogą bezpośredniej karbonizacji amoniaku dwutlenkiem węgla, a nie jak w procesie Solvaya — amoniakalnego roztworu solanki. Rozpuszczanie w wodzie NaCl i NH_4HCO_3 powoduje wytrącenie się NaHCO_3 , który odsącza się i przerabia dalej, tak samo jak w metodzie Solvaya. Otrzymany roztwór zawiera NaCl i NH_4Cl . Wydzielenie NH_4Cl następuje w tym przypadku nie przez ochłodzenie, lecz w wyniku dodania soli z obcym anionem i wspólnym kationem, np. NaNO_3 lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, która działa wysalająco i powoduje wypadanie NH_4Cl .

Dodana sól NaNO_3 lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pozostaje w obiegu kołowym.

Rozpatrzmy przypadek, gdy dodajemy NaNO_3 . Do ługu filtracyjnego zawierającego NaCl i NH_4Cl dodajemy NaNO_3 , co powoduje wypadnięcie z roztworu NH_4Cl . Do pozostałego roztworu zawierającego NaCl i NaNO_3 dodaje się stałego NH_4HCO_3 , przez co wytrąca się NaHCO_3 i powstaje równoważna ilość NH_4Cl , która wypada z roztworu po dodaniu NaCl . Otrzymany roztwór będzie zawierał NaNO_3 i NaCl , do którego znowu dodaje się NH_4HCO_3 itd. Proces ten możemy przedstawić bardziej przejrzysto w sposób następujący:



3. Metoda „Potazot”

Metoda ta została opracowana we Francji w 1923 roku i wypróbowana na skalę techniczną w specjalnie w tym celu wybudowanej fabryce w Voise. Surowcem wyjściowym w tej metodzie jest sylwinit, zawierający 70% NaCl i 30% KCl , produktem zaś obok dwuwęglanu mieszanina KCl i NH_4Cl , która może znaleźć zastosowanie jako nawóz sztuczny, tzw. potazot (3).

Roztwór solanki pośrednio otrzymany z sylwinitu poddaje się normalnie absorpcji, karbonizacji i filtracji. Do otrzymanego ługu filtracyjnego dodaje się zmielonego sylwinitu i skierowuje do krystalizatorów, gdzie w temperaturze -10°C wypada NH_4Cl i KCl , a rozpuszcza się NaCl zawarty w sylwinitcie.

Po oddzieleniu osadu od roztworu zawierającego NaCl otrzymujemy w osadzie mieszaninę NH_4Cl i KCl . Roztwór zawierający NaCl skierowuje się do absorpcji.

Na 1 tonę sody otrzymuje się 1,4 tony potazotu. Proces ten możemy przedstawić bardziej przejrzysto w sposób następujący:

Ważne jest rozwiązanie zagadnienia czy i o ile jon Cl^- jest bardziej szkodliwy od jonu SO_4^{2-} dla roślin, jeśli był wprowadzany do gleby w postaci NH_4Cl .

Drugi sposób wykorzystania NH_4Cl spotykany w literaturze światowej polega na tym, że NH_4Cl zadaje się stężonym kwasem siarkowym lub azotowym. W przypadku kwasu siarkowego otrzymuje się siarczan amonu i kwas solny, w przypadku zaś kwasu azotowego azotan amonu i chlor.

Siarczan i azotan amonu mogą znaleźć zastosowanie jako nawozy sztuczne. Zagadnienie kwasu solnego i chloru ze względu na dużą produkcję sody, a tym samym i tych związków, pozostaje nadal otwarte.

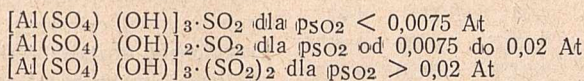
Prace naukowo-badawcze

Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego. II Zależność wartości stałej równowagi absorpcji od ilości zaabsorbowanego dwutlenku siarki¹⁾

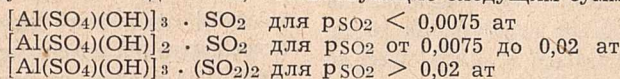
66.074.378.1:546.623.226-81.09

S. Bretsznajder

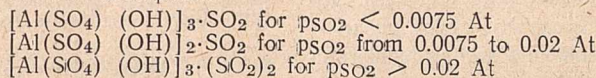
Na podstawie oznaczeń rozpuszczalności dwutlenku siarki w jednomolarnych roztworach siarczanu glinowego i zasadowego siarczanu glinowego o różnych stopniach zasadowości obliczono stałe równowagi reakcji absorpcji. Z wartości tych stałych wynioskowano, że w procesie absorpcji tworzą się związki o następujących wzorach sumarycznych:



Вычислены константы равновесия реакции абсорбции на основании определений растворимости двуокиси серы в одномольных растворах сернокислого алюминия и основного сернокислого алюминия с разной степенью основности. На основании значения этих постоянных сделан вывод, что в процессе абсорбции получают соединения, соответствующие следующим суммарным формулам:



Equilibrium constants of the reaction of absorption have been obtained on the basis of determining the solubility of sulphur dioxide in monomolar solutions of aluminium sulphate and basic aluminium sulphate of different degree of alkalinity. The values of constants permit to conclude, that compounds with following summary formula were formed in the process of absorption:



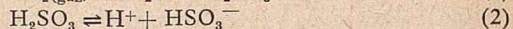
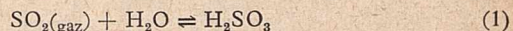
W pierwszej części pracy zwróciliśmy uwagę na istnienie punktu załamania na krzywej zależności logarytmu stężenia dwutlenku siarki w fazie gazowej od stężenia tego składnika w roztworze zasadowego siarczanu glinowego. Punkt załamania występuje na krzywej w miejscu, w którym ilości moli zaabsorbowanego dwutlenku siarki jest równa ilości moli wodorotlenku glinowego, rozpuszczonego w roztworze siarczanu glinowego, co mogłoby wskazywać na tworzenie się w procesie absorpcji związków o określonej budowie. Nagromadzony materiał doświadczałny nie jest wystarczający, by móc określić, jakie związki tworzą się w roztworze podczas procesu wysycania roztworu zasadowego siarczanu glinowego dwutlenkiem siarki: zestawiając jednak wyniki pomiarów przytoczonych w I części pracy z pomiarami zdolności absorpcyjnej roztworu normalnego siarczanu glinowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ można obliczyć wartości stałych równowagi w roztworze²⁾³⁾⁴⁾, a następnie z zależności wartości tych stałych od stężenia zaabsorbowanego dwutlenku siarki wnioskować o wielkości cząstek utworzonych zespołów soli glinowej i dwutlenku siarki.

Obliczanie wartości współczynnika Henry'ego dla procesu rozpuszczania się dwutlenku siarki w roztworach wodnych

Proces rozpuszczania się dwutlenku siarki w wodzie można przedstawić w sposób uproszczony w postaci kilku kolejnych reakcji:

Literatura

1. E. Pischinger, Przem. Chem., **32**(9), 182, (1953)
2. E. Pischinger, H. Koneczny, Przem. Chem., **31**(8), 141, (1952)
3. Ju. Ju. Gessen, Oczerki istorii proizwodstva sody. Moskwa, 1951
4. Uemura, Hara, J. Chem. Ind. Japan, **35**, 358, (1932)
5. Uemura, J. Chem. Ind. Japan, **35**, 365, (1932)
6. B. Wasiliew, Z. Ch. Prom., **14**, 718, (1937)
7. I. G. Patent 721307
8. A. Biełopolski, Prace NIUIF-u Nr 144, Moskwa, 1940
9. A. Biełopolski, Z. P. Chim., **4**, 177 (1931)
10. A. Biełopolski, Z. P. Chim., **4**, 584, (1931)
11. N. Ilinski, Osnownyje puti razwitiya sodowej promyslenosti SSSR, Moskwa, 1936
12. I. Siewcow, Z. Ch. Prom., **14**, 924, (1937)



Stałe równowagi powyższych procesów:

dla reakcji (1)

$$H = \frac{c_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2}} \quad (4)$$

c_{SO_2} — stężenie cząstek SO_2 w roztworze

p_{SO_2} — prężność cząstkowa SO_2 nad roztworem

H — współczynnik Henry'ego

dla reakcji (2)

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HSO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{SO}_3)} \quad (5)$$

K_1 — stała pierwszego stopnia dysocjacji elektrolitycznej

dla reakcji (3)

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{SO}_3^{2-})}{(\text{HSO}_3^-)} \quad (6)$$

Znając oznaczone analitycznie całkowite stężenie dwutlenku siarki w roztworze c_s oraz wartości prężności cząstkowych p_{SO_2}

i stałych K_1, K_2 można obliczyć wartość współczynnika Henry'ego H . Ponieważ stała K_2 jest bardzo mała w stosunku do stałej K_1 (w temp. 20°C $K_1 = 0,015$; $K_2 = 10^{-7}$), można wprowadzając wzór na obliczenia współczynnika H uwzględnić tylko pierwszy stopień dysocjacji elektrolitycznej kwasu siarkawego.

$$c_s = (\text{HSO}_3^-) + (\text{H}_2\text{SO}_3) \quad (7)$$

$$(\text{H}^+) = (\text{HSO}_3^-) \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{(\text{HSO}_3^-)^2}{\text{H} \cdot \text{p}} \quad (\text{HSO}_3^-) = \sqrt{K_1 \cdot \text{H} \cdot \text{p}} \quad (9), (10)$$

$$c_s = \text{H} \cdot \text{p} + \sqrt{K_1 \cdot \text{H} \cdot \text{p}} \quad (11)$$

Wartości współczynnika Henry'ego dla roztworu siarczanu glinowego nasyconego SO_2

W tablicy I są zestawione wartości stężeń c_{SO_2} dwutlenku siarki, którym nasycono w temperaturze 13°C roztwór siarczanu glinowego o stężeniu 288,7 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w litrze w zależności od stężenia (% obj.) dwutlenku siarki w gazie, z którym roztwór pozostaje w stanie równowagi*). W tej samej tablicy podano wartości stałej Henry'ego H , obliczone według wzoru (11).

Tablica I

Wartości stałej Henry'ego dla roztworu siarczanu glinowego nasyconego SO_2

o/o obj. SO_2	3,74	4,87	5,21	5,65	7,02	9,75
CSO_2 g/l	1,86	2,87	2,70	2,94	3,33	4,62
pSO_2 At	0,0374	0,0487	0,0521	0,0565	0,0702	0,0975
c_s mol/l	0,0291	0,0448	0,0422	0,0459	0,0520	0,0722
H	0,387	0,524	0,451	0,460	0,443	0,471

Pomimo dość znacznego odchylenia dwóch pierwszych wartości H od średniej, spowodowanego błędami pomiarów, można przyjąć z wystarczającą dokładnością, że współczynnik H zachowuje stałą wartość równą średnio $H_{13}^0 = 0,456$. Wartość przeliczona dla temperatury 20°C wynosi $H_{20}^0 = 0,32$.

Wartość współczynnika Henry'ego dla roztworu zasadowego siarczanu glinowego nasyconego dwutlenkiem siarki

Użyty do doświadczenia roztwór zasadowego siarczanu glinowego o stężeniu 102 g/l Al_2O_3 i stosunku molowym $n = \text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ nasycono dwutlenkiem siarki w temperaturze 20°C (por. część I pracy¹), tabl. II).

W tablicy II podano prężności cząstkowe dwutlenku siarki w gazie użytym do nasycań, stężenia SO_2 w roztworze zasadowego siarczanu glinowego nasyconego dwutlenkiem siarki oraz obliczone z tych liczb według wzoru (II) wartości współczynnika H .

Tablica II

Wartości współczynnika Henry'ego dla roztworu zasadowego siarczanu glinowego nasyconego dwutlenkiem siarki

pSO_2 At	0,001	0,0025	0,0075	0,014	0,019	0,021	0,038	0,081
c_s mol/l	0,143	0,192	0,259	0,322	0,340	0,367	0,476	0,585
H	104	58,2	27,2	18,6	14,55	14,3	10,5	6,18

W przeciwieństwie do roztworu normalnego siarczanu glinowego nasyconego dwutlenkiem siarki, który charakteryzuje w stałej temperaturze stała wartość współczynnika H (tab. I), w przypadku roztworu zasadowego siarczanu glinowego wartości współczynnika H nie są stałe, lecz zmieniają się w szerokich granicach. Dowodzi to, że proces absorpcji dwutlenku siarki w roztworze zasadowego siarczanu glinowego zachodzi z udziałem reakcji chemicznej.

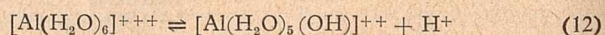
Roztwory zasadowego siarczanu glinowego. Wodorotlenek glinowy rozpuszcza się w dość znacznych ilościach w stężonych

roztworach siarczanu glinowego. Według R. Kremanna i K. Hüttingera⁵⁾ w temperaturze 20°C roztwór zawierający 22,55% wag. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ może maksymalnie zawierać 3,27% $\text{Al}(\text{OH})_3$, co odpowiada stosunkowi molowemu siarczanu do wodorotlenku bliskiemu wartości 3 : 2.

W literaturze (szczególnie dawniejszej) spotyka się wzmianki^{5), 9)} o istnieniu dużej liczby zasadowych siarczanów glinowych, którym autorzy przypisywali najrozmaitsze wzory, np. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{OH}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (siarczan zasadowy rozpuszczalny), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ — nierozpuszczalny i in.

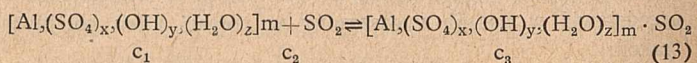
W świetle wyników nowszych badań istnienie tak znacznej liczby różnych zasadowych siarczanów glinowych o różnych określonych wyżej przytoczonych wzorach jest wątpliwe. Autor niniejszej pracy, wysycając stopniowo roztwór normalnego siarczanu glinowego świeżo strąconym wodorotlenkiem glinowym i oznaczając stężenie jonów wodorowych w roztworze znalazł, że na krzywej zależności pH roztworu od stosunku molowego $n = \text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ w roztworze występuje wyraźny stopień dla stosunku $n = 2$, co wskazywałoby na tworzenie się w roztworze związku o wzorze sumarycznym $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ ⁶⁾. Autor niniejszej pracy ze stężonego roztworu, zawierającego 122,2 g Al_2O_3 i 180,071 g SO_3 w 1 l wykrystalizował rozpuszczalny siarczan glinowy o wzorze $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Stopnie, obserwowane zarówno na wyżej omówionych krzywych zmian pH, jak też na krzywych miareczkowań potencjometrycznych przytoczonych w wyżej cytowanej pracy, nie są ostro zaznaczone; z zaokrąglonego kształtu tych krzywych można wnosić, że podczas alkalizacji roztworu siarczanu glinowego tworzą się stopniowo coraz większe zespoły cząsteczek — produktów hydrolizy soli glinowej. Pogląd ten, rozwijany przez Jandera na podstawie badań współczynników dyfuzji i in.^{7), 10)} znajduje potwierdzenie w wyżej omówionych obserwacjach, jak również w opisanym przez autora niniejszej pracy zjawisku wytrącania się w pewnych warunkach osadów nierozpuszczalnych zasadowych siarczanów glinowych o składach nie odpowiadających prostym stosunkom stechiometrycznym⁶⁾.

Jon glinowy w roztworze wodnym jest uwodniony, a w małym stopniu następuje rozszczepienie zgodnie z równaniem:



Dalej następuje polimeryzacja przez międzycząsteczkowe wiązania akwo-hydroksyjonów i tworzenie mostków tlenowych z równoczesnym wydzielaniem wody⁸⁾. Podwyższenie pH roztworu sprzyja przebieganiu reakcji (12) w kierunku od lewej strony ku prawej i tworzeniu się coraz większych zespołów (agregacja — Jander i Winkel). Zatem należy oczekiwać, że rozpuszczanie wodorotlenku glinowego w roztworze siarczanu glinowego będzie powodować tworzenie się nowych, większych zespołów cząsteczek zasadowych siarczanów glinowych. Stąd pochodzi, że stężone roztwory siarczanu glinowego wykazują pewne własności roztworów koloidalnych. Dowodzą tego liczne obserwacje wielkości cząstek w roztworze, która zależy od temperatury — roztwór ogrzany zmienia swą strukturę, a po oziębieniu wraca powoli do stanu początkowego (pomiaru rozszerzalności, lepkości i in.).

Stale równowagi reakcji absorpcji. Zgodnie z wyżej przedstawionym obrazem można przypuścić, że po rozpuszczeniu żelu wodorotlenku glinowego w roztworze siarczanu glinowego tworzą się mniejsze lub większe zespoły, którym ogólnie można przypisać wzór $[\text{Al}, (\text{SO}_4)_x, (\text{OH})_y, (\text{H}_2\text{O})_z]_m$. Zespoły te mają zdolność wiązania dwutlenku siarki zgodnie z równaniem, które znów można napisać schematycznie w postaci ogólnej:



*) Pomiaru wykonane wspólnie z A. Górską.

Jeżeli oznaczyć stężenia substratów przez c_1 i c_2 , produktu przez c_3 , wzór na stałą równowagi tej reakcji przyjmie postać:

$$K = \frac{c_3}{c_1 \cdot c_2} \quad (14)$$

We wzorze tym c_2 oznacza stężenie dwutlenku siarki w roztworze; ta wielkość jest proporcjonalna do prężności cząstkowej dwutlenku siarki w fazie gazowej nad roztworem, c_2 jest to całkowite stężenie dwutlenku siarki w roztworze.

$$c_2 = H \cdot p_{SO_2} \quad (15)$$

$$c_3 = c_s - H \cdot p_{SO_2} \quad (16)$$

Oznaczając przez c_z stężenie absorbującego zespołu w roztworze (w molach na litr) przed absorpcją otrzymuje się:

$$\begin{aligned} c_1 &= c_z - c_3 \\ c_1 &= c_z - (c_s - H \cdot p_{SO_2}) \end{aligned} \quad (17)$$

Podstawienie wartości c_1 , c_2 i c_3 do wzoru na stałą równowagi (14) daje:

$$K = \frac{c_s - H \cdot p_{SO_2}}{[c_z - (c_s - H \cdot p_{SO_2})] \cdot H \cdot p_{SO_2}} \quad (18)$$

Równanie (18) zostało wyprowadzone po przyjęciu następujących uproszczonych założeń:

1. W roztworze istnieją zespoły jednego rodzaju
2. Jeden zespół wiąże jedną cząsteczkę dwutlenku siarki
3. Wszystkie atomy glinu są związane w zespołach
4. Została pominięta (prawdopodobna) możliwość wydzielania się wody w reakcji (13)
5. Przyjęto $c_1 = H \cdot p_{SO_2}$, chociaż jest możliwe, że absorbujący zespół nie wiąże cząsteczek rozpuszczonego SO_2 , lecz np. cząsteczki H_2SO_3 lub jony HSO_3^- . Komplikacje wymienione w punktach (4) i (5) zostały pominięte jako nieistotne dla biegu rozważania.

Za pomocą wzoru (18) obliczono stałe równowagi dla trzech roztworów zasadowych siarczanów glinowych pozostających w stanie równowagi z mieszaninami gazowymi zawierającymi rozmaite ilości dwutlenku siarki. Wszystkie pomiary odnoszą się do temperatury 20°C.

Roztwór I zawierał 1,00 mol Al_2O_3 i 2,00 mole SO_3 w 1 litrze $n_I = 2,00$

Roztwór II zawierał 1,00 mol Al_2O_3 i 2,50 mola SO_3 w 1 litrze $n_{II} = 2,50$

Roztwór III zawierał 0,96 mola Al_2O_3 i 2,64 mola SO_3 w 1 litrze $n_{III} = 2,75$.

Przyjmując, że wzór jednego zespołu absorbującego jedną cząsteczkę dwutlenku siarki jest $[Al(SO_4)_x(OH)_y(H_2O)_z]_m$, można obliczyć wartości stałej równowagi K dla różnych możliwych wartości m , x , y , z , zestawionych w tablicach III, IV, V.

Tablica III
Roztwór I, $n_I = 2,00$

m	c_z	Na 1 zespół przypada:			Stała równowagi
		Al	(SO ₄) x	(OH) y	
1	2,000	1	1	1	K_1^I
1,5	1,333	1,5	1,5	1,5	$K_{1,5}^I$
2	1,000	2	2	2	K_2^I
3	0,667	3	3	3	K_3^I
4	0,500	4	4	4	K_4^I
6	0,333	6	6	6	K_6^I
8	0,250	8	8	8	K_8^I

Wartości $m = 1,5$ odpowiada reakcja zespołu o $m = 3$ z dwiema cząsteczkami dwutlenku siarki.

Tablica IV
Roztwór II, $n_{II} = 2,50$

m	c_z	Na 1 zespół przypada:			Stała równowagi
		Al	(SO ₄) x	(OH) y	
1	2,000	1	1,25	0,5	K_1^{II}
1,5	1,333	1,5	1,87	0,75	$K_{1,5}^{II}$
2	1,000	2	2,5	1	K_2^{II}
3	0,667	3	3,75	1,5	K_3^{II}
4	0,500	4	5	2	K_4^{II}
6	0,333	6	7,5	3	K_6^{II}
8	0,250	8	10	4	K_8^{II}

Tablica V
Roztwór III, $n_{III} = 2,75$

m	c_z	Na 1 zespół przypada:			Stała równowagi
		Al	(SO ₄) x	(OH) y	
1	1,920	1	1,377	0,25	K_1^{III}
1,5	1,320	1,5	2,06	0,375	$K_{1,5}^{III}$
2	0,960	2	2,75	0,50	K_2^{III}
3	0,640	3	4,12	0,75	K_3^{III}
4	0,480	4	5,5	1	K_4^{III}
6	0,320	6	8,25	1,5	K_6^{III}
8	0,240	8	11	2	K_8^{III}

W tablicach VI, VII i VIII znajdują się wartości K obliczone według wzoru (18) dla przypadków zestawionych w tablicach III, IV i V. W obliczeniach przyjęto wartość stałej $H = 0,32$. Wartości stężeń dwutlenku siarki c_s w roztworach pozostających w stanie równowagi z mieszaninami gazów o prężnościach cząstkowych dwutlenku siarki p_{SO_2} , podane w tablicach VI i VII, są obliczone na podstawie wyników doświadczeń opisanych w I części niniejszej pracy. Wartości c_s i p_{SO_2} tablicy VIII są obliczone na podstawie nie ogłoszonych wyników pomiarów, wykonanych wspólnie z A. Górską.

Tablica VI
Wartości stałej równowagi $K \cdot 10^{-3}$. Roztwór I $n_I = 2,00$

m	c_z	p_{SO_2} At	0,0030	0,0080	0,0230	0,0530	0,0750
		$c_s \frac{\text{moli}}{1}$	0,398	0,545	0,817	1,030	1,160

1	2,000	K_1^I	0,254	0,146	0,093	0,062	0,055
1,5	1,333	$K_{1,5}^I$	0,443	0,270	0,213	0,188	0,244
2	1,000	K_2^I	0,685	0,464	0,584	—	—
3	0,667	K_3^I	1,54	1,73	—	—	—
4	0,500	K_4^I	3,87	—	—	—	—

Tablica VII
Wartości stałej równowagi $K \cdot 10^{-3}$. Roztwór II, $n_{II} = 2,50$

m	c_z	p_{SO_2} At	0,0010	0,0025	0,0075	0,0140	0,0190	0,0210	0,0380	0,0810
		$c_s \frac{\text{moli}}{1}$	0,143	0,192	0,260	0,322	0,340	0,367	0,471	0,558
1,5	1,333	$K_{1,5}^{II}$	0,375	0,209	0,100	0,069	0,055	0,055	0,043	0,025
2	1,000	K_2^{II}	0,521	0,295	0,145	0,103	0,082	0,084	0,070	0,044
3	0,667	K_3^{II}	0,855	0,503	0,256	0,203	0,168	0,175	0,188	0,153
4	0,500	K_4^{II}	1,25	0,775	0,445	0,388	0,330	0,368	0,923	—
6	0,333	K_6^{II}	2,35	1,68	1,43	4,70	—	—	—	—

Tablica VIII

Wartości stałej równowagi $K \cdot 10^{-3}$. Roztwór III $n = 2,75$

m	c_z	PSO ₂ At	0,0075	0,0280	0,0396
		$c_s \frac{\text{moli}}{1}$	0,118	0,215	0,227
2	0,960	K ₂ ^{III}	0,572	0,304	0,226
3	0,640	K ₃ ^{III}	0,845	0,529	0,397
4	0,480	K ₄ ^{III}	1,330	0,838	0,637
6	0,320	K ₆ ^{III}	2,37	2,02	1,60
(7)	0,284	K ₇ ^{III}	2,88	2,94	2,42
8	0,240	K ₈ ^{III}	3,90	6,76	6,50

Dyskusja wyników i wnioski. Gdyby reakcja wiązania cząsteczki dwutlenku siarki przez zespół zawierający m atomów glinu przebiegała zgodnie z równaniem (13), wartość K obliczona dla tej wartości m byłaby stała. Z porównania wartości K zestawionych w tablicach VI, VII i VIII wynika, że wartości K na ogół nie są stałe, lecz zmieniają się systematycznie, mianowicie wzrastają dla zwiększających się wartości m i maleją dla wzrastających stężeń dwutlenku siarki w gazie i w roztworze. Dla pewnych jednak wartości m można zauważyć ustalanie się wartości stałej równowagi K . W tablicach te grupy wartości K bliskich wartości stałej zostały ujęte w ramki. Rozmieszczenie grup stałych wartości K zmienia się w sposób prawidłowy (tablica VI, VII). Mianowicie dla niższych wartości m obserwujemy stałe wartości K odpowiadające dużym stężeniom SO₂ w gazie ($p_{\text{SO}_2} = 0,019 \div 0,081$ At), dla średnich wartości m stałe wartości K odpowiadają średnim stężeniom SO₂ w gazie ($p_{\text{SO}_2} = 0,0075 \div 0,023$ At), wreszcie dużych war-

czynnikach, prowadzi do prostych wzorów podanych w ostatniej kolumnie tablicy IX. Ze wzorów tych wynika, że produktami reakcji są mieszaniny związków dwutlenku siarki z zespołami cząsteczek zasadowego siarczanu glinowego $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_m$ oraz normalnego siarczanu glinowego. Związkiem wiążącym dwutlenek siarki podczas absorpcji SO₂ w roztworach zasadowego siarczanu glinowego jest $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$. Jak wspomniano wyżej, autor niniejszej pracy otrzymał ten związek w postaci iglastych kryształów po powolnym odparowaniu roztworu (w temperaturze pokojowej) zawierającego wodorotlenek glinowy rozpuszczony w roztworze siarczanu glinowego; zasadowość odparowanego roztworu była równa $n = 1,89$. Na istnienie tego związku w roztworach zasadowego siarczanu glinowego wskazuje również kształt krzywych miareczkowań potencjometrycznych⁶⁾.

Z zestawienia tablicy IX wynika, że w procesie absorpcji dwutlenku siarki przez roztwór zasadowego siarczanu glinowego (w rozpatrywanym obszarze stężeń roztworów absorbujących, zawierających 1 mol Al₂O₃ w 1 litrze) dwutlenek siarki tworzy związki z zespołami, składającymi się z 2 albo 3 cząsteczek zasadowego siarczanu glinowego o wzorze $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$. Stosunek liczby cząsteczek $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ do SO₂ w utworzonej cząsteczce produktu, jak się zdaje, nie zależy od stopnia alkaliczności n roztworu absorbującego, zależy natomiast od stężenia dwutlenku siarki w roztworze i odpowiadającego temu stężeniu ciśnienia cząstkowego dwutlenku siarki w fazie gazowej. W obszarze niskich prężności SO₂ 0,001 ÷ 0,008 At tworzy się głównie związek o składzie sumarycznym $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot \text{SO}_2$. W obszarze średnich prężności cząstkowych SO₂ rzędu 0,0075 ÷ 0,023 At przeważa w roztworze związek $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_2 \cdot \text{SO}_2$. Gdy prężność cząstkowa dwutlenku siarki nad roztworem wynosi 0,019 ÷ 0,081 At, w roztworze SO₂ jest związany głównie

Tablica IX

Równanie reakcji absorpcji dwutlenku siarki w roztworze zasadowego siarczanu glinowego.

n	Prężności m cząstkowe SO ₂	Na 1 mol Al	SO ₂ przypada: (SO ₄) x	(OH) y	Wzór produktu według schematu (13)	Uporządkowany wzór produktów reakcji:
nI = 2,00	Duże	1,5	1,5	1,5	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot (\text{SO}_2)_2$	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot (\text{SO}_2)_2$
	Średnie	2	2	2	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_2 \cdot \text{SO}_2$	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_2 \cdot \text{SO}_2$
	Małe	3	3	3	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot \text{SO}_2$	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot \text{SO}_2$
nII = 2,50	Duże	3	3	3,75	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_{1,25}(\text{OH})_{0,5}]_3 \cdot \text{SO}_2$	$2[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot (\text{SO}_2)_2 + 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	Średnie	4	4	5	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_{1,25}(\text{OH})_{0,5}]_4 \cdot \text{SO}_2$	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_2 \cdot \text{SO}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	Małe	6	6	7,5	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_{1,25}(\text{OH})_{0,5}]_6 \cdot \text{SO}_2$	$2[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot \text{SO}_2 + 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
nIII = 2,75	Średnie	8	8	11	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_{1,375}(\text{OH})_{0,25}]_8 \cdot \text{SO}_2$	$[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_2 \cdot \text{SO}_2 + 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

tości m stałe wartości K odpowiadają najniższemu stężeniu SO₂ w gazie ($p_{\text{SO}_2} = 0,0010 \div 0,0080$ At).

Na podstawie wyżej przytoczonego rozumowania można przyjąć, że w tych obszarach, w których obserwujemy ustalanie się wartości K , reakcja przebiega w przeważającej części zgodnie ze schematem (13). Porównując na podstawie tablic III, IV i V liczby jonów Al^{+++} , $(\text{SO}_4)^{--}$ i $(\text{OH})^-$ w zespołach, odpowiadających obszarom stałych wartości K , można zauważyć dalsze prawidłowości, jak to wynika z tablicy IX.

Przy rozpatrywaniu tablicy IX zwraca uwagę przede wszystkim fakt, że niezależnie od stopnia zasadowości n roztworu użytego do absorpcji stosunek molowy $(\text{OH})/(\text{SO}_2)$ w roztworze po absorpcji w obszarze wysokich prężności p_{SO_2} jest równy 1,5, w obszarze średnich prężności wynosi 2, zaś dla niskich prężności SO₂ jest równy 3. Proste przekształcenie, mające na celu doprowadzenie sumarycznych wzorów według schematu (13) do postaci uporządkowanych równań o całkowitych współ-

w postaci związku o sumarycznym wzorze $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_3 \cdot (\text{SO}_2)_2$.

Otrzymano 15.II.54.

Literatura

1. Bretsznajder S., Augustyn W.: Przem. Chem. 33, 135, (1954)
2. Ramm W. M.: Absorpcyjne procesy w chemicznej przemyślności, Moskwa-Leningrad, 1951.
3. Jellinek K.: Z. physikal. Chem. 76, 257 (1911)
4. Johnstone F. H., Leppla P. W.: J. Amer. Chem. Soc. 56, 2233 (1934)
5. Gmelins Hdb. d. anorg. Chemie Syst. Nr 35, cz. B1,277 (1933)
6. Bretsznajder S.: Przem. Chem. 20, 253 (1936)
7. Jander G. i współprac., Z. anorg. allg. Chem. 193, I (1930); 200, 257 (1931); Chem. Ztg. 58, 247 (1934)
8. Grinberg A. A.: Wiedzenie w chemii kompleksnych sojedinenij. Moskwa-Leningrad, 1951
9. Weiser H. B., Miligan W. O.: Advances in Colloid Science 1, 232 (1942)
10. Lepiń L. K., Wejwade A. Ja.: Z. fiz. chim. 27, 218 (1953)

O wpływie rozdrobnienia termofosfatu magnezowego na jego efekt nawozowy

T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach

Katedra Chemii Rolnej WSR w Krakowie

631.815.2:66.022:621.926

Celem zbadania wpływu stopnia rozdrobnienia nowego krajowego termofosfatu magnezowego na rozwój i plon roślin wykonano doświadczenie wazonowe z rajgrasem włoskim (*Lolium multiflorum*). Do doświadczenia użyty został produkt niezmielony oraz trzy różne przemiaty: przechodzący w 80% przez sito o 4900 oczkach, 1600 i 300 na 1 cm². Okazało się, że stopień miakkości wpływał wyraźnie na plon i pobieranie fosforu przez rajgras. Największy efekt nawozowy dał przemiał 4900, bardzo zbliżony do niego był przemiał 1600, gorzej przedstawiał się przemiał 300, najsłabiej zaś wypadł produkt niezmielony. Z doświadczenia wynika, że przemiał przechodzący w 80% przez sito o 1600 oczkach na 1 cm² jest wystarczający, czyli że normy stosowane dotąd dla tomasyny dadzą się odnieść i do nowego termofosfatu magnezowego. Ostateczną odpowiedź co do norm miakkości dać jednak mogą doświadczenia polowe, które są w toku.

Проведен вегетационный опыт с итальянским райграсом (*Lolium multiflorum*) для испытания влияния степени размельчения нового местного магниевого термofосфата на рост и урожай растений. Для опытов употреблялся немолотый продукт и три рода помола: проходящий в 80% через сито с 4900, с 1600 и с 300 отверстиями на 1 см². Показалось, что степень размельчения имеет значительное влияние на урожай райграса и на присваивание им фосфора. Самым эффективным оказался помол 4900, мало отличался от него помол 1600, значительно хуже оказался помол 300, немолотый же продукт проявлял самое незначительное действие. На основании проведенных опытов обнаружено, что помол, проходящий в 80% через сито с 1600 отверстиями на 1 см², является удовлетворительным и употребляемые ныне для томасины нормы применимы также для нового тука. Решительный однако ответ относительно норм размельчения для него могут дать только проводимые теперь полевые опыты.

The influence of pulverisation of the new Polish magnesium thermophosphate on the growth and recolt of plants has been investigated by pot experiments with Italian rye-grass (*Lolium multiflorum*). For experiments have been used: one unground product as well as three of product ground in different degree: 4900, 1600 and 300 meshes. The degree of pulverisation influenced the assimilation of phosphorus and the recolt of rye-grass. The highest fertilizer effect was obtained at 4900 meshes, the effect at 1600 meshes was nearly equal, much lower at 300 meshes and the lowest with unground product. The experiments showed that the product of 1600 meshes is sufficiently ground, i. e. the standards from calcinated phosphate can be applied to the new magnesium thermophosphate. Standards of pulverisation shall be established definitively on the basis of field experiments.

Wstęp

Termofosfat magnezowy, nowy krajowy nawóz fosforowy, produkcji Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych (1), należy do grupy nawozów zawierających kwas fosforowy w formie rozpuszczalnej w 2% kwasie cytrynowym. Własnościami swymi zbliżony jest on zatem do tomasyny i supertomasyny.

Otóż o nawozach tych wiadomo, że ilość kwasu fosforowego, jaką oddają one do roztworu przy traktowaniu 2% kwasem cytrynowym zależy w dużej mierze od stopnia ich miakkości. Rozpuszczalność ta wzrasta z rozdrobnieniem, tzn. tym więcej fosforu przechodzi do roztworu, im bardziej miakki jest produkt.

Ponieważ od rozpuszczalności w kwasie cytrynowym zależy ilość kwasu fosforowego pobieranego z nawozu przez rośliny, przeto nawozom tego typu stawiane są pewne normy przemiatu, którym powinny one odpowiadać. Pierwszym, który tego rodzaju postulat postawił, był P. Wagner (15). Od producentów tomasyny żądał on, aby mączka żuźłowa przez nich dostarczana na potrzeby rolnictwa w $\frac{2}{3}$ przechodziła przez sito o średnicy oczek 0.2 mm. Normy przemiatu dla tomasyny ustalone zostały ostatecznie w roku 1888 przez Związek Rolniczych Stacji Doświadczeń w Niemczech i przyjęte przez V Międzynarodowy Kongres Chemii Stosowanej (7). Normami tymi było sito nr 100 posiadające 1600 oczek na 1 cm² (średnica oczka 0.15 mm) przez które mączka Thomasa przechodzić musiała co najmniej w 80%. Normy te przyjęte zostały i przez polski przemysł nawozowy (12), normy zaś radzieckie żądały, aby przemiał przechodził w ilości nie mniejszej jak 80 — 90% przez sito o 1600 oczkach na 1 cm² (5).

Jak bardzo wpływa stopień rozdrobnienia nawozów fosforowych tej grupy na wzrost i plon naszych roślin uprawnych, tego dowodzą liczby zebrane w poniższym zestawieniu, a ilustrujące wyniki trzechletnich polowych doświadczeń przeprowadzonych z żużłami Thomasa przez P. Wagnera (6).

Stopień miakkości mączki Wysokość plonu w liczbach
względnych

w 100% przechodzi przez sito o ϕ oczek 0.1 mm	100
w 83% przechodzi przez sito o ϕ oczek 0.1 mm, zawierając 17% cząstek o wymiarach od 0.1 do 0.2 mm	95
52% cząstek o ϕ od 0.1 do 0.2 mm, a 48% cząstek o ϕ od 0.2 do 0.4 mm	22

Jak z tych liczb wynika, mączka najgrubsza okazała się w swoim działaniu nawozowym 4 i pół raza słabsza od mączki w 100% przechodzącej przez sito o średnicy oczek 0.1 mm.

O ile normy przemiatu dla tomasyny oparte zostały na wynikach doświadczeń vegetacyjnych przeprowadzonych z tym nawozem, brak jest tego rodzaju doświadczeń dla supertomasyny. Metodę oceny wartości nawozowej opracowaną na podstawie ilości kwasu fosforowego rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym dla tomasyny zastosowano i do supertomasyny, nie licząc się z tym, że są to dwa różne nawozy, jakkolwiek zbliżone do siebie pod względem chemicznym. Brak jest dotąd doświadczeń vegetacyjnych z supertomasyną potwierdzających słuszość stosowania i do tego nawozu norm rozpuszczalności i przemiatu opracowanych dla tomasyny. O potrzebie tego rodzaju doświadczeń wspomina E. Błasiak (4), mówiąc, że „o ile wyniki prób rolniczych nie zgadzałyby się z oznaczeniami rozpuszczalności, należałoby wyszukać inne kryterium oceny wartości danego termofosfatu“.

Ze tak jest istotnie dowodzą tego częściowo wyniki doświadczeń z supertomasyną przeprowadzonych w Zakładzie Chemii Rolniczej w Krakowie w roku 1952 (8). Wynika z nich jasno, że zbyt silne mielenie supertomasyny nie jest konieczne, wzrost rozpuszczalności fosforu w 2% kwasie cytrynowym z 25 na 28% P_2O_5 nie wpływa już bowiem na zwykłą plon. Można więc bez szkody dla rolnictwa, co znalazło zresztą potwierdzenie i w doświadczeniach polowych (9), zatrzymać przemiał supertoma-

syny na 25% rozpuszczalności P_2O_5 w 2% kwasie cytrynowym, a więc ograniczyć się w przybliżeniu do sita o 900 oczkach na 1 cm^2 . Z tego wynikałoby, że norm przemiału opracowanych dla tomasyny (sito o 1600 oczkach na 1 cm^2) nie należy przenosić na supertomasynę, dla której sito o 900 oczkach jest, jak się zdaje, wystarczające. Zagadnienie to wymaga jeszcze bliższego rozpracowania.

Podobnie jak rozpuszczalność tomasyny i supertomasyny, tak i rozpuszczalność nowego termofosfatu magnezowego w 2% kwasie cytrynowym w dość znacznej mierze zależy od stopnia jego zmielenia, jak to wynika z pracy K. Akermana i K. Lasiewicza (2). I tak podczas gdy produkt przechodzący w 75% przez sito o średnicy oczek 1,2 mm wykazywał 11,8% P_2O_5 , termofosfat o średnicy ziarna 0,1 mm dał 16,1% P_2O_5 , rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym.

Ponieważ i dla tego termofosfatu, z uwagi na jego wysoką wartość nawozową i możliwość użycia w rolnictwie (10), wymagane będzie opracowanie norm mialkości, przeto było rzeczą konieczną przeprowadzenie z nim doświadczeń vegetacyjnych wykazujących wpływ jego rozdrobnienia na rozwój i plon naszych roślin uprawnych. Praca niniejsza jest pierwszą tego rodzaju próbą dokonaną przez nas w roku 1953.

Część doświadczalna

Celem doświadczenia było zbadanie wpływu stopnia rozdrobnienia termofosfatu magnezowego na jego wartość nawozową. Doświadczenie przeprowadzono w warunkach kultur wazonowych z rajgrasem włoskim (*Lolium multiflorum*).

Schemat doświadczenia przedstawia poniższe zestawienie:

Seria I — bez fosforu

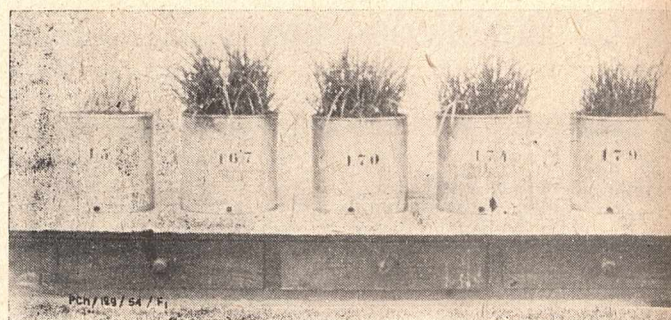
- „ II — termofosfat magnezowy, w 80% przechodzący przez sito o 4900 oczkach na 1 cm^2 .
- „ III — termofosfat magnezowy, w 80% przechodzący przez sito o 1600 oczkach na 1 cm^2 .
- „ IV — termofosfat magnezowy, w 80% przechodzący przez sito o 300 oczkach na 1 cm^2 .
- „ V — termofosfat magnezowy, produkt nie zmielony, w 9% pozostający na sicie o ϕ oczek 2 mm.

Każda seria obejmowała 4 powtórzenia.

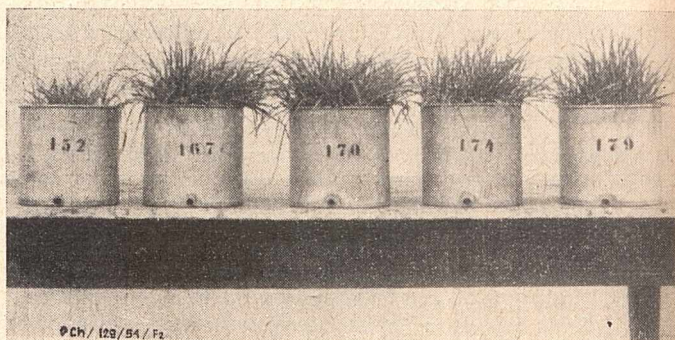
Termofosfat magnezowy zawierał 16,40% P_2O_5 ogólnego. Dawki fosforu obliczono według całkowitej zawartości tego składnika w nawozie. Dawka na wazon wynosiła 0,418 g P_2O_5 . Produkt przechodzący przez sito o 4900 oczkach na 1 cm^2 zawierał 15,71% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym, przez sito o 1600 oczkach — 14,69%, przez sito o 300 oczkach — 13,61%, produkt nie zmielony — 11,58%. Należy zaznaczyć, że zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym oznaczano met. Lorenza, przy wytrząsaniu badanej próbki z kwasem przez 30 minut, stosownie do norm i przepisów obowiązujących dla nawozów fosforowych w wodzie nierozpuszczalnych (11). Różnica w ilości ogólnego fosforu i fosforu rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym jednak zaciera się, jak to wynika z badań K. Akermana i K. Lasiewicza (2) dla nowego termofosfatu magnezowego tym bardziej, im dłuższy jest czas zetknięcia się nawozu z rozpuszczalnikiem tak, że po 3 godzinach obie te ilości stają się sobie równe.

Do badań użyto gleby kwaśnej (pH w KCl po nawiezieniu wynosiło około 5,5), piaszczysto-gliniastej, ubogiej w fosfor.

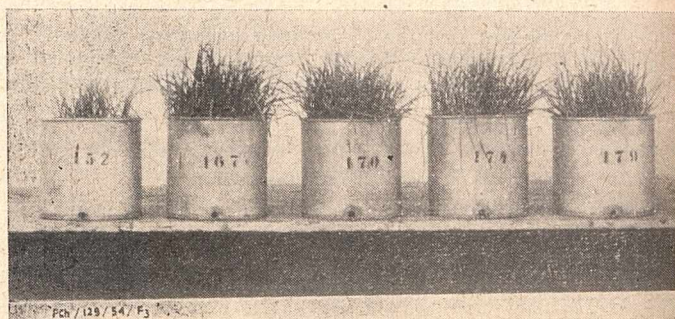
Dnia 4 lipca, w trzy dni po wymieszaniu gleby z nawozami (N, P, K, Ca i mikroelementy (13)) i nabiciu wazonów glebą, wysiano rajgras. Po wzejściu roślin przetrwano je pozostawiając w każdym wazonie po 30 sztuk. Dla zapewnienia roślinom jednakowych warunków świetlnych wazonu przesuwano według ustalonego schematu krążenia. Dla zapewnienia zaś im jednakowych warunków wilgoci, rośliny podlewano na wadze, utrzymując 40% maksymalnej pojemności wodnej gleby.



Fot. 1.



Fot. 2.



Fot. 3.

152 — bez fosforu 170 — przemiał 1600 179 — termofosfat niezmielony
167 — przemiał 4900 174 — przemiał 300

Najlepiej rosły rośliny korzystające z fosforu zawartego w termofosfacie o przemiale 4900, następnie — 1600 (wkrótce zresztą

Tabela I

Seria	świeża masa								
	I pokos			II pokos			III pokos		
	masa w g	nad- wyżki w g	w % serii I	masa w g	nad- wyżki w g	w % serii I	masa w g	nad- wyżki w g	w % serii I
I	5,57	—	100	5,54	—	100	4,06	—	100
II	39,93	34,18	694	44,14	38,60	797	28,02	23,96	690
III	39,45	33,70	687	45,63	40,09	823	27,62	23,56	680
IV	25,30	19,55	440	35,21	29,67	635	22,25	18,19	548
V	15,35	9,60	267	23,48	17,94	424	16,63	12,57	410

przedział
ufości 4,05 1,74 2,30

I	sucha masa								
	masa w g	nad- wyżki w g	w % serii I	masa w g	nad- wyżki w g	w % serii I	masa w g	nad- wyżki w g	w % serii I
I	1,08	—	100	0,88	—	100	0,69	—	100
II	6,74	5,66	624	6,78	5,87	767	4,03	3,34	584
III	6,47	5,39	599	7,14	6,26	811	4,10	3,41	594
IV	4,07	2,99	377	5,11	4,23	580	3,22	2,53	467
V	2,94	1,86	272	3,45	2,57	392	2,21	1,52	320

przedział
ufości 0,62 0,71 0,49

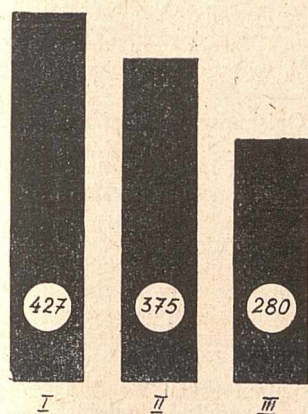
różnice między nimi zatarły się), gorzej rozwijały się przy przemiele 300, a jeszcze słabsze były na termofosfacie niezmielonym. Niemniej nawet te ostatnie wyglądały znacznie lepiej od roślin serii bezfosforowej. Różnice te miały miejsce do końca wegetacji, zaznaczała się jednak pewna tendencja do wyrównania plonu. Ilustrują to zdjęcia fotograficzne (nr 1, 2 i 3), wykonane na kilka dni przed pokosami. Pierwszy pokos nastąpił 29 sierpnia, drugi — 30 września, trzeci — 5 listopada. Po trzecim pokosie zebrano resztki późniwne.

Rośliny bezpośrednio po zbiorze zważono dla oznaczenia świeżej masy, następnie suszono je dla otrzymania powietrzno-suchej masy. Tabela I podaje wyniki oznaczeń świeżej i suchej masy poszczególnych pokosów. Tabela II podaje ogólny plon części nadziemnych oraz plon resztek późniwnych.

Tabela II

Seria	Części nadziemne				Resztki późniwne	
	ogólny plon św. masy w g	nad- wyżki w g	ogólny plon s. masy w g	nad- wyżki w g	s. masa w g	nad- wyżki
I	15,35	—	2,65	—	2,10	—
II	112,09	96,74	17,52	14,87	9,35	7,25
III	112,70	97,35	17,71	15,06	8,29	6,19
IV	82,76	67,41	12,40	9,75	8,04	5,94
V	55,44	40,11	8,60	5,95	5,93	3,83

Rysunek 1 przedstawia różnice między plonem świeżej masy wyrażonym w procentach serii bezfosforowej rajgrasu wyrosłego na termofosfacie o przemiele 4900, a plonem rajgrasu wyrosłego na termofosfacie niezmielonym w pierwszym, drugim i trzecim pokosie.



Rysunek 1

Jak z powyższych danych wynika, plon roślin pozbawionych fosforu był znacznie niższy od plonu roślin, którym dostarczono ten składnik pokarmowy. Jeżeli chodzi o działanie termofosfatu o różnym przemiele, to produkt 4900 oraz 1600 dały wyniki zbliżone, natomiast produkt o przemiele 300 dał wyniki gorsze. Najniższe rezultaty otrzymano na termofosfacie niezmielonym, jakkolwiek i tu plon był prawie trzykrotnie lepszy aniżeli w serii bezfosforowej. Wyniki nasze pokrywają się z opinią A. W. Sokołowa (14), który zaznacza, że wysoką efektywnością nawozową odznaczają się termofosfaty magnezowe o przemiele przechodzącym przez sito 1600 oczek na 1 cm². Różnice pomiędzy poszczególnymi przemiałami najsilniej uwydatniały się w pokosie pierwszym, następnie nieco się zacięrały, na co wskazuje rys. 1.

Wysuszone rośliny po zmieleniu spalono met. Neumana i oznaczono w nich zawartość fosforu met. Lorenza. Wyniki analiz podaje tabela III.

Procentowe wykorzystanie P₂O₅ z termofosfatu o różnym przemiele podano na rys. 2.

Jak wynika z powyższych danych rośliny na termofosfacie o przemiele 4900 pobrały największe ilości fosforu. Nieco mniej pobrały rośliny z przemiału 1600. Wynika to z niższej procentowej zawartości fosforu w tych roślinach. Na termofosfacie o przemiele 300 rośliny pobrały wyraźnie mniej fosforu, a jeszcze mniejsze jego ilości przyswoiły z produktu niezmielonego. Dowodzi tego niższa procentowa zawartość fosforu oraz niższy

Tabela III

Seria	Ilość P ₂ O ₅ w mg pobrana przez rośliny	Nadwyżki
I	12,19	—
II	100,01	87,82
III	90,61	78,42
IV	67,04	54,85
V	48,06	35,87

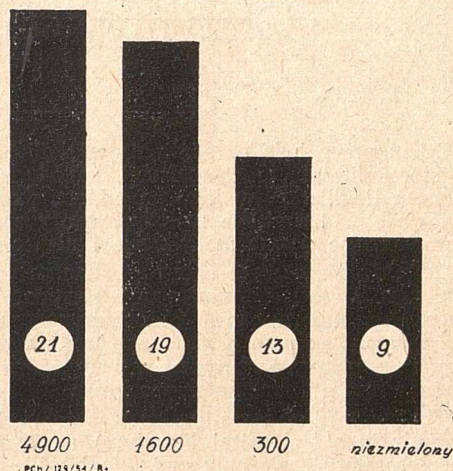
plon wyprodukowanej masy. Obliczone w związku z tym procentowe wykorzystanie P₂O₅ maleje w miarę coraz grubszego przemiału, przy czym różnice między produktem o przemiele 4900 i 1600 są nieznaczne.

Gospodarkę wodną roślin przedstawia tabela IV.

Tabela IV

Seria	Ilość wody w g pobrana przez rośliny 1 wazonu	Ilość wody w g zużyta na wyprodukowanie 1 g suchej masy
I	475	1 447
II	2 687	409
III	2 600	435
IV	2 044	456
V	1 453	539

Jak widzimy na wyprodukowanie jednostki suchej masy rośliny pozbawione fosforu zużyły znacznie, bo około trzykrotnie więcej wody, aniżeli rośliny zaopatrzone w ten składnik pokarmowy.



Rys. 2.

Z roślin nawożonych fosforem najmniej wody na wyprodukowanie jednostki masy zużyły rośliny na termofosfacie o przemiele 4900, najwięcej na termofosfacie niezmielonym. Biorąc pod uwagę fakt bardziej ekonomicznej gospodarki wodnej przy korzystniejszych warunkach, należy przypuszczać, że termofosfat bardziej rozdrobniony zapewniał im lepsze warunki rozwoju.

Streszczenie wyników

1. Stopień rozdrobnienia termofosfatu magnezowego wpływa na plon roślin. Im przemiał jest drobniejszy tym plon jest wyższy. Przemiał 4900 i 1600 dały wyniki zbliżone, przemiały grubsze dały wyniki gorsze.
2. Jeżeli chodzi o ilość pobraną przez rośliny fosforu, a co za tym idzie o procentowe wykorzystanie fosforu z poszczególnych przemiałów, to wykorzystanie to zależy również od stopnia rozdrobnienia nawozu. Im większe rozdrobnienie tym wyższe jest wykorzystanie fosforu. Przy przemiele 4900 i 1600 większych różnic nie ma, natomiast przemiał 300 i pro-

dukt niezmielony odznaczają się wyraźnie gorszym wykorzystaniem fosforu przez rośliny.

3. Gospodarka wodna roślin zależy również od stopnia przemiału termofosfatu. Im rozdrobnienie jest większe, tym ekonomiczniejsze wykorzystanie wody, czyli mniejsze jej zużycie na wyprodukowanie jednostki suchej masy.

Wnioski i dyskusja

Jak wynika z przeprowadzonego doświadczenia rozwój i wysokość plonu rajgrasu zależą od stopnia rozdrobnienia termofosfatu magnezowego. W warunkach w jakich prowadzono doświadczenia przemiał 4900 i 1600 dały wyniki zbliżone, wobec czego należy sądzić, że przemiał przechodzący w 80% przez sito o 1600 oczkach na 1 cm² będzie wystarczający. Decydującą odpowiedź na to pytanie będą mogły jednak dać dopiero doświadczenia polowe. Być może, że silniejszy wpływ czynników klimatycznych, bardziej ożywiona działalność mikroflory itp. w warunkach polowych pozwolą na pewne obniżenie norm przemiału.

Jakkolwiek efekt nawozowy termofosfatu niezmielonego okazał się gorszy, fakt ten nie przesądza możliwości użycia go w tej właśnie formie w praktyce rolniczej. Termofosfat niezmielony może znaleźć zastosowanie przy rzędowym wysiewie superfosfatu granulowanego z uwagi na konieczność uzupełniania zapasów fosforowych gleby. O tym, że mała dawka superfosfatu granulowanego, zwłaszcza na glebach ubogich w fosfor, nie jest wystarczająca dla roślin mówi Awdonin (3). Twierdzi on, że superfosfat granulowany, jako łatwo przyswajalny pokarm fosforowy służy w pierwszym okresie wegetacji, później zaś ro-

śliny muszą korzystać z trudniej przyswajalnych połączeń fosforowych gleby. „Dlatego — zdaniem Awdonina — dla zabezpieczenia roślinom dostatecznej ilości fosforu w ciągu całej wegetacji należy zastosować małą dawkę superfosfatu wysianego rzędowo, a podstawową dawkę nawozów fosforowych — podług z przedplużkiem“.

Otrzymano 26.I.54.

Literatura

1. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz E. Gryglik, Z. Pletti, K. Przyłęcka, *Przem. Chem.*, (32)9, 495, (1953)
2. K. Akerman, K. Lasiewicz, *Przem. Chem.*, (32)9, 578 (1953)
3. N. S. Awdonin, *Primienienie Granulirovannowo Superfosfata*, Moskwa 1950.
4. E. Błasiak, *Przem. Chem.*, (31)8, 520, (1952)
5. A. M. Dubowicki, A. I. Szereszewski, *Tiechnologia Mineralnych Udobrienij*, Moskwa 1947
6. S. Jentys, *Tyg. Roln.*, (1898), 2
7. J. König, *Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe* Berlin 1923
8. T. Lityński, H. Jurkowska, A. Kurowska, *Przem. Chem.*, (31)8, 106, (1952)
9. T. Lityński, *Przem. Chem.*, (32)9, 113, (1953)
10. T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach, *Przem. Chem.*, (33)10, 126, 1954
11. G. Metge, *Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker*, Berlin 1951
12. Nawozy i nawożenie, tom I *Technologia nawozów mineralnych*. Praca zbiorowa, Warszawa 1951
13. D. N. Prianisznikov, *Izbrannyje soczinienja*, tom. I. *Agrochimia*, Moskwa 1952
14. A. W. Sokołow, *Agrochimia fosfora*, Moskwa 1950
15. P. Wagner, *Chem. Industrie*, 8, (1885) wg *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, B. 2. *Düngemittel und Düngung* 401 (1932)

Otrzymywanie kwasu tioglikolowego

J. Kulesza

Zakład Chemii Organicznej Pol. Warsz.

547.425.7.07

Celem pracy było opracowanie w skali półtechnicznej syntezy kwasu tioglikolowego. Opisane (przeważnie w starej literaturze chemicznej) metody syntezy tego związku nie są podane szczegółowo, często zajmują się kwasem tioglikolowym jako produktem ubocznym i na ogół nadają się tylko do stosowania w skali laboratoryjnej. Cytowane w literaturze metody syntezy sprawdzono eksperymentalnie i opracowano je w skali półtechnicznej wprowadzając pewne modyfikacje i ulepszenia.

Целью работы был синтез тиогликолевой кислоты в политехническом масштабе. Описанные (главным образом в старой химической литературе) методы синтеза этого соединения не изложены детально, тиогликолевая кислота рассматривается часто в качестве побочного продукта и в общем эти методы применимы только в лабораторном масштабе. Цитированные в литературе методы синтеза проверены экспериментальным путем и разработаны в политехническом масштабе, причем введены некоторые модификации и усовершенствования.

The purpose of investigation was to work out the synthesis of thioglycolic acid on pilot plant scale. We find (chiefly in old chemical literature) methods of synthesis which are not described in detail, generally adaptable for laboratory scale only and thioglycolic acid is frequently considered as by-product. The described methods have been examined experimentally and worked out on pilot plant scale by introducing some modifications and improvements.

Wstęp

Chociaż kwas tioglikolowy jest związkiem znanym od dawna, pierwsze patenty dotyczące jego zastosowania praktyczne pojawiły się mniej więcej 10 lat temu. Ze względu na własność niszczenia owłosienia skór zwierzęcych kwas tioglikolowy stosowany jest w postaci soli wapniowej w przemyśle garbarskim do produkcji skór przeznaczonych do wyrobu luksusowych przedmiotów galanterijnych.

Kwas ten znalazł również zastosowanie jako nowy bezwzględny depilator w przemyśle kosmetycznym, a jego sól amonowa — do wyrobu płynu do trwałej ondulacji na zimno.

Ponieważ kwas tioglikolowy jest odczynnikiem drogim, rozszerzenie jego zastosowań zależne jest od tańszej produkcji, od usprawnienia metod otrzymywania tego związku. W literaturze znajdujemy tylko stare metody otrzymywania kwasu tioglikolowego; dane ograniczają się często do wzmianek o ubocz-

nym powstawaniu tego kwasu podczas reakcji otrzymywania innych związków lub do wzmianek patentowych. Nie można więc na nich oprzeć produkcji kwasu tioglikolowego na większą skalę.

W celu uzyskania łatwej i ekonomicznej metody otrzymywania kwasu tioglikolowego sprawdziłem i dokładnie opracowałem najprostsze metody opisane w literaturze, pomijając niektóre bardziej skomplikowane i mniej ekonomiczne.

Kwas tioglikolowy jest cieczą, która przy silnym oziębieniu krystalizuje w postaci igieł o temperaturze topnienia — 16,5°C, jego temperatura wrzenia wynosi 123° (29 mm); 107—108° (16 mm); 102,5—103° (13 mm), gęstość — 1,3253.

Jako związek o funkcji tioalkoholowej w zetknięciu z tlenem powietrza utlenia się on łatwo na kwas dwutiodwuglikolowy: S₂(CH₂COOH)₂; utlenienie to zachodzi szybciej w roztworach alkalicznych.

Z aldehydami i ketonami kwas tioglikolowy ulega kondensacji z wydzieleniem cząsteczki wody tworząc typowe dla merkaptanów tioacetale.

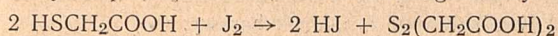
Jako kwas dwuzasadowy (grupy SH i COOH) tworzy dwa szeregi soli. Na skutek swych własności redukujących z solami niektórych metali o zmiennej wartościowości daje sole o niższej wartościowości. Np. sól miedziowa zadana wolnym kwasem tioglikolowym zmienia się w sól miedziawą kwasu tioglikolowego o wzorze $\text{CuS} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$. Z punktu widzenia wyodrębniania kwasu tioglikolowego, do najważniejszych jego soli należą sole barowe o wzorach: $(\text{HSCH}_2\text{COO})_2\text{Ba}$ i $\text{SCH}_2\text{COO} \cdot \text{Ba}$.

Pierwsza z nich tworzy się przez zadanie kwasu tioglikolowego chlorkiem barowym²⁾, druga zaś przez działanie na alkaliczną sól kwasu tioglikolowego chlorkiem barowym lub też z kwasu tioglikolowego i wodorotlenku barowego²⁾. Sól kwaśna jest rozpuszczalna w wodzie i po stężeniu przedstawia galaretowatą masę, obojętna natomiast jest substancją krystaliczną trudno rozpuszczalną w wodzie (100 części wody rozpuszcza w 170 0,85 części soli), natomiast rozpuszcza się dobrze w kwasie solnym. Własność ta jest wykorzystywana dla wyodrębniania kwasu tioglikolowego z jego roztworów wodnych i przy jego oczyszczaniu. Sole wapniowe kwasu tioglikolowego są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Z halogenkami związków aryldwuazoniowych w roztworze obojętnym lub w roztworze kwasu octowego kwas tioglikolowy tworzy związki o ogólnym wzorze $\text{ArN}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$, które pod wpływem ogrzewania przechodzą z wydzieleniem azotu w kwasy aryliotioglikolowe. W ten sposób otrzymuje się np. kwas fenylotioglikolowy³⁾.

Roztwór kwasu tioglikolowego lub zakwaszonej jego soli pod wpływem kropli roztworu chlorku żelazowego i następnego dodatku amoniaku do reakcji alkalicznej tworzy ciemnoczerwone zabarwienie, które w miarę wstrząsania roztworu na powietrzu staje się bardziej intensywne. Jest to bardzo czuła reakcja z jednej strony na kwas tioglikolowy, z drugiej na żelazo.

Ilościowo oznacza się kwas tioglikolowy w nieobecności innych substancji redukujących metodą jodometryczną⁴⁾. Pod wpływem jodu przechodzi on w kwas dwutioduglikolowy:



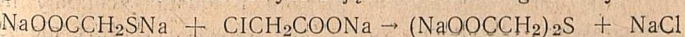
W środowisku alkalicznym metoda ta daje wyniki za wysokie z powodu dalszego utleniania się kwasu dwutioduglikolowego pod wpływem jodu⁴⁾.

Krytyczny przegląd różnych metod otrzymywania kwasu tioglikolowego

Doświadczenia moje objęły następujące sposoby otrzymywania kwasu tioglikolowego:

1. Działanie wodorosiarczku sodowego lub potasowego na kwas chlorooctowy.
2. Redukcja kwasu dwutioduglikolowego.
3. Hydroliza soli Buntego (soli sodowej kwasu S-karboksymetylotiosiarkowego).
4. Hydroliza ksantogenianu karboksymetylowego.
5. Działanie wodorotlenku barowego na kwas rodaninowy.
6. Działanie wodorotlenku sodowego na pseudotiohydantoinę.

Pierwsza z wymienionych metod jest klasycznym sposobem otrzymywania kwasu tioglikolowego. Przez działanie wodorosiarczku sodowego lub potasowego na wodny roztwór kwasu chlorooctowego albo jego soli (K lub Na) powstaje tioglikolan, który w warunkach reakcji może reagować w dalszym ciągu z kwasem chlorooctowym dając kwas tioduglikolowy:



Powyższej ubocznej reakcji można uniknąć stosując duże rozcieńczenie⁴⁾. Schütz⁵⁾ w pracy swej zwraca uwagę na to, że używany do reakcji wodorosiareczek sodowy powinien być świeżo przyrządzony przez nasycenie ługu sodowego siarkowodorem, gdyż stosowanie wodorosiarczku przyrządzonego z handlowego siarczku obojętnego znacznie zmniejsza wydajność kwasu tioglikolowego ze względu na zawartość w siarczku jego produktów utleniania.

Moje doświadczenia potwierdziły w zupełności to spostrzeżenie. Stosując świeżo przyrządzony wodorosiareczek z ługu i siarkowodoru otrzymywałem kwas tioglikolowy z 85—87% wyd. teor., a gdy używałem wodorosiarczku (w ilości przeliczonej na produkt 100%) otrzymanego przez zakwaszenie kwasem solnym technicznego 62% siarczku, wydajność dochodziła zaledwie do 45%. Techniczne zastosowanie tego sposobu otrzymywania kwasu tioglikolowego utrudnia konieczność operowania dużymi ilościami siarkowodoru. Wysycanie siarkowodorem i utrzymywanie przez długi czas niskiej temperatury stwarza znaczne trudności techniczne.

Druga metoda otrzymywania kwasu tioglikolowego polega na redukcji kwasu dwutioduglikolowego powstającego przez działanie soli kwasu chlorooctowego na dwusiareczek sodowy lub potasowy:

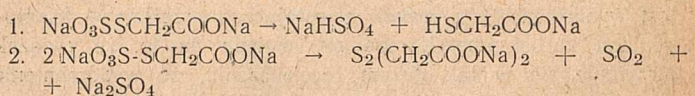


Redukcję można przeprowadzić za pomocą pyłu cynkowego⁶⁾, cynku granulowanego⁷⁾ lub siarkowodoru⁶⁾. Wydajność kwasu tioglikolowego otrzymywanego tą metodą wg danych z literatury waha się w granicach 70—80%. W literaturze opisany jest również sposób otrzymywania kwasu tioglikolowego przez redukcję pyłem cynkowym⁶⁾ lub wodorosiarczkiem sodu⁸⁾ kwasu politioglikolowego, który otrzymuje się analogicznie do kwasu dwutioduglikolowego działaniem polisiarczku sodowego lub potasowego na sól kwasu chlorooctowego.

W tej drugiej metodzie podobnie jak w pierwszej dużą rolę odgrywa czystość handlowego siarczku sodowego, który służy do otrzymywania dwusiarczku i polisiarczków. Otrzymując kwas tioglikolowy tą metodą stwierdziłem, że spreparowany dwusiareczek sodowy z handlowego 62% Na_2S prowadził do 55—58% wydajności kwasu tioglikolowego. Natomiast gdy dwusiareczek sodowy przyrządzałem bezpośrednio z siarkowodoru, wodorotlenku sodowego i siarki, wydajność dochodziła do 76%. Doświadczenia prowadziłem stosując 2 mole kwasu chlorooctowego do reakcji. Do redukcji stosowałem cynk granulowany. Metoda powyższa w wykonaniu jest jeszcze bardziej kłopotliwa niż poprzednia. Niezależnie od konieczności przyrządzania roztworów Na_2S_2 lub Na_2S_x (praca z siarkowodorem) dochodzi jeszcze dość żmudny proces redukcji kwasu dwu- lub politioglikolowego za pomocą cynku. Z tych powodów metodę tę można stosować jedynie w skali laboratoryjnej.

Lepsza od poprzednich metoda otrzymywania kwasu tioglikolowego polega na hydrolizie kwasem mineralnym tzw. soli Buntego ($\text{NaOOCCH}_2\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$), która powstaje przez działanie wodnego roztworu soli sodowej lub potasowej kwasu chlorooctowego na tiosiarczan sodowy⁹⁾.

W reakcji tej tworzy się jednocześnie kwas dwutioduglikolowy, który redukuje się za pomocą cynku na kwas tioglikolowy¹⁰⁾. Jednocześnie więc zachodzą dwie reakcje:

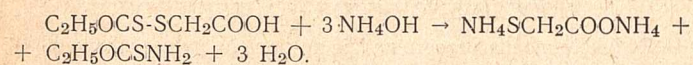


Warunki hydrolizy nie są podane w literaturze, a jak się okazało mają one istotny wpływ na wynik reakcji. Stwierdziłem, że stosunek ilościowy produktów powstających w obydwóch re-

akcjach zależy od stężenia roztworu. Rozcieńczenie roztworu sprzyja wytworzeniu się kwasu tioglikolowego, natomiast w stężonym roztworze powstaje znacznie więcej kwasu dwutiodwuglikolowego. 1 mol roztworu soli Buntego rozcieńczyłem do 1 litra i po zadaniu 2 molami (na 1 mol soli Buntego) kwasu siarkowego ogrzewałem do wrzenia w ciągu 1,5 godz. Produkt hydrolizy zawierał mieszaninę kwasu tioglikolowego i dwutiodwuglikolowego, przy czym ilość pierwszego wynosiła 35–40%. Dla przeprowadzenia powstałego w reakcji kwasu dwutiodwuglikolowego w kwas tioglikolowy, mieszaninę poddawałem redukcji za pomocą cynku granulowanego. Wyodrębniony z reakcji surowy niedestylowany produkt zawierał 80–85% kwasu tioglikolowego. Wydajność wynosiła 70–74%.

Metoda powyższa jest daleko prostsza w wykonaniu od poprzednich ze względu na to, że odpada tutaj żmudne i kłopotliwe przyrządzanie NaHS lub Na_2S_2 . Praca z bezwonnym tiosiarczaniem sodu jest o wiele łatwiejsza niż z siarczkami. Konieczność redukcji powstającego w reakcji kwasu dwutiodwuglikolowego znacznymi ilościami cynku zmniejsza wartość tej metody.

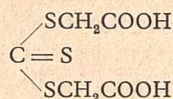
Następna sprawdzona przeze mnie metoda otrzymywania kwasu tioglikolowego oparta jest na hydrolizie ksantogenu karboksymetylowego za pomocą amoniaku¹¹⁾ zgodnie z równaniem:



Wydajność podana w literaturze wynosi 74%. Jako produkt uboczny powstaje tiouretan.

Ksantogenian karboksymetylowy otrzymuje się przez działanie ksantogenu potasowego na chlorooctan sodu lub potasu z wydajnością 93%¹¹⁾.

Wg danych Bilmana¹¹⁾, otrzymywanie ksantogenu karboksymetylowego udaje się tylko w małej skali (największa ilość kwasu chlorooctowego używana przez niego do reakcji wynosiła 2 mole). Przy użyciu większych ilości reagentów na skutek znacznego wzrostu temperatury sól ksantogenu karboksymetylowego przechodzi w sól (Na lub K) estru karboksymetylowego kwasu trójtioowego:



która pod działaniem amoniaku bardzo trudno ulega rozkładowi na kwas tioglikolowy¹¹⁾.

Omawiana metoda otrzymywania kwasu tioglikolowego jest dość interesująca ze względu na to, że proces prowadzi się prawie na „zimno“, nie wymaga on więc skomplikowanej aparatury. Jak stwierdziłem, wyniki w małej skali laboratoryjnej są zgodne z danymi z literatury. Tę samą reakcję powtarzałem w większej skali z 10 molami kwasu chlorooctowego. Kondensację chlorooctanu potasu z ksantogenianem potasowym prowadziłem w dwukrotnie większym rozcieńczeniu od podanego w literaturze i stosowałem chłodzenie lodem tak, ażeby temperatura roztworu nie przekraczała 10°C. Uzyskiwana przeze mnie wydajność wynosiła w pierwszym przejściu 90%, w drugim 69–72%.

Wydajność kwasu tioglikolowego w przeliczeniu na kwas chlorooctowy stanowiła więc 62,1–64,8%. W metodzie tej korzystne jest wyodrębnianie z reakcji powstającego przejściowo ksantogenu karboksymetylowego ze względu na to, że związek otrzymuje się w tak dużym rozcieńczeniu, że wyodrębnianie otrzymanego po hydrolizie kwasu tioglikolowego byłoby rzeczą kłopotliwą. Ksantogenian karboksymetylowy natomiast można bardzo łatwo wydzielić z roztworu wodnego jego soli przez zakwaszenie kwasem mineralnym. Związek ten wytrąca się

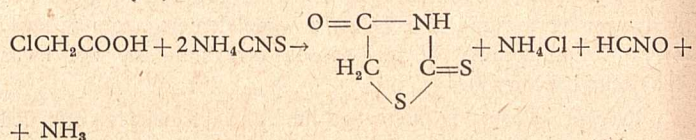
w postaci ciężkiego nierozpuszczalnego w wodzie oleju, który po pewnym czasie krystalizuje.

Jak wyżej wspomniałem podczas amonolizy ksantogenu karboksymetylowego powstaje ubocznie tiouretan, który częściowo wypada w postaci krystalicznej, częściowo pozostaje rozpuszczony w wodzie. Amid ten usuwałem przez odsączanie i ekstrakcję przesączu benzenem.

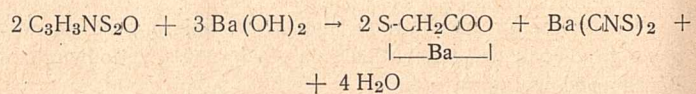
Po ekstrakcji benzenem roztwór wodny zakwaszałem kwasem mineralnym i wyodrębniałem kwas tioglikolowy przez ekstrakcję eterem.

Opisana metoda jest stosunkowo prosta, gdyż nie wymaga specjalnej aparatury i oparta jest na łatwo dostępnych surowcach. Ujemną jej stroną jest konieczność stosowania łatwopalnego i trującego siarczku węgla, jak również dość duża liczba operacji, która wynika z konieczności usuwania produktu ubocznego przez sączenie i ekstrakcję i obejmuje również konieczność wyodrębniania ksantogenu karboksymetylowego z powodów wyżej omówionych. Sposób ten jest również dość kosztowny ze względu na duże zużycie alkoholu niezbędnego do otrzymania ksantogenu. Otrzymany tą metodą kwas tioglikolowy jest, w przeciwieństwie do preparatów otrzymywanych innymi metodami, zanieczyszczony śladami produktów ubocznych, które nadają mu nieprzyjemną woń.

Następna z kolei metoda otrzymywania kwasu tioglikolowego polega na hydrolizie kwasu rodaninowego. Związek ten otrzymuje się przez działanie rodanku amonowego na kwas chlorooctowy¹³⁾



Reakcję prowadzi się w roztworze wodnym przez dwugodzinne ogrzewanie substratów — po ostudzeniu wypada kwas rodaninowy w postaci krystalicznej. Ginsburg i Bondzyński¹²⁾ podają, że w przypadku hydrolizy kwasu rodaninowego roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego powstaje wyłącznie sól kwasu dwutiodwuglikolowego i odpowiedni rodanek, natomiast, gdy hydroliza prowadzona jest za pomocą wodorotlenku barowego, tworzy się nierozpuszczalna w wodzie sól barowa kwasu tioglikolowego i rodanek barowy:

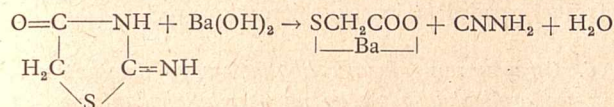


Autorzy nie podają jednak wydajności kwasu tioglikolowego. Opracowując tę metodę używałem do reakcji 1 mola kwasu chlorooctowego. Kwasu rodaninowego nie wyodrębniałem przed dalszą przeróbką ze środowiska reakcji. Osiągałem wydajność kwasu tioglikolowego w granicach 77–83%.

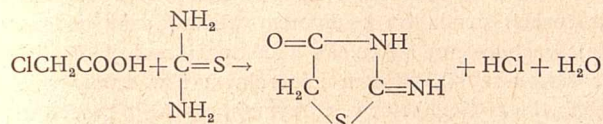
Omawiana metoda zasługuje na wyróżnienie, pomimo że wymaga dość dużych ilości wodorotlenku barowego. Pozwala bowiem na wyprodukowanie w bardzo krótkim okresie czasu większych ilości kwasu tioglikolowego o dużej czystości. Należy zaznaczyć, że kwas rodaninowy po zadaniu wodorotlenkiem barowym przechodzi już po 10–15 minutach w tioglikolan baru, który odsącza się i po rozpuszczeniu w kwasie solnym wyekstrahuje eterem.

Ostatnia z opracowanych przeze mnie metod otrzymywania kwasu tioglikolowego oparta jest na rozkładzie pseudotiohydantoiny (4-okso-2-iminotiazolidyny). Andreasch¹⁴⁾ w pracy nad rozkładem pseudotiohydantoiny za pomocą alkaliów opisuje otrzymywanie z pseudotiohydantoiny soli barowej kwasu tioglikolowego przez działanie wodorotlenku barowego. Interesował go tutaj raczej mechanizm rozpadu pseudotiohydantoiny niż preparatywne otrzymanie kwasu tioglikolowego. Dlatego nie po-

daje metody wyodrębniania kwasu tioglikolowego i jego wydajności. Wzmiankuje on również o działaniu wodorotlenku sodowego na pseudotiohydantoinę, wspominając o powstawaniu kwasu tioglikolowego, którego obecność stwierdził w roztworze reakcyjnym na podstawie reakcji barwnej na bibule. Obawiając się szkodliwego działania wodorotlenku sodowego na produkty rozpadu pseudotiohydantoiny, Andreasch ograniczył się do wyżej wymienionych badań z wodorotlenkiem barowym. Według schematu Andreascha przebieg reakcji jest następujący:



Pseudotiohydantoinę otrzymuje się przez działanie tiomocznika na wodny roztwór kwasu chlorooctowego¹⁷⁾:



Opracowując powyższą metodę, postanowiłem zastąpić wodorotlenek barowy przez znacznie tańszy i łatwiej dostępny wodorotlenek sodowy. Materiału wyjściowego tj. pseudotiohydantoiny nie wyodrębniałem ze środowiska reakcji, lecz bezpośrednio hydrolizowałem ją za pomocą wodorotlenku sodowego. Po kilkugodzinnym ogrzewaniu alkalicznego roztworu proces jest zakończony, co poznaje się po ustaniu wydzielania się amoniaku. W celu osiągnięcia szybkiego rozkładu pseudotiohydantoiny stosowałem 3 mole wodorotlenku sodowego na 1 mol pseudotiohydantoiny. Hydrolizę prowadziłem w atmosferze gazu obojętnego, co zapobiega utlenianiu się kwasu tioglikolowego. Ważną rzeczą jest stosowanie odpowiedniego stężenia w czasie hydrolizy. Stwierdziłem, że przy użyciu dużych stężeń wydajność maleje. Metodę powyższą wypróbowałem w skali półtechnicznej z 20 mólami kwasu chlorooctowego, przy czym wydajność kwasu tioglikolowego wynosiła 76% w stosunku do kwasu chlorooctowego.

Z opracowanych i sprawdzonych przeze mnie metod otrzymywania kwasu tioglikolowego ostatni sposób jest najprzystatniejszy do produkcji tego kwasu w skali przemysłowej ze względu na dobrą wydajność, prostotę procesu technologicznego i tanie surowców wyjściowych.

Metoda niniejsza została opatentowana w Urzędzie Patentowym P.R.L. za Nr 3862.

Sposoby wyodrębnienia kwasu tioglikolowego z roztworów po reakcji

We wszystkich przytoczonych reakcjach (poza metodą opartą na rozkładzie kwasu rodaninowego za pomocą wodorotlenku barowego) kwas tioglikolowy otrzymuje się w postaci roztworu wodnego soli sodowej, potasowej lub amonowej. Najprostszym sposobem wyodrębnienia jest ekstrakcja eterem roztworu zakwaszonego (kwasem solnym lub siarkowym). Ze względu na dość wysoką cenę eteru należało zastąpić go innym rozpuszczalnikiem. Kierując się wskazaniem literatury patentowej¹⁰⁾ wykonałem próby z octanem butylu. Rozpuszczalnik ten nie okazał się jednak odpowiedni, ponieważ w czasie oddestylowywania go od kwasu tioglikolowego (nawet pod zmniejszonym ciśnieniem) następowała transestryfikacja i otrzymany kwas tioglikolowy zawierał dość znaczną ilość tioglikolanu butylu. Oczyszczanie produktu od tej domieszki jest trudne.

Ponieważ kwas tioglikolowy otrzymuje się z reakcji w roztworze wodnym o dużym rozcieńczeniu, można go najpierw wyodrębnić w postaci soli barowej, a tę rozpuścić w niewielkiej ilości kwasu solnego i wyodrębnić wolny kwas tioglikolowy

przez ekstrakcję eterem. Proces ten podraża jednak koszty produkcji.

Część doświadczalna

1. Otrzymywanie kwasu tioglikolowego z kwasu chlorooctowego i wodorosiarczku sodowego

Ziębiony z zewnątrz lodem roztwór 108 g wodorotlenku sodowego w 1 litrze wody wysyca się siarkowodorem do zaniku reakcji alkalicznej na papierek fenoloftaleinowy. Otrzymany roztwór wodorosiarczku sodowego wkrapla się powoli, stosując mechaniczne mieszanie, do roztworu kwasu chlorooctowego w wodzie (225 g w 1,7 litra wody). Następnie roztwór ogrzewa się w ciągu 1/2 godz. na łaźni wodnej do temp. 95°C i po ochłodzeniu do temp. pokojowej zakwasza się 30% kwasem siarkowym (papierek kongo), po czym ekstrahuje się kwas tioglikolowy eterem. Roztwór eterowy suszy się starannie bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowuje rozpuszczalnik. Surowy kwas tioglikolowy przedestylowuje się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 107–108° (6 mm). Otrzymuje się 186–190,5 g, co stanowi 85–87% wyd. teor. względem kwasu chlorooctowego.

2. Otrzymywanie kwasu tioglikolowego przez redukcję kwasu dwutiodwuglikolowego

Roztwór 40,8 g wodorotlenku sodowego w 700 ml wody dobrze oziębiony z zewnątrz lodem wysyca się siarkowodorem do zaniku reakcji alkalicznej na fenoloftaleinę i zadaje 40,8 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 100 ml wody. Następnie (w celu otrzymania siarczku sodowego) w otrzymanym roztworze wodorosiarczku sodowego rozpuszcza się 65,2 g siarki. Do przyrządzonego w międzyczasie i oziębionego do 0° roztworu 189 g kwasu chlorooctowego w 800 ml wody zobojętnionego ok. 110 g węglanu sodowego (do słabej reakcji alkalicznej na papierek lakmusowy) dodaje się powoli, mieszając, otrzymany wyżej roztwór siarczku sodowego (temp. wzrastała do 40°). Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 95° i odśca od częściowo wydzielonej siarki.

Przesącz zakwasza się 400 g 50% kwasu siarkowego i po ochłodzeniu roztworu do temp. 70° dodaje stopniowo 154 g cynku granulowanego. Po skończonej reakcji roztwór zawierający kwas tioglikolowy przesącza się i wyekstrahuje eterem. Dalszy ciąg postępowania jak w metodzie poprzedniej. Wydajność: 140 g, tj. 76% wyd. teoret.

3. Otrzymywanie kwasu tioglikolowego przez hydrolizę soli sodowej kwasu S-karboksymetylotiosiarkowego

W zobojętnionym (55 g węglanu sodowego) roztworze 94,5 g kwasu chlorooctowego w 800 ml wody rozpuszcza się 248 g tiosiarczanu sodowego i otrzymany roztwór pozostawia w temp. pokojowej na 24 godz. Następnie roztwór zakwasza się 400 g 50% kwasu siarkowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną spokojnie wrzący, roztwór w ciągu 1 1/2 godz. Po ostudzeniu do 70° dodaje się stopniowo 55 g cynku granulowanego, w celu zredukowania kwasu dwutiodwuglikolowego powstałego w reakcji obok kwasu tioglikolowego. Po oziębieniu roztworu wyekstrahuje się kwas tioglikolowy za pomocą eteru. Otrzymuje się 64,5–68 g kwasu tioglikolowego, co stanowi 70–74% względem kwasu chlorooctowego.

4. Otrzymywanie kwasu tioglikolowego z kwasu karboksymetyloksantogenowego

a) Otrzymywanie ksantogenianu potasowego

Produkt ten otrzymywano z siarczku węgla, alkoholu etylowego i wodorotlenku potasowego*).

* A. Vogel, A. Text-Book of Practical Organic Chemistry, 1948.

b) Otrzymywanie kwasu karboksymetyloksantogenowego

Roztwór 945 g kwasu chlorooctowego w 4 l wody zobojętnia się ok. 550 g węglanu sodowego do słabo alkalicznej reakcji na papierek lakmusowy, zadaje się roztworem 1600 g ksantogenu potasowego w 4 litrach wody i pozostawia w spokoju na 24 godz. Ze względu na egzotermiczny przebieg reakcji (temp. roztworu nie powinna przekroczyć 100°) oziębia się roztwór przez umieszczenie w nim drobno potłuczonego lodu. Po zakończeniu reakcji produkt odsącza się przez bibułę od pozostałej w czasie reakcji drobnej zawiesiny, dodaje się drobno potłuczonego lodu i zakwasza 2 litrami 30% kwasu solnego (papierek kongo). Wytrącony kwas karboksymetyloksantogenowy w postaci ciężkiego żółtawego oleju rozdziela się w rozdzielniku, przemycia ciepłą wodą i używa do dalszej reakcji.

c) Otrzymywanie kwasu tioglikolowego

Do otrzymanego w stanie surowym kwasu karboksymetyloksantogenowego dodaje się powoli 3740 ml 25% amoniaku, przy czym dla zapobieżenia wzrostowi temperatury mieszaniny reakcyjnej dodaje się do niej drobno tłuczony lód tak, ażeby temperatura nie przekroczyła 15°. Otrzymany roztwór umieszcza się w naczyniu szklanym szczelnie zakorkowanym (naczynie winno być całkowicie wypełnione cieczą) i pozostawia w chłodnym miejscu na przeciąg 24 godzin. Po upływie tego czasu odsącza się na lejku sitowym częściowo nierozpuszczalny produkt uboczny — tiouretan, a z przesączu ekstrahuje się za pomocą benzenu pozostałą rozpuszczoną część tego związku. Warstwę wodną zawierającą tioglikolan amonowy zakwasza się 30% kwasem siarkowym i ekstrahuje kwas tioglikolowy za pomocą eteru. Wydajność: 572—597 g, co stanowi 62,1—64,8% względem kwasu chlorooctowego.

5. Otrzymywanie kwasu tioglikolowego przez działanie wodorotlenku barowego na kwas rodaninowy

Roztwór 94,5 g kwasu chlorooctowego w 300 ml wody zadaje się 152,5 g rodanku amonu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1,5 godz. Po ostudzeniu roztwór zawie-

rający częściowo wytrącone kryształy kwasu rodaninowego zadaje się 510 g wodorotlenku barowego rozpuszczonego w 2400 g gorącej wody. Po 15—20 minutach wydziela się krystaliczny osad soli barowej kwasu tioglikolowego, który odsącza się na lejku Büchnera i zadaje nadmiarem 30% kwasu solnego (papierek kongo). Z otrzymanego roztworu wyekstrahuje się wolny kwas tioglikolowy za pomocą eteru i po oddestylowaniu rozpuszczalnika przedestylowuje się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność: 71—75 g, co stanowi 77—83% wydajności teoretycznej względem kwasu chlorooctowego.

6. Otrzymywanie kwasu tioglikolowego działaniem wodorotlenku sodowego na pseudotiohydantoinę

1 mol kwasu chlorooctowego ogrzewa się w roztworze wodnym z 1 molem tiomocznika i na otrzymany niewyodrębniony produkt reakcji działa się roztworem wodorotlenku sodowego (3 mole) w atmosferze azotu. Po skończonej reakcji alkaliczny roztwór zakwasza się kwasem mineralnym i w znany sposób wyodrębnia kwas tioglikolowy. Otrzymuje się 70 g produktu co stanowi 76% wydajności teoretycznej względem kwasu chlorooctowego.

Otrzymano 26.1.54.

Literatura

1. Klason, Ber. 14, 410, (1881)
2. Klason, Ann., 187, 117, (1887)
3. Friedländer, Chwała, Mh. Chem., 28, 251, (1885); niem. pat. 194040
4. Klason, Carlson, Ber., 39, 732, 740, (1906)
5. Schütz, Angew. Chem., 46, 780, (1933)
6. Kalle & Co, niem. pat. 180875 (1906)
7. Holmberg, Mattison, Ann., 353, 123, (1907)
8. J. C. Patrick, Am. pat. 2479542; Friedländer, Ber., 39, 1066, (1906)
9. Purgotti, Gaz. Chim. Ital., 22, I, 422, (1892)
10. G. Carpeni, P. Souchay, ang. pat. 624568 (1949)
11. Biilman, Ann, 339, 355, (1905); 348, 122, (1906)
12. Ginsburg, Bondzyński, Ber., 19, 117, (1886)
13. Nencki, J. prakt. Chem., (2) 16, 2, (1887)
14. Andreasch, Mh. Chem., 8, 424, (1865); Ber., 12, 1385 (1879)

Kontrola kondensacji żywic termoutwardzalnych

I. Bursztyn

Instytut Tworzyw Sztucznych

679.5

Niektóre żywice syntetyczne powinny rozpuszczać się w wodzie w ograniczonym lub nieograniczonym stopniu. Ani literatura zagraniczna ani krajowa nie podają prostych i dokładnych metod pomiarów przebiegu kondensacji. W oparciu o prace uczonych radzieckich Harnisza i Szczerbakowa opracowano metody pomiarów przez miareczkowanie wodą lub roztworem elektrolitów. Opracowano typowe krzywe kondensacji umożliwiające operatorowi śledzenie biegu kondensacji oraz ściśle określenie końca procesu kondensacji.

Некоторые смолы должны растворяться в воде в ограниченной или неограниченной степени. В зарубежной как и местной литературе не изложены точные и простые методы измерений хода конденсации. На основании работ советских ученых Гарниша и Щербакова разработаны измерительные методы путем титрования водой или растворами электролитов. Установлены характеристические кривые конденсации, на основании которых оператор может следить ход конденсации и точно определить конец этого процесса.

One of requirements which we put to some synthetic resins is limited or infinite solubility in water. Foreign and Polish literature do not give simple and exact methods of the control of condensation course. On the basis of the work of Soviet scientists Harnish and Shcherbakoff, methods of control measurements by titration with water or electrolyte solutions have been worked out. Typical curves of condensation have been given, which permit the observation of condensation process and the exact determining the end of the process.

Dla szeregu procesów przemysłowych potrzebne są żywice termoutwardzalne w stanie płynnym rozpuszczalne w wodzie w ściśle określonym stosunku lub też takie, które rozpuszczają się w niej w każdym stosunku. Tak np. przemysł włókienniczy stosuje do szeregu apretur żywice aminowe rozpuszczające się bez zmętnienia w wodzie w stosunku 1:2, 1:10 itd. Do innych celów (jak np. do otrzymywania nie gniotących się tkanin) przemysł włókienniczy stosuje tzw. „lekkie kondensaty” mieszające się z wodą w dowolnym stosunku bez mętnie-

nia, nawet przy stosunkowo niskich temperaturach i po dłuższym okresie czasu.

Przemysł papierniczy w procesie wytwórczym wymaga żywic aminowych o ściśle określonym stopniu rozpuszczalności w wodzie.

W procesie przetwórczym przemysł ten ma zapotrzebowanie zarówno na żywice tolerujące *) określony dodatek wody

*) „Tolerancją wody” nazywamy własność mieszania się żywicy z określoną ilością wody w ten sposób, że mieszanina nie mętnieje.

jak i żywice tolerujące nieograniczenie wielkie dodatki wody nie wywołujące przy tym mętnienia. Przemysł drzewny wymaga żywic o określonej rozpuszczalności w wodzie do produkcji sklejek i do montażu konstrukcji drewnianych. Przemysł mas plastycznych wymaga żywic o określonym stopniu rozpuszczalności w wodzie do produkcji laminatów i innych tworzyw, gdzie punktem wyjścia jest proces napawania tkanin, papieru, fornirów itp.

Pomimo dużej praktycznej wagi zagadnienia produkcji żywicy termoutwardzalnych o określonej rozpuszczalności w wodzie (np. żywicy mocznikowych i melaminowych z jednej strony, fenolowych, krezolowych i mieszanych z drugiej strony), literatura krajowa ani zagraniczna nie podaje prostego dokładnego sposobu kontrolowania przebiegu kondensacji tak, aby stopień kondensacji żywicy otrzymanej był ściśle określony.

Z kilkudziesięciu prób żywic mocznikowych produkowanych w roku 1953 w kraju, a mających odpowiadać ściśle określonej tolerancji wody, zaledwie kilka spełniło stawiane im pod tym względem warunki. Wobec przewidywanego na najbliższe lata bardzo znacznego wzrostu produkcji żywic termoutwardzalnych i bardzo poważnego rozszerzenia ich asortymentu i zastosowań, opracowanie metody umożliwiającej dokładną kontrolę kondensacji stanowi nieodzowny warunek podniesienia kultury technicznej wyrobu żywic termoutwardzalnych.

Pollak i Ripper jeszcze w latach dwudziestych¹⁾ spostrzegli, że elektrolity obojętne posiadają własności usuwania zmętnienia i przywracania przezroczystości kondensującym żywiom mocznikowym. Autorzy ci nie wyjaśniali ani powodów mętnienia żywicy ani mechanizmu klarowania jej przez elektrolity obojętne podając jedynie swoje spostrzeżenie.

Harnisz i Szczerbakow²⁾ zajęli się szczegółowo sprawą mętnienia żywic mocznikowych. Rozpuszczając czystą klarowną żywicę mocznikową w wodzie rozdzielili ją na dwie frakcje. Jedna zostaje stale klarowna i rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku. Druga frakcja, którą Harnisz i Szczerbakow nazywają „względnie hydrofobową”, przypomina proteiny traktowane formaliną i pomimo tego, że jest przez wodę spęczniana i bardzo trudno wodę z niej usunąć, w wodzie absolutnie się nie rozpuszcza.

Autorzy przypuszczają, że frakcja „względnie hydrofobowa” jest normalnie rozpuszczona we frakcji rozpuszczalnej w wodzie. Ta rozpuszczalna w wodzie frakcja posiada liofilowe grupy metylolowe, które razem z polarnymi grupami ureilenowymi typu $-NH-CO-NH-$ wpływają na klarowny wygląd żywicy przed rozcieńczeniem jej wodą.

Wychodząc z założenia, że przy dodawaniu odpowiedniej ilości elektrolitów (np. jodku potasu) oraz odpowiedniej ilości wody destylowanej w określonej temperaturze otrzymuje się określony punkt mętnienia. Harnisz i Szczerbakow opracowali analityczną metodę oznaczania wpływu różnych elektrolitów na kondensat otrzymany w określonych warunkach cząsteczkowego stosunku mocznika do formaliny, stężenia jonów wodorowych itd. Metoda pomiarów podana przez Harnisza i Szczerbakowa jest następująca. 20 g kondensatu żywicy mocznikowej wlewa się do szklanego naczynia o wysokości 15 cm, długości 3 cm i 3 cm szerokości. Po dodaniu odpowiedniej ilości elektrolitu i rozpuszczeniu go w żywicy, wlewa się z biurety odmierzone ilości destylowanej wody aż do zmętnienia żywicy. Punkt końcowy ustalono w ten sposób, że pod naczyniem szklanym, w którym znajdowała się żywica, podstawiano biały papier, na którym nakreślono czarne koncentryczne koła. W chwili kiedy koła na skutek zmętnienia żywicy przestały być widoczne, zatrzymywano dopływ wody z biurety. Ilość ml wody potrzebnej dla wywołania efektu zmętnienia nazwano „liczbą wodną”. Ta „liczba wodna” daje się doskonale reprodukować, ponieważ daje bardzo ostry punkt końcowy (punkt przejścia).

Oparliśmy się na pracach Harnisza i Szczerbakowa przy opracowaniu w pierwszej kolejności metody kontroli kondensacji żywic aminowych, niezależnie od stosunku wzajemnego frakcji „typowo hydrofilowej” i „względnie hydrofobowej”, a także do kontroli reakcji żywic fenolowych, krezolowych i innych takich, których stopień kondensacji nie jest jeszcze tak zaawansowany, aby nastąpiło spontaniczne rozwarstwienie normalnego ***) roztworu wodnego żywicy.

Niezależnie od charakteru chemicznego (tj. niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z żywicami mocznikowymi, melaminowymi, fenolowymi, krezolowymi czy rezoreynolowymi) różniamy dwa zasadnicze typy kondensatów:

1) kondensat, który mętnieje po dodaniu określonej ilości wody, 2) kondensat, który toleruje nieograniczone ilości wody bez mętnienia. Do grupy 1) należą np. żywice mocznikowe o stosunku cząsteczkowym mocznika do formaliny niższym niż 1:2,2; żywice fenolowe o nieco zaawansowanym stopniu kondensacji albo żywice fenolowe krótko kondensowane ale na katalizatorze o wyższym stężeniu, wreszcie — nie zmodyfikowane, słabo rozpuszczalne w wodzie żywice melaminowe.

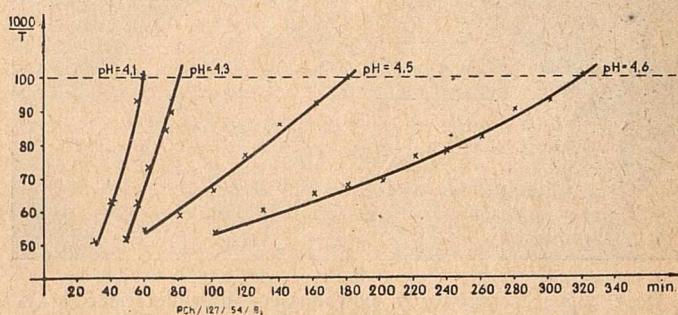
Do grupy 2) należą żywice mocznikowe o stosunku cząsteczkowym m/f ***) wyższym niż 1:2,2 i inne, które są rozpuszczalne bez mętnienia w każdej ilości wody.

Do miareczkowania i określania punktu mętnienia grupy pierwszej używa się wody destylowanej, do miareczkowania grupy drugiej (tj. grupy żywic nieograniczenie rozpuszczających się w wodzie) używa się 30% roztworu octanu sodu, który powoduje mętnienie żywic nieograniczenie rozpuszczalnych w wodzie.

Punkt mętnienia żywicy o określonym stosunku cząsteczkowym produktów wyjściowych, o określonych warunkach kondensacji (pH, czas ogrzewania itd.) jest zawsze taki sam.

Otrzymano materiał eksperymentalny z kilkuset kondensacji sprawdzonych niezależnie od punktu mętnienia przez pomiar lepkości i w przyspieszonych próbkach żywotności żywicy po dodaniu katalizatora. Otrzymane wyniki upoważniają do twierdzenia, że metoda miareczkowa jest metodą najszybszą, najprostszą i nie ustępuje pod względem dokładności stosowanym dotychczas bardziej złożonym metodom.

Jeśli oznaczanie lepkości czy to metodą Ostwalda czy Höpplera trwa w dobrze zorganizowanym laboratorium 10–15 minut, to miareczkowanie w takim samym laboratorium nie zajmuje więcej niż 2–3 minut.



Wykres 1.

Znana jest wrażliwość żywic aminowych np. na najmniejsze zmiany pH. Odbicie tej wrażliwości widzimy na wykresie 1. Dla prawidłowego przeprowadzenia kondensacji i jednoznaczного określenia jej stopnia należy w toku tego procesu w kilku lub kilkunastu minutowych odstępach czasu pobierać próbki i stwierdzać stopień zaawansowania kondensacji. W kondensacji niektórych żywic (np. mocznikowych i me-

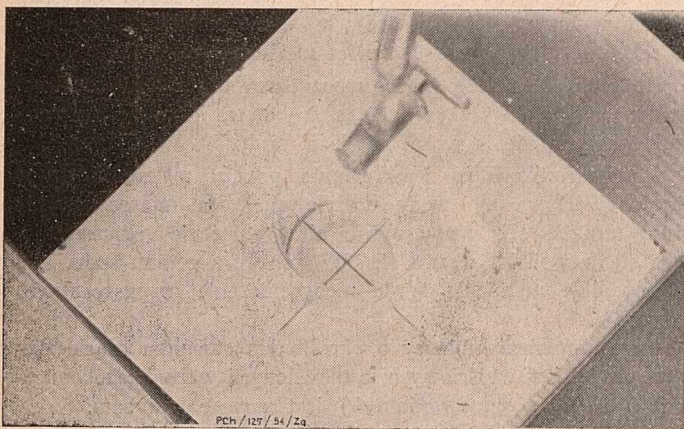
*) Przez „normalny” roztwór wodny rozumiemy ilość wody obecnej w żywicy, a pochodzącej z roztworu formaldehydu oraz tych stosunkowo nieznacznych ilości wody, które powstają w procesie kondensacji.

$$*** \text{ m/f} = \frac{\text{mocznik}}{\text{formaldehyd}}$$

laminowych) ustalenie punktu zakończenia kondensacji jest dość kłopotliwe. Wymaga ono ekstrapolacji krzywej kondensacji. Stosowanie metod lepkościowych, które nie tylko są stosunkowo długotrwałe, ale wymagają też dużej precyzji wykonania i przebiegu wyników, w wypadku szczególnie wrażliwych żywic jest utrudnione. W tych wypadkach metoda miareczkowania oddaje wyjątkowe usługi.

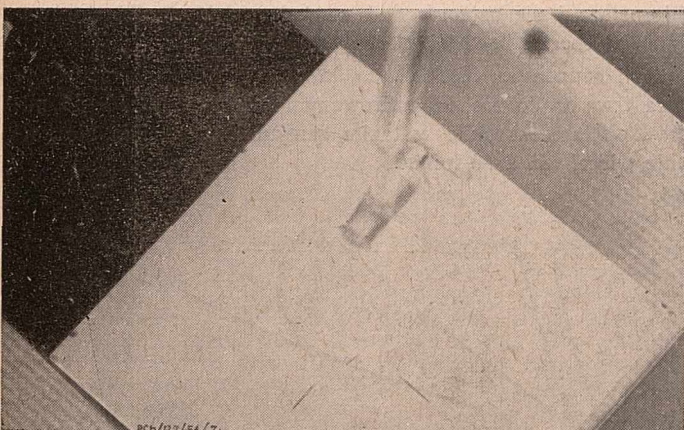
Metoda miareczkowania tolerancji wody wygląda w sposób następujący:

- 1) Próbkę kondensatu w ilości 5 ml pobiera się z kolbki za pomocą pipety zakończonej gruszką gumową, lub w inny sposób tak, aby w toku pobierania próbki nie ubywało formaliny.
- 2) Próbkę wlewa się do standaryzowanej zlewki o pojemności 50 ml ochłodzonej do 18°C.
- 3) Zlewkę stawia się na płycie porcelanowej, na której nakreślony jest indyjskim tuszem krzyż o grubości linii 0,5 mm. (Patrz zdjęcie A).



A

- 4) Do zlewki dolewa się z biurety wodę destylowaną o temperaturze 18°C tak długo, aż krzyż, który widzieliśmy poprzednio przez klarowną żywicę, przestaje być widoczny. (Patrz zdjęcie B).



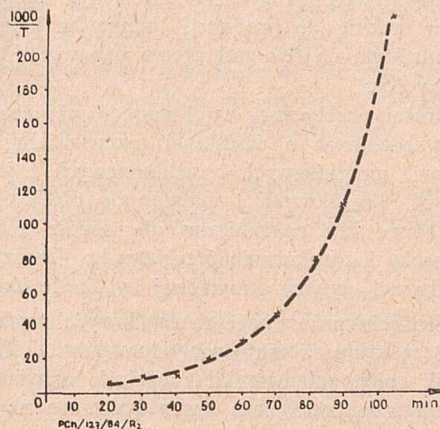
B

- 5) Ilość wpuszczonej wody powodującej niewidoczność krzyża nazywamy „tolerancją wody“ (jest to „liczba wodna“ Harnisza-Szczerbakowa).

- 6) Dzielnik 1000 przez tolerancję wody $\left(\frac{1000}{T}\right)$ otrzymujemy punkt, który wprowadzamy na wykres 2, na którym oś rzędnych reprezentuje punkty zmętnienia obliczone z ilorazów $\frac{1000}{T}$, a oś odciętych czas w minutach kondensacji.

Otrzymana krzywa podaje przebieg procesu kondensacji. Koniec kondensacji, do którego dążymy, może być ekstrapolowany. Tak więc jeśli mamy za zadanie np. otrzymanie żywicy o tolerancji wodnej 5, to znaczy, że 5 ml ma zmętnieć do niewi-

doczności krzyża po dodaniu 5 ml wody, a więc punkt zmętnienia będzie $\frac{1000}{5} = 200$. Krzywa kondensacji będzie przykładowo wyglądała jak na wykresie 2.



Wykres 2

Czas min.	Tolerancja wody (T)	$\frac{1000}{T}$
10	∞	0
20	∞	0
30	100	10
40	60	10,66
50	45	22,1
60	30	33,2
70	20	50
80	14	71,5
90	8,5	117,5

Z krzywej tej można ekstrapolować dokładnie punkt końcowy reakcji. Bez tej krzywej koniec reakcji (jak to wiemy z praktyki) jest trudno dokładnie określić, a żywice dla niektórych celów winny być kondensowane dokładnie do określonego punktu.

Kontrola procesu kondensacji przez próbę mętnienia pod wpływem wody odnosi się do żywic, które dzięki odpowiedniemu stosunkowi cząsteczkowemu mocznika do formaldehydu, czy też przez daleko prowadzoną kondensację, tolerują stosunkowo małe ilości wody.

Mamy jednak szereg żywic, które są rozpuszczalne w wodzie w każdym stosunku. Dla tego rodzaju żywic opracowano metodę tolerancji odpowiednich roztworów soli.

Wiadomo np., że żywica o stosunku cząsteczkowym mocznika do formaldehydu większym niż 1:2,2 rozpuszcza się klarownie w każdej ilości wody i roztwór pozostaje klarowny przez nieograniczony okres czasu. Dla kontroli końca reakcji żywicy tego typu używa się do miareczkowania 30% roztwór octanu sodowego.

Przebieg krzywej podobny jest do przebiegu krzywej charakteryzującej kondensację, dla kontroli której stosowaliśmy metodę miareczkowania wodą. Wzór $\frac{1000}{T}$ rozszerza znacznie moż-

ność stosowania krzywej, daje znacznie większą dokładność i pozwala ściślej przewidzieć koniec kondensacji niż stosowanie tylko „liczby wodnej“ Harnisza — Szczerbakowa. Możliwa jest dokładniejsza kontrola produkcji nawet przez niezbyt wysokokwalifikowanego laboranta.

Po zgromadzeniu pewnego materiału statystycznego jesteśmy w stanie nakreślić z góry krzywą przebiegu kondensacji. Operator, który spostrzeże jakiegokolwiek odchylenia od normalnego przebiegu, będzie w stanie sygnalizować mistrzowi nieregularność procesu. Mistrz wtedy skontroluje parametry.

Dokładny pomiar pH i ewentualna poprawka rozcieńczonym kwasem czy ługiem skoryguje dalszy przebieg kondensacji i końcowym wynikiem będzie krzywa kondensacji odpowiadająca w zasadzie krzywej wzorcowej, a produkt otrzymany będzie zawsze taki sam. Tego rodzaju kontrola wykazuje łatwo wszelkie odchylenia od reżimów technologicznych, jak np. różnice stosunku cząsteczkowego wynikające z niedokładnego odmierzenia surowców wyjściowych, niedokładny pomiar pH, względnie różnice w ogrzewaniu i inne możliwe odchylenia od przepisów.

Dla każdej żywicy termoutwardzalnej używanej w roztworze wodnym należy opracować typową krzywą przebiegu kon-

densacji. Wynika stąd konieczność zaopatrzenia laboratoriów zakładowych w termostaty, ponieważ jak wiadomo najmniejsze zmiany temperatury wpływają na zmianę tolerancji wody. Termostat jest jednakże jedyną „większą” inwestycją konieczną dla umożliwienia ścisłej kontroli przebiegu kondensacji i w chwili obecnej stać nas już na to, aby w te konieczne a stosunkowo proste narzędzia pracy zaopatrzyć nasze laboratoria zakładowe.

Otrzymano 15.II.54.

Literatura

1. Pollak, Ripper, Chem. Ztg. **48**, 582, (1924).
2. Harnisz, Szerbakow, Physicochim. Acta SSSR **2**, 575, (1935).

Stan równowagi międzyfazowej układu ciecz-para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych.

Węglowodory terpenowe II; układy: α -pinen- Δ^3 -karen, α -pinen-*l*-limonen, α -pinen-dwupenten i α -pinen-terpinolen.

547.598.5:541.123.2

M. Bułaka, J. Majewski, i W. Rodziński

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Przy użyciu aparatu dwupółkowego wyznaczono krzywe równowagi i składu dla dalszych dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów terpenowych α -pinenu z Δ^3 -karemem, *l*-limonenem, dwupentenem i terpinolenem pod ciśnieniem: 20, 35, 50 mm Hg. Ciśnienie w tym zakresie nie wpływa na przebieg krzywej równowagi. Podano sposób zastosowania empirycznego równania Prahla do wykreślenia krzywej równowagi. Równanie to spełnia się dla zbadanych układów terpenowych a szczególnie przydatne okazało się dla układu α -pinen-terpinolen, którego lotność względna α zmienia się w szerokich granicach (ok. 30%) w całym zakresie stężeń.

Определены кривые равновесия и состава для дальнейших двухкомпонентных смесей терпеновых углеводородов: α -пинена и Δ^3 карена, *l*-лимонена, дипентена и терпинолена при давлении 20, 35, 50 мм Hg, применяя для этой цели двуполочный аппарат. Давление в этих пределах не проявляет влияния на кривую равновесия. Изложен способ применения эмпирического уравнения Праля для вычерчивания кривой равновесия. Это уравнение проверяется для исследованных терпеновых систем и оказалось особенно пригодным для системы α -пинен — терпинолен, относительная летучесть которой α изменяется в широких пределах (ок. 30%) для всех исследованных концентраций.

By using two-tray apparatus curves of equilibrium and composition of further two-components mixtures of terpenes: α -pinene, Δ^3 -carene, *l*-limonene, dipentene and terpinolene (under pressure of 20, 35, 50 mm Hg) have been determined. The investigated range of pressures does not influence the shape of the curve. The manner of applying empirical Prahl's equation for designing the curve of the investigated terpene systems and is especially fit for the system α -pinene-terpinolene, which relative volatility α change in wide limits (ca 30%) in the whole range of concentrations.

W poprzednim artykule¹⁾ omówiono podstawowe równania termodynamiczne opisujące stan równowagi ciecz-para dla dwuskładnikowych mieszanin rzeczywistych. Równania te posiadają zasadniczą zaletę, że pozwalają obliczać parametry równowagi międzyfazowej przy pomocy minimum danych doświadczalnych. Należy jednak przyznać, że postać tych równań nie jest prosta, w skład ich wchodzi wielkości, które należy obliczać przy pomocy znacznego nakładu pracy i czasu. Dlatego też w literaturze spotyka się coraz częściej próby uproszczenia tych obliczeń przez wprowadzanie różnego rodzaju równań empirycznych. Takie ujęcie zagadnienia ma na celu operowanie w obliczeniach technicznych bezpośrednio wielkościami określającymi stan równowagi z dokładnością wystarczającą dla celów technicznych. Jest rzeczą oczywistą, że zależności $x - y$ nie da się wyrazić w sposób dokładny jednym prostym równaniem dla całego zakresu stężeń.

Zasadnicze równanie, na podstawie którego wykreśla się krzywą równowagi, ma następującą postać ogólną:

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

gdzie: x, y — ułamki molowe jednego ze składników (najczęściej niżej wrzącego) w fazie ciekłej i parowej

α — lotność względna.

Zasadnicza trudność polega na wyznaczeniu wartości α , która jest funkcją temperatury dla danej mieszaniny. Temperatura równowagi układu pod danym ciśnieniem zależy natomiast od składu mieszaniny. Wielkość ta, jak wynika z równań termodynamicznych, jest ściśle związana z współczynnikami aktywności¹⁾.

Dla uniknięcia tych wielkości starano się wyznaczyć jej wartość jako funkcję stężenia x pod danym ciśnieniem lub w stałej temperaturze (przy zmiennym ciśnieniu). Stwierdzono²⁾, że w wielu przypadkach funkcję tę wyrazić można przez równanie:

$$\alpha = \frac{(A - Bx)}{(x + C) \cdot (1 - 2C + Cx)} \quad (2)$$

gdzie: A, B, C — oznaczają stałe charakterystyczne dla danej mieszaniny³⁾ i ciśnienia (lub temperatury).

Na podstawie obliczeń wykonanych dla szeregu układów okazało się, że równanie to nadaje się tylko do roztworów alkoholi w węglowodorach i związkach posiadających niepolarną i wysokosymetryczną strukturę, jak np. CCl_4 , czteroetylosilany i inne. Wyznaczono stałe dla szeregu mieszanin, które podano w tabeli I.

Wydaje się, że dokładność wyników pod stałym ciśnieniem jest taka sama jak w stałej temperaturze. Z powyższej tabeli wynika,

że wartości C i $\frac{A-B}{A}$ maleją ze zwiększaniem się tendencji

roztworu do rozdzielania się na dwie fazy. Są one mniejsze w niższych temperaturach, mniejsze dla metanolu niż etanolu z tym samym węglowodorem, mniejsze dla parafin i naftenów niż węglowodorów aromatycznych w mieszaninie z tym samym alkoholem.

Stałe wyznacza się na podstawie szeregu danych doświadczalnych metodą kolejnych przybliżeń. Przekształcając równanie (2) i wprowadzając oznaczenie licznika prawej strony przez q otrzymuje się:

$$(A - Bx) = q = \alpha(x + C)(1 - 2C + Cx) \quad (3)$$

Lotność względna wynika z równania (1):

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (4)$$

Wykreśla się zależność $q = f(x)$ i w tym celu dobiera się różne wartości C . Właściwą stałą C jest ta wartość, dla której otrzymamy linię prostą (ponieważ także $q = A - Bx$). Z nachylenia Tabela 1. Stałe A , B , C do równania (2) dla niektórych mieszanin dwuskładnikowych.

Układ y	Temperatura °C	Stałe		
		A	B	C
Etanol-toluen	35	1,589	1,234	0,045
" "	55	1,782	1,347	0,072
Etanol-2, 2, 4-trójmetylopentan	25	1,033	0,955	0,021
" "	50	1,282	1,151	0,029
Etanol-n-heptan	30	1,207	1,147	0,020
Etanol-benzen	50	0,582	0,390	0,060
Etanol-cykloheksen	25	0,498	0,472	0,015
Etanol-czteroetylosilan	50	10,85	10,25	0,035
Metanol-benzen	35	1,096	0,906	0,040
" "	55	1,207	0,981	0,048
Metanol-czterochlorek węgla	35	0,900	0,768	0,015
Metanol-czterochlorek węgla	55	1,070	0,935	0,030
Metanol-n-heksan	45	0,639	0,628	0,004
Metanol-n-heptan	760 mm Hg	2,867	2,807	0,020
Metanol-toluen	760 mm Hg	3,805	3,305	0,070
Benzen-n-propanol	40	0,1863	0,1345	0,050

nia tej prostej wyznacza się stałą B , a z miejsca przecięcia z osią rzędnych — stałą A . Znajomość wartości α dla różnych stężeń mieszaniny otrzymana na podstawie nielicznych danych umożliwia obliczenie przy pomocy wzoru (1) składu fazy parowej w równowadze z fazą ciekłą i na tej podstawie wykreślenie krzywej równowagi, która posiada zasadnicze znaczenie w obliczeniach destylacyjnych.

Bezpośredni sposób wyrażenia krzywej równowagi dla układów rzeczywistych w jednym równaniu zastępującym równanie (1) podał Prahl³). Podane przez niego empiryczne równanie ma postać:

$$y = \frac{Cx(A-x)}{Cx(A-x) + (1-x)(B+x)} \quad (5)$$

gdzie: A , B , C — oznaczają stałe charakterystyczne dla danej mieszaniny i ciśnienia jeżeli stan równowagi ustala się pod stałym ciśnieniem lub w stałej temperaturze, gdy zmianom ulega ciśnienie nasycenia.

Tabela 3
[Układ α — pinen — Δ^3 — karen]

Faza ciekła I półka		Faza parowa I półka = Faza ciekła II półka		Faza parowa II półka		Temperatura °C					
						P=20 mm Hg		P=35 mm Hg		P=50 mm Hg	
						I półka	II półka	I półka	II półka	I półka	II półka
n_D^{20}	x_I	n_D^{20}	$y_I = x_{II}$	n_D^{20}	y_{II}						
1,4721	0	1,4721	0	1,4721	0	64,9	64,9	77,5	77,5	85,6	85,6
1,4720	0,030	1,4718	0,064	1,4714	0,128	64,4	63,8	77,1	76,5	85,0	84,4
1,4716	0,095	1,4711	0,185	1,4701	0,330	63,2	61,8	76,1	74,6	83,9	82,5
1,4707	0,228	1,4696	0,397	1,4682	0,609	61,1	58,8	73,8	71,5	82,1	79,9
1,4699	0,352	1,4685	0,561	1,4673	0,750	59,4	56,8	72,0	69,3	80,4	77,6
1,4693	0,477	1,4677	0,686	1,4664	0,842	57,8	55,3	70,3	67,2	78,6	76,2
1,4684	0,630	1,4669	0,803	1,4661	0,912	55,8	54,1	68,4	66,4	76,8	75,0
1,4670	0,785	1,4662	0,905	1,4658	0,961	54,3	53,2	66,5	65,4	75,2	73,8
1,4664	0,840	1,4660	0,934	1,4657	0,957	53,8	52,8	65,9	64,9	74,9	73,6
1,4655	1,000	1,4655	1,000	1,4655	1,000	52,4	52,4	64,3	64,3	73,0	73,0

Powyższe stałe wyznacza się metodą graficzną. W tym celu obiera się jedną parę wartości x , y , przez którą winna przechodzić krzywa równowagi. Wybór może być oparty na podstawie pewności tych danych wyznaczonych bądź doświadczalnie, bądź ze względu na lokalizację w tej części krzywej, gdzie wymaga się najdokładniejszych wyników. Obrane wartości oznaczają się indeksem 1, (x_1 , y_1), podobnie odpowiadającą im wartość lotności względnej:

$$\alpha_1 = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)}$$

Dla wszystkich doświadczalnych wartości x , y i α oblicza się różnice $x - x_1$, $\alpha - \alpha_1$ i ilorazy $\frac{x - x_1}{\alpha - \alpha_1}$. Wartości ilorazów wykreśla się jako funkcję składu fazy ciekłej, x . Linię pro-

Tabela 2
Stałe fizykochemiczne badanych węglowodorów terpenowych

Składnik	twrz. 760 °C	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	$\frac{\alpha_v}{\alpha_D}$	MR _D
d- α -pinen	155,5	0,8585	1,46550	+37,25°	1,133	1,185	43,88
d- Δ^3 -karen	171,5	0,8645	1,47215	17,40	1,160	1,136	44,12
l-limonen	177,5	0,8434	1,47435	-54,85	1,134	1,181	45,40
dwupenten	177,8	0,8452	1,47900	—	—	—	45,67
terpinolen	186,5	0,8620	1,48930	—	—	—	45,60

stą otrzymuje się w przypadku, gdy graficzny obraz funkcji $\alpha = f(x)$ jest doskonałą hiperbolą. W tym przypadku:

$$\alpha = C \left(\frac{A-x}{B+x} \right) \quad (6)$$

Z przebiegu prostej wyznacza się wartości stałych A , B i C . Najwygodniej jest użyć do tego celu nachylenie prostej m i punkt przecięcia jej z osią rzędnych o współrzędnej Y wraz z wielkościami x_1 i α_1 . Stałe można więc wyznaczyć ostatecznie z równań:

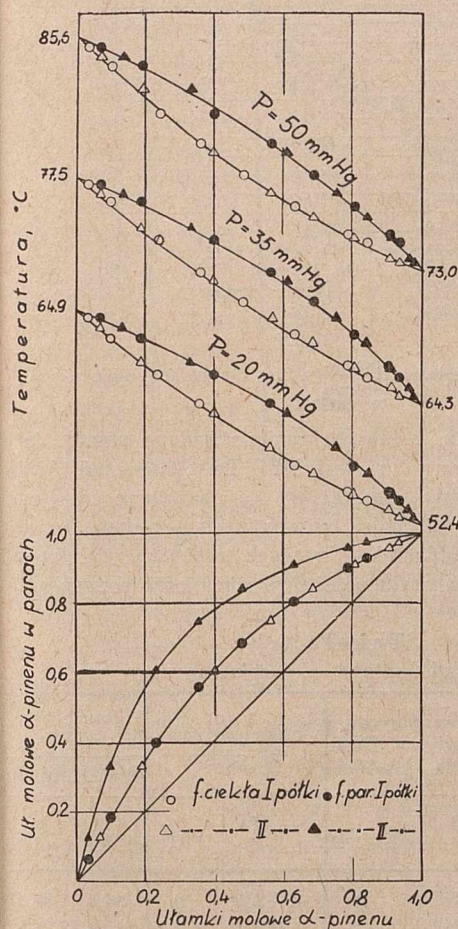
$$A = \frac{x_1 - Y \cdot \alpha_1}{1 + m \cdot \alpha_1} \quad (7)$$

$$B = \frac{Y}{m} \quad (8)$$

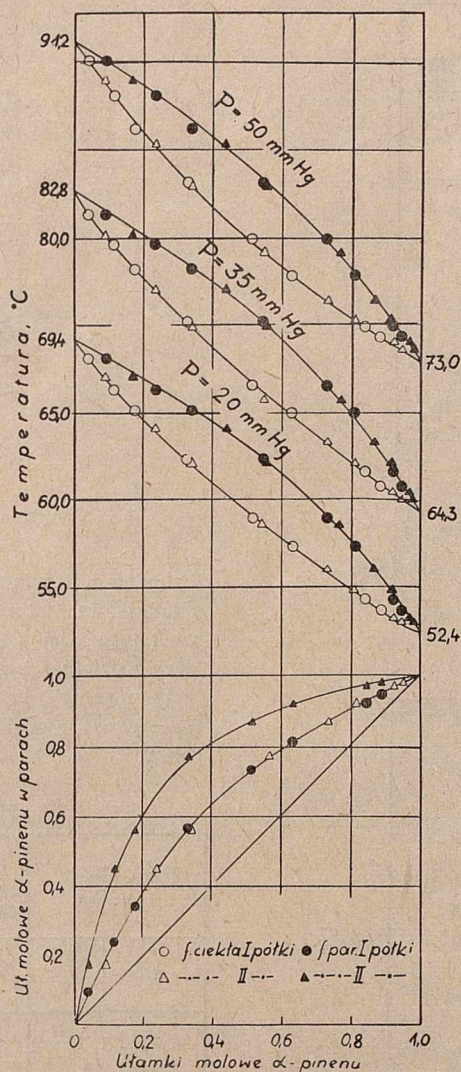
$$C = -\frac{1}{m} - \alpha_1 \quad (9)$$

Dla punktu azeotropowego równanie (5) przyjmuje postać:

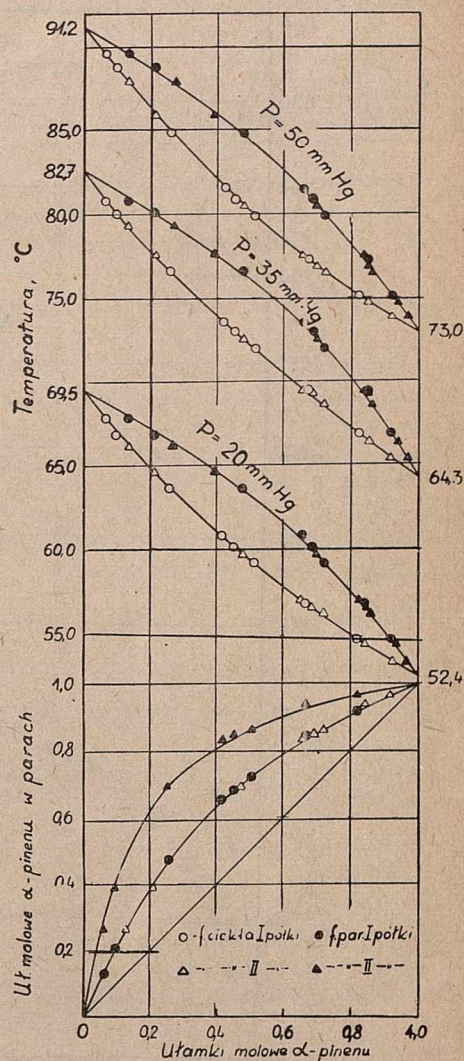
$$x = y = \frac{C \cdot A - B}{C + 1} \quad (10)$$



Rys. 1. Krzywa równowagi i składu dla układu α -pinen- Δ^3 -karen.



Rys. 2. Krzywa równowagi i składu dla układu α -pinen-1-limonen.



Rys. 3. Krzywa równowagi i składu dla układu α -pinen-dwupenten.

Równanie (5) otrzymano z połączenia równań (4) i (10). Dla mieszaniny czterochlorek węgla — metanol w stałej temperaturze $t = 35^\circ\text{C}$ wyznaczone stałe posiadają następujące wartości:

$$A = 1,1662 \quad B = 0,01845 \quad C = 0,7980.$$

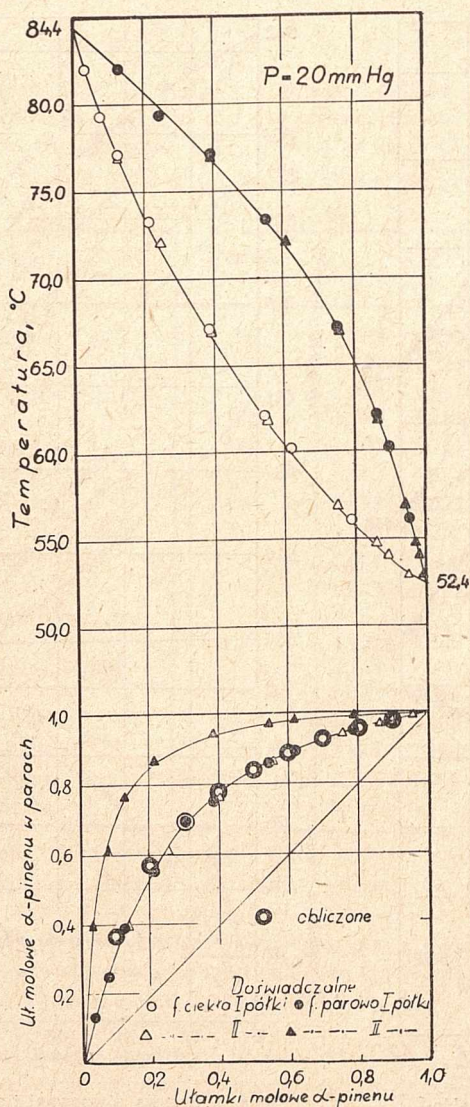
Dla mieszaniny kwas octowy-benzen pod stałym ciśnieniem $P = 760 \text{ mm Hg}$:

$$A = 5,520 \quad B = 0,3000 \quad C = 0,0406$$

Podane równanie pozwala w stosunkowo dogodny sposób przedstawić zależność $x - y$ dla układów rzeczywistych i może być

Tabela 4
Układ α -pinen-1-limonen

Faza ciekła I półka		Faza parowa I półka = Faza ciekła II półka		Faza parowa II półka		Temperatura $^\circ\text{C}$					
						P=20 mm Hg		P=35 mm Hg		P=50 mm Hg	
n_D^{20}	x_I	n_D^{20}	$y_I = x_{II}$	n_D^{20}	y_{II}	I półka	II półka	I półka	II półka	I półka	II półka
1,4744	0	1,4744	0	1,4744	0	69,5	69,5	82,7	82,7	91,2	91,2
1,4738	0,063	1,4733	0,132	1,4722	0,265	67,8	66,1	80,8	79,3	89,6	87,9
1,4735	0,095	1,4726	0,209	1,4713	0,389	66,8	64,5	80,1	77,6	87,8	85,9
1,4722	0,256	1,4703	0,476	1,4683	0,694	63,6	59,6	76,6	72,5	84,9	80,5
1,4709	0,414	1,4688	0,653	1,4671	0,836	60,8	56,9	73,6	69,4	81,6	77,6
1,4705	0,449	1,4684	0,685	1,4669	0,850	60,1	56,5	73,0	69,3	80,9	76,9
1,4700	0,505	1,4681	0,722	1,4668	0,863	59,2	56,1	71,9	68,7	79,9	76,5
1,4686	0,667	1,4670	0,844	1,4661	0,940	56,7	54,3	69,3	66,3	77,3	74,3
1,4672	0,820	1,4662	0,921	1,4658	0,968	54,6	53,2	66,9	65,3	75,1	73,9
1,4655	1,000	1,4655	1,000	1,4655	1,000	52,4	52,4	64,3	64,3	73,0	73,0

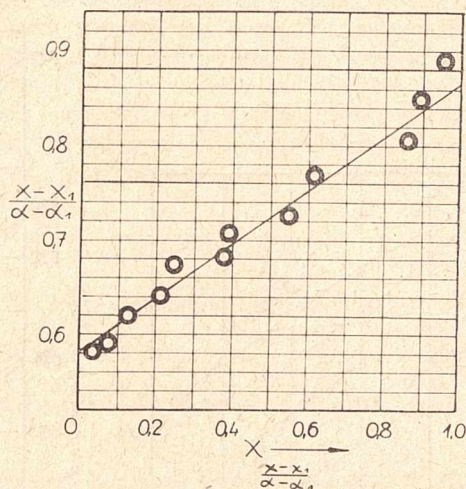


Rys. 4. Krzywa równowagi i składu dla układu α -pinen-terpinolen.

podstawione do równań całkowitych, z którymi ma się do czynienia w obliczeniach urządzeń rektyfikacyjnych.

Część doświadczalna

Charakterystyka substancji użytych do doświadczeń. Węglowodory terpenowe: d - α - pinen, d - Δ^3 - karen, l - limonen,



Rys. 5. Wykres zależności $\frac{x-x_1}{\alpha-\alpha_1} = f(x)$ dla układu α -pinen-terpinolen.

dwupenten, terpinolen, z których robiono badane układy dwuskładnikowe, otrzymano z destylacji frakcjonowanej krajowych terpentyn z sosny pospolitej^{4,5)} na aparaturze frakcjonującej o dzielności ok. 100 pólk teoretycznych. Uzyskane koncentraty wymienionych składników naszych terpentyn wielokrotnie redestylowane posiadały własności fizykochemiczne podane w tabeli 2.

Tabela 6
Układ α -pinen — terpinolen

Faza ciekła I półka		Faza parowa I półka = Faza ciekła II półka		Faza parowa II półka		Temperatura °C	
						P=20 mm Hg	
n_D^{20}	x_I	n_D^{20}	$y_I = x_{II}$	n_D^{20}	y_{II}	I półka	II półka
1,4895	0	1,4895	0	1,4895	0	84,4	84,4
1,4888	0,033	1,4867	0,127	1,4805	0,391	82,0	76,8
1,4878	0,076	1,4838	0,247	1,4754	0,608	79,3	72,1
1,4867	0,126	1,4806	0,389	1,4716	0,758	77,1	66,9
1,4847	0,212	1,4768	0,551	1,4689	0,863	73,3	61,8
1,4808	0,382	1,4718	0,751	1,4670	0,942	67,1	56,9
1,4770	0,540	1,4690	0,861	1,4662	0,971	62,1	54,7
1,4752	0,616	1,4687	0,894	1,4660	0,979	60,2	54,0
1,4709	0,786	1,4667	0,952	1,4657	0,991	56,1	52,9
1,4655	1,000	1,4655	1,000	1,4655	1,000	52,4	52,4

Tabela 5
Układ α — pinen — dwupenten

Faza ciekła I półka		Faza parowa I półka = Faza ciekła II półka		Faza parowa II półka		Temperatura °C					
						P=20 mm Hg		P=35 mm Hg		P=50 mm Hg	
n_D^{20}	x_I	n_D^{20}	$y_I = x_{II}$	n_D^{20}	y_{II}	I półka	II półka	I półka	II półka	I półka	II półka
1,4790	0	1,4790	0	1,4790	0	69,4	69,4	82,8	82,8	91,2	91,2
1,4784	0,046	1,4778	0,094	1,4768	0,170	68,1	67,0	81,3	80,1	90,1	88,9
1,4775	0,120	1,4759	0,240	1,4732	0,445	64,3	64,1	79,6	77,0	88,1	85,3
1,4767	0,179	1,4746	0,342	1,4718	0,550	65,1	62,1	78,2	74,9	86,6	82,9
1,4747	0,333	1,4716	0,564	1,4688	0,771	62,3	58,6	75,2	70,7	83,1	79,1
1,4723	0,516	1,4692	0,736	1,4674	0,870	58,9	56,0	71,5	68,3	79,9	76,4
1,4707	0,633	1,4682	0,815	1,4667	0,918	57,3	54,0	69,6	67,0	77,8	75,3
1,4677	0,843	1,4666	0,925	1,4659	0,971	54,2	53,2	66,6	65,4	74,9	74,0
1,4671	0,887	1,4662	0,950	1,4658	0,980	53,6	53,0	65,7	65,0	74,3	73,6
1,4655	1,000	1,4655	1,000	1,4655	1,000	52,4	52,4	64,3	64,3	73,0	73,0

Tabela 7

Dane do wyznaczenia stałych A, B, C dla równania Prahla

x	y	α	$\alpha - \alpha_1$	$x - x_1$	$\frac{x - x_1}{\alpha - \alpha_1}$
0,033	0,127	4,180	-1,298	-0,753	0,580
0,076	0,249	4,275	-1,203	-0,710	0,590
0,126	0,389	4,416	-1,062	-0,660	0,621
0,127	0,391	4,416	-1,062	-0,659	0,620
0,212	0,551	4,581	-0,897	-0,574	0,639
0,247	0,608	4,680	-0,798	-0,539	0,675
0,382	0,751	4,886	-0,592	-0,404	0,682
0,387	0,758	4,918	-0,560	-0,397	0,708
0,540	0,861	5,240	-0,238	-0,246	—
0,551	0,863	5,154	-0,324	-0,235	0,725
0,616	0,894	5,252	-0,226	-0,170	0,769
0,751	0,942	5,440	-0,038	-0,035	—
0,786	0,951	5,478	0	0	0
0,860	0,971	5,570	0,092	0,074	0,804
0,894	0,979	5,605	0,127	0,108	0,850
0,952	0,991	5,664	0,186	0,166	0,892

Z tych składników sporządzono szereg mieszanek dwuskładnikowych o wzrastającym stężeniu cząsteczkowym d - α -pinenu. Stwierdzono, że wartości n_D^{20} dla otrzymanych mieszanin, podobnie jak w układzie α -pinen- β -pinen, nie dają na wykresie linii prostej lecz krzywą. Obliczono, że zależność wartości n_D^{20} od składu mieszanin można wyrazić z dokładnością dla $n_D^{20} = \pm 0,00005$ przez równania:

dla układu: α -pinen- Δ^3 -karen:

$$n_D^{20} = 1,47215 - 0,00615 x - 0,0005 x^2 \quad (11)$$

dla układu: α -pinen-1-limonen:

$$n_D^{20} = 1,47435 - 0,00815 x - 0,0007 x^2 \quad (12)$$

dla układu: α -pinen-dwupenten:

$$n_D^{20} = 1,47900 - 0,0125 x - 0,0010 x^2 \quad (13)$$

dla układu: α -pinen-terpinolen:

$$n_D^{20} = 1,48950 - 0,0220 x - 0,0020 x^2 \quad (14)$$

gdzie: x — ułamek molowy α -pinenu

Pomiary współczynnika załamania n_D^{20} . Pomiary wartości n_D^{20} składników mieszanin przeprowadzono na refraktometrze Pulfricha, ich mieszanin zaś na refraktometrze Abbego. Aparaty były uprzednio sprawdzane na substancjach wzorcowych. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20°C utrzymywanej z dokładnością $\pm 0,01^\circ\text{C}$ przy pomocy ultratermostatu Hoeplera.

Tabela 8

Zależność $x - y$ dla układu α -pinen — terpinolen obliczona przy pomocy równania Prahla

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$y = 0$	0,332	0,537	0,675	0,766	0,835	0,887	0,926	0,956	0,980	1,000

Opis aparatury i techniki przeprowadzania pomiarów. Badania wykonano na aparacie dwupółkowym pomysłu autorów stosując technikę pracy podaną dla analizy układu α — pinen — β — pinen¹⁾.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 3, 4, 5 i 6 oraz przedstawiono graficznie na rysunku 1, 2, 3 i 4.

Ciśnienie w zakresie 20 — 50 mm Hg nie ma wpływu na przebieg krzywych równowagi. Lotność względna α dla wszystkich układów z wyjątkiem α -pinen — terpinolen zmienia się nieznacznie dla całego zakresu stężeń. W przypadku ostatniego układu zachodzi poważna zmiana wartości α , gdyż dla $x = 0,033$ $\alpha = 4,18$, natomiast dla $x = 0,952$ $\alpha = 5,478$. W tym zakresie stężeń zmiana wynosi ok. 30%. Dla przedstawienia krzywej równowagi jednym równaniem wygodniej jest korzy-

stać z wzoru (5). Obliczono wartości: $x - x_1$, $\alpha - \alpha_1$ oraz $\frac{x - x_1}{\alpha - \alpha_1}$ i podano je w tabeli 7. Przyjęto $x_1 = 0,786$. Wartość α obliczono z równania (4), $\alpha_1 = 5,478$. Zależność $\frac{x - x_1}{\alpha - \alpha_1} = f(x)$ wy-

kreślono na rys. 5 i wyznaczono punkt przecięcia prostej z osią rzędnych: $Y = 0,852$ i nachylenia prostej $m = 0,282$.

Na podstawie tych danych obliczono stałe:

$$A = -0,944$$

$$B = 2,071$$

$$C = -9,024$$

Powyższe dane podstawiono do równania Prahla i obliczono zależność $x - y$ (tabela 8), a otrzymane wartości wprowadzono na wykres krzywej równowagi dla układu α -pinen — terpinolen (rys. 4).

W zasadzie do wyznaczenia prostej na wykresie (rys. 5) mogą wystarczać pomiary parametrów stanu równowagi dla trzech stężeń mieszaniny, które mogą wyznaczyć stałe A, B, C pod warunkiem, że nie są obciążone poważniejszym błędem.

Literatura

1. M. Bukała, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, (32)9, 513, (1953)
2. C. B. Kretschner, J. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1793, 3176, (1949)
3. W. H. Prah, *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1767, (1951)
4. M. Bukała, H. Kuczyński, *Roczn. Chem.*, 26, 58, (1952)
5. M. Bukała, H. Kuczyński, W. Rodziński, *Badanie składu krajowej balsamicznej terpentyny handlowej z Pinus silvestris*, B. Nauk. Pol. Wrocł. (w druku)

**Ministerstwo Przemysłu Chemicznego wykonało plan
produkcji za I kwartał 1954 r. w 103%**

Charakterystyka chemiczna i fizykochemiczna niektórych wyższych węglowodorów

J. Pawełkiewicz

Katedra Technologii Rolnej WSR — Poznań

547.31:547.53.04

Scharakteryzowano pod względem fizykochemicznym i chemicznym pewne wyższe węglowodory naftowe i syntetyczne (użyte w dalszych pracach do reakcji chlorosulfonowania). Porównano otrzymywane różnymi metodami wyniki oznaczeń związków aromatycznych i olefin. Opracowano metodę refraktometryczną oznaczania n-alkanów. Stwierdzono dużą użyteczność metody chromatograficznej do celów analizy badanych produktów.

Дана химическая и физикохимическая характеристика некоторых высших нефтяных и синтетических углеводородов, примененных в дальнейших работах к реакции хлоросульфирования. Сопоставлены результаты определений ароматических соединений и олефинов, полученные по разным методам. Разработан метод рефрактометрического определения n-alkanов. Констатирована возможность широкого использования хроматографического метода для анализа исследуемых продуктов.

Some petroleum hydrocarbons and some synthetic ones (used in further experiments for reaction of chlorosulphonation) have been characterized from the chemical and physico-chemical point of view. The results of determining aromatic compounds and olefines by different methods have been compared. A refractometric method of determining n-alkanes has been worked out. The utility of chromatographic method for the analysis of investigated products has been confirmed.

W pracy nad sulfochlorowaniem niektórych wyższych węglowodorów pochodzenia naftowego i syntetycznego zaistniała konieczność bliższego scharakteryzowania tych węglowodorów pod względem chemicznym i fizykochemicznym. Chodziło zwłaszcza o określenie zawartości poszczególnych klas węglowodorów, jak parafin, olefin i związków aromatycznych mających, jak zbadano, decydujący wpływ na reakcję sulfochlorowania. Ponieważ szereg metod służących do określania zawartości omawianych związków posiada charakter metod konwencjonalnych, stosowano co najmniej dwie różne metody. W pracy niniejszej przedstawiono wyniki tych badań.

Zbadano 6 prób węglowodorów:

Próba 1. Wyższe rafinowane frakcje ropy naftowej parafinowej mieszane (z różnych rafinerii krajowych).

Próba 2. Normalne parafiny wyodrębnione z próby pierwszej.

Próba 3. Wyższa rafinowana frakcja ropy naftowej bezparafinowej z jednej rafinerii krajowej.

Próba 4. Wyższe, rafinowane frakcje ropy naftowej bezparafinowej z Albanii.

Próba 5. Wyższe uwodornione frakcje syntetycznych węglowodorów z reakcji Fischera-Tropscha.

Próba 6. Destylaty ze smoły otrzymanej z węgla brunatnego.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

1. Metodyka badania węglowodorów

a) Oznaczanie ciężaru właściwego węglowodorów

Oznaczenia ciężaru właściwego dokonywano w piknometrze o poj. 25 ml lub w piknometrze o poj. 1 ml (dla niewielkiej ilości materiału otrzymywanego na przykład z kolumny adsorpcyjnej). Temperatura pomiaru ciężaru właściwego, jak wszystkich innych stałych fizycznych, wynosiła 25°C.

b) Oznaczanie współczynnika załamania światła, średniej dyspersji i dyspersji właściwej

Oznaczenia współczynnika załamania światła dokonywano na refraktrometrze Abbego f-my Hilger, pozwalającego na jednocześnie obliczenie średniej dyspersji $n_F - n_C$ tj. różnicy współczynnika załamania światła dla fali F światła wodowego o długości 4861,4 Å i fali C światła wodowego o długości 6562,8 Å.

Dyspersję właściwą obliczano ze wzoru:

$$825^\circ = \frac{n_F^{25} - n_C^{25}}{d_4^{25}}$$

c) Oznaczanie lepkości

Pomiary lepkości wykonywano na viskozymetrze Höpplera pozwalającym ocenić tę wartość z dokładnością do 1%. Wyniki podano w centipoisach.

d) Pomiar punktu anilinowego

Oznaczenie punktu anilinowego jest ilościowym pomiarem rozpuszczalności węglowodorów czy mieszaniny węglowodorów w anilinie. Określa on krytyczną temperaturę rozpuszczalności substancji w anilinie, tj. temperaturę, w której ciecz całkowicie miesza się z aniliną. Pomiaru dokonywano w sposób następujący (1):

5 ml węglowodoru i 5 ml chem. czystej aniliny mieszano w probówce o średnicy 25 mm i długości 150 mm, zaopatrzonej w metalowe mieszadło i termometr ze skalą 0,1°C. Probówkę tę umieszczano w przyrządzie Thielego do oznaczania temperatury topliwości. Następnie kilkakrotnie oznaczano temperaturę, w której następowało zmieszanie się obu faz z dokładnością do 0,1°C.

e) Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego

Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego dokonywano metodą krioskopową, używając jako rozpuszczalnika benzenu (t. t. 5,49°C). Dokładność odczytu na termometrze Beckmanna wynosiła 0,001°C.

f) Destylacja wg Englera

Destylacje Englera wykonywano według metody ASTM opisanej szczegółowo u Scotta (2).

g) Oznaczanie zawartości n-alkanów

Mocznik posiada ciekawą własność tworzenia stałych kompleksów z organicznymi związkami o prostym, nierozgałęzionym łańcuchu (3). Reakcja ta jest tak selektywna, że posłużyć ona może do rozdzielania tych związków od analogicznych związków organicznych rozgałęzionych i cyklicznych (4). Z węglowodorami związki te tworzą się od n-pentanu wzwyż, natomiast pentan i niższe węglowodory w warunkach doświadczenia nie reagują z mocznikiem. Produkty addycji wyższych węglowodorów są trwalsze niż węglowodorów niższych, tak że np. n-heksadekan można prawie ilościowo oddzielić od izooktanu (5). Małe ilości wody oraz niższe alkohole rozpuszczające mocznik działają jako katalizatory reakcji tworzenia się związków kompleksowych. Związki te rozpadają się na składniki pod wpływem wody lub podczas ogrzewania. Na reakcji tej oparto ilościowe oszacowanie zawartości n-alkanów w próbach.

10 g chem. czystego mocznika zadawano 0,3–0,5 ml chem. czystego alkoholu metylowego i po wymieszaniu szklaną bańką zadawano 10 ml badanej próby, ponownie wymieszano

i pozostawiono na przeciąg 24–48 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie mieszaninę tę przerzucano na sączek piankowy i odsączano przez odessanie niereagujące węglowodory do małej probówki. Następnie osad przemywano eterem naftowym o temperaturze wrzenia do 60°C, osad suszono na powietrzu, po czym rozkładano utworzone związki kompleksowe wodą. Po oddzieleniu górnej warstwy n-związków, zadawano je małą ilością żelu krzemionkowego celem usunięcia śladów związków aromatycznych i olefinowych.

Następnie oznaczano współczynniki refrakcji (w temp. 25°C) obu otrzymanych frakcji: parafinowej n_p i bezparafinowej n_b , oraz współczynniki refrakcji próby badanej n . Przyjmując zasadę addytywności współczynników refrakcji obliczano procentową zawartość n-alkanów ze wzoru:

$$\% \text{ n-alkanów} = \frac{n_b - n}{n_b - n_p} \cdot 100$$

W próbie (5) syntetycznych parafin z reakcji Fischera-Tropscha oznaczenie przeprowadzano w zmodyfikowany sposób. Ponieważ współczynniki refrakcji zarówno parafin jak i nieparafin w próbie tej praktycznie nie różnią się między sobą, ilościowe określenie n-parafin na podanej wyżej drodze nie prowadziłoby do celu. Oznaczenie przeprowadzano tu na drodze wagowej.

10 g mocznika zadawano 0,3–0,4 ml alkoholu metylowego i 3–4 g ściśle odważonej próby. Po 48 godzinach mieszaninę tę przemywano eterem naftowym o temp. wrzenia poniżej 60°C, a eter zbierano w zważonej kolbie. Po oddestylowaniu zebranego eteru na łaźni wodnej i wysuszeniu pozostałości w ciągu 1/2 godziny w temp. 80°C, próbę ważono. Znając wagę użytego oleju oraz wagę frakcji izoparafinowej obliczano procentową zawartość n-alkanów.

h) Oznaczanie zawartości związków aromatycznych

A. Oznaczanie zawartości związków aromatycznych na drodze pomiaru punktów anilinowych przed i po usunięciu związków aromatycznych (1).

Punkty anilinowe czystych związków aromatycznych oraz związków parafinowych i naftenowych różnią się znacznie od siebie i dlatego możliwe jest dość dokładne oszacowanie zawartości związków aromatycznych na podstawie oznaczenia różnicy punktów anilinowych próby badanej i tej samej próby po usunięciu z niej związków aromatycznych. Związki aromatyczne usuwa się z badanej próby na drodze wytrącania ze stężonym kwasem siarkowym. Zawartość usuniętych w ten sposób związków aromatycznych oblicza się według empirycznego wzoru:

$$\% \text{ Aromat.} = K(T_2 - T_1)$$

gdzie T_1 i T_2 są punktami anilinowymi badanej próby przed i po usunięciu związków aromatycznych, a K jest stałą wyznaczoną empirycznie dla frakcji o określonych granicach wrzenia i określonej depresji $T_2 - T_1$ punktu anilinowego.

Związki aromatyczne usuwano w sposób następujący: 100 ml badanej frakcji wytrącano w ciągu 1/2 godziny z 300 ml 98% H_2SO_4 . Po oddzieleniu w lejku rozdzielczym warstwy oleju, wytrąsanie powtarzano raz jeszcze. Po oddzieleniu kwasu, olej przemywano najpierw wodą, następnie rozcieńczonym roztworem ługu i znowu wodą, suszono ziemią okrzemkową i sączono. Po sprawdzeniu usunięcia związków aromatycznych na drodze pomiaru dyspersji właściwej, oznaczano w tak traktowanym oleju punkt anilinowy. Znając wielkości T_1 i T_2 punktów anilinowych, wyszukiwano z tablic wartości K i stąd zawartość związków aromatycznych w próbie.

B. Oznaczanie zawartości związków aromatycznych na drodze pomiarów ciężarów właściwych albo współczynników refrakcji prób przed i po usunięciu związków aromatycznych (1).

Podobnie jak w metodzie poprzedniej można oznaczyć zawartość związków aromatycznych w produktach naftowych z po-

miarów obniżenia ciężaru właściwego albo współczynnika refrakcji prób po usunięciu z nich związków aromatycznych. Korzystamy i tutaj z różnych własności fizycznych związków aromatycznych oraz parafin i naftenów. Zawartość tę obliczamy ze wzorów:

$$\% \text{ Aromat.} = \frac{d_1 - d_2}{c}$$

$$\% \text{ Aromat.} = \frac{n_1 - n_2}{c'}$$

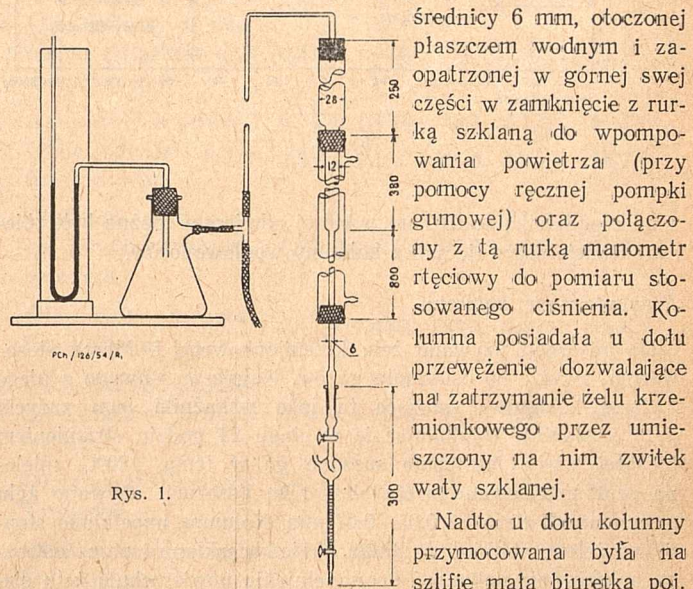
gdzie d_1 , d_2 są ciężarami właściwymi prób przed i po usunięciu związków aromatycznych, n_1 , n_2 analogicznymi wartościami współczynników refrakcji i c i c' są empirycznymi stałymi dla frakcji o określonych temperaturach wrzenia i ciężarach właściwych względnie współczynnikach refrakcji. Związki aromatyczne usuwano jak w metodzie poprzedniej.

i) Analiza węglowodorów na drodze adsorpcji na żelu krzemionkowym (6,7, 8,9)

Żel krzemionkowy adsorbuje różne klasy węglowodorów w różny sposób. Najsilniej adsorbowane są związki aromatyczne, słabiej olefiny, najsłabiej zaś i w stopniu prawie równym parafiny i nafteny. Przepuszczając badaną mieszaninę węglowodorów przez kolumnę żelu krzemionkowego, spowodujemy rozdzielanie się klas związków w ten sposób, że u spodu kolumny zbiera się frakcja najsłabiej adsorbowana, u góry zaś adsorbowana najsilniej. Jeżeli do takiej kolumny wprowadzić jeszcze substancję silniej adsorbowaną od każdej z poprzednich grup (np. dowolny alkohol mieszający się z tymi węglowodorami) spychać ona będzie zaadsorbowane węglowodory w dół. Stykać się one będą z coraz to świeżym adsorbentem i w dalszym ciągu ulegać frakcjonowanemu rozdzielaniu, po czym zaczną wypływać z kolumny. Ponieważ poszczególne klasy węglowodorów oznaczają się różnymi własnościami fizycznymi (np. współczynnikiem refrakcji), można chwycić małe określone ilości węglowodorów i oznaczać współczynnik refrakcji. Nadto istnieje możliwość dokładnego zbadania rozdzielonych frakcji. Wykreślając na osi rzędnych wartości współczynników refrakcji, a na osi odciętych ilości wypływającego z kolumny węglowodoru, otrzymuje się adsorpcjogram, z którego można ilościowo określić skład badanej próby mieszaniny węglowodorów.

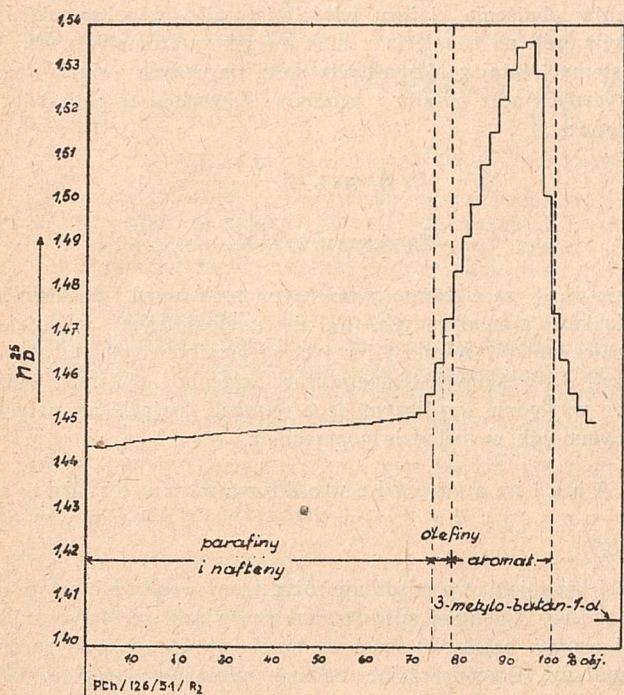
Aparatura

Do analizy adsorpcyjnej używano aparatury Maira (8) (rys. 1). Składała się ona ze szklanej kolumny długości 1,45 m,

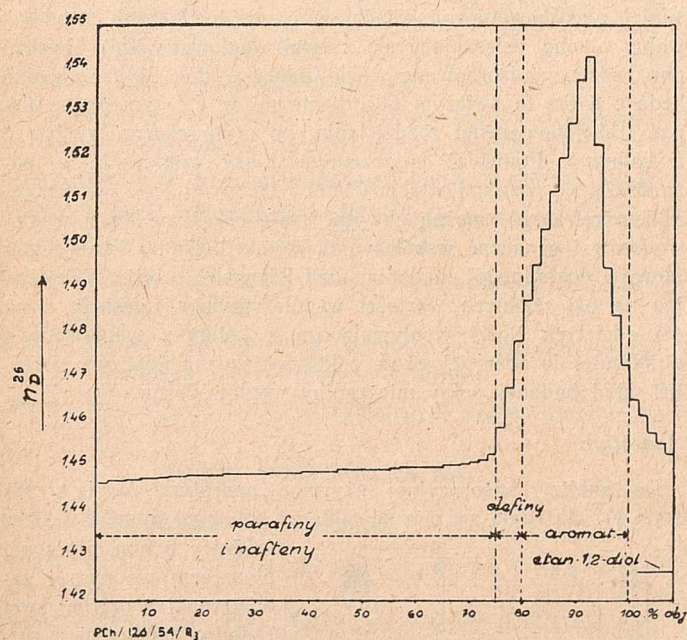


Rys. 1.

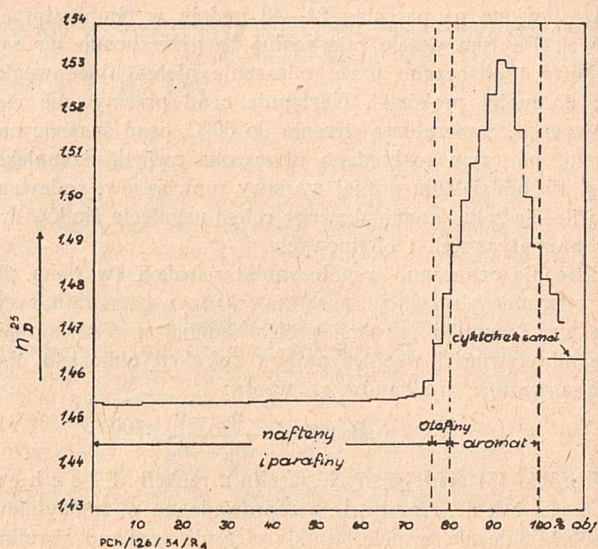
Nadto u dołu kolumny przymocowana była na szlifie mała biuretką poj.



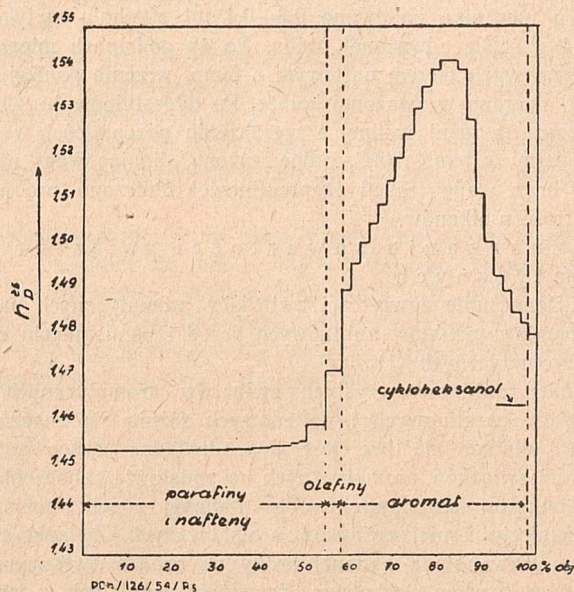
Rys. 2.



Rys. 3.



Rys. 4.



Rys. 5.

1 ml z podziałką co 0,01 ml, w której odmierzać można było zbierane frakcje spływających z kolumny węglowodorów.

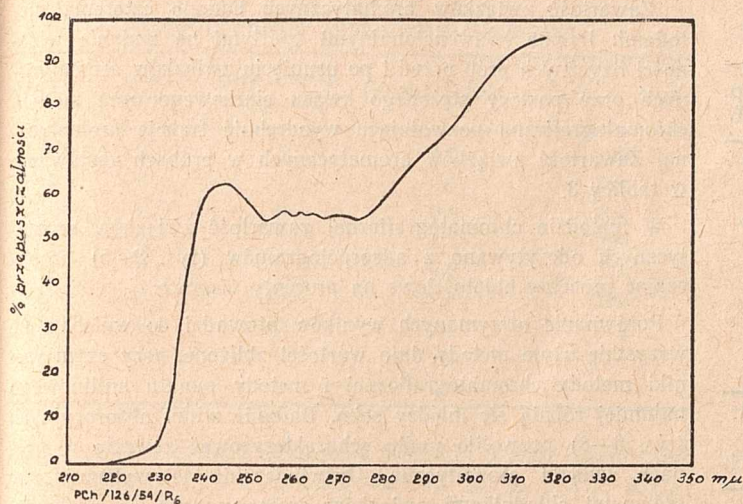
Przygotowanie kolumny

Do adsorpcji używano żelu krzemionkowego f. Merck stosowanego zwykle do osuszania gazów. Najpierw usuwano z niego związki kobaltowe (służące tu jako wskaźniki jego zużycia przy suszeniu), wypłukując je w ciągu 24 godzin strumieniem bieżącej wody. Następnie suszono go w temp. 120°C, mieleno oraz przesiewano przez sita. Do adsorpcji używano żelu o wymiarach ziarn od 0,05–0,07 mm. Kolumnę napełniano stopniowo żelem, ubijając go długą bagietką szklaną i przez ostrożne oplukiwanie kolumny. Po napełnieniu powierzchnia żelu się

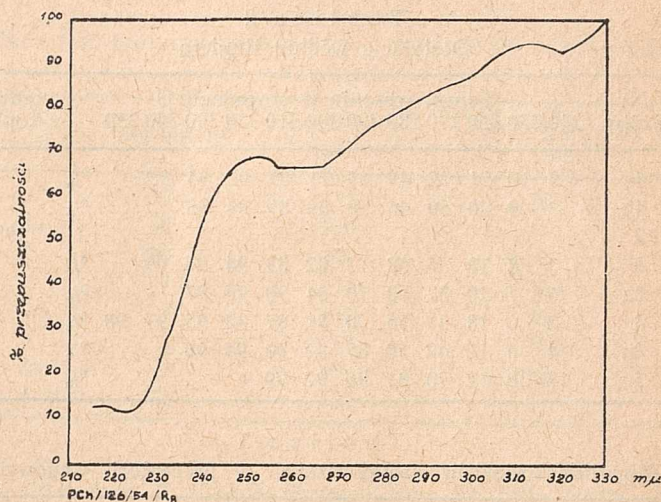
gała około 5 cm ponad część kolumny otoczonej płaszczem wodnym. Po wykonaniu doświadczenia żel krzemionkowy usuwano cienkim strumieniem wody wypuszczonym z długiej kapilarnej rurki szklanej.

Wykonanie analizy

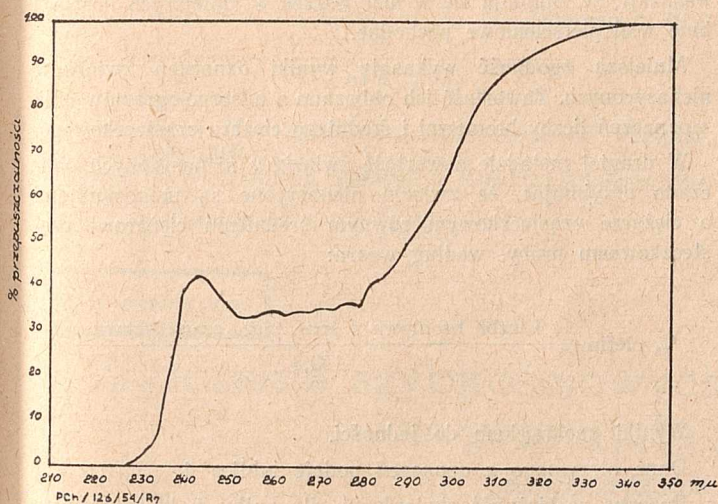
10–15 ml węglowodoru wlewano do zbiornika kolumny: po zamknięciu zbiornika stosowano niewielkie nadciśnienie rzędu 0,1–0,2 at. Po wchłonięciu próby przez żel zbiornik otwierano, wsypywano jeszcze nieco żelu, by pokryć wilgotną warstwę, dodawano dezadsorbenta w ilości około 60 ml, kolumnę ponownie zamykano, po czym stosowano ciśnienie od 0,2–0,6 at., w zależności od szybkości wnikania próby w kolumnę. W wypadku bardzo wolnego wnikania próby, przez płaszcz wodny przepuszczano wodę o zwiększonej temperaturze (z ultratermostatu Höpplera), by zmniejszyć lepkość cieczy. Po pewnym czasie (3–15 godzin) rozfrakcjonowane węglowodory zaczynały wypływać z kolumny. Zbierano oddzielne frakcje w małych probówkach o pojemności 0,20 ml lub 0,25 ml każda. Na-



Rys. 6.



Rys. 7.



Rys. 8.

W pracy stosowano metodę Johnsona i Clarka będącą modyfikacją metody Francis'a (10).

Johnson i Clark uważają tę metodę za stosowną do oznaczania liczby bromowej węglowodorów wrzących poniżej 340°C i nie posiadających silnie rozgałęzionych łańcuchów.

Oznaczenie liczby bromowej przeprowadzono wg metody opisanej w pracy oryginalnej (11).

k) Spektrofotometryczne badanie widma absorpcyjnego ultrafioletowego badanych prób (frakcja związków aromatycznych) (12, 13)

Pasma absorpcyjnego widma ultrafioletowego są charakterystyczne dla wielu struktur cząsteczkowych i służą do jakościowej i ilościowej analizy tych związków.

Tablica 1
Zestawienie fizycznych własności węglowodorów.

Nr próby	d_4^{25}	n_D^{25}	δ^{25}	lepkość cp	p. anilino- wy °C
1. Olej naftowy	0,8426	1,4712	126,6	3,92	78,6
1a. Olej naftowy po usunięciu związków aromatycznych	0,8188	1,4540	97,3	3,99	91,9
2. n-parafiny z próby 1	0,7870	1,4390	98,2	4,12	86,2
3. Oleje naft. bez parafin (krajowe)	0,8504	1,4727	123,4	4,06	74,2
3a. Olej naft. po usunięciu związków aromatycznych	0,8292	1,4570	96,2	4,16	84,4
4. Oleje naft. bez parafiny Albania	0,8755	1,4862	138,2	4,19	59,3
4a. Oleje naft. po usunięciu związków aromatycznych	0,8298	1,4570	96,3	4,20	84,3
5. Oleje paraf. Fischera-Tropscha	0,7930	1,4350	95,6	3,57	85,7
6. Oleje ze smoły węgla brunatnego	0,8990	1,5210	201,0		

stępnie oznaczano współczynniki refrakcji każdej pobranej próbki z dokładnością do 0,0001 w temperaturze 25°C w refraktometrze Abbego. Jako dezadsorbentów używano propan-1-olu (dla wstępnych i porównawczych prób z benzyną), 3-metylo-butan-1-olu, etan-1,2-diolu (w temp. ca 60°C, w niższych temperaturach glikolol nie mieszał się z badanymi węglowodanami) i cykloheksanolu.

W badanych produktach naftowych przyjmowano następujące współczynniki refrakcji dla różnych klas związków:

parafiny i nafteny do 1,46
olefiny 1,46—1,48
związki aromatyczne od 1,48

j) Oznaczenie liczby bromowej

W badaniach węglowodorów liczba bromowa charakteryzowała zawartość wiązań podwójnych. Istnieje cały szereg metod i ich modyfikacji oznaczania liczby bromowej. Zasadniczymi mankamentami wszystkich metod są dwa spostrzeżenia (1):

1. W wypadku zbyt krótkiego czasu działania bromu (względnie pochodnych) na nienasycone węglowodory reakcja przyłączenia nie jest kompletna, zwłaszcza przy bromowaniu olefin o większych cząsteczkach.

2. Stosując nadmiar bromu, prócz reakcji przyłączenia otrzymujemy reakcje podstawiania.

Tablica 2
Destylacja według Englera

Nr próby	Temp. wrzenia w stopniach C												temp. topl.	
	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350		
1	3	10	21	32	49	61	71	87	92	94	99	%	19°	
1a	3	9	20	30	46	59	69	89	94	98	%			
2												%		
3	3	8	18	36	58	73	82	89	94	96	99	%		
3a	6	7	20	32	60	70	84	90	96	97	%			
4	2	6	18	39	55	70	81	87	92	95	97	98		%
4a	4	6	12	42	50	67	82	90	94	96	%			
5	17	30	52	70	81	90	97	99	%					

Tablica 3
Zawartość związków aromatycznych w procentach wagowych

Próba	Metoda			
	p. anilinowego c. właściwego refraktometr. chromatograf.			
Próba 1	24	20	22	23
„ 1a	0	0	0	—
„ 2	0	0	0	—
„ 3	19	18	20	21
„ 3a	0	0	0	—
„ 4	42	38	37	42
„ 5	0	0	0	—

Benzen np. i jego pochodne posiadają charakterystyczne widma absorpcyjne w pasmach 2500—2800 Å. Pasma absorpcyjne policyklicznych aromatycznych węglowodorów leżą w zakresie fal dłuższych. Np. pochodne naftalenu dają pasma absorpcyjne między 2600—3100 Å, fenantren — w paśmie 3700 Å, antracen, chryzen — w zakresie 1500—3500 Å, przy czym widma te są charakterystyczne dla każdego związku. Alkilobenzeny i policykliczne związki aromatyczne posiadają tylko jeden pierścień aromatyczny (jak np. tetralina) i wykazują silną absorpcję w paśmie charakterystycznym dla pochłaniania samego benzenu. Jednopierścieniowe związki aromatyczne z nienasyconym bocznym łańcuchem (jak np. styren) mogą posiadać dodatkowy pas absorpcyjny przy 2900 Å, o ile pierścień benzenowy i wiązanie są koniugowane. Związki parafinowe, naftenowe monoolefiny nie absorbują światła ultrafioletowego powyżej 2000 Å. Diolefiny absorbują w pobliżu 2300 Å i niżej.

Rzecz jasna, że widma absorpcyjne mieszaniny węglowodorów będą widmami złożonymi powstałymi z nakładania się widm absorpcyjnych składników tworzących mieszaninę. Badania widm absorpcyjnych dokonano na kwarcowym spektrofotometrze Unicam Cambridge SP 500. Jako rozpuszczalnika użyto bezwodnego etanolu. Stężenia związków aromatycznych w roztworze wynosiły 0,001—0,005%.

2. Wyniki badań

Stale fizyczne badanych węglowodorów podano w tablicach 1 i 2. Z danych tablicy 1 i 2 wynika, że próby 1, 3, 4 posiadają charakter mieszanin związków różnych klas, podczas gdy próby 2 i 5 są ściśle parafinowe, przy czym wyniki oznaczeń ciężaru cząsteczkowego i temperatury topności próby 2 wskazują, że składa się ona głównie z heksadekanu. Próby 1 i 3 posiadają podobne własności fizyczne, stąd wnosić można, że będą miały zbliżony skład chemiczny. Próba 4 powinna być bogatsza w związki aromatyczne w porównaniu do prób 1 i 3. Oleje otrzymane ze smoły (próba 6) zawierać mogą dużo związków aromatycznych i silnie nienasyconych węglowodorów.

Zawartość związków aromatycznych badano czterema metodami: trzema konwencjonalnymi opartymi na zmianie własności fizycznych prób przed i po usunięciu związków aromatycznych przy pomocy stężonego kwasu siarkowego oraz metodą chromatograficzną pozwalającą wyodrębnić frakcję aromatyczną. Zawartość związków aromatycznych w próbach zestawiono w tablicy 3.

W metodzie chromatograficznej zawartość związków aromatycznych odczytywano z adsorpcjogramów (rys. 2—5) przeliczając procenty objętościowe na procenty wagowe.

Porównanie otrzymanych wyników prowadzi do wniosku, że wszystkie użyte metody dają wartości zbliżone, przy czym wyniki metody chromatograficznej i metody punktu anilinowego najmniej różnią się między sobą. Badanie widm absorpcyjnych (rys. 6—8) pozwoliło nadto scharakteryzować zawarte w próbach związki aromatyczne. Doświadczenia te wykazują, że głównymi składnikami związków aromatycznych są pochodne benzenowe (mogą to być również pochodne tetraliny lub innych skondensowanych pierścieni benzenowych). Jednocześnie żółta barwa wyodrębnionej frakcji związków aromatycznych wskazuje, że znajdują się w niej jeszcze w mniejszych ilościach inne wielopierścieniowe pochodne.

Mniejszą zgodność wykazały wyniki oznaczeń związków nienasyconych. Zawartość ich obliczano z adsorpcjogramów oraz z oznaczeń liczby bromowej i średniego ciężaru cząsteczkowego.

W drugiej metodzie zawartość związków nienasyconych obliczano przyjmując, że związki nienasycone są monoolefinami o ciężarze cząsteczkowym równym średniemu ciężarowi cząsteczkowemu próby, według wzoru:

$$\% \text{ olefin} = \frac{\text{Liczba bromowa} \times \text{śred. cięż. cząsteczkowy}}{159,8}$$

Wyniki zaokrąglono do jednośc.

Dane otrzymane z oznaczeń podaje tablica 4.

Znaczną rozbieżność stwierdzono dla próby 4, która zawiera najwięcej związków aromatycznych. W warunkach oznaczenia liczby bromowej, związki aromatyczne przylaczają addycyjnie lub w reakcji substytucji brom, co prowadzi do wyższych wyników. Stwierdzono to doświadczalnie oznaczając liczbę bromową frakcji aromatycznej, dla której wartości liczby bromowej wynosiły 0,2—4,0 w zależności od badanego materiału i frakcji.

Stąd metodę oznaczenia związków nienasyconych opartą na pomiarze liczby bromowej (met. Johnsona i Clarka) i średniego ciężaru cząsteczkowego traktować należy jako przybliżoną i zawodzącą dla prób zawierających większe ilości związków aromatycznych.

Tablica 5 przedstawia wyniki oznaczeń n-parafin, sumy parafin i naftenów i sumy izoparafin i naftenów.

Zawartość n-parafin obliczano wg opracowanej w czasie pracy metody refraktometrycznej. Ogólną zawartość parafin i naftenów odczytywano z adsorpcjogramów. Zawartość izoparafin i naftenów obliczano z różnicy powyższych wartości. Czystość frakcji parafinowych i naftenowych kontrolowano spektrofotometrycznie.

Próby czysto parafinowe (próba nr 2 i 5) nie pochłaniały (w stężeniach 0,005%) promieni ultrafioletowych (od 2200 Å), próby otrzymane z produktów naftowych po uwolnieniu ich od związków aromatycznych (1a, 3a i 4a) absorbowały słabo wskutek obecności śladów pozostałych związków aromatycznych.

Tablica 4
Zawartość olefin w procentach wagowych.

Próba	met. chromat.	met. liczby bromowej	(liczba brom. i śred. c. cząst.)	
1	6	5	4,0	199
1a	0	1	0,6	212
2	0	0	0,0	224
3	5	5	3,7	219
3a	0	1	0,6	227
4	5	15	11,3	209
4a	0	0,5	0,4	218
5	0	0	0,0	213
6			119,0	—

Opracowana metoda oznaczenia n-parafin dawała powtarzalne wyniki (dla próby 1 otrzymano wartości 26,7%, 27,1%, 26,8%, dla próby 2: 3,6% i 3,6%, próby 4: 72,0% i 71,8%).

Niniejszym wyrażam serdeczne podziękowanie prof. J. Janickiemu za umożliwienie wykonania powyższej pracy w Zakładzie Technologii Rolnej U. P.

Otrzymano 11.XII.53.

Literatura

1. Sachanen A. N., The Chemical Constituents of Petroleum, New York, 1945.
2. Scott W. W., Standard Methods of Chemical Analysis, New York, 1947.
3. Bengen, Pat. Niem. 12 438 (1940)

Dział analityczny

Znaczenie szybkościowych metod analizy technicznej w przemyśle koksowniczym

543/545:662.74

A. Grossman i B. Kalinowski

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Przemysł koksowniczy stoi wobec konieczności dokładniejszego niż dotychczas regulowania procesu wytwórczego. Zaznaczył się bardzo wyraźnie wzrost wymagań jakościowych odnośnie produktów koksowania, polegający w pierwszym rzędzie na żądaniu równomierności podstawowych parametrów. Ścisłe uzależnienie wyników produkcyjnych od jakości wsadu oraz zrozumiałe dążenie do jak najbardziej oszczędnej i racjonalnej gospodarki węglami koksowniczymi spowodowały zaostreżenie kontroli nie tylko wytwarzanych wyrobów, lecz przede wszystkim przerabianego surowca oraz toku produkcji.

Znajomość podstawowych parametrów węgla poddawanych koksowaniu pozwala zasadniczo kierownikowi ruchu na odpowiednie zestawianie i przygotowanie mieszanki wsadowej oraz najważniejsze w danych warunkach surowcowych prowadzenie procesu koksowania. Do tego konieczne jest jednak, aby wyniki oznaczeń były nie tylko dostatecznie dokładne, lecz również aby były podawane możliwie szybko. Stosowane powszechnie metody analityczne nie budzą zastrzeżeń pod względem dokładności, natomiast drugi warunek, a mianowicie szybkość wykonania, pozostawia wiele do życzenia. W rezultacie wyniki analiz, które powinny być wskazówką prawidłowego prowadzenia ruchu, stanowią przeważnie tylko materiał statystyczny nasświetlający okoliczności już zaistniałe.

Warto jest zdać sobie sprawę, że jakkolwiek koksowanie odbywa się w każdej komorze w sposób okresowy, to jednak ze

Tablica 5
Zawartość związków parafinowych i naftenowych w procentach wagowych

Nr próby	n-parafiny	parafiny+ +nafteny	i-parafiny+ +naf- teny
1	27	71	41
1a	38	900	62
2	100	100	0
3	3,5	74	70,5
3a	4	100	96
4	3,5	52	48,5
4a	5	100	95
5	72	100	28

4. Zimmerschied W. J., Dinerstein R. A., Weithamp A. W., Marschner R. F., Ind. Engng. Chem., 42, 1300, (1950); J. Am. Chem. Soc., 71, 2947, (1949)
5. Schlenk W., Ang. Chem., 62, 299, (1950)
6. Buik R. E., Grunemit O., Recent Advances in Analytical Chemistry, New York, 1948; Rossini F. D., Fractionation, Analysis and Purification of Hydrocarbons
7. Mair B. J., Ind. Engng. Chem., 42 1355 (1950)
8. Mair B. J., Swetmann A. J., Rossini F. D., Ind. Engng. Chem., 41, 2224, (1947)
9. Mair B. J., Gaboriault A. L., Rossini F. D., Ind. Engng. Chem., 39, 1072, (1947)
10. Dinnen G. U., Beilley C. W., Smith J. R., Balle J. S., Anal. Chem., 19, 932, (1947)
11. Johnson H. L., Clark R. A., Anal. Chem. 19, 869, (1947)
12. Brode W. R., Chemical Spectroscopy, New York, 1946.
13. Coggeshall N. D., Glessner A. B., Anal. Chem., 21, 550, (1949)

względem na wielką ilość komór pracujących równocześnie, ma ono w skali całego zakładu charakter bezsprzecznie ciągły. Podobny wniosek nasuwa się przy rozpatrywaniu wielu czynności technologicznych wykonywanych w koksowni, które w sumie składają się na proces nieprzerwany, trwający przez wszystkie dni w roku, od którego wymaga się dużej dokładności w czasie. Wystarczy wskazać, że dopuszczalne odchylenie w dwudziestokilkugodzinnym cyklu pracy jednej komory nie powinno przekraczać 5 minut. Jasne jest przeto, że w tych warunkach pracy najważniejszymi metodami analitycznymi byłyby metody również ciągle z natychmiastowym wskazaniem wyników, pozwalające na szybką interwencję nadzoru technicznego, a nawet na automatyzację niektórych czynności.

Zdajemy sobie sprawę, że życzenie to jest obecnie nieosiągalne. Chcielibyśmy jednakże z naciskiem wskazać na potrzebę opracowania szybkościowych metod analitycznych.

W naszym przekonaniu postulat szybkości jest tak ważny, że całkowicie uzasadnia możliwość pewnej rezygnacji z dokładności oznaczenia. Można by bowiem korzystać równolegle — lecz dla różnych celów — zarówno z metod dokładnych lecz powolnych, jak i z metod szybkich lecz mniej dokładnych. Pierwsze, wykonywane rzadziej, służyłyby dla kontroli i rozliczeń, natomiast drugie stosowane jak najczęściej, dostarczałyby danych orientacyjnych dla regulacji procesów wytwórczych.

Spośród oznaczeń składających się na normalną analizę techniczną wsadu węglowego (zawartość popiołu, wilgoci, części lotnych, spiekalność, a ostatnio coraz częściej grubość warstwy plastycznej i skurcz) zasługują przede wszystkim na uwagę dwa pierwsze. Przemawia za tym zarówno fakt, że w dostawach węgla koksującego oba te parametry wskazują największą zmienność, która wymaga stałej kontroli, jak również i okoliczność, że wydają się stosunkowo podatniejsze do szybkościowego oznaczania.

Według posiadanych wiadomości, właściwie przeprowadzone spalanie próbki węgla w strumieniu tlenu pozwala na oznaczenie zawartości popiołu z dokładnością tego samego rzędu co w metodzie znormalizowanej, lecz w znacznie krótszym czasie. Przy odpowiedniej budowie pieca i zastosowaniu intensywnej schładzarki do oziębiania kwarcowych naczynek z popiołem, można jakoby wykonać w kilka minut oznaczenie wymagające normalnie 2—3 godzin.

Szybkościowe oznaczanie zawartości wilgoci starano się rozwiązać wieloma sposobami. Niektóre z nich oparte są na zwykłej zasadzie suszenia przez ogrzewanie; skrócenie czasu oznaczenia uzyskiwano przez zracjonalizowanie i częściową automatyzację czynności. Ciekawe rozwiązanie konstrukcyjne polega na ogrzewaniu promieniami podczerwonymi próbki umieszczonej wprost na odpowiedniej wadze, której wskazania pozwalają śledzić przebieg suszenia. W ten sposób oznaczenie wilgoci w węglu trwa niespełnia 10 minut, zamiast około 3 godzin w warunkach znormalizowanych.

Spośród innych metod szybkościowych zasługują na wyróżnienie metody elektryczne oznaczania wilgoci, np. przez pomiar stałej dielektrycznej lub kąta stratności, jakkolwiek zdania co do ich dokładności są podzielone. Rezultaty osiągnięte w Związku Radzieckim¹⁾ i w Polsce²⁾ świadczą o tym, że aparaty zbudowane na zasadzie pomiaru stałej dielektrycznej mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie do orientacyjnego oznaczania wilgoci, o ile inne własności badanego węgla (np. pochodzenie, ciężar nasypowy, granulacja itp.) nie będą zbyt ulegały wahaniom.

Przyrząd inż. Tomkova stanowi najprostszy generator wysokiej częstotliwości, stabilizowany kwarcem w obwodzie siatki i wyposażony w triodę posiadającą ekran fluoryzujący, tzw. oko magiczne. W obwodzie anodowym tej triody znajduje się między innymi odpowiedni kondensator pomiarowy, który napelnia się węglem badanym na zawartość wilgoci. Węgiel ten spełnia rolę dielektryku. Układ zostaje pobudzony do drgań z chwilą, gdy częstotliwość obwodu anodowego będzie równa częstotliwości własnej kwarcu. Dostrojenie do rezonansu odbywa się za pomocą kondensatora obrotowego, odpowiednio wycechowanego w jednostkach pojemności. Zmiany pojemności i kąta stratności kondensatora pomiarowego, wywołane różną zawartością wilgoci w węglu, są odczytywane w chwili rezonansu na skali rotora kondensatora obrotowego. Następnie odczytuje się zawartość wilgoci w badanym węglu wprost z wykresu zależności zawartości wilgoci od kąta obrotu rotora.

Bezsporną zaletą tej metody jest szybkie wykonywanie pomiaru (1—2 minuty). Być może, że dalsze ulepszenia i modyfikacje pozwolą na oznaczanie wilgoci wsadu wprost na taśmie, a nawet na sterowanie natrysku zwilżającego w zależności od oznaczonej wilgoci.

Niniejsza notatka nie pretenduje do wskazywania dróg, po których powinni dążyć pracownicy naukowcy i racjonalizatorzy, gdyż zależy to od ich inicjatywy i pomysłowości. Warto natomiast zwrócić uwagę, że prócz wspomnianych poprzednio, istnieją w koksownictwie także inne zagadnienia pomiarowe, których rozwiązanie jest również pożądane. Należy do nich między innymi opracowanie sposobu ustalania gotowości koksu do wypchnięcia z komory, zamiast dotychczasowej subiektywnej metody oceniania na podstawie wyglądu i barwy płomienia. Ścisły pomiar chromiłby przed przetrzymywaniem koksu w komorze lub wypychaniem koksu niedoprażonego.

Literatura

1. Zikiejew, Korielin, Analiz energetycznego topłwa, Moskwa-Leningrad, 1948.
2. Tomków, Przyrząd do szybkiego oznaczania wilgoci w węglu brunatnym i kamiennym. Komunikat 126 G.I.G., 1952.

Zarząd Główny Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zawiadamia, iż w dniach 26 i 27 maja br. odbędzie się w Domu Technika — ul. Czackiego 3/5 Konferencja na temat „Nawozy Sztuczne“.

Udział w Konferencji biorą: Ministerstwo Przemysłu Chemicznego, Ministerstwo Państwowych Gospodarstw Rolnych, Ministerstwo Rolnictwa, Państwowa Komisja Planowania Gospodarczego, Stowarzyszenie Naukowo-Techniczne Inżynierów Rolnych.

Na plenarnych posiedzeniach będą wygłoszone następujące referaty treści ogólnej:

Prof. Dr M. Górski — Ogólne zagadnienia nawozowe

Dr L. Chamski — Magazynowanie i transport nawozów sztucznych

Dr M. Hannower — Uzasadnienie kontroli nawozów sztucznych

Poza tym wygłoszone zostaną referaty treści specjalnej poszczególnych sekcji jak: Sekcja nawozów azotowych, Sekcja nawozów fosforowych, Sekcja nawozów potasowych, Sekcja nawozów wapniowych, Sekcja mikro-nawozów, Sekcja nawozów organicznych.

Zastosowanie różnych funkcji lepkości do analizy technicznej dekstranu

K. Zakrzewski, K. Murawski, J. Malec, Z. May, J. Krysiak

543.854.74.547.458.6:518.3

(Z Działu Biochemii Instytutu Hematologii w Warszawie)

Do danych lepkości otrzymanych na podstawie oczyszczonych i hydrolizowanych frakcji dekstranu zostały zastosowane cztery różne funkcje lepkości. Lepkość wewnętrzną oznaczoną z równania Martina daje najlepsze wyniki o najmniejszym standardowym odchyleniu od średniej przy współczynniku zmienności = 4,82. Lepkość wewnętrzną może być oznaczona z wystarczającą dokładnością dla danego preparatu dekstratu z pojedynczego pomiaru lepkości na podstawie wzoru:
$$\frac{\ln \eta_r}{c} c \ll 1$$

Применены 4 разных функции вязкости к данным вязкости, полученным на основании очищенных гидролизированных фракций декстрана. Внутренняя вязкость, определенная по уравнению Мартина, дала самые лучшие результаты при наименьшем стандартном отклонении от средней, причем коэффициент изменчивости равнялся 4,82. Применяя уравнение $[\eta] = \frac{\ln \eta_r}{c} c \ll 1$, можно с достаточной точностью определить для данного препарата декстрана внутреннюю вязкость на основании одного измерения.

Four different functions of viscosity were applied to the data of viscosity obtained for purified hydrolysed dextran fractions. When the coefficient of variation is = 4,82, the intrinsic viscosity determined from the Martin equation gives the best results with smallest standard deviation from the average. This viscosity can be determined for a given dextran sample from a single measurement with a quite satisfactory exactness by applying the formula: $[\eta] = \frac{\ln \eta_r}{c} c \ll 1$

Wielocukier bakteryjny — dekstran znalazł w latach ostatnich szerokie zastosowanie jako środek zastępczy osocza krwi dla zapobiegania i zwalczania wstrząsów po zranieniach, oparzeniach, operacjach chirurgicznych itp. Dekstran leczniczy otrzymuje się z dekstranu naturalnego za pomocą hydrolizy, w wyniku której uzyskuje się polidispersoid, złożony z cząsteczek o ciężarach od 15 do 200 tysięcy. Cząsteczki o mniejszym ciężarze są bezużyteczne pod względem leczniczym jako wydalone natychmiast z ustroju, cząsteczki zaś zbyt wielkie posiadają silne własności toksyczne (1,6). Podstawowym zatem kontrolnym badaniem fizykochemicznym, dokonywanym zarówno w czasie produkcji, jak i na gotowym leku, jest pomiar ciężaru cząsteczkowego. Najdogodniejszą metodą wykonywania bieżących pomiarów tego rodzaju jest oznaczenie lepkości, będącej funkcją zarówno ciężaru cząsteczki jak i jej ukształtowania przestrzennego. Zasadnicza zależność pomiędzy lepkością a ciężarem cząsteczkowym wyraża się wzorem $[\eta] = kM^a$, w którym

$[\eta]$ oznacza tzw. lepkość wewnętrzną $= \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$, M — ciężar cząsteczkowy, k i a są to stałe charakterystyczne dla danego polimeru w danych warunkach. Stałe te dla Poliglukanu (dekstranu — leku wyprodukowanego w Instytucie Hematologii) zostały uprzednio ustalone (7).

Pomiar lepkości wewnętrznej wykonuje się przez zmierzenie lepkości względnej szeregu rozcieńczeń badanego polimeru, wykonania odpowiedniego wykresu i ekstrapolowanie go do wartości $c = 0$. Sposób wykonania tego wykresu bywa różny w zależności od zastosowanej funkcji lepkości wobec stężenia. Celem pracy niniejszej jest porównanie najważniejszych teoretycznych i empirycznych funkcji lepkości/stężenie w odniesieniu do analizy dekstranu i wykazanie, że dla celów kontroli procesu technologicznego przeróbki dekstranu surowego na dekstran-lek wystarczająco dokładny może być pojedynczy pomiar lepkości badanej frakcji wzgl. jednej próbki polidispersoidu.

Część doświadczalna

Materiał. Do doświadczeń używano frakcji dekstranu, izolowanych przez kilkakrotne wytrącanie etanolem w różnych temperaturach z Poliglukanu s. 109—130, wyprodukowanego w tutejszej pracowni politechnicznej.

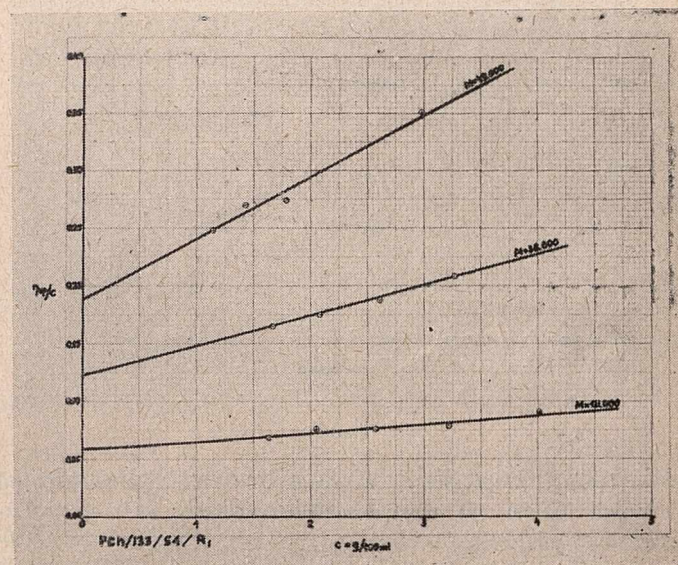
Metody. Lepkość oznaczano w wiskozymetrze Höpplera, stosując kulkę o stałej 0.01031 w temp. $+25 \pm 0.02^\circ\text{C}$. Rozpuszczalnikiem był zawsze wodny roztwór NaCl 0.155 M.

Gęstość oznaczano w piknometrze 10 ml, ważąc go po wyrównaniu temperatury $+25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ z dokładnością 0.05 mg.

Wykresy wykonano metodą najmniejszych kwadratów.

Wyniki

Na wykresach 1—4 przedstawiono wyniki oznaczania lepkości wewnętrznej kilku frakcji dekstranu przy zastosowaniu róż-



Rys. 1.

nych funkcji lepkości/stężenie*) Wykres 1 przedstawia zależność klasyczną Kraemera (3) $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$, wykres 2 — zależność $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$, która jak wykazano (2,4) jest równoważna funkcji Kraemera. Wykresy wykazują, że punkty doświadczalne leżą dosyć zgodnie na prostej.

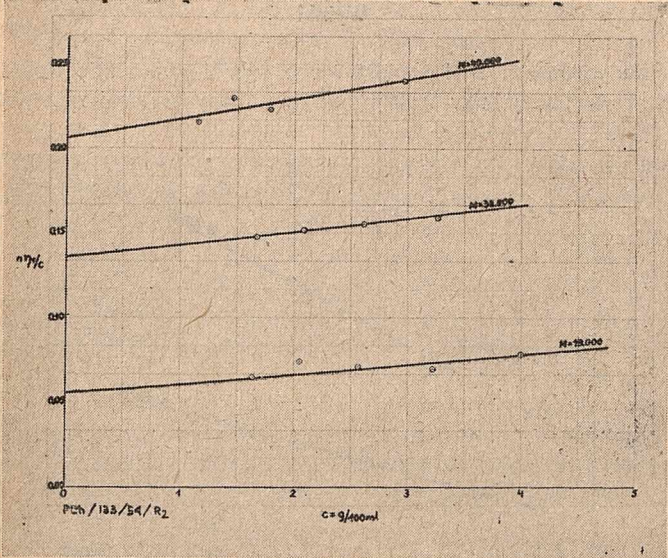
*) Stężenie we wszystkich poniższych funkcjach lepkości wyrażano w gramach na 100 ml roztworu.

Tablica I

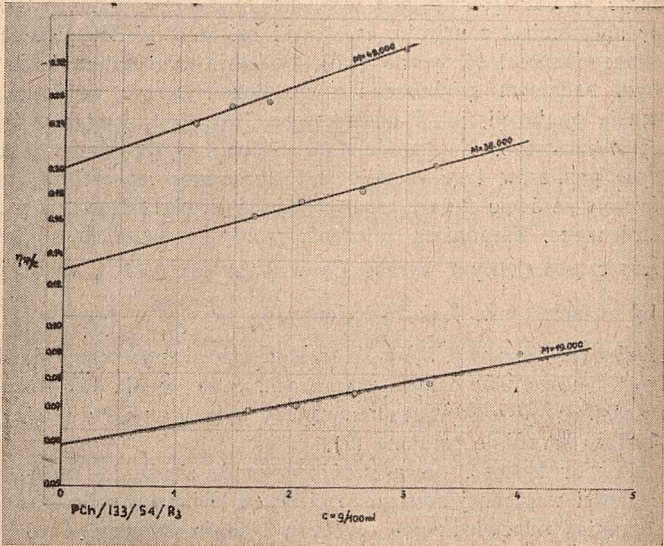
Ciężar cząsteczkowy frakcji dekstranu	1	2		3		4		5	
	[η] średnia	η _{sp} /c		ln η _r /c		ln (η _{sp} /c)		(η _r) ^{1/8}	
		[η]	[η] jako % średniej	[η]	[η] jako % średniej	[η]	[η] jako % średniej	[η]	[η] jako % średniej
23,000	0,0697	0,0641	92,0	0,0712	102,2	0,0737	105,7	0,1264	181,3
29,000	0,1247	0,1149	92,1	0,1415	113,5	0,1176	94,3	0,1720	137,9
30,000	0,1164	0,1087	93,4	0,1284	110,3	0,1121	96,3	0,1889	162,3
36,000	0,1293	0,1238	95,7	0,1331	102,9	0,1311	101,4	0,1540	119,1
37,000	0,1430	0,1284	89,8	0,1635	114,3	0,1371	95,9	0,1678	117,3
38,000	0,1343	0,1224	91,1	0,1362	101,4	0,1444	107,5	0,1808	134,6
49,000	0,2021	0,1868	91,9	0,2171	107,4	0,2024	100,1	0,2692	133,2
50,000	0,2151	0,1934	89,9	0,2285	106,2	0,2235	103,9	0,2517	117,0
58,000	0,2252	0,2151	95,5	0,2329	103,4	0,2275	101,0	0,2461	109,3
58,000	0,2456	0,2273	92,5	0,2498	101,7	0,2598	105,8	0,2474	100,7
60,000	0,2520	0,2306	91,5	0,2581	102,4	0,2673	106,1	0,2682	106,4
Średnia	—	—	92,3 ± 8,2	—	102,0 ± 7,9	—	101,6 ± 4,9	—	129,0 ± 37,6
Współczynnik zmienności	—	—	8,88	—	7,74	—	4,82	—	29,14

Funkcje te jednak, jak wykazały liczne badania, są z największą korzyścią stosowane przy pomiarach lepkości w stężeniach do 1%. W przypadku dekstranu jednak pomiar lepkości w tak niskim stężeniu powoduje znaczny błąd doświadczalny,

Na rys. 4 przedstawiono zależność pomiędzy lepkością a stężeniem według szeroko stosowanej w przemyśle funkcji Philipoffa $\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]c}{8}\right)^8$ tj. przez odkładanie na osi rzędnych



Rys. 2.

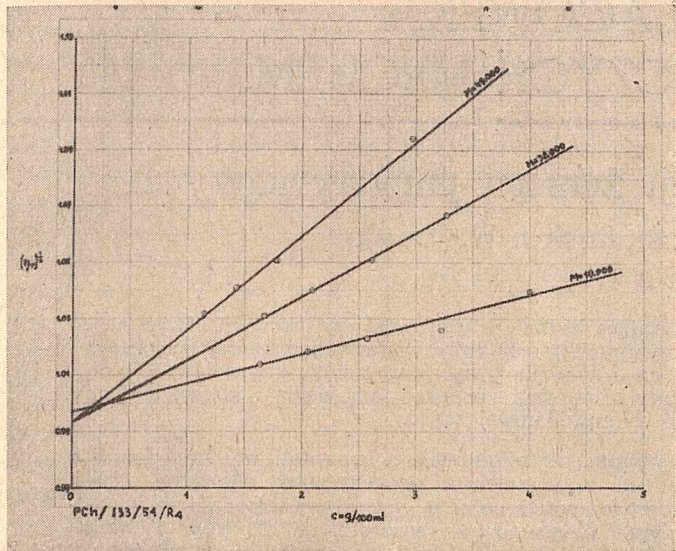


Rys. 3.

gdyż lepkości względne są wówczas tylko niewiele większe od jedności. Martin (5) wyprowadził empiryczny wzór na zależność między lepkością celulozy a jej stężeniem $\eta_{sp}/c = [\eta] e^{k[\eta]c}$. Wzór ten nadaje się do stężeń kilkuprocentowych, a jego wartość jest tym większa, że w rzeczywistości odpowiada on wzorowi teoretycznemu. Rozwinięcie wyrażenia $e^{k[\eta]c}$ w szereg potęgowy daje w rezultacie wyrażenie $\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2c +$ wyższe potęgi c w istocie identyczne z klasycznym wzorem lepkości Einsteina. Na rys. 3 przedstawiono wykres zależności pomiędzy lepkością i stężeniem niektórych frakcji dekstranu, wykonany wg wzoru Martina, tj. przez odkładanie na osi rzędnych $\ln(\eta_{sp}/c)$, a na osi odciętych c . Podobnie jak na wykresach poprzednich wartość lepkości wewnętrznej daje punkt przecięcia prostej z osią rzędnych przy $c = 0$.

$(\eta_r)^{1/8}$ na osi odciętych c . Skos otrzymanej prostej daje wartość równą $\frac{[\eta]}{8}$.

Na tablicy I zestawiono lepkości wewnętrzne szeregu frakcji dekstranu, otrzymane przez zastosowanie omówionych powyżej zależności między lepkością a stężeniem. W kolumnie 2 podano wyniki, uzyskane przez zastosowanie funkcji Kraemera (por. rys. 1), w kolumnie 4 — funkcji Martina (por. rys. 3), w kolumnie 3 — wg funkcji $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$ (por. rys. 2) i w kolumnie 5 wg funkcji Philipoffa (por. rys. 4). Kolumna 1 przedstawia średnią wartość lepkości wewnętrznej dla każdej frakcji, otrzymaną z wartości obliczonych przez zastosowanie poszczególnych wzorów, z pominięciem empirycznego wzoru Philipoffa.



Rys. 4.

Omówienie wyników

Dwie najniższe rubryki tablicy I przedstawiają analizę statystyczną wyników. Jak widać, wartości lepkości wewnętrznej z funkcji Martina są najbliższe wartości przeciętnych, umieszczonych w kolumnie 1, stanowiąc średnio $101,6 \pm 4,9\%$. Zbliżone wyniki ($102,0 \pm 7,9\%$) dają zastosowanie zależności $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$. Lepkości wewnętrzne, wyliczone z funkcji Kraemera, są nieco bardziej oddalone od średniej i posiadają równocześnie wyższe od niej odchylenie: $92,3 \pm 8,2\%$. W tej samej kolejności uszeregowane są współczynniki zmienności, podane w najniższej rubryce. Wyniki otrzymane z wzoru Philipoffa są na ogół daleko wyższe od wyników z pozostałych wzorów. Również wysoki współczynnik zmienności wskazuje na nieprzydatność funkcji Philipoffa do analizy technicznej dekstranu.

Niska wartość skosu prostych przedstawionych na rys. 2 oraz zadowalające wyniki statystyczne rozwiązania zależności $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$ (kol. 3 tabl. I) pozwalają sądzić, że wartość $\frac{\ln \eta_r}{c}$ dla małych stężeń będzie w przybliżeniu równa lepkości

wewnętrznej. Lepkości wewnętrzne, obliczone w ten sposób dla $c = 1$, przedstawiono w kolumnie 3 tablicy II. W porównaniu z lepkościami wewnętrznymi uzyskanymi z serii rozcieńczeń (kol. 1 tabl. II) stanowią one średnio $101,7 \pm 2,8\%$, w porównaniu zaś z przeciętnymi lepkościami wewnętrznymi z rozwiązania wszystkich trzech omawianych funkcji lepkości (kol. 2 tabl. II) — $107,8 \pm 10\%$. Jest widoczne, że obliczenie lepkości

Tablica II

Ciężar cząsteczkowy frakcji dekstranu	1	2	3	4	5
	$[\eta]$	$[\eta]$ średnia	$\ln \eta_r/c (c = 1)$		
			wartość bezwzględna	jako % $[\eta]$	jako % $[\eta]$ średniej
23,000	0,0712	0,0697	0,0741	104,0	106,3
29,000	0,1415	0,1247	0,1467	103,7	117,6
30,000	0,1284	0,1164	0,1324	103,1	113,7
36,000	0,1331	0,1293	0,1361	102,3	105,3
37,000	0,1635	0,1430	0,1669	102,1	116,7
38,000	0,1362	0,1343	0,1431	100,2	106,6
49,000	0,2171	0,2021	0,2175	105,6	107,6
50,000	0,2285	0,2151	0,2279	99,7	106,0
58,000	0,2329	0,2252	0,2344	100,6	104,1
58,000	0,2496	0,2456	0,2459	98,5	100,1
60,000	0,2581	0,2520	0,2556	99,0	101,4
Średnia	—	—	—	$101,7 \pm 2,8$	$107,8 \pm 10,0$
Współcz. zmienności	—	—	—	2,75	9,27

wewnętrznej w stężeniu zbliżonym do 1%, jakkolwiek daje gorsze wyniki niż z całego szeregu rozcieńczeń, może być zadowalające, zwłaszcza gdy idzie o szybki pomiar lepkości w kontroli międzyoperacyjnej przy produkcji dekstranu. Należy zaznaczyć, że dokładność wyników z takiego sposobu postępowania jest zbliżona do dokładności funkcji Kraemera (p. kol. 2 tabl. I) stosowanej zazwyczaj do wyznaczania lepkości wewnętrznej. Oczywiście, możliwość błędu doświadczalnego, bądź to w samym pomiarze lepkości, bądź w oznaczeniu stężenia dekstranu w badanym roztworze — jest większa, aniżeli przy pomiarze z serii rozcieńczeń. W każdym razie błąd w oznaczeniu lepkości wewnętrznej rzędu 10% powoduje niedokładność oznaczenia ciężaru cząsteczkowego w przypadku Poliglukanu ($a = 1,35$) o około 7%.

Otrzymano 24.XII.53.

Literatura

- 1) Czechowska Z. i in.: Pol. Arch. Med. Wewn., **24**, 1, (1954)
- 2) Hess H. i Sakurela I.: Ber., **64**, 1183 (1931)
- 3) Kraemer E. O.: Ind. Eng. Chem., **30**, 1200 (1938)
- 4) Kraemer E. O. i Van Natta F. J.: J. Phys. Chem., **36**, 3175 (1932)
- 5) Martin A. F.: J. Am. Chem. Soc., **64**, 2716 (1942)
- 6) Murawski K. i Krysiak J.: Pol. Tyg. Lek., **8**, 1188, 1211 (1953)
- 7) Zakrzewski K. i in.: Acta bioch., **1** (1954) w druku.

ERRATA

W bieżącym roczniku „Przemysłu Chemicznego“ zauważono następujące błędy:

Na str. 121 wydrukowano niewłaściwie nazwisko jednego z autorów artykułu pt. „Termiczny rozkład siarczanu żelazowego w fazie fluidalnej“:

jest:

J. Kopczyński

powinno być:

J. Kapczyński

W artykule W. Świętosławskiego, R. Szczepanika i T. Gruberskiego pt. „Z badań nad frakcją acenaftenową“ na str. 164 w prawej szpalcie z winy drukarni został wyrzucony ostatni wiersz, który brzmi:

„...i używamy do oznaczenia temperatur ich topnienia. Gdybyśmy.....“

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Metodyka badania frakcji zasad pirydynowych

668.731.68:543.8

W. Świętosławski, D. Rostańska, W. Janek

Zakład Chemii Fizycznej Instytutu Chemii Ogólnej

Opracowano metodę prostą i łatwą do wykonania umożliwiającą badanie frakcji zasad pirydynowych otrzymywanych w czasie destylacji tych zasad. Metoda polega na otrzymywaniu soli chlorowodorowej z zasad zawartych w próbce i po usunięciu wody oraz nadmiaru chlorowodoru, na oznaczeniu temperatury zaniku kryształów t_1 , temperatury zaniku fazy stałej t_2 oraz na oznaczaniu temperatury równowagi pomiędzy fazą ciekłą i fazami stałymi wówczas, gdy wykrył się około 50% badanej soli chlorowodorowej zasad.

Описан простой в исполнении метод исследования фракции пиридиновых оснований, не требующий предварительного их обезвоживания. Метод основан на превращении исследуемых образцов действием концентрированной соляной кислоты в хлориды пиридиновых оснований и, после удаления воды и соляной кислоты нагреванием, на определении температуры исчезновения кристаллов II (рис. 1) или температуры кристаллизации III (рис. 2). По мере возрастания температуры конденсации I (рис. 1) наблюдаются 2 максимума и один минимум на кривых II и III. Метод применен для изучения состава так называемой трехградусной пиколиновой фракции 142 — 145°С с тем изменением, что для каждой фракции определены температуры t_1 , $t_{1/2}$ и t_2 , причем t_1 соответствует температуре исчезновения кристаллов, $t_{1/2}$ и t_2 — температурам, при которых кристаллы находились в равновесии с 50% и 10 — 20% жидкой фазы. Кривые II, III и IV на рисунке 2 соответствуют изменениям температур t_1 , $t_{1/2}$ и t_2 . Вертикальный отрезок V характеризует исходный материал подверженный дестилляции. Изучение кривых показало, что пиколиновая фракция содержит весьма небольшое количество 2-пиколинов и гораздо большее количество выжиляющих лутидинов.

A simple method of examining each fraction collected during distillation of pyridine bases has been described. The method consists in treating the sample with an excess of concentrated hydrochloric acid, in removing the water and the excess of the acid, by heating the hydrochlorides of pyridine bases up to their boiling temperature, and by measuring either the temperature t_1 (curve II, fig. 1) of the disappearance of crystals, or the temperature t_2 (curve III fig. 2) corresponding to the freezing temperature, determined in conventional manner. Curves II and III pass through two sharp minima and one maximum. The method has been used to characterize the 30-picoline fraction (142 — 145°). In the experiment three temperatures have been determined: t_1 , $t_{1/2}$ and t_2 (curves II, III and IV, fig. 2); t_1 corresponds to the disappearance of the crystals, $t_{1/2}$ and t_2 correspond to the states of equilibrium in which 50% and 10 — 20% of liquid phase coexisted with the solid hydrochlorides. The curve II shows the presence of very small amount of 2-picoline, and all three curves indicate the presence of higher boiling lutidines.

1. Uwagi wstępne. Zagadnienie szybkiego i łatwego wykonania prób charakteryzujących, w pewnym stopniu przynajmniej, skład frakcji odbieranych na nieciągłych kolumnach destylacyjnych w czasie destylacji zasad pirydynowych ma znaczenie podstawowe, zwłaszcza gdy chodzi o otrzymanie pirydyny, 2-pikoliny i tzw. frakcji trzystopniowej 142—145°C. Trudności występują zawsze wówczas, gdy próbka pochłonie wilgoć. Dlatego też szczególnie ważne jest znalezienie takiego sposobu badania poszczególnych frakcji pirydynowych, a nawet próbek pobieranych w czasie destylacji, który by nie wymagał uprzedniego usuwania wilgoci z badanej próbki.

Celem niniejszego komunikatu jest opisanie metody umożliwiającej wykonanie tego oznaczenia w ciągu 15 minut, przy czym aparatura jest tak prosta, że może być użyta przez każdy zakład koksochemiczny lub też odpowiednie zakłady farmaceutyczne, gdy chodzi o ocenę ogólną dostarczonego materiału do dalszej przeróbki.

2. Badanie własności chlorowodorków zasad pirydynowych

W książce pt. „Metody rozdzielania i oczyszczania substancji” opisane zostały ogólne własności chlorowodorków zasad piko- linowych (1). Podobne własności posiadają również pirydyna, izomeryczne lutydyny i kolidyny. Stopień czystości danej zasady pirydynowej badamy zazwyczaj, zadając badaną próbkę stężonym kwasem solnym. Doprowadzając do wrzenia próbkę, usuwamy z niej bez żadnych trudności wodę i nadmiar kwasu solnego. W tym celu wskazane jest używanie probówek o średnicy 25 mm, długości 20 do 25 cm. Po zadaniu próbki kwasem

solnym próbkę ustawiamy przy pomocy uchwytu w pozycji nachylonej pod kątem 30° do linii pionowej i rozpoczynamy ogrzewanie od górnej warstwy cieczy, doprowadzając ją do wrzenia. Następnie przesuwamy palnik stopniowo do niższych warstw cieczy, aby wreszcie zakończyć proces usuwania wody i kwasu solnego doprowadzeniem do wrzenia całej zawartości próbki, składającej się obecnie z mieszaniny chlorowodorków zasad pirydynowych. Ponieważ wszystkie chlorowodorki zasad pirydynowych wrą w temperaturach wyższych niż 200°C, nie ma żadnych trudności w usunięciu wody i kwasu solnego z otrzymanego chlorowodoru badanej zasady lub ich mieszanin (2).

Aby się upewnić, że woda i kwas solny zostały całkowicie usunięte, wskazane jest ogrzanie górnej części próbki, tak aby z niej usunąć skroploną wodę zawierającą również rozpuszczony w niej kwas solny. Aby być zupełnie pewnym, że chlorowodorek został całkowicie odwodniony, należy umieścić w fazie gazowej, w odległości 2—3 cm od poziomu wrzącej cieczy, termometr i odczytać przybliżoną temperaturę wrzenia chlorowodoru. Termometr powinien wskazać temperaturę wyższą niż 200°C. Po dokonaniu tych czynności próbka jest gotowa do oznaczania trzech temperatur: t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 . Użyte symbole oznaczają: t_1 — temperaturę zaniku kryształów, t_2 — temperaturę, w której masa zakrzepła o tyle, że daje się mieszać z wielkim trudem. Zakładamy, że w tym przypadku próbka zawiera nie więcej niż 10 do 20% fazy ciekłej.

Temperaturę $t_{1/2}$ możemy mierzyć jedynie wówczas, gdy się otrzyma nie mniej niż 50 do 60g chlorowodoru zasady pirydyny

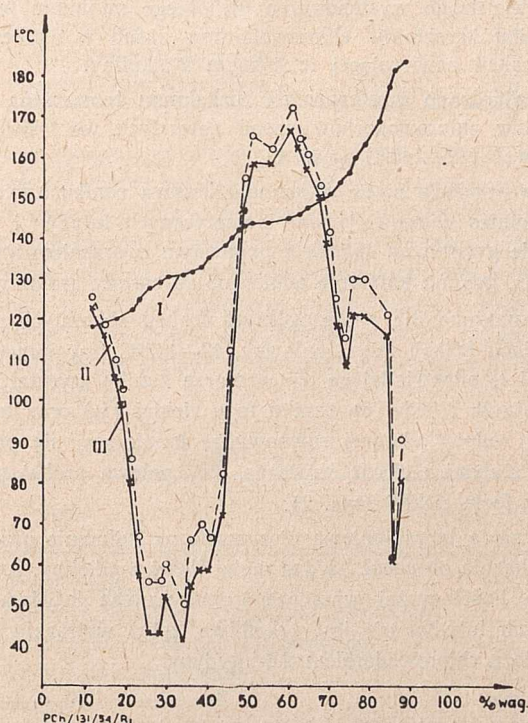
nowej. W tym przypadku należy postępować nieco inaczej i użyć kolbki krąglodennej, o pojemności 250 ml, w której należy otrzymać chlorowoderek badanej zasady pirydynowej. W tym samym naczyniu należy dokonać odwodnienia i przybliżonego oznaczenia temperatury wrzenia i, po usunięciu wody i kwasu solnego, przelać stopiony chlorowoderek do próbki nieco szerszej niż to wyżej było wspomniane. Mając większą ilość chlorowodoru zasad pirydynowych możemy z większą dokładnością oznaczyć temperaturę t_1 i t_2 i oprócz tego temperaturę $t_{1/2}$ odpowiadającą równowadze fazy ciekłej i fazy lub faz stałych wówczas, gdy pozostaje około 50% fazy ciekłej. Dokonać tego pomiaru może każdy po uprzednio nabytej wprawie w ocenie oporu, jaki stawa mieszanina 50% fazy ciekłej i 50% zakrzepniętego materiału.

Rozpoczęliśmy próbę skonstruowania metalicznego kriometru dylatometrycznego zaopatrzonego w miesadło, umieszczone wewnątrz badanego układu, a to w celu bardziej dokładnego oznaczenia temperatury $t_{1/2}$.

W niniejszym komunikacie przytaczamy liczby, w których dokładność oznaczania $t_{1/2}$ nie jest wielką, mimo to jednak charakteryzuje w dostatecznym stopniu badaną próbkę chlorowodoru zasad pirydynowych.

Następcza się jeszcze jedna uwaga w odniesieniu do składu chemicznego chlorowodorów zasad pirydynowych badanych za pomocą tylko co opisanej metody. Badania jednego z nas (W. Świętosławski) (2) wykazały, że chlorowodorki zasad pirydynowych po doprowadzeniu ich do stanu wrzenia zmieniają swój skład o tyle, że zawierają około 1–2% więcej chlorowodoru niż tego wymaga wzór chemiczny. Okoliczność ta nie ma jednak wpływu na stosowanie opisywanej metody badania temperatur t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 , gdyż chodzi tu o serię pomiarów porównawczych wykonywanych w warunkach identycznych.

3. Badanie przebiegu destylacji mieszaniny zasad pirydynowych. Na rysunku 1 przedstawione są trzy krzywe.



Rys. 1.

Krzywa I odpowiada zależności temperatury skroplenia par w odniesieniu do ilości przeddestylowanej cieczy. Krzywa II wykazuje jak się zmieniały temperatury (t_1) zaniku kryształów próbek przekształconych na chlorowodorki zasad pirydynowych. Krzywa III przedstawia zanotowane temperatury krzepnięcia odpowiednich próbek oznaczonych w sposób podobny do tego jak się oznacza temperaturę krzepnięcia próbek naftalenu. (1).

Krzywa I odpowiada krzywej destylacji średniej próby zasad pirydynowych poddawanych destylacji w technice, zawiera więc wszystkie zasady pirydynowe wrzące w granicach od 115–174°C włącznie. Pod koniec destylacji skraplały się również aminy aromatyczne, z aniliną na czele.

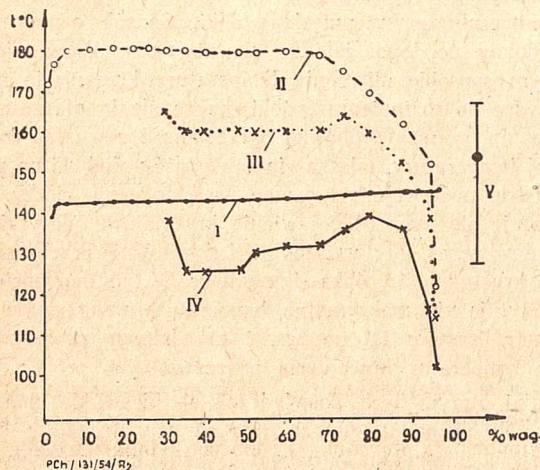
W chwili wykonywania doświadczenia stosowaliśmy metodę uproszczoną badania chlorowodorów otrzymywanych frakcji zasad. Zamiast t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 oznaczane były tylko dwie temperatury t_1 (krzywa II) oraz temperatury t_k odpowiadające tzw. temperaturze krzepnięcia próbki. Sposób oznaczania t_k był podobny do tego, jakiego się używa w konwencjonalnie przyjętym sposobie mierzenia temperatury krzepnięcia naftalenu. A więc po roztopieniu próbki otacza się ją płaszczem izolującym, np. szerszą próbką ogrzewaną z zewnątrz do odpowiedniej temperatury, miesza się zawartość próbki za pomocą termometru, obserwuje się pewne przechłodzenie cieczy, następnie notuje się moment pojawienia kryształów, odczytuje temperaturę wówczas, gdy wskutek dość gwałtownie przebiegającego procesu krystalizacji próbka się ogrzewa. W tym momencie właśnie odczytuje się maksymalną temperaturę wskazywaną przez termometr. Krzywa III na rys. 1 przedstawia zaobserwowane zmiany temperatur krzepnięcia poszczególnych próbek.

Wyniki otrzymanych doświadczeń są niezwykle charakterystyczne. Na początku, gdy zbierała się tzw. frakcja pośrednia, zawierająca mieszaninę pirydyny i 2-pikoliny, zaobserwowano gwałtowny spadek obu krzywych II i III. Począwszy od temperatury skroplenia 125°C krzywa zaniku kryształów II spadała prawie prostoliniowo do punktu $t_1 = 55^\circ\text{C}$; po pewnych niewielkich wahanach temperatura spadła do 50°C, a następnie podniosła się gwałtownie do 65°C i znów po pewnych wahanach poczęła gwałtownie wzrastać osiągając punkt $t_1 = 154^\circ\text{C}$. W tym właśnie momencie temperatura skroplenia par wynosiła 142°C. Był to więc początek destylacji tzw. frakcji trzystopniowej 142–145°C. W okresie zbierania tej frakcji zanotowane były dalsze, niezupełnie regularne wzrosty temperatury i w momencie, gdy temperatura kondensacji wynosiła 145°C, temperatura zaniku kryształów wzrosła do 173°C. Krzywa II jak też i krzywa III wykazały przejście przez ostre maksimum i w czasie zbierania frakcji lutydynowych, wrzących w obszarze temperatur 145–153°C, — gwałtowny spadek do temperatury $t_1 = 115^\circ\text{C}$ i t_k wynoszącej 107°C. Począwszy od tego momentu zaobserwowaliśmy ponowny wzrost krzywych II i III, które osiągnęły maksima $t_1 = 130^\circ\text{C}$, $t_k = 122^\circ\text{C}$. Następna frakcja wykazała praktycznie te same temperatury zaniku kryształów i krzepnięcia. W chwili tej zbierane próbki kondensowały się w temperaturach zbliżonych do 158–160°C. W czasie dalszego wzrostu temperatury skraplania krzywe II i III poczęły opadać i po osiągnięciu wartości $t_1 = 122^\circ\text{C}$ i $t_k = 117^\circ\text{C}$ wykazały gwałtowny spadek do minimum. Ostatnia z zebranych próbek wykazała ponowny wzrost zarówno t_1 i t_k . Minima na krzywych II i III odpowiadały niewątpliwie mieszaninie izomerycznych kolidyn z aniliną, gdyż temperatura skroplenia w momencie przejścia przez minimum wynosiła 181°C.

Opisane doświadczenia będą poddane szczegółowej kontroli podczas destylacji w skali technicznej, tak aby można było za każdym razem rozporządzać większymi ilościami chlorowodorów otrzymanych z poszczególnych frakcji. Doświadczenia dotychczasowe wykazują wyraźnie najbardziej charakterystyczne stadia destylacji zwłaszcza w miejscach, gdy w destylacie zbierały się tzw. międzyfrakcje (frakcje pośrednie).

4. Badanie frakcji trzystopniowej. Opierając się na wynikach przedstawionych w poprzedniej części pracy, poddaliśmy podobnej analizie przebieg destylacji na kolumnie laboratoryjnej frakcji trzystopniowej przygotowanej w skali technicznej. Na rys. 2 przedstawione są cztery krzywe.

Krzywa destylacji I wykazuje na początku zagięcie ku dołowi (obszar temperatur 136—142°C). Mogłoby to być związane z obecnością niewielkiej ilości wilgoci, która się przedostała w czasie pobierania próbki w zakładzie koksochemicznym, względnie w czasie napełniania kolumny destylacyjnej, laboratoryjnej. Ze tak jednak nie jest, dowodzi także sam odcinek początkowych dwóch próbek zebranych na kolumnie destylacyj-



Rys. 2.

Krzywa I odpowiada przebiegowi destylacji frakcji trzystopniowej 142—145°C otrzymanej w zakładzie koksochemicznym. Krzywa II wykazuje zmiany temperatury t_1 zaniku kryształów chlorowodorków w poszczególnych próbkach. Krzywa III i IV odpowiada zmianom temperatury $t_{1/2}$ i t_2 zgodnie z opisem podanym na początku tego artykułu. Na przedłużeniu rysunku podany jest odcinek pionowy V, który charakteryzuje wartości t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 frakcji trzystopniowej, użytej do frakcjonowanej destylacji.

nej. W istocie, dopiero po zebraniu 20 ml frakcji krzywa II przechodzi w odcinek prosty do stadium, w którym zebrano około 50% pobranej szarży. Ponieważ chlorowodorki zasad pirydynowych mogą być łatwo odwodnione przed rozpoczęciem oznaczenia temperatury t_1 , dość nagły skok od 170 do 180°C wskazuje, że na początku destylowała się ciecz, zawierająca niewielkie ilości 2-pikoliny. Można więc stwierdzić, że w czasie destylacji dość znacznej partii zasad pirydynowych zdołano w zakładzie koksochemicznym nie dopuścić do tego, aby frakcja trzystopniowa zawierała niedopuszczalnie duże ilości 2-pikoliny, która jest szkodliwym zanieczyszczeniem zasad przeznaczonych do produkcji leków i witamin.

Inaczej rzecz się przedstawia, jeżeli chodzi o końcową część zbieranych frakcji, mianowicie w tej części krzywa II pochyla się stopniowo ku dołowi wykazując, że w tej części destylacji zbierane frakcje zawierają wyżej wrzące izomeryczne lutydyny. Tak więc z ogólnej ilości 655 ml destylatu około 400 ml nie wykazywało obecności ani 2-pikoliny ani też izomerycznych lutydyn. Jak już wspomniano, 2-pikolina może być w należyty sposób oddzielona od frakcji trzystopniowej. Natomiast obecność wyżej wrzących lutydyn, w ilości stosunkowo niezbyt dużej, nie powinna budzić obaw wystąpienia komplikacji w czasie przerobu 3- i 4-pikolin na kwasy nikotynowe. W istocie w czasie wytrącania chlorowodorków 2,6 lutydyny wytrąca się również dość znaczny odsetek wyżej wrzących lutydyn. Dotychczasowa praktyka wykazała, że przemysł nie natrafił na trudności w produkcji izomerycznych kwasów nikotynowych, spowodowane obecnością małych ilości wyżej wrzących lutydyn.

Krzywe III i IV uzupełniają charakterystykę otrzymywanych frakcji. Na rys. 2 wspomniane krzywe biorą swój początek dopiero po zebraniu 1/3 destylowanej szarży. Było to spowodowa-

ne tym, że pierwsze punkty na tych krzywych były otrzymywane z użyciem całkowitej ilości zebranego destylatu przerobionego na odpowiednie chlorowodorki. Wskutek tego zapewne krzywe te na początku wygięte są ku górze i dopiero później wyprostowują się, a pod koniec zginają się dość stromo ku dołowi.

Na szczególną uwagę zasługują ostatnie punkty na wszystkich trzech krzywych II, III i IV. Mimo że temperatura kondensacji na kolumnie zagięła się bardzo nieznacznie ku górze, obecność wyżej wrzących lutydyn wykazała gwałtowny spadek krzywych ku dołowi, co wskazuje, że w tym stadium destylacji zaczęło wzrastać gwałtownie stężenie wspomnianych zanieczyszczeń, składających się z wyżej wrzących lutydyn.

Opisana analiza charakteryzująca skład frakcji trzystopniowej daje podstawę do przypuszczania, że można będzie uprościć i zmniejszyć liczbę wykonanych pomiarów, tak aby w technice można było w sposób łatwy stwierdzić, czy zebrana frakcja trzystopniowa nadaje się do przerobu na izomeryczne kwasy nikotynowe.

Jak już wspomnieliśmy, na rys. 2 podany jest odcinek linii pionowej V, który charakteryzuje frakcję trzystopniową jako całość. W tym przypadku znaleziono $t_1 = 170^\circ\text{C}$, $t_{1/2} = 154^\circ\text{C}$ i $t_2 = 130^\circ\text{C}$. Będziemy w dalszym ciągu starali się charakteryzować frakcje trzystopniowe produkowane w zakładach koksochemicznych, aby zebrać materiał bogatszy, na którego podstawie można byłoby ustalić charakterystykę tych frakcji nadających się do dalszego przerobu.

Zestawienie wyników

1. Opracowano łatwą do wykonania metodę charakteryzowania frakcji pirydynowych, możliwą do wykonania w czasie destylacji zasad organicznych na kolumnie technicznej.
2. Stwierdzono występowanie głębokiego minimum temperatur zaniku kryształów chlorowodorków zasad w okolicy zbierania frakcji zawierającej maksimum 2-pikoliny.
3. Stwierdzono występowanie maksimum temperatur zaniku kryształów chlorowodorków zasad zawartych we frakcji trzystopniowej 142—145°C (rys. 1).
4. Po przejściu przez maksimum krzywa zaniku kryształów odpowiednich chlorowodorków izomerycznych lutydyn i kolidyn wykazuje gwałtowny spadek z ponownym tworzeniem minimum wówczas, gdy na kolumnie odbierane są zasady aromatyczne.
5. Oznaczono dla poszczególnych frakcji zbieranych podczas redestylacji frakcji trzystopniowej 142—145°C trzy temperatury: t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 odpowiadające temperaturze zaniku kryształów (t_1), temperaturze bliskiej do zaniku fazy ciekłej (t_2) oraz temperatury $t_{1/2}$ odpowiadającej równowadze ustalającej się pomiędzy fazami stałymi i cieczą wówczas, gdy połowa próbki pozostawała w fazie ciekłej (rys. 2).
6. Frakcja trzystopniowa otrzymana na kolumnie przemysłowej wykazała obecność bardzo małej ilości 2-pikoliny, natomiast większe ilości wyżej wrzących izomerycznych lutydyn. Obecność tych lutydyn nie jest szkodliwa, gdyż wytrącają się one wspólnie z chlorowodorkiem 2,6-lutydyny.

Otrzymano 15.I.54.

Literatura

1. W. Świętosławski, Metody rozdzielania i oczyszczanie substancji. Warszawa, 1950.
2. W. Świętosławski, Praca nie ogłoszona drukiem.

Stabilizowanie toluenu

D. Marie

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Z upływem czasu jakość magazynowanego toluenu ulega pogorszeniu. Objawia się to niekorzystną zmianą stopnia rafinacji, który określa się przez porównanie zabarwienia próbki zakwaszonej 95% kwasem siarkowym z wzorcami zawierającymi odpowiednie ilości (0,1; 0,2; itd.) dwuchromianu potasu w 1 litrze kwasu siarkowego 50%.

Tak zwane starzenie się toluenu tłumaczy się procesem polimeryzacji, jaki zachodzi w produkcie, który jak wiadomo nie jest chemicznie czystym związkiem, lecz zawiera nieco związków nienasyconych (np. inden, kumaron) ulegających żywieniu pod wpływem czynników działających katalitycznie.

Aby wskazać sposób zapobiegania tym wtórnym procesom, rozpoczęto pracę od stwierdzenia wpływu różnych czynników na starzenie się toluenu. W tym celu poddano toluen:

- a) działaniu promieni świetlnych przez naświetlanie w naczyniu kwarcowym pod lampą rtęciową w ciągu 5 godzin,
- b) działaniu tlenu przez przepuszczanie strumienia powietrza w ciągu dwóch tygodni (w naczyniu kwarcowym zaciemnionym).

Powietrze przepuszczano w ilości około 0,5 l/min.

Wyniki doświadczeń zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Toluen	Stopień rafinacji
1. przed próbą	0,3
2. poddany działaniu światła	0,4
3. poddany działaniu strumienia powietrza	0,5

Ponieważ literatura ¹⁾ zawiera wzmiankę, że materiał naczyń wpływa na zmianę stopnia rafinacji magazynowanego benzolu motorowego, wykonano doświadczenie dla przekonania się, czy podobne zjawisko zachodzi również w przypadku toluenu. Doświadczenie polegało na przepuszczaniu strumienia powietrza przez toluen w kolbach szklanych, miedzianych i żelaznych. W tych samych warunkach doświadczenia, które trwało dwa tygodnie, najmniejsze zmiany stwierdzono przy użyciu kolby żelaznej (tablica 2).

Tablica 2

Toluen	Stopień rafinacji
1. przed próbą	0,3
2. poddany działaniu strumienia powietrza	
a) w kolbie szklanej zaciemnionej	0,5
a) w kolbie miedzianej	0,45
c) w kolbie żelaznej	0,4

W oparciu o powyższe wyniki można uznać, że stosowane na skalę przemysłową magazynowanie toluenu w zamkniętych zbiornikach jest w zasadzie odpowiednie zarówno pod względem materiału zbiornika, jak i zabezpieczenia przed szkodliwym działaniem światła.

Tym niemniej i w tych warunkach zachodzi w pewnym stopniu, jak wspomniano na wstępie, zjawisko starzenia się toluenu.

Poszukiwanie środków zaradczych poszło oczywiście po drodze rozwiązania używanego od dawna do innych produktów benzolowych, a mianowicie stosowania tzw. stabilizatorów.

Jak wiadomo dodatek trój-krezolu skutecznie hamuje starzenie się benzolu motorowego, jakkolwiek ten ostatni zawiera stosunkowo znaczne ilości substancji łatwo ulegających żywieniu. Pomimo że w obu wypadkach ma się do czynienia z tym samym zjawiskiem, to jednak szereg różnic np. odnośnie pożądanego stopnia rafinacji i innych wymagań jakościowych powoduje, że inhibitory stosowane do benzolu motorowego nie są odpowiednie dla toluenu.

Zagadnienie sprowadzało się więc do wyszukania właściwego stabilizatora.

Jak wiadomo z literatury ¹⁾ dobrymi stabilizatorami czyli inhibitorami są na ogół związki, w których grupy podstawione są położone w pozycji orto — lub para.

Głównym zastosowaniem toluenu jest użycie go do produkcji trójnitrotoluenu, wypróbowano więc działanie orto-nitrotoluenu jako stabilizatora.

Ponadto wypróbowano kwas salicylowy oraz dwie substancje innego rodzaju, których dobre własności stabilizujące (w odmiennych zresztą okolicznościach) są również wspomniane w literaturze, a mianowicie α -naftol ²⁾ (położenie analogiczne jak orto) i czterochlorek węgla ²⁾.

Pracując w jednakowych warunkach, czyli przepuszczając przez dwa tygodnie strumień powietrza poprzez kolbę stalową zawierającą toluen z dodatkiem 0,02% inhibitora, otrzymano wyniki porównawcze podane w tablicy 3.

Tablica 3

Inhibitor	Stopień rafinacji
—	0,4
orto-nitrotoluen	0,3*)
czterochlorek węgla	0,3*)
kwas salicylowy	0,4
α -naftol	0,7

Okazało się przeto, że wybór inhibitora był trafny, gdyż orto-nitrotoluen wstrzymuje proces starzenia. Natomiast działanie α -naftolu okazało się wbrew przewidywaniom szkodliwe.

Wyloniło się następnie pytanie, jak zachowa się produkt stabilizowany orto-nitrotoluenem pod działaniem promieni świetlnych.

Badanie wpływu światła miało w tym wypadku znaczenie raczej teoretyczne, gdyż trudno sądzić, by toluen magazynowany w zbiornikach lub cysternach był narażony na bezpośrednie zetknięcie się z promieniami ultrafioletowymi.

Niemniej jednak próby te przeprowadzono celem sprawdzenia, czy orto-nitrotoluen działa bez względu na przyczyny starzenia się, czy też tylko w przypadku działania tlenu po-

*) Przyrost zabarwienia był przeważnie ledwo dostrzegalny, niewątpliwie mniejszy od następnego wskaźnika skali porównawczej, czyli 0,4.

wietrza. Ponieważ naświetlanie w kolbach stalowych nie było możliwe, przeto próby przeprowadzono w kolbach kwarcowych z dodatkiem wiórków żelaza (tablica 4).

Tablica 4

Toluen	Stopień rafinacji
1. przed próbą	0,3
2. naświetlany przez 5 godzin	
a) bez inhibitora	0,4
b) z inhibitorem	0,3
c) z żelazem bez inhibitora	0,5
d) z żelazem i inhibitorem	0,4

Z powyższego zestawienia wynika, że orto-nitrotoluen chro- ni skutecznie produkt również przed starzeniem się pod wpły- wem światła, jednak w tym przypadku obecność żelaza działa niekorzystnie.

Ze świata

ZJAWISKA POLIMERYZACJI W PROCESIE WULKANIZACJI

B. Dogadkin, M. Feldszejn, A. Dobromysłowa, W. Szkurina, M. Kaptunow, DAN SSSR, 92, 61, (1953).

Praca niniejsza przeprowadzona została w celu potwierdzenia przypuszczeń, że przy wulkanizacji zachodzą procesy polimery- zacyjne inicjowane przez wolne rodniki tworzone przez czyn- nik wulkanizujący i prowadzące do powstawania wiązań —C—C— między łańcuchami cząsteczek kauczuku. Przypuszc- zenie to nie było dotąd potwierdzone dowodami, a niektóre dane świadczyły nawet przeciw niemu. B. Dogadkin i M. Feld- szejn stwierdzili, że dwusiarczek dwubenzotiazylu i sulfodwuetyloamid benzotiazylu ogrzewane z różnymi kauczukami do tem- peratury 1430° przejawiają działanie wulkanizacyjne i że stopień tego działania zależy od rodzaju kauczuku. Najslabiej działa- ją oba te związki na kauczuk naturalny. Pierwszy z nich naj- silniej wulkanizuje kauczuk butadienowy (z polimeryzacji so- dowej), drugi — kauczuk butadienostyrenowy. Przeprowadzo- ne równoległe próby wulkanizowania kauczuku butadienowego przez działanie siarki oraz dwusiarczku dwubenzotiazylu wy- kazały, że ten ostatni związek przejawia tutaj silniejsze działa- nie wulkanizacyjne niż klasyczny czynnik wulkanizujący — siarka. Wydaje się tu słusne przypuszczenie, że w wypadku dwusiarczku dwubenzotiazylu i sulfodwuetyloamidu benzotia- zylu wulkanizacja związana jest z rozpadem tych związków na wolne rodniki, które wywołują polimeryzację kauczuku. Po- twierdzeniem tego może być fakt, że otrzymany wulkanizat za- wiera chemicznie związane: siarkę i azot, których nie usuwa długotrwała ekstrakcja acetonem. Te pierwiastki mogły wejść do łańcuchów cząsteczek kauczuku tylko w składzie rodników utworzonych z zastosowanych przyspieszczy. Ponieważ opisy- wany proces wulkanizacji mógł zająć w pewnym stopniu przy współdziałaniu kauczuku z tlenem cząsteczkowym lub nadtlene- kami zawartymi w technicznych produktach wyjściowych, prze- prowadzono również dwusiarczek dwubenzotiazylu z siarką zna- czoną (S^{35}). Skutek przeprowadzonej wulkanizacji badano na zasadzie zmiany lepkości roztworu i zawartości siarki w kauczu- ku. Jednocześnie mierzono zmniejszenie zawartości dwusiarczku dwubenzotiazylu i nagromadzenie merkaptobenzotiazolu. Otrzy- mano typowy obraz procesu wulkanizacji. Początkowy spadek lep- kości zachodzi skutkiem łączenia łańcuchów wewnątrz cząstecz- ki i utworzenia izolowanych rozgałęzionych cząsteczek. Gdy te oddzielne cząsteczki połączą się w charakterystyczną dla wulka- nizatu siatkę przestrzenną — lepkość wzrasta. Zmniejszenie zawartości dwusiarczku dwubenzotiazylu, przyłączenie produk- tów jego rozkładu do kauczuku (określane na zasadzie przy- łączanej siarki i azotu) oraz nagromadzenie merkaptobenzotia- zolu pozwalają na wyprowadzenie mechanizmu procesu wulka- nizacji, który polega na następujących reakcjach: 1) Rozpad dwusiarczku dwubenzotiazylu na rodniki wg schematu:

Z przyczyn technicznych nie można było ustalić ilościowo skuteczności działania stabilizującego orto-nitrotoluen przez pomiar tak zwanego okresu indukcji.

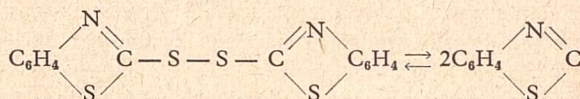
Tym niemniej hamujący wpływ nieznacznego dodatku orto- nitrotoluen na proces starzenia się toluenu został niewątpliwie stwierdzony.

Fakt, że podczas doświadczeń przyspieszano żywienie przez ostre przepuszczanie strumienia powietrza i że w tych warun- kach toluen bez inhibitora ulegał po 2 tygodniach znacznym zmianom, natomiast zmiany w produkcie inhibitowanym były niemal niedostrzegalne — pozwala wyrazić przypuszczenie, że w normalnych warunkach magazynowych dodatek inhibitora może wstrzymać proces starzenia się produktu na znaczny okres czasu.

Otrzymano 9.XI.53.

Literatura

1. Poradnik Koksochemika, Warszawa, 1952
2. Brückner, Katalytische Reaktionen, Berlin, 1930

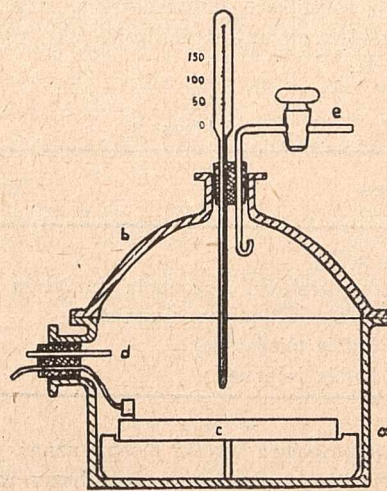


2) Rodniki te reagują z podwójnymi wiązaniami w cząsteczkach kauczuku i wywołują proces polimeryzacji, albo 3). Przyłączają wodór z α -metylenowych grup łańcuchów cząsteczki kauczuku i przechodzą w merkaptobenzotiazol wzbudzając jednocześnie proces polimeryzacji. W analogiczny sposób można przedstawić mechanizm wulkanizacji przy zastosowaniu sulfodwuetyloami- du benzotiazolu. Opisane doświadczenia mają specjalne znacze- nie nie tylko dla wyjaśnienia procesu wulkanizacji w ogóle, ale i dla określenia istoty działania przyspieszczy. Badane związki są normalnie stosowane w charakterze przyspieszczy w procesie wulkanizacji z udziałem siarki. Oczywiście w tym wypadku następuje zarówno wymienna reakcja z siarką, jak i opisany wyżej mechanizm polimeryzacji rodnikowej.

APARAT DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI WODY W EMULSJACH

G. Kurz, Chem. Techn. 5, 531, (1953)

Opisano łatwy do sporządzenia w każdym laboratorium apa- rat do szybkiego oznaczania zawartości wody w emulsjach żywic i wosków w laboratoriach fabrycznych.



Aparat przypominając kształtem eksykator posiada doszlifo- waną pokrywę (b) i porcelanową część dolną (a). W bocznej

ścianę dolnego naczynia i w sklepieniu pokrywy znajdują się 2 szyby zamknięte przez korki gumowe. Przez jeden otwór w bocznym korku wchodzi przewód grzejnika elektrycznego (c), przez drugi — cienka rurka szklana lub metalowa zgięta wewnątrz naczynia pod kątem prostym i tworząca zwężkę (d). W górnym korku umieszcza się termometr i rurkę szklaną zaopatrzoną na zewnętrznym końcu w kran szklany i służącą do łączenia aparatu z pompą próżniową (e). Koniec rurki znajdujący się wewnątrz naczynia zgięty jest w kierunku pokrywy, co zapobiega opadnięciu kropli wody, która mogłaby się ewentualnie w niej skondensować. Z chwilą połączenia aparatu z pompą powstaje w nim przez zwężkę (d) równomierny prąd powietrza, który odprowadza parę wodną opuszczającą substancję badaną. Przed grzejnikiem umieszczona jest niewielka opornica, którą wyłączamy w pewnej chwili kompletnie i nagrzewamy aparat przed rozpoczęciem oznaczania. Po upływie 25 minut opornicę włączamy i nastawiamy grzejnik na temperaturę potrzebną przy pracy ciągłej. W międzyczasie odważa się 1—2 g badanej substancji w uprzednio wysuszonej i zważonej szalce Petriego. Szalka ta zawiera zgiętą pałeczkę szklaną o długości ok. 7 mm, grubości 3 mm, której jedno ramię ukształtowane w formie łopatki tworzy z ramieniem dłuższym kąt 115°, dzięki czemu rozsypuje odważkę równomiernie cienką warstwą na dnie. Po umieszczeniu szalki w aparacie włączamy pompę próżniową. Przy zastosowaniu wentyla zabezpieczającego można uzyskiwać próżnię z normalnej pompy wodnej niskociśnieniowej, która może być przyłączona do każdego wodociągu. Czas suszenia w aparacie tym wynosi 10—15 minut w zależności od zawartości wody w substancji. Następnie studzi się szalkę przez 10 minut w eksykatorze i waży ponownie.

PRODUKCJA STYRENU Z BUTADIENU

V. I. Komarewsky, J. C. Reng, G. E. Medin, *Chim. Ind.*, **70**, 1074, (1953)

W krajach o ograniczonych źródłach ropy naftowej można niezależnie produkcję kauczuku syntetycznego od tego surowca przez otrzymywanie butadienu i styrenu wyłącznie z alkoholu etylowego. Otrzymany z etanolu butadien przeprowadzany jest przez dimeryzację w 4-winylo-cykloheksen-1, który po odwodnieniu daje styren. W temperaturze 100° w obecności 100% kwasu fosforowego zachodzi kompletna (90—98%) polimeryzacja butadienu z tworzeniem ciemnych olejów o wysokiej lepkości i wysokim ciężarze cząsteczkowym; przy zastosowaniu zaś 85% kwasu fosforowego w normalnej temperaturze wydajność wysokich polimerów spada do 25—50%. Doświadczenia nad dimeryzacją przeprowadzone w obrotowym autoklawie ogrzewanym elektrycznie z automatyczną regulacją temperatury pod wysokim ciśnieniem (25—26 at), w temperaturze 235°, z zastosowaniem 65% kwasu fosforowego (stosunek kwasu do węglowodoru = 1:1), przy czasie kontaktu 30 minut doprowadziły do wniosku, że kwas fosforowy jest dobrym katalizatorem dimeryzacji. Dodatni wpływ na wydajność dimeru wywiera podwyższenie temperatury i ciśnienia oraz skrócenie czasu kontaktu. Dalsze doświadczenia prowadzono więc w procesie ciągłym w komorze reakcyjnej (rurze stalowej) umieszczonej w piecu elektrycznym z automatyczną regulacją temperatury.

Ciśnienie regulowano przy pomocy regulatora rejestrującego. Butadien wprowadzony był pod wysokim ciśnieniem strumienia wodoru lub azotu. Otrzymane produkty — ciecze jasnożółte o niskiej lepkości — oddestylowane po osuszeniu dały frakcje dimerów (t. w. 121—135°), frakcję etylobenzenu (t. w. 135—140°) i pozostałość. Analiza wykazała, że frakcja dimerów składa się głównie z 4-winylo-cykloheksenu-1 o p. wrzenia 127,5—129°. Frakcja etylobenzenu po destylacji dała czysty etylobenzen. Optymalny stosunek pożądanych produktów do niepożądanych wysokich polimerów otrzymano przy temperaturze 350° i ciśnieniu 3,5 at. W ogóle otrzymano 38% polimerów, z czego: 27% frakcji dimerów (t. w. 120—135°), frakcji etylobenzenu w ogóle nie otrzymano, polimerów zaś wyższych — 6%. Próby odwodorniania 4-winylo-cykloheksenu-1 prowadzono w katalitycznym piecu elektrycznym z automatyczną regulacją temperatury stosując jako katalizator 8% Cr₂O₃ na 92% Al₂O₃ w procesie ciągłym pod ciśnieniem normalnym. Ciekłe dimery wprowadzano przez strumień wodoru lub azotu ze stałą szybkością. Stwierdzono, że dimerowe frakcje polimerów butadienu ulegają łatwo odwodornieniu i dają mieszaninę etylobenzenu i styrenu, przy czym wydajność styrenu wzrasta ze wzrostem temperatury. Obecność wodoru sprzyja reakcji odwodorniania. Powstawanie etylobenzenu świadczy o tym, że poza odwodornianiem zachodzi przemieszczenie wodoru w 4-winylo-cykloheksenie-1.

ZASTOSOWANIE SILOKSANÓW JAKO DODATKÓW PRZECIWPINIĄCYCH DO SMARÓW

Ju. G. Mamedaljew, A. M. Kulijew, L. S. Mustafajew, *Ż. prikl. Chim.*, **26**, 854, (1954)

Pienienie się smarów używanych do silników wpływa często niekorzystnie na ich pracę. Pienienie się smarów powoduje przy tym często trudności przy mierzeniu ich ilości, gdyż pokryty smarem sworzeń w wypadku wysokiego poziomu piany nie jest wcale wskaźnikiem właściwego poziomu znajdującego się w motorze smaru.

Dodawanie do smarów różnych utleniających i myjących substancji powodowało jeszcze większe ich pienienie się. Stosowanie dla usuwania piany różnego rodzaju urządzeń mechanicznych, jak np. wirówki, nie dało również pozytywnych wyników.

Autorzy niniejszej pracy zsyntezowali szereg olejów siloksanowych, które zastosowali jako dodatki przeciwpieniące do różnych smarów. Powyższe oleje siloksanowe zostały otrzymane podczas hydrolizy chloroalkilosiłanów (trzech próbek etylochlorosilań o temperaturach krzepnięcia —80°C, trzech próbek izopropylchlorosiłanów o temperaturach krzepnięcia —70°C, —85°C, —80°C i trzech próbek trzeciorzędowych butylochlorosilań o temperaturach krzepnięcia —60°C, —66°C, —58°C) i okazały się bardzo korzystnym dodatkiem przeciwpieniącym do różnego rodzaju smarów. Powyższe siloksany dodane w niewielkiej ilości 0,5 — 1% do różnych smarów zmniejszają w znacznym stopniu, a w niektórych wypadkach całkowicie, tworzenie piany. Najlepsze wyniki dały etylosiloksany. Oleje otrzymane podczas hydrolizy mieszaniny chloroetylosiloksanów okazały się jako dodatki przeciwpieniące bardziej efektywne od olejów otrzymanych z wąskich frakcji chloroetylosiloksanów.

Kronika

DZIAŁALNOŚĆ POLSKIEJ AKADEMII NAUK W ZAKRESIE CHEMII I TECHNOLOGII ORAZ INŻYNIERII CHEMICZNEJ

I Działalność naukowa

Wobec braku dotychczas własnych placówek w zakresie chemii, PAN zmuszona była prowadzić badania naukowe systemem prac zleconych.

W ten sposób w latach 1952 i 1953 prowadzono następujące prace z ramienia PAN w szeregu placówek naukowych wyższych uczelni, względnie (w jednym wypadku) instytutów resortowych.

W roku 1952:

- a) Z zakresu chemii nieorganicznej — badania nad tytanem i jego stopami.
- b) Z zakresu chemii organicznej — badania nad syntezą nowych związków organicznych, syntezą środków leczniczych.
- c) Z zakresu chemii fizycznej — badania nad fizykochemią układów azeotropowych, chromatografią, flotacją, procesami elektrodowymi, korozją, powierzchniowymi właściwościami metali, katalizą.

W roku 1953:

Całość zagadnień związanych z problemami naukowymi z dziedziny chemii została w Polskiej Akademii Nauk ześrodkowana w jednym wydziale, a mianowicie III, tzn. Wydziale Nauk Matematyczno-Fizycznych, Chemicznych i Geologo-Geograficznych. Słuszną tą decyzją zapadła po dłuższej dyskusji przeprowadzonej jeszcze w ramach Komisji Organizacyjnej PAN, w toku której proponowano nauki chemiczne umieścić w Wydziale III, zaś technologię i inżynierię chemiczną w Wydziale IV Nauk Technicznych. Ścisły związek tych gałęzi chemii między sobą przełożył decyzję w kierunku jej obecnego rozwiązania.

Obecnie prace w zakresie chemii (podobnie jak i zresztą w większości innych nauk) można podzielić ogólnie rzecz biorąc na 4 kategorie, które postaramy się omówić kolejno za okres od powstania PAN (kwiecień 1952 r.) do końca 1953 r.

a) *Z zakresu chemii i technologii nieorganicznej* prowadzono badania nad układami i mechanizmami przebiegu najważniejszych typów reakcji chemicznych, mechanizmem reakcji utleniania i redukcji na sucho substancji zawierających wodór nad oznaczaniem sodu i potasu obok siebie metodą polarograficzną, nad opracowaniem nowego typu generatora łuku przerywanego do analizy spektralnej, nad mechanizmem i kinetyką reakcji pięciotlenek wanadu + dwutlenek siarki + tlen oraz nad mechanizmem i kinetyką redukcji i rozkładem siarczanu wapnia.

b) *Z zakresu chemii i technologii organicznej* toczyły się prace nad składem roślin krajowych, przeróbką chemiczną surowców roślinnych oraz mikrochemicznymi metodami syntezy organicznej, nad przeróbką chemiczną i rafineryjną ropy naftowej i produktów pochodnych, z zakresu fizykochemii polimerów, z zakresu szybkich metod analitycznych, z zakresu budowy związków organicznych ze szczególnym uwzględnieniem teorii wiązań, z zakresu chemii nitroparafinów i związków fluoroorganicznych oraz nad redukcją katalityczną.

c) *Z zakresu chemii fizycznej i inżynierii chemicznej* prowadzono badania z dziedziny adsorpcji i flotacji, z zakresu polaryzacji elektrod w kwasie azotowym i mieszkankach spirytusowych, nad dyfuzją wodoru do stali, nad wpływem domieszek w roztworze elektrolitu na napięcia wodorowe i na strukturę metali osadzających się na katodzie, nad międzykrystaliczną korozją stali węglowej w roztworach azotanów, nad termochemią adsorpcji i wymiany jonowej oraz nad azeotropami trójskładnikowymi dodatnio-ujemnymi (badania nad syntyną oraz nad azeotropią w obszarze krytycznym).

Obok prowadzonych badań naukowych, które kierowane były w wielu wypadkach przez chemików członków PAN (Profesorowie: W. Trzebiatowski, B. Kamieński, O. Achmatowicz, W. Świętosławski, M. Smiałowski, T. Urbański, J. Suszko), wyniki ich były referowane na posiedzeniach plenarnych Wydziału III.

W r. 1952 wygłoszono z dziedziny chemii 6 referatów, w r. 1953 31.

II. Działalność wydawnicza

W r. 1952 Akademia nie posiadała swoich wydawnictw w dziedzinie chemii, były one (jakkolwiek już subwencjonowane przez PAN) w rękach Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Od 1.I. 1953 r. Polska Akademia Nauk przejęła od PTCh wydawnictwo „Roczniki Chemii”. Komitet Redakcyjny tego wydawnictwa wychodzącego w formie kwartalnika przedstawiał się w r. 1953 następująco:

Prof. dr W. Kemula — red. nac., prof. dr St. Minc — z-ca redaktora, profesorowie: J. Hurwic, J. Swiderski — redaktorzy działowi.

Polskie Towarzystwo Chemiczne zatrzymało nadal wydawanie miesięcznika „Wiadomości Chemiczne”.

Wszystkie prace chemiczne referowane-względnie zgłoszone na posiedzeniach Wydziału III drukowane są w Biuletynie PAN Seria III wychodzącym w 2 wersjach — zachodnio-europejskiej (niemieckiej, francuskiej, angielskiej) i rosyjskiej.

III. Działalność organizacyjna

Zrozumiałą jest rzeczą, że w pierwszym okresie istnienia PAN duży nacisk położony był i jest na działalność organizacyjno-naukową, przy czym główny jej ciężar spoczywa na komitetach naukowych PAN, których w zakresie chemii jest w chwili obecnej trzy; Komitet Chemii i Technologii Nieorganicznej, Komitet Chemii i Technologii Organicznej oraz Komitet Chemii Fizycznej i Inżynierii Chemicznej. W skład Komitetów, obok członków PAN oraz profesorów chemii wyższych uczelni wchodzi przedstawiciele zainteresowanych resortów oraz innych komitetów naukowych PAN.

Pokróćce omówimy pracę poszczególnych komitetów.

Komitet Chemii i Technologii Nieorganicznej

W r. 1952 prace Komitetu objęły w pierwszym rzędzie wytypowanie szeregu zagadnień, które stały się podstawą do ustalenia wytycznych dla planu badań szczególnie ważnych, a z kolei ustalenie tematyki prac badawczych w dziedzinie badań podstawowych oraz w zakresie chemii siarki, fosforu, azotu, potasu, krzemianów, sodu.

W pierwszym półroczu 1953 r. w ramach prac nad planem badań na rok 1953 stwierdzono konieczność uzupełnienia planu badań nad procesami katalitycznymi oraz koordynacji prac na odcinku surowców mineralnych, a w szczególności nad wzbogaceniem fosforytów krajowych. W związku z powyższym Ko-

mitet wyłonił stałą komisję dla spraw katalizy i wypowiedział się za poparciem badań nad flotacją fosforytów. Z uwagi na fakt, że plan prac badawczych Akademii nie obejmuje w dostatecznym stopniu badań z zakresu chemii siarki i wobec braku prac nad związkami azotu ustalono, że po dostarczeniu przez placówki zajmujące się powyższymi zagadnieniami proponowanych tematów prac Wydział III rozszerzy lub zapoczątkuje badania w tym kierunku.

Ponadto w tym okresie omówiono również plany prac badawczych na rok 1953 szeregu instytutów resortowych i przemysłowych zgłaszając szereg spostrzeżeń odnośnie tematyki prac poszczególnych instytutów i zwracając przy tym uwagę na zagadnienie przygotowania kadr.

W drugim półroczu 1953 r. prace Komitetu związane były z opracowaniem planu badań PAN na rok 1954 w zakresie chemii i technologii nieorganicznej oraz z oceną planów placówek uczelnianych oraz instytutów resortowych na rok 1954.

Przy omawianiu prac z zakresu chemii azotu stwierdzono potrzebę utworzenia nowej placówki wysokociśnieniowej.

Komitet Chemii i Technologii Organicznej

W toku swych prac w r. 1952 Komitet ten ustalił szereg zagadnień w ramach planu badań szczególnie ważnych, do których należy zaliczyć przede wszystkim: 1) chemiczną przeróbkę węgla kamiennego i brunatnego, 2) chemię polimerów, 3) przeróbkę chemiczną i rafineryjną ropy naftowej i produktów pochodnych oraz gazu ziemnego, 4) półprodukty i barwniki, 5) pochodne acetyleny, 6) chemię środków leczniczych, 7) badania nad tłuszczami naturalnymi i syntetycznymi, 8) zagadnienie budowy chemicznej i mechanizmów reakcji w dziedzinie związków węgla, 9) mikrochemiczne metody syntezy organicznej, 10) szybkie metody analityczne. Uwzględniono również badania w zakresie roślin krajowych.

Komitet przedyskutował plany prac badawczych Akademii na rok 1953 oraz plany szeregu instytutów resortowych.

Dalsze prace Komitetu (II półrocze 1953) objęły zaopiniowanie planu prac zakładów uczelnianych z zakresu chemii i technologii organicznej na rok 1954, ocenę planów instytutów resortowych na rok 1954 oraz opracowanie planu badań naukowych PAN na rok 1954.

Spośród szeregu zagadnień poruszonych w toku zebrań Komitetu należy podkreślić uznanie przez Komitet, że jednym z podstawowych warunków prowadzenia prac naukowych z technologii chemicznej w skali politechnicznej jest zorganizowanie placówki dla opracowywania dokumentacji na wykonanie aparatur półtechnicznych oraz wytwórni tychże aparatów.

Jedno z posiedzeń Komitetu zostało w dużej mierze poświęcone sprawie ustalenia jednolitego słownictwa w zakresie chemii organicznej. Prace prowadzone były początkowo przez PAU, a po wojnie zostały podjęte przez Polskie Towarzystwo Chemiczne, które powołało w tym celu specjalną komisję. Działalność komisji odbywała się w ścisłym porozumieniu z Polskim Komitetem Normalizacyjnym, który projekty opracowane przez Komisję rozesłał w formie ankiety. Zebrani przedyskutowali szereg pozycji ankietowych dokonując pewnych ustaleń w dziedzinie słownictwa. Postanowiono, że do czasu powołania Komisji Słownictwa Chemii Organicznej dalsze prace mają być kontynuowane w ramach PKN.

Niezależnie od posiedzeń plenum Komitetu odbyło się pod protektoratem Komitetu szereg konferencji zespołów powołanych dla poszczególnych zagadnień, a mianowicie dla spraw: 1) paliw i podstawowych surowców organicznych, 2) środków leczniczych, 3) barwników i półproduktów, 4) polimerów.

Konferencja w sprawie paliw i podstawowych organicznych surowców ciekłych stwierdziła, iż zakres prac prowadzonych w dziedzinie przeróbki węgla kamiennego i brunatnego oraz podstawowych surowców organicznych ciekłych jest zbyt ograniczony. Prowadzone są prace nad koksowaniem i nad ulepszeniem jakości koksu, nad nowymi metodami przerobu węgla gazowo-spiekających na koks metalurgiczny bez dodawania węgla koksujących, nad wzbogaceniem węgla do przerobu na koks elektrodowy, nad unowocześnieniem metod przeróbki wysokotemperaturowej smoły węglowej, natomiast nie prowadzi się dostatecznie intensywnych prac nad smołą wytłelną, nad uwordnianiem węgla i nad innymi zagadnieniami z zakresu produkcji paliw płynnych.

Co do zagadnień organizacyjnych konferencja wyraziła opinię, iż byłoby celowe zgrupowanie zagadnień przerobu wszystkich surowców organicznych ciekłych w jednym resorcie i jednym podsekretariacie stanu.

Konferencja uznała, iż badania nad przerobem węgla na koks metalurgiczny oraz nad masowym wytwarzaniem podstawowych ciekłych surowców organicznych i dalszym ich uszlachetnianiem stają się podstawowymi problemami w zakresie należytego wyzyskania węgla jako najważniejszego surowca krajowego.

Konferencja międzywydziałowa (wydziały II i III) w sprawie środków leczniczych dokonała oceny dotychczasowego asortymentu leków krajowych, przeprowadziła dyskusję nad programem badań w zakresie chemii środków leczniczych, stanem i perspektywami rozwoju przemysłu farmaceutycznego oraz potrzebami służby zdrowia w zakresie badań chemicznych nad nowymi środkami leczniczymi.

Z omawianych zagadnień, dotyczących uzyskiwania nowych leków na drodze syntezy, referenci wysunęli na plan pierwszy badania: antybiotyków, środków przeciwwgruźliczych i przeciwreumatycznych, ekstraktów pochodzenia zwierzęcego i roślinnego (specjalnie leków naserowych), środków antywirusowych, leków zmniejszających ciśnienie krwi, substancji zastępujących katgul, leków do zwalczania choroby wrzodowej i grzybków oraz środków przeciwalergicznych.

Konferencja nie sprecyzowała tematyki badań w zakresie środków leczniczych, stwierdziła jednak konieczność specjalizacji katedr w pewnych kierunkach syntezy leków, ustalania w ramach współpracy gospodarczej z państwami demokracji ludowej specjalizacji w produkcji poszczególnych grup leków, konieczność współpracy między chemikami, farmaceutami i lekarzami w zakresie prac związanych z produkcją leków. Dla dalszych prac w tej dziedzinie powołano Komisję Koordynacyjną, która pierwsze swe posiedzenie poświęciła głównie przeanalizowaniu kierunków prac naukowych prowadzonych przez zakłady uczelniane i instytuty resortowe w zakresie leków. Po stanowiono zwołać w I kwartale 1954 r. konferencję dla przedyskutowania kierunków rozwoju produkcji i badań z zakresu środków leczniczych.

Konferencja w sprawie barwników i półproduktów obejmowała referaty dotyczące stanu produkcji barwników i półfabrykatów w kraju, stanu badań w tej dziedzinie w Instytucie Barwników i Półproduktów oraz w poszczególnych placówkach naukowych uczelnianych, jak również zapotrzebowania przemysłu na poszczególne rodzaje barwników.

Jakkolwiek konferencja pozwoliła na skonfrontowanie stanu obecnie prowadzonych badań z potrzebami planu 6-letniego i następnego planu 5-letniego oraz omówiła problemy związane z zagadnieniem współpracy między zakładami wyższych uczelni a Instytutem Barwników i Półfabrykatów, to jednak nie dało się ustalić szczegółowych wytycznych dla planu badań placówek naukowych w tej dziedzinie.

Na konferencji w sprawie polimerów dokonano omówienia stanu badań z zakresu polimerów z uwzględnieniem zagadnień surowcowych, procesu polimeryzacji i przetwórstwa oraz przedyskutowano tematykę prac badawczych.

Podkreślono konieczność opracowania metod produkcji surowców wyjściowych dla polimerów i opanowania procesów polimeryzacji oraz opracowania metodyki i przeprowadzenia badań własności fizykochemicznych polimerów, przy czym uznano za konieczne nawiązanie bliższej współpracy z fizykami. Konferencja powołała komisję, której zadaniem będzie dalsza współpraca z Wydziałem III PAN, Ministerstwem Szkolnictwa Wyższego i Ministerstwem Przemysłu Chemicznego w celu prawidłowego ustawienia prac badawczych z dziedziny polimerów. Dotychczas Komisja ta omówiła prace badawcze z dziedziny fizykochemii polimerów. Przedyskutowano również projekt zorganizowania przez PT Chemiczne zjazdu poświęconego polimerom.

Komitet Chemii Fizycznej i Inżynierii Chemicznej

W r. 1952 Komitet Chemii Fizycznej i Inżynierii Chemicznej omówił problematykę związaną z wytycznymi do planu badań szczególnie ważnych. W zakres tej problematyki wchodzi przede wszystkim: kataliza, katalizatory i procesy katalityczne, fizykochemia węgla, fizykochemia przerobu podstawowych surowców i produktów ciekłych, fizykochemia oczyszczania wody i ścieków, elektrochemia ze szczególnym uwzględnieniem elektrolizy stopionych soli, adsorpcja i zjawiska powierzchniowe, fizykochemia polimerów, badania równowagi w układach wieloskładnikowych i wielofazowych, wybrane zagadnienia chemii fizycznej koloidów, badania nad korozją i zabezpieczeniem tworzyw przed korozją, badania nad fluidyzacją, krystalizacją i strukturą cząstek.

W pierwszym półroczu 1953 r. przeanalizowano tematykę prac zleconych przez Akademię poszczególnym placówkom. Ze względu na podkreślenie faktu, że w planie prac nad zagadnieniem katalizy, zespół powołany przez Komitet Chemii Nieorganicznej i Komitet Chemii Organicznej dla opracowania tematyki prac z zakresu procesów katalitycznych został rozszerzony przez dokooptowanie przedstawiciela Komitetu Chemii Fizycznej i Inżynierii Chemicznej. Równocześnie wyłoniono zespół do spraw chemii jądrowej, który ustalił podstawową problematykę badań z dziedziny chemii jądrowej. Komitet powołał również zespół dla omówienia zagadnień z zakresu inżynierii chemicznej i poparł projekt zwołania konferencji z udziałem kierowników zakładów inżynierii chemicznej i aparatury chemicznej dla przedyskutowania zagadnień związanych z kierunkiem badań w tej dziedzinie.

W roku 1953 prace Komitetu Chemii i Technologii Organicznej oraz Komitetu Chemii Fizycznej i Inżynierii Chemicznej skoncentrowały się wokół kluczowego problemu chemicznej przeróbki węgla. Prace te stanowiły kontynuację działalności z roku ubiegłego na tym odcinku Komitetu Chemii i Technologii Organicznej, który na zorganizowanej przez siebie konferencji problemowej w sprawie paliw i podstawowych surowców organicznych wyraził opinię, że badania w zakresie wykorzystania węgla jako surowca chemicznego należą do podstawowych problemów gospodarczych.

Komitet uznał ważność sprawy zorganizowania zjazdu poświęconego omówieniu perspektyw rozwojowych chemicznej przeróbki węgla w Polsce oraz szeregu zagadnień technologicznych w tej dziedzinie.

Sprawozdanie ze zjazdu, który odbył się w dn. 21–23.IX. 1953 r. zostało umieszczone w styczniowym zeszycie „Przemysłu Chemicznego”.

W ramach Wydziału III został zorganizowany Komitet Organizacyjny Roku M. Skłodowskiej-Curie. Komitet powołał szereg komisji dla opracowania programu poszczególnych imprez i uroczystości, przewidzianych w Roku M. Skłodowskiej-Curie.

W związku z utworzeniem Komitetu Gospodarki Wodnej przy Prezydium PAN komitety chemiczne włączyły się do prac istniejącego w ramach wyżej wymienionego Komitetu zespołu dla spraw zanieczyszczenia wód, projektując zwołanie w II kwartale 1954 r. konferencji dla omówienia chemicznych i fizykochemicznych metod oczyszczania wód przemysłowych.

Wyszczególnione powyżej 3 komitety chemiczne stanowią obecnie odrębne jednostki. Poprzednio tworzyły one jako podkomitety jedną całość objętą wspólną nazwą Komitetu Chemii i Technologii Chemicznej PAN. Szereg zagadnień załatwiany był zatem wspólnie dla wszystkich 3 podkomitetów, przy czym ciałem koordynacyjnym było Prezydium Komitetu Chemicznego (składające się z członków prezydiów 3 podkomitetów).

Jedną z najważniejszych spraw omawianych przez Prezydium był niewątpliwie problem utworzenia 3 zakładów pomocniczych PAN, a mianowicie Zakładu Chemii Nieorganicznej, Zakładu Chemii Organicznej i Zakładu Chemii Fizycznej. Prace organizacyjne na tym odcinku przeciągnęły się przez cały rok 1953 z tym, iż ostatnio wysunięto projekt utworzenia w r. 1954 samodzielnej placówki naukowej PAN na odcinku chemii (Instytut Chemii i Technologii Chemicznej PAN) opartej na wyżej wspomnianych 3 zakładach.

Do przyszłych zadań na odcinku chemii w PAN należy również zaliczyć zagadnienie utworzenia czwartego Komitetu w zakresie chemii, a mianowicie Chemii i Technologii Środków Spożywczych. Komitet ten ma mieć charakter międzywydziałowy (Wydział II, III i IV) ze względu na złożone zagadnienie środków spożywczych. Utworzenie Komitetu zostało przyspieszone przez problematykę wysuniętą przez IX Plenum KC PZPR.

IV. Polskie Towarzystwo Chemiczne

Oddzielne omówienie wymaga działalność Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Niniejsze sprawozdanie omawia je za r. 1952. Działalność PTCh w r. 1953 zostanie omówiona w przyszłości.

Centrala Towarzystwa znajduje się w Warszawie. Towarzystwo liczy 8 oddziałów terenowych: w Gdańsku, Krakowie, Lublinie, Łodzi, Toruniu, Poznaniu, Gliwicach i Wrocławiu. Działalność Towarzystwa rozwijała się głównie w kierunku naukowym. Polegała ona na organizowaniu posiedzeń naukowych oraz konferencji. W r. 1952 odbyło się 80 posiedzeń naukowych (Zarząd Główny i Oddziały), na których wygłoszono referaty łącznie z dyskusją. Przeciętą ilość uczestników na posiedzeniu wynosiła 50 osób. Wzrost liczby posiedzeń w stosunku do 1951 r. wyniósł ok. 20%.

Poza tym z okazji miesiąca przyjaźni polsko-radzieckiej odbyły się 2 konferencje naukowe, poświęcone zdobyczom chemii radzieckiej oraz cykl odczytów. W maju 1952 r. Towarzystwo przy udziale Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego NOT, zorganizowało konferencję pod hasłem „Surowce mineralne Polski” poświęconą zagadnieniom siarki, fosforu i potasu. Konferencja odbyła się w Warszawie w gmachu PAN przy udziale przedstawicieli ZSRR i NRD. Liczba uczestników wynosiła 140 osób. Poza tym przy współudziale Towarzystwa odbyła się w Bierutowicach w lutym 1952 r. I Teoretyczna Konferencja Chemików, mająca charakter naukowo-ideologiczny. Liczba uczestników wynosiła 130 osób.

Towarzystwo prowadziło w roku 1952 dwa wydawnictwa: „Roczniki Chemii” — kwartalnik (w 1952 r. ukazał się ostatni zeszyt z 1951 r. oraz 3 zeszyty za 1952 r., zeszyt 4 był w druku) i „Wiadomości Chemiczne” — miesięcznik: w 1952 r. wydano 2 zaległe zeszyty z 1951 r.

POSTĘP RUCHU WYNAŁAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W PRZEMYSLE CHEMICZNYM

Ruch wynalazczości pracowniczej zdobył sobie prawo obywatelstwa w przemyśle chemicznym. Stał się ruchem zorganizowanym i dzięki aktywności inżynierów, techników i robotników dynamicznie rozwijającym się równolegle z rozbudową zakła-

w zasadzie nie poza jednym przedmiotem więcej w spisie inwentaryzacyjnym administracji zakładu, do planowego i tematycznie kierowanego ruchu wynalazczego ściśle związanego z wykonywaniem zadań produkcyjnych, ruchu, który poza konkretnym nastawieniem technicznym cechuje również masowość. Rozwój ten i postępek wskazuje na rosnącą wciąż świadomość ludzi pracy i troskę o postępek techniczny, a także o wykonanie planów produkcyjnych i zapewnienie bezpieczeństwa i higieny pracy.

IV kwartał 1953 r. zamyka właśnie trzyletni okres działalności aktywności wynalazczości pracowniczej w oparciu o nowe przepisy wydane przez Partię i Rząd w tym zakresie.

Jak widzimy z zamieszczonej tabeli istnieją duże rozbieżności wyników I kwartału 1951 r. i IV kwartału 1953 r.. Tabela wykazuje 2917 zgłoszeń projektów w ciągu IV kwartału 1953 r., tj. niemal trzykrotnie więcej jak w I kwartale 1951 r. Przyjęliśmy do realizacji przeszło siedmiokrotnie więcej projektów (1.707), których wykorzystanie daje oszczędności w stosunku rocznym pięć razy wyższe, wynoszące 40.992.000.— zł.

Cyfrы wskazują, że racjonalizatorzy i cały aktywny ruch wynalazczego przemysłu chemicznego włączył się do realizacji zadań nakreślonych planem gospodarczym, zrozumiał cel i sens wykonywanych zadań w postępie technicznym. Cyfry te zwracają uwagę na poważny postępek w umasowieniu wynalazczości, na znaczne podniesienie jakości pracy racjonalizatorów przez pod-

Tabela 1

Zestawienie wyników ruchu wynalazczości pracowniczej w resorcie Ministerstwa Przemysłu Chemicznego za IV kwartał 1953 r.

Nazwa jednostki	Zgłoszono projekty przez					Stan załatw. proj. zgłosz.+pozost. z ub. okr.			Przew. oszczędności z przyjętych do wykorzystania projektów w stos. rocznym
	robotników	prac. inż. techn.	brygady wynal.	innych prac.	Ogółem zgłoszono	przyjęto do wykorzystania	oddano	pozostaje w załatw.	
Centralny Zarz. Przem. Nieorg.	76	51	3	8	138	110	38	36	4.305.664,6
Centr. Zarz. Przem. Kw. Siark.	61	38	4	29	132	94	51	83	294.000
Centr. Zarz. Przem. Farm.	53	64	8	91	216	102	44	251	6.431.208
Centr. Zarz. Przem. Barw i Półpr.	120	63	18	74	275	166	79	154	5.322.602
Centr. Zarz. Przem. Synt. Chem.	233	165	27	68	493	305	160	287	3.834.590
Centr. Zarz. Przem. Gum.	205	95	5	118	423	196	178	396	4.824.745
Centr. Zarz. Przem. Wł. Szt.	185	105	16	141	447	271	161	253	4.253.791
Centr. Zarz. Bud. Zakł. Chem.	31	45	—	13	89	59	20	21	1.119.907,75
Zarząd Przem. Farb i Lak.	25	21	3	6	55	26	14	53	1.179.320,29
Zarząd Przem. Gazów Techn.	18	6	—	4	28	31	14	14	4.019.276
Zarząd Przem. Tworzyw Szt.	107	74	22	39	242	145	64	172	1.062.384
inne przemysły	207	90	2	80	379	202	139	167	4.345.357,81
Ogółem:	1321	817	108	671	2917	1707	962	1887	40.992.816,91

dów. O rozwoju tego ruchu jak również znaczeniu w postępie technicznym świadczą cyfry i przykłady. W czerwcowym numerze 1951 roku „Przemysłu Chemicznego” podaliśmy zestawienie wyników ruchu wynalazczości pracowniczej w I kwartale tego roku. Mówiliśmy w tym czasie o poważnym znaczeniu ruchu racjonalizatorskiego jako o czynniku postępu technicznego i dźwigni młodego jeszcze przemysłu chemicznego. Marzyliśmy o masowości tego ruchu i wyszukiwaliśmy właściwe formy i metody dla zapewnienia mu pełnego rozwoju. Duże znaczenie przypisywaliśmy każdej cyfrze wykazującej postępek i podane wówczas wyniki kwartału: 1048 projektów zgłoszonych, z których przyjęliśmy do realizacji 227, uzyskując dzięki ich zastosowaniu 7.699.874.— zł oszczędności uważaliśmy za początek rozwiniętej na szeroką skalę zorganizowanej akcji. Faktycznie były to efekty pierwszych kroków wykonywania zadań nakreślonych dekretem o wynalazczości — zasadniczym aktem stanowiącym podstawę śmiałego rozwoju ruchu wynalazczego.

W ciągu minionych trzech lat obserwowaliśmy stały postępek i zmiany. Trzeba stwierdzić, że w zakresie wynalazczości pracowniczej, tak jak zresztą na wszystkich innych odcinkach życia politycznego, gospodarczego i społecznego zmieniło się bardzo dużo. W formach i metodach pracy przeszliśmy w tym czasie od „skrzynki pomysłów”, stanowiącej w wielu zakładach

niesienie stopnia realności projektów i ich techniczno-ekonomicznej wartości. Doświadczenia roku 1953 należy uważać za wskazania form i metod pracy w ruchu wynalazczości, czemu dają wyraz także cyfry. We wszystkich branżach resortu

Nazwa Centralnego Zarządu	Ilość zgłoszonych projektów	Projekty realne przyj. do wykon.	Uzyskane oszcz. roczne zł.
C.Z.P. Nieorganicznego	762	498	6.695.140,56
C.Z.P. Kwasu Siark.	600	417	28.709.982
C.Z.P. Farmaceutycznego	640	322	21.471.590
C.Z.P. Barwn. i półprod.	989	670	16.495.883
C.Z.P. Synt. Chemicznej	1559	1075	13.789.733
C.Z.P. Gumowego	1372	590	8.683.400
C.Z.P. Włókien Sztucznych	1693	952	18.150.333
C.Z. Bud. Zakł. Chem.	220	129	2.487.801
Z.P. Farb i Lakierów	222	155	24.599.23
Z.P. Gaz. Techniczn.	103	67	2.495.463
Z.P. Tw. Sztucznych	585	356	4.946.849
Inne przemysły	1002	506	12.446.269
Ogółem resort	9745	5737	136.834.727

MPChem notuje się poważne osiągnięcia, jakkolwiek są jeszcze zakłady takie jak Zakłady Przemysłu Azotowego im. Feliksa Dzierżyńskiego, Zakłady Kwasu Siarkowego w Wizowie, Zakłady Włókien Sztucznych w Chodakowie i Gorzowie, Gliwickie Zakłady Tworzyw Sztucznych, Tarchomińskie, Warszawskie i Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne, które stanowią ciemną plamę na tle osiągnięć aktywny wynalazczości zakładów podległych nadzorowi Ministra Przemysłu Chemicznego.

Zestawienie cyfr wyników rocznych z lat 1951, 1952 i 1953 wykazuje poważny rozwój. Dzieje się to wbrew ogólnym przekonaniom, że możliwości racjonalizatorów są ograniczone i że wyczerpały się źródła usprawnień. Wprost przeciwnie — zadania stojące przed racjonalizatorami wzrastają stale.

Wyniki lat 1951- 1952. 1953.

	Ilość projektów uzyskanych	Ilość proj. przyj. do wykonania	Uzyskane oszczędności zł.
Rok 1951	3.615	2.161	52.985.415
Rok 1952	7.841	4.423	118.617.710
Rok 1953	9.745	5.737	136.834.724

O tym, że możliwości udoskonalen technicznych i usprawnień są nieograniczone świadczą fakty z zakładów — projekty racjonalizatorskie dzielnych racjonalizatorów i brygad robotniczo-inżynierskich takich jak:

- Ob. Daran i Sapiejski pracownicy Tarchomińskich Zakładów Farmaceutycznych usprawnili proces otrzymywania beta-dwuetylaminoetanolu — oszczędność roczna 777.500.— zł.
- Mgr Richter i tow. pracownicy Instytutu Farmaceutycznego w Krakowie opracowali nowy sposób wytwarzania chlorku kwasu dwuchlorooctowego — oszczędność roczna 591.000.— zł.
- Ob. Leszczyński i towarzysze z Zakładów Chemicznych Wizów — udoskonalili proces otrzymywania kwasu siarkowego z anhydrytu przy użyciu mieszanek trójskładnikowej — oszczędność roczna 10.224.000.— zł.
- Ob. Wojtkowiak z Zakładów Przemysłu Gumowego „Stomil” — opracował racjonalne wykorzystanie pras — oszczędność roczna 172.200.— zł.
- Ob. Dłuski i tow. tow. pracownicy Wyrskich Zakładów Budowy Urządzeń Chem. opracowali specjalny przyrząd do cięcia blach — oszczędność roczna 143.000.— zł.
- Ob. Ob. Krupa i Klimawik z Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu — skonstruowali maszynę elektryczną do czyszczenia prętów miedziowych i niemiedziowych — oszczędność roczna 140.900.— zł.
- Ob. Skrzypczak z Zakładów Przemysłu Gumowego „Stomil” — usprawnił konfekcję pasów klinowych — oszczędność roczna 157.300.— zł.
- Ob. Skarek z Zakładów Chemicznych w Tarnowskich Górach — opracował zmiany technologii polegające na przestawieniu krystalizatorów na reaktory — oszczędność roczna 636.900.— zł.
- Inżynierowie Sobierański i Chmura z Zakładów Chemicznych Oświęcim — opracowali metodę produkcji kwasu węglowego. Projekt ma cechy wynalazku — oszczędność roczna 203.400.— zł.
- Dr Koberecki i Kotowski z Zakładów Chemicznych Oświęcim — zmienili parametry redukcji katalizatora Cu, Zn, Al uzyskując oszczędności roczne 360.400.— zł.
- Inż. Majewski i towarzysze z Gliwickiej Fabryki Kwasu Siarkowego — zintensyfikowali oddział kwasu siarkowego uzyskując oszczędność roczną 1.415.900.— zł.
- Ob. Pajak i towarzysze z Krakowskich Zakładów Przemysłu Gumowego — opracowali urządzenie do wycinania korków penicylinowych — oszczędność roczna 230.500.— zł.

Wspomnieć należy również o oryginalnych pracach. Niewiele z nich dotychczas opatentowano, należy jednak sądzić, że patentów będzie coraz więcej.

Inż. Wrocławski dokonał wynalazku — patent nr 36644 — dotyczącego elektrycznego spawania aluminium. Patent ten ma bardzo duże znaczenie w budowie aparatury i urządzeń przemysłu chemicznego i zasługuje na uwagę wykonawstwa urządzeń chemicznych.

Dr Waden i ob. Pawelec opracowali sposób otrzymywania hormonu adrenokortykotropowego (ACTH) z przysadek mózgowych. Srodek ten opatentowany pod nr 36689 stanowi cenny wkład do lecznictwa polskiego.

W zakładach chemicznych rosną wciąż szeregi racjonalizatorów. Coraz więcej jest zasłużonych racjonalizatorów produkcji — aktywistów wynalazczości.

Mgr Leonard Kortylewski jest jednym z wybitnych aktywistów wynalazczości. Od początku swej pracy w Nadodrzańskich Zakładach Przemysłu Organicznego bierze czynny udział w ruchu racjonalizatorskim. Zorganizował jedną z pierwszych brygad robotniczo-inżynierskich, w wyniku pracy której zgłoszono projekt oczyszczania rezerwyny przez mycie benzenem (oszczędność 105.000.— zł). Następnie zorganizował dwie brygady robotniczo-inżynierskie, które wywiązały się z nałożonych zadań dając przy pierwszym temacie ca 1.200.000.— zł oszczędności, przy drugim zaś — poważne efekty w wydajności surowcowej i przelotowości aparaturowej. Ponadto mgr Kortylewski opiekował się innymi brygadami na terenie zakładu i pomagał im w opracowaniu projektów. Jako kierownik jednego z oddziałów uzyskał najwyższy stopień umasowienia.

Inż. Ignacy Grzegorek z Pabianickich Zakładów Farmaceutycznych jest też wielokrotnym zasłużonym racjonalizatorem, opracował on następujące projekty: destylator do wody podwójnie destylowanej, absorber do amoniaku, metoda ciągła produkcji chlorku etylu na kolumnie reakcyjnej, zastosował mieszała odśrodkowe do ekstraktorów i metodę elektrolityczną produkcji antypiryny.

Zasłużonym racjonalizatorem produkcji jest również mgr Jacek Szymaszkiewicz z Zakładów Chemicznych „Azot” w Jaworznie. Mgr Szymaszkiewicz jest organizatorem wielu brygad robotniczo-inżynierskich jak również samodzielnie opracował wiele cennych technicznie i ekonomicznie projektów.

We wszystkich branżach przemysłu chemicznego mamy wielokrotnych racjonalizatorów i ilość ich stale wzrasta. Należą tu tacy, jak Antoni Zarębski z Krakowskich Zakładów Sodowych — sześciokrotny racjonalizator, Alfred Sosnowski z Zakładów Chemicznych w Tarnowskich Górach — sześciokrotny racjonalizator, Witold Szaruga ze Szczecińskich Zakładów Nawozów Fosforowych — dwunastokrotny racjonalizator i Henryk Zajac z tychże Zakładów — dziesięciokrotny racjonalizator, Zagalski z Zakładów Chemicznych Pabianice — dziewięciokrotny racjonalizator, mgr Lenkowski z Jeleniogórskich Zakładów Farmaceutycznych — ośmiokrotny racjonalizator, Józef Rajski z Fabryki Odczynników Chemicznych — osiemnastokrotny racjonalizator, Władysław Kował z Zakładów Przemysłu Chemicznego Zarów — dwunastokrotny racjonalizator, Wacław Maciak z Instytutu Barwników i Półproduktów — osiemnastokrotny racjonalizator, Jan Lemański z Zakładów Przemysłu Gumowego „Stomil” — trzydziestokrotny racjonalizator, Adam Panasiwicz z Krakowskich Zakładów Przemysłu Gumowego — piętnastokrotny racjonalizator, Józef Górski z Grudziądzkich Zakładów Przemysłu Gumowego — trzynastokrotny racjonalizator, Sylwester Szczepaniak z Tomaszowskich Zakładów Włókien Sztucznych — dziewięciokrotny racjonalizator, Jan Sokółowski z Jeleniogórskich Zakładów Włókien Sztucznych — sześciokrotny racjonalizator, Władysław Mazur z Gorzowskich Zakładów Włókien Sztucznych — siedmiokrotny racjonalizator, Alojzy Bajdoł z Wyrskich Zakładów Budowy Urządzeń Chemicznych — pięciokrotny racjonalizator i tak wielu innych, że nie sposób wszystkich wymienić.

Prace racjonalizatorów nabierają realnych kształtów w Klubach techniki i racjonalizacji dzięki aktywistom ogniw terenowych SITPChem, doradcom technicznym. W wielu zakładach dzięki właściwej trosce i opiece osiąga się progresywnie coraz lepsze wyniki racjonalizatorskie.

Czołowym aktywistą SITPChem, doradcą technicznym Klubu Techniki i Racjonalizacji Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego jest mgr Zdrojewski.

Pozwolił sobie podać treść sprawozdania za grudzień 1953 r., aby z jednej strony umożliwić czytelnikom ocenę jego wkładu pracy w zakresie wynalazczości poza normalnymi obowiązkami służbowymi w zakładzie, z drugiej zaś — uwypuklić sposób pracy i samą działalność oraz bezpośredni kontakt z racjonalizatorami.

„Zgodnie z wytycznymi w grudniu wykonano następujące prace: odbyto dyżury w lokalu Klubu Techniki i Racjonalizacji udzielając porad szeregowi racjonalizatorów. Zorganizowano i propagowano 3 narady oddziałowe. Na jednym z oddziałów poruszano tematykę zakładu i omówiono wszystkie zgłoszone usprawnienia od początku istnienia tego oddziału, a to ze względu na duży procent nowych pracowników wśród załogi.

Na drugim oddziale omówiono nową tematykę oraz projekty ob. Zawadzkiej i Libudy oraz zespołowy projekt dotyczący saturacji przy pomocy gazów spalinowych. Na trzecim omówiono nową tematykę. Spisano i doreczono z terenu 10 projektów racjonalizatorskich oraz jedną umowę na socjalistyczne zamówienie racjonalizatorskie z brygadą inżynierino-robotniczą jednego z wydziałów zakładu. Zaopiniowano 18 pomysłów racjonaliza-

torskich na poszczególnych zgłoszeniach projektów, a mianowicie:

- 1) Ob. B. Zygałło — dotyczący obniżenia kosza rozpuszczalnika sody — pozytywnie.
- 2) Ob. B. Jaczewski — dotyczący przetłoczek do ługu — pozytywnie.
- 3) Ob. F. Skórzewski — dotyczący zużycia popłuczek z reaktora z glikolu — pozytywnie.
- 4) Ob. K. Piła i Skórzewski — dotyczący ujęcia ilości półproduktu na glikol — pozytywnie.
- 5) Ob. Olczak — dotyczący łapacza wody na linii za kompresorem tlenowym a stacją napełniania butli — do rozpracowania.
- 6) Ob. St. Czosnek i Olbiński (uczniowie z warsztatów szkoleniowych) — dotyczący elektrycznego pilnika — pozytywnie.
- 7) Ob. Z. Tomsia i F. Grolewski — dotyczący zastępczego tworzywa dla silosu — pozytywnie.
- 8) Ob. Libuda — dotyczący przeciwdziałania i zapobiegania tworzeniu się emulsji przy saturacji — pozytywnie.
- 9) Ob. Zawadzka — dotyczący sposobu składowania siarczynu — pozytywnie.
- 10) Ob. St. Musielak — dotyczący zastosowania pary do przebijania rurociągów dla sulfooli — pozytywnie.
- 11) Ob. St. Musielak — dotyczący zastosowania smarownicy na stacji stapienia — pozytywnie.
- 12) Ob. Fr. Sliwiak — dotyczący zamontowania równoległego filtru świecowego — pozytywnie.
- 13) Ob. Cz. Korzewski — dotyczący ruchomego bunkra na stacji wirowania fenolami — pozytywnie.
- 14) Ob. Z. Tomsia — dotyczący ochrony przed korozją napędu i silnika na odstoju na stacji stapienia — pozytywnie.
- 15) Ob. Z. Tomsia i Grolewski — dotyczący sposobu usuwania wykrystalizowanego siarczynu z przewodów i usprawnienia stacji rekrytalizacji siarczynu — stwierdzenie oryginalności.
- 16) Ob. Zygałło i Skórzewski — dotyczący usprawnienia pracy grzejnika wyparki — pozytywnie.
- 17) Ob. Borecki i Wołek — dotyczący zaworu zwrotnego na linii tlenu 160 atm. — pozytywnie.
- 18) Ob. Borecki i Wołek — dotyczący uniwersalnego klucza do butli gazowych — pozytywnie.

Ponadto opracowano ramowy plan pracy Klubu Techniki i Racjonalizacji na rok 1954.

W r. 1954 przed aktywnym wynalazczości przemysłu chemicznego postawiono poważne zadania. Wykonanie tych zadań wymaga najlepiej pojętej organizacji i współpracy klubów techniki i racjonalizacji kół SITPChem z komórkami wynalazczości przy silnym poparciu podstawowych organizacji partyjnych PZPR i rad zakładowych oraz związku zawodowego. Niewątpliwie aktywność wynalazczości zadania te wykona utrzymując tradycyjnie jedno z czołowych miejsc w osiągniętych efektach w skali krajowej.

KONFERENCJA W SPRAWIE ZAGADNIEN IZOLACJI WODOSZCZELNEJ

Zagadnienie izolacji wodoszczelnej i ciepłej jest dotychczas bardzo zaniedbane w naszym budownictwie, niedoceniane zarówno przez biura projektowe jak i przez przedsiębiorstwa wykonujące roboty budowlane. Koszt budowy gmachów fabrycznych i mieszkalnych, w których nie zastosowano materiałów izolacyjnych względnie użyto materiały niepełnowartościowe, jest nieco niższy i stąd powstaje pozorna oszczędność na budowie. Oszczędność ta jest jednak tylko pozorna, gdyż przez zastosowanie tylko izolacji termicznej w budynkach uzyskuje się już zmniejszenie zużycia paliwa, które w ciągu 3 — 4 lat eksploatacji amortyzuje całkowicie koszt izolacji. Przy tym nie bierze się pod uwagę korzyści wynikających z możliwości stosowania lepszych konstrukcji powodujących mniejsze zużycie materiałów budowlanych deficytowych, jak cegła, cement itd. Stosowanie niewłaściwej izolacji wodoszczelnej powoduje konieczność wielu poprawek w wybudowanych już budynkach, częste przecieki i nawet przenikanie wód do niższych części budynków.

Straty, jakie ponosi gospodarka narodowa wskutek niestosowania w ogóle lub stosowania niewłaściwych materiałów izolacyjnych albo nieumiejętnego wykonawstwa, sięgają rokrocznie wielu milionów złotych.

Przemysł materiałów izolacyjnych osiągnął wprawdzie w pierwszych czterech latach planu 6-letniego poważny wzrost produkcji, wyrażający się wskaźnikiem 223% wartościowo w stosunku do poziomu 1949 roku.

Jeśli za 100 przyjmujemy produkcję z r. 1949, to podstawowe materiały izolacyjne były w 1953 roku produkowane w następujących ilościach:

papa smołowa	147%
papa asfaltowa	331%
welna żużlowa	310%
przędza szklana	430%
plyty korkowe	225%
ceglę termalitowe	147%

Mimo jednak osiągnięcia wysokiego wzrostu produkcji przemysłu materiałów izolacyjnych nie zaspokaja w pełni potrzeb budownictwa krajowego. Zapotrzebowanie na materiały izolacyjne rosło szybciej niż produkcja w wyniku zwiększających się rozmiarów budownictwa przemysłowego i mieszkaniowego. W związku z tym rosła deficytowość materiałów izolacyjnych, szczególnie na odcinku izolacji termicznej, gdzie materiały są obecnie stosowane tylko w wypadkach, gdzie nie można się absolutnie bez nich obejść jak w chłodniach lub urządzeniach energetycznych itp. W skali ogólnokrajowej około 50% rurociągów i urządzeń przemysłowych nie jest zaizolowane w sposób dostateczny lub w ogóle nie posiada izolacji, co powoduje olbrzymie straty.

Wobec tego, że ponad 75% pokryć dachowych w kraju jest wykonywane przy pomocy papy, jest jasne jakie znaczenie ma właściwa jakość materiału oraz prawidłowość projektu izolacji i samego wykonawstwa robót izolacyjnych i dekarских.

Niedocenianie zarówno zagadnień produkcji materiałów izolacyjnych jak i wykonawstwa robót izolacyjnych stanowi ogromny uszczerbek dla gospodarki narodowej, toteż SITPChem postanowiło zorganizować kilka konferencji naukowo technicznych w sprawie izolacji. Pierwsza taka konferencja dotycząca zagadnień izolacji wodoszczelnej odbyła się w Warszawie w dniu 18.XII.1953 r.

Na konferencji zostały wygłoszone następujące referaty:
Inż. J. Korngut: „Obecny stan produkcji materiałów izolacji wodoszczelnej”.

Inż. J. Górewicz: „Wybrane zagadnienia izolacji wodoszczelnych”.

Inż. H. Stankiewicz: „Zagadnienia projektowania izolacji wodoszczelnych”.

Inż. W. Ciszewski: „Najczęściej spotykane wady i usterki przy wykonawstwie robót izolacyjnych”.

Inż. M. Mączyński: „Materiały izolacyjne w budownictwie drogowym”.

Inż. St. Telechun: „Nowości światowej produkcji materiałów izolacyjnych”.

Po ożywionej dyskusji licznie zebranych przedstawicieli przemysłu, budownictwa, instytutów naukowych i biur projektowych powzięto uchwałę w sprawie środków prowadzących do poprawy sytuacji na tym odcinku.

Jako najważniejsze wytyczne przyjęto:

1. Stworzenie ścisłego kontaktu i koordynacji między producentami i użytkownikami materiałów izolacji wodoszczelnej.
2. Rozszerzenie asortymentu materiałów wodoszczelnych, a w szczególności papy ze zmineralizowaną powłoką i gruboziarnistą posypką, papy na tekturze azbestowej, juty asfaltowej, materiałów w rolach z folii aluminiowej oraz z plastyków, lepków asfaltowych na zimno, asfaltów upłynionych, emulsji asfaltowych, kitów asfaltowych i innych.
3. Poprawa jakości wyrabianych materiałów — opracowanie dokładnych norm i warunków technicznych.
4. Opracowanie katalogu materiałów izolacji wodoszczelnej.
5. Zapoczątkowanie szkolenia na wszystkich szczeblach zarówno na odcinku technologii produkcji jak i wykonawstwa.
6. Zapoczątkowanie poważnych prac naukowo-badawczych z zakresu izolacji.

Jak wyjaśniła konferencja, zagadnienia izolacji nabierają w skali państwowej takiej ważności, że byłoby najwłaściwsze, aby koordynacją i kierownictwem prac badawczych z tym związanych zajął się Zakład Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk.

KONFERENCJA NA TEMAT „OSZCZĘDNOŚĆ TWORZYW W BUDOWIE MASZYN I URZĄDZEŃ”

Konferencja ta zorganizowana przez Polską Akademię Nauk przy współudziale Państwowej Komisji Planowania Gospodarczego i Naczelnej Organizacji Technicznej odbyła się w listopadzie r.ub. Zgodnie z założeniami komitetu organizującego utworzonego przez PAN zadaniem konferencji było przedyskutowanie zagadnienia oszczędności tworzyw i dróg prowadzących do zrealizowania tego problemu.

Konferencja została zainaugurowana referatem ob. min. E. Szyra omawiającym wagę zagadnienia i główne sposoby realizacji jego na tle ogólnej gospodarki państwowej

Na zebraniach plenarnych zostały wygłoszone następujące referaty:

Prof. dr Wacław Moszyński: „Współczynnik bezpieczeństwa w budowie maszyn i urządzeń”.

Prof. dr Jarosław Naleszkiewicz: „Istota współczynników bezpieczeństwa w obliczeniach wytrzymałościowych konstrukcji maszynowych”.

Prof. dr Jan Oderfeld: „Wytrzymałość elementów maszyn, a oszczędność łączna”.

Prof. dr Aleksander Krupkowski, prof. mgr inż. F. Olszak i mgr inż. S. Przeglasiński: „Nowe metale oszczędnościowe w konstrukcji maszyn”.

Mgr inż. Jerzy Lutosławski: „Zastosowanie nowych materiałów w konstrukcjach maszynowych”.

Prof. mgr inż. Witold Biernawski: „Wpływ nowoczesnych metod technologicznych na oszczędności materiałowe”.

Prof. inż. Michał Skarbiński: „Oszczędność materiału w konstrukcjach mechanicznych jako wynik doboru odpowiednich metod technologicznych bezwzględnych”.

Po referatach odbywała się dyskusja na tematy związane z nimi i dotyczące stosowania właściwych sposobów obliczania wytrzymałości, wprowadzania nowych tworzyw i nowoczesnych metod technologicznych.

Poza plenarnymi posiedzeniami odbywały się obrady w 6 sekcjach reprezentujących różne dziedziny maszyn i urządzeń. Sekcja 6 obejmowała zagadnienia aparatury przemysłowej. Inż. Dyduszyński, otwierając obrady tej sekcji stwierdził, że przemysł, posługując się aparaturą przemysłową, a więc przemysł chemiczny, koksochemiczny, naftowy, spożywczy, papierniczy, włókien sztucznych, chłodniczy i inne stanowią dziś poważną pozycję w inwestycjach gospodarki narodowej. Wiele zakładów wchodzących w skład tych przemysłów posiada aparaty i urządzenia o wadze wielu dziesiątek tysięcy ton. Wynika z tego jasno, że przy omawianiu oszczędności tworzyw w budowie maszyn i urządzeń muszą być brane pod uwagę i możliwości oszczędzania tworzyw w budowie aparatury i urządzeń tych przemysłów.

Jednym z głównych postulatów oszczędności tworzyw przez zmniejszanie wymiarów aparatury będzie intensyfikacja procesów, dokonywana w racjonalnych granicach, gdyż zmniejszenie wymiarów urządzenia przy nadmiernym wzroście użycia energii nie będzie prawdziwą oszczędnością z punktu widzenia gospodarki ogólnopństwowej. Musi być dlatego wskazana droga ustalania optymalnych wymiarów aparatury przy uwzględnieniu wszystkich czynników mających wpływ na wielkości kosztów pracy urządzenia.

Rodzaj tworzywa, które możemy stosować, odgrywa dużą rolę w zagadnieniu oszczędności tworzyw. Przemysł chemiczny posiada szereg instalacji produkcyjnych, podlegających silnemu działaniu korozyjnemu przetwarzanych substancji. Wymaga to stosowania tworzyw kwasoodpornych o takich właściwościach, jakich wymagają parametry procesu, o takiej zdolności do przeróbki i o takiej obrabialności, jakiej wymagają formy konstrukcyjne. Właściwy dobór rodzaju tworzywa, zapewniający najlepszy efekt techniczny i ekonomiczny będzie stanowić o oszczędnym użyciu tworzywa.

O ciężarze aparatury decyduje właściwa jej konstrukcja, pozwalająca na stosowanie możliwie małych grubości ścian w dopuszczalnych granicach. Nadanie częściom aparatury właściwych kształtów, odpowiedniego wzajemnego stosunku głównych wymiarów, stosowanie właściwych metod obliczania wytrzymałości i odpowiedniego współczynnika bezpieczeństwa prowadzi do zmniejszenia ciężaru urządzenia.

Ze względu na wielką różnorodność zarówno procesów jak i aparatury, najwłaściwsze wydawało się ogólne omówienie na konferencji zagadnienia oszczędności tworzyw w budowie aparatury przy uwzględnieniu wspólnych cech większości urządzeń z punktu widzenia wpływu:

- 1) doboru parametrów i intensyfikacji procesów,
- 2) właściwego doboru tworzyw,
- 3) właściwej konstrukcji aparatury.

Tematem tym były poświęcone w Sekcji Aparatury Przemysłowej następujące referaty:

Mgr inż. Jan Dyduszyński: „Oszczędność tworzyw w aparaturze chemicznej przez właściwy dobór parametrów i intensyfikację procesów”.

Mgr inż. Mieczysław Jaworek: „Oszczędności tworzyw w aparaturze chemicznej przez ich właściwy dobór”.

Mgr inż. Edward Chechliński i mgr inż. Adam Blum: „Oszczędność tworzyw w aparaturze chemicznej przez właściwą konstrukcję”.

W referatach tych zostały omówione główne zagadnienia, objęte wyżej wymienionymi tematami. Po streszczeniu referatów, które zresztą poprzednio zostały powielone i dostarczone uczestnikom konferencji, odbyła się dyskusja, w której omawiane były sprawy poruszone w referatach jak i inne, łączące się z zagadnieniem oszczędności tworzyw w budowie aparatury.

Wynikiem dyskusji było uchwalenie szeregu wniosków. Wnioski wynikłe z referatów są następujące:

1.

1.1 Parametry mediów biorących udział w procesach zachodzących w aparaturze przemysłowej należy tak dobierać, by wymiary jej nie przekraczały optymalnych wymiarów wynikłych z obliczeń.

1.2 Prędkość przepływu przetworzonych mediów należy przyjmować możliwie dużą, jednak w granicach racjonalnych, uzasadnionych względami ekonomicznymi, z uwzględnieniem przede wszystkim zwiększonego zużycia energii przy większej prędkości przepływu.

1.3 Podstawą do obliczania optymalnych warunków pracy musi być minimalna wartość funkcji wszystkich kosztów pracy danego urządzenia.

1.4 Jednym z głównych czynników, mających wpływ na wielkość optymalnych parametrów jest stosunek kosztów jednostki tworzywa do kosztów jednostki prądu elektrycznego. Iloraz obu tych kosztów musi być mnożony przez współczynnik, którego wielkość powinna być ustalona przez miarodajne czynniki, a który winien uwzględniać deficytowość tworzywa, planowanie na przyszłość możliwości dostawy energii itp.

1.5 Okresy czasu trwania urządzeń, ważne ze względu na konieczność uwzględnienia kosztów amortyzacji w obliczeniu kosztów pracy urządzenia, powinny być starannie studiowane i badane zarówno jak i koszty napraw, a to celem możliwie dokładnego obliczania optymalnych warunków pracy, dających minimalne koszty pracy i optymalne wymiary urządzenia.

1.6 Należy uwzględnić wpływ ciśnienia, temperatury, lepkości na wielkość optymalnych wymiarów urządzeń i możliwość uzyskania oszczędności tworzyw.

1.7 Należy zwrócić uwagę na wpływ prędkości przepływu i związaną z tym możność zmniejszenia ciężaru aparatury:

- a) do mieszania,
- b) do wymiany ciepła,
- c) do wymiany masy,
- d) do filtracji.

a w szczególności aparatury:

- a) do absorpcji i innych procesów dyfuzyjnych,
- b) do suszenia,
- c) do rektyfikacji,
- d) i innych procesów, zachodzących w aparaturze przemysłowej.

1.8 Należy dążyć do produkcji ciągłej, gdyż pozwala ona w wielu wypadkach, w porównaniu z produkcją periodyczną, na zmniejszenie wielkości aparatury.

1.9 Należy stosować regulację automatyczną, która poza innymi korzyściami może pozwolić na zmniejszenie ilości i wielkości zbiorników międzyoperacyjnych.

2.

2.1 Należy dążyć w budowie aparatury przemysłowej do oszczędności tworzyw przez ich właściwy dobór.

2.2 Ilość zużywanej stali można zmniejszyć przez poprawienie jej własności, wprowadzając nieznaczne ilości dodatków stopowych.

2.3 Gdy stal węglowa nie spełnia swego zadania, ze względu na korozję, należy przeanalizować, jakie tworzywo niemetalowe odpowiada najlepiej danemu celowi, a dopiero w ostateczności, gdy wszystkie inne możliwości są wyczerpane, należy zwrócić się do wysokostopowych tworzyw metalowych.

2.4 Stal kwasoodporna austeniczna o zawartości 18% chromu i 8% niklu należy ze względu na trudności w uzyskaniu niklu, zastępować innymi tworzywami, jak np. stalą o zawartości 13 — 17% chromu lub stalą chromowo-manganową.

2.5 Należy prowadzić badania nad usunięciem istniejących dziś trudności technologicznych w użyciu stali o zawartości 13 — 17% chromu.

2.6 W wypadku konieczności stosowania metali kwasoodpornych należy stosować rury i blachy ze stali węglowej platerowane tymi metalami.

2.7 Przemysł odlewniczy powinien rozwinąć produkcję żeliwa o zawartości 13 — 17% krzemu, który posiada dużą odporność na korozję.

2.8 Gdzie na to pozwalają warunki pracy, należy zastępować stale kwasoodporne i metale nieżelazne, jak miedź, aluminium, ołów — tworzywami niemetalowymi, albo pochodzenia mineralnego, jak porcelana, kamionka, szkło, emalia, granit, andezyt, kwarcyt, lany diabaz, bazalt, albo takimi, jak guma i masy sztuczne, jak np. fenoloplasty, polichlorek winylu, poliizobutylen i wiele innych oraz grafit modyfikowany.

3.

3.1 Należy dążyć do oszczędności tworzyw przez nadawanie aparatom kształtów optymalnych, spełniając warunek zamknięcia żądanej objętości minimalną powierzchnią. Należy poza tym wykonywać ściany konstruowanych elementów o jak najmniejszych dopuszczalnych grubościach.

3.2 Przy połączeniach spawanych zbiorników ciśnieniowych, o grubości ściany decyduje również wielkość współczynnika względnej wytrzymałości szwu, zależnie od jakości wykonania spawu i sposobu jego kontroli. Należy dlatego zapewniać wykonanie spawów przez odpowiednio kwalifikowanych i egzaminowanych spawaczy, a następnie spawy wyżarzać, rentgenować i brać z nich próbki wytrzymałościowe.

3.3 Grubość ścian odlewów należy zmniejszać przez ścisłą współpracę konstruktora z technologiem.

3.4 O ile to jest możliwe, należy zastępować odlewy żeliwne konstrukcjami spawanymi.

3.5 Należy dążyć do konstrukcji cienkościennych przez stosowanie żeber i pierścieni wzmacniających.

3.6 W budowie wysokociśnieniowych zbiorników należy dążyć do konstrukcji wielowanstwowych, nawijanych, dających oszczędności tworzywa.

3.7 Należy dążyć do zmniejszenia ciężaru zbiorników ciśnieniowych przez ustalenie właściwego stosunku średnicy ich do długości.

3.8 Należy zająć się sprawą konstrukcji zbiorników kulistych i sferoidalnych.

Poza tym uchwalono szereg wniosków, wynikłych z dyskusji a mianowicie:

4.

4.1 Należy powołać instytut dla badań aparatury chemicznej i budowy prototypów.

4.2 Należy zaproponować miarodajnym czynnikom zwołanie specjalnej konferencji na temat aparatury przemysłowej, z podziałem na sekcje branżowe.

4.3 Należy zalecić stowarzyszeniom branżowym zorganizowanie kursu aparatury przemysłowej dla mechaników.

4.4 Należy otoczyć należyłą troską działy normalizacji biur projektów; należy pracę tych działów uznać za integralną część najważniejszych zajęć tych biur; należy zapewnić im dostateczną ilość etatów pracowników wysokokwalifikowanych; wreszcie należy przewidzieć w budżetach resortów i podległych jednostek odpowiednie wysokie sumy dla prowadzenia prac normalizacyjnych poza zajęciami służbowymi; należy gruntownie zbadać w instytutach naukowo-badawczych, zakładach politechnicznych

i laboratoriach przemysłowych podstawowe operacje inżynierii chemicznej. Teoretyczne opracowanie tych operacji pozwoli na dokładniejsze obliczanie aparatów.

5.

5.1 Należy stosować odpowiednie naukowe podstawy obliczania aparatury chemicznej, a w szczególności suszarek, przez badanie wpływów szybkości suszenia różnych produktów w zależności od różnych parametrów czynnika suszącego.

Należy przeprowadzać badania celem wprowadzenia nie spotykanych dotychczas u nas metod produkcji i suszenia:

- a) w strumieniu czynnika suszącego o znacznej prędkości (40 — 50 m/sec),
- b) parą przegrzaną,
- c) promieniowaniem elementów ogrzewanych gazem,
- d) prądami wysokiej częstotliwości.

6.

6.1 Należy zwołać możliwie szybko konferencję dla rozpatrzenia sprawy korozji w aparatach chemicznych i pokrewnych i znalezienia tworzyw odpornych na korozję.

6.2 Należy zobowiązać stowarzyszenia branżowe i odpowiedzialne czynniki do rozszerzonej publikacji danych o materiałach zastępczych.

6.3 Należy opracować warunki techniczne dla mas plastycznych (warunki produkcji i odbioru) oraz opracować wytyczne stosowania ich przez biura projektowe oraz konstrukcyjne.

6.4 Należy rozpocząć realne próby zastosowania żeliwa sferoidalnego, modyfikowanego i specjalnego w aparaturze przemysłowej, szczególnie dla zastąpienia staliwa.

6.5 Należy przyspieszyć produkcję i rozpowszechnić:

- a) żelazokrzem,
- b) wyroby emaliowane,
- c) andezyt.

6.6 W związku z rozwojem przemysłu spożywczego, a szczególnie mleczarskiego, zgodnie z wytycznymi IX Plenum KC PZPR należy wszcząć badania nad tworzywami, które by zastąpiły w mleczarstwie takie wysokodeficytowe metale jak cyna, mosiądze, brązy, stale kwasoodporne, aluminium i inne.

6.7 Należy wprowadzić właściwą dokumentację na kapitalne remonty z uwzględnieniem nowych, próbnych materiałów.

6.8 Należy zastępować blachy w urządzeniach wentylacyjnych przez masy plastyczne, impregnowane płyty pilśniowe itp.

7.

7.1 Należy wprowadzić nowe normy kołnierzy dla aparatów bezciśnieniowych.

7.2 Ze względu na oszczędność tworzyw należy ustalić wymiary zbiorników według obwodów, jeżeli się nie stosuje przy nich den tłoczonych.

8.

8.1 Wobec tego, że z braku wentylatorów i dmuchaw zakłady przemysłowe przetwórcze wykonują je same we własnym zakresie w sposób prymitywny i nieoszczędny, należy zwiększyć produkcję wentylatorów i dmuchaw w fabrykach maszyn.

Wszystkie te wnioski zostały przekazane komitetowi organizacyjnemu dla przedłożenia ich władzom wyższym.

J. D.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

110W 016:541.127.1 25 — 4,54

Wilhelm R. H. (Princeton University, Princeton N. J.): **Teoria szybkości i reakcje homogeniczne.** „Rate theory and homogeneous reactions.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 894; A 4, 3,5 str., 94 poz. bibl. — Wyczerpujące zestawienie bibliograficzne prac teoretycznych i doświadczalnych za lata 1951, 1952 z zakresu: a) obliczania szybkości reakcji w układach jednorodnych, b) określania szybkości reakcji rozkładu termicznego w fazie gazowej, c) reakcji w fazie ciekłej, d) szybkości reakcji między cząsteczkami i wolnymi rodnikami lub atomami.

111W 0,16:66.063.2:66.094.3 25 — 4,54

Birchenaill C. E. (Princeton University, Princeton, N. J.): **Dyfuzja i utlenianie stałych metali.** „Diffusion and oxidation of solid metals.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 907; A 4, 4,5 str., 103 poz. bibl. — Zestawienie bibliograficzne prac za lata 1951/52, dotyczących dyfuzji i utleniania stałych metali. W ostatnich latach zauważa się coraz większe zainteresowanie dyfuzją w materiałach stałych (objaśnienie własności fazowych i wytrzymałościowych, techniczne wykorzystanie reakcji między fazami stałymi). Główne kierunki prac: teoretyczne ujęcie kinetyki dyfuzji, określenie doświadczalne współczynników dyfuzji (głównie metale oraz grafit), zmiany struktury wskutek dyfuzji, kinetyka utleniania metali (głównie żelazo, miedź i stopy chromowe).

112W 016:66.097.13 25 — 4,54

Boudart M. (Princeton University, Princeton N. J.): **Kataliza heterogeniczna.** „Heterogeneous catalysis.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 898; A 4, 4 str., 100 poz. bibl. — Bibliografia prac, dotyczących katalizy heterogenicznej, za lata 1951 i 1952. Główne kierunki prac: ośrodki aktywne na powierzchni kontaktu, adsorpcja aktywowana, rola czynnika geometrycznego i elektronowego w procesie katalizy heterogenicznej, katalizatory wielofunkcyjne a selektywność. Kataliza w syntezie Fischera-Tropscha i w procesie krakingu.

113W 66.097.6:661.53 25 — 4,54

Burnett J. A., Allgood H. Y., Hall J. R. (Tennessee Valley Authority): **Stabilizacja kontaktu do syntezy amoniaku.** „Stabilization of ammonia synthesis catalyst.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 8, sierp. 53, s. 1678; A 4, 5,5 str., 1 fot., 3 rys., 1 wykr., 3 tabl., 6 poz. bibl. — W aparaturze laboratoryjnej wykonano próby stabilizacji kontaktu (zredukowany magnezyt) do syntezy amoniaku, poddając kontakt działaniu mieszanki azotu z powietrzem. Aktywny kontakt jest połączony z dużym niebezpieczeństwem dla obsługi i aparatury. Metodę stabilizacji, wypróbowaną w instalacji laboratoryjnej, zastosowano z powodzeniem do dwóch aparatów przemysłowych, z których każdy zawiera po 12 ton kontaktu. Optymalne warunki stabilizacji: stężenie tlenu w gazach 0,1 ÷ 0,2%, ciśnienie 45 lbs/sq. in., szybkość objętościowa 329 cu ft/godz. na cu ft objętości kontaktu, czas stabilizacji 24 do 30 godzin.

114W 541.123.31:547.821:66.061.3 25 — 4,54

Vriens G., Medcalf E. (Am. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J.): **Uogólnienia dla równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych.** „Correlation of ternary liquid-liquid equilibria.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 1098; A 4, 6 str., 15 wykr., 8 tabl., 15 poz. bibl. — Wyznaczono krzywe równowagi fazowej w mieszaninach: pirydyna-woda, α -pikolina-woda, pirydyna-benzen, pirydyna-ksylen, pirydyna-roztwór soli kuchennej. Określone z danych równowagowych współczynniki aktywności pirydyny pozwalają obliczyć zmiany stopnia rozdzielenia w rydny między rozpuszczalnikami przy zmianie jej stężenia w mieszaninie. Wyniki mogą być pomocne przy obliczaniu odzyskiwania pirydyny z roztworów wodnych przez ekstrakcję.

115W 016:541.127.1 25 — 4,54

Kodama S., Fukui K., Mazume A. (Kyoto Univers., Kyoto, Jap.): **Zależność między szybkością objętościową i szybkością przestrzenną reakcji.** „Relation of space velocity and space time yield.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 8, sierp. 53, s. 1644; A 4, 4 str., 2 wykr., 16 poz. bibl. — Opracowano teoretycznie równanie, które pozwala określić na podstawie dokładnej znajomości szybkości reakcji optymalną szybkość przepływu gazów przez reaktor kontaktowy (odpowiadającą maksymalnemu stopniowi przereagowania substratów). Metoda stosuje się zarówno do reaktora izomerycznego, jak adiabatycznego, i może być pożyteczna przy technologicznych obliczeniach reaktorów kontaktowych. Podano przykłady jej zastosowania do reakcji konwersji gazu wodnego i utleniania dwutlenku siarki.

116W 016:541.182:661.182 25 — 4,54

Broughton G. (University of Rochester, Rochester N. Y.): **Zjawiska koloidalne i powierzchniowe.** „Colloidal and surface phenomena.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 912, poz. bibl. — Wyczerpujące zestawienie bibliograficzne prac dot. chemii koloïdów i zjawisk powierzchniowych, obejmujące lata 1950—1952. Wielka ilość publikacji wskazuje na rosnące znaczenie tych prac: doświadczalne metody oznaczania wielkości cząstek koloïdalnych powierzchni czynnej, lepkości i współczynników dyfuzji; zastosowanie metod ultradźwiękowych pierwiastków radioaktywnych i mikroskopu elektronowego do oznaczeń. Własności powierzchni, warstewka graniczna ciekła, własności międzypfazowej powierzchni ciecz-ciało stałe. Koloïdy liofobowe; aerosole (m. in. zagadnienia usuwania dymów i pyłów), piany i emulsje. Substancje białkowe i zwilżacze. Polielektrolity.

117W 620.191.2:669.295:669.296:669.14 25 — 4,54

Lane J., Golden L., Acherman W. (U. S. Bureau of Mines, College Park Md.): **Odporność korozyjna tytanu, cyrkonu i stali nierdzewnej na działanie związków organicznych.** „Corrosion resistance of titanium, zirconium and stainless steel in organic compounds.” *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 1067; A 4, 3,5 str., 3 tabl., 12 poz. bibl. — Określono własności przeciwkorozyjne tytanu, cyrkonu i stali chromoniklowej (20—29) na działanie szeregu związków organicznych. Tytan może być w pewnych warunkach korodowany przez kwas szczawowy, mrówkowy i cytrynowy. Stal chromoniklowa ulega działaniu roztworów chlorowodoru aniliny, wrzącemu bezwodnikowi octowemu i kwasom: chlorooctowemu i mlekowemu. Cyrkon jest odporny na wszystkie — stosowane w tych próbach odczyniki organiczne, z wyjątkiem wrzących kwasów dwu- i trójklorooctowego.

118G 534.321.9:532.51 25 — 4,54

Crawford A. E.: **Gwizdki ultradźwiękowe.** „Ultrasonic whistles.” *Research*, t. 6, Nr 3, marz. 53, s. 106; B 5, 5 str., 5 fot., 7 rys., 2 wykr., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Ostatnie postępy w dziedzinie ultradźwięków oparte są wyłącznie o elektrostryktywne i magnetostryktywne metody wytwarzania. Ultradźwięki wytwarzane w gwizdkach ultradźwiękowych, mimo mniejszej energii, mogą służyć do badań przenoszenia w gazach. Mogą one również znaleźć zastosowanie w przemyśle zamiast drogich emulgatorów wirówkowych i innych środków służących do mieszania cieczy o niskiej lepkości.

II. CHEMIA ORGANICZNA

119W 547.913.5:547.921 25 — 4,54

Brieskorn C. H., Capuano L. (Institut für Galenische Pharmazie der Universität Istanbul): **Chemizm reakcji barwnych tróiterpenów i steryn wg Liebermanna i Salkowskiego.** „Der Chemismus der Farbreaktionen nach Liebermann und Salkowski bei Triterpenen und Sterinen.” *Chem. Ber.*, t. 86, Nr 7, lip. 53, s. 866; A 5, 7,5 str., 1 wykr., 1 tabl., 20 poz. bibl. — W reakcjach wymienionych powstaje pod wpływem stężonego kwasu siarko-

Chemia organiczna

wego dien o wiązaniach sprzężonych. Z kwasu ursolowego otrzymuje się nie opisywany dotąd kwas ursadienokarbonowy, $C_{30}H_{46}O_2$ z cholesteryny bicholestadien. Jeżeli do dienu zostaną przyłączone 2 cząsteczki kwasu siarkowego, otrzymuje się czerwone zabarwienie reakcji Salkowskiego. Jeżeli natomiast steżenie kwasu siarkowego obniżyć, rozcieńczając go bezwodnikiem octowym, kwasem lodowatym, lub n-butanolem wówczas zostaje przyłączona tylko jedna cząsteczka kwasu siarkowego i otrzymuje się zielone zabarwienie reakcji Liebermanna. Wyjaśnienie chemizmu tych reakcji pozwala na niezawodną klasyfikację wiązań podwójnych sprzężonych, istniejących w badanych związkach, względnie mogących powstać pod wpływem kwasu siarkowego. Podano wykaz związków dla których reakcje Liebermanna i Salkowskiego wypadają pozytywnie lub negatywnie.

120W 547.94:547.441.07 25 — 4,54

Stoll A., Lindenmann A., Jucker E. (Pharm.-chemisches Labor. „Sandoz“, Basel): **Synteza dwualdehydu glutarowego. 2. Komunikat o syntezach alkaloidów.** „Über Synthesen des Glutardialdehyds. 2. Mitteilung über Alkaloidsynthesen.“ *Helv. chim. Acta*, t. 36, Nr 1, luty 53, s. 268; B 5, 6,5 str., 1 tabl., 22 poz. bibl. — Podano nową i ekonomicznie uzasadnioną syntezę dwualdehydu glutarowego. Kolejne stadia syntezy: dwucyklopentadien, dwucyklopentanon, cyklopentadiol i przez rozszczepienie glikolowe żądany aldehyd.

121W 542.945.6:547.653.1 25 — 4,54

Spryskow A. A., Karawajew B. I. (Kafiedra organiczeskoj chimii Iwanowskowsko chemiko-technologiceskowsko instituta.): **Badanie reakcji sulfonowania. XXVI. Oznaczanie niektórych dwu- i trójsulfokwasów naftalenu.** „Izuczenie reakcji sulfirowanija. XXVI. Opriedielenie niekotorych di- i trisulfokislot naftalina.“ *Z. obszcz. Chim.*, t. 23, Nr 2, luty 53, s. 254; B 5, 4 str., 3 tabl., 4 poz. bibl. — Opracowano sposób ilościowego oznaczenia dwóch naftaleno dwusulfokwasów drogą wyczerpującego sulfonowania, przeprowadzając otrzymane polisulfokwasy w chlorobezwodniki i rozdzielania tych ostatnich przez obróbkę benzenem. Błąd w oznaczaniu izomerów wg opisanej metody nie przekracza 1%.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

122W 616.15.07 25 — 4,54

Jelicur A. G.: **Szybkie oznaczanie wody w surowicy krwi.** „Bystroje opriedielenje wody w suworotkie krowi.“ *Biochimja*, t. 16, Nr 1, luty 51, s. 81; B 5, 2,5 str., 1 rys., 2 tabl., 5 poz. bibl. — Do prostego przyrządu szklanego, połączonego z biureta gazową, nalewa się dioksanu, uprzednio wysuszonego wodorkiem wapnia. Ampułkę, w kształcie walca z jednej strony otwartą, w której znajduje się surowica krwi, umieszcza się w kolbce. Nadmiar wodorku wapnia reaguje po wymieszaniu z wodą surowicy stosownie do równania $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$. Z ilości wydzielonego wodoru oblicza się procentową zawartość wody. Proponowana metoda może być zastosowana do oznaczania wody również w innych substancjach bio-organicznych, jeśli: a) nie ulegają one łatwo redukcji, b) nie oddziałują kwaśno.

123W 543.871 25 4,54

Heilbronner E. (Labor. der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich): **Próba z czteronitrometanem.** „Zur Tertamnitromethan-Probe.“ *Helv. chim. Acta*, t. 36, Nr 5, sierp. 53, s. 1121; B 5, 3,5 str., 2 wykr., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Wykazano, że próba z czteronitrometanem, służąca do wykrywania na drodze kolorymetrycznej wiązań podwójnych, może służyć również jako wskazówka do oznaczenia ilości podstawników alkilowych na izolowanych wiązaniach podwójnych.

124W 66.046.3:536.633.1 25 — 4,54

Kwang-Tzu Yang (Illinois Inst. Technology, Chicago III.): **Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem. Określenie analityczne ze współczynników Joule-Thomsona.** „Isobaric heat capacity. Analytical determination from Joule-Thomson coefficients.“ *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 4, kw. 53, s. 786; A 4, 2 str., 1 wykr., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Podano metodę analityczną, pozwalającą obliczyć ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem ze współczynników Joule-Thomsona. Przykład obliczenia cp dla przegrzanej pary wodnej w zakresie 600—1000°F, przy ciśnieniach do 1000 funtów/cal.kw.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

A) Kwasy, zasady, sole, chemikalia.

125G 661.522(088.8):661.842.622(088.8) 25 — 4,54

Robinson S. P.: **Wytwarzanie siarczanu amonu i węglanu wapnia.** USP. 2.640.757. „Production of ammonium sulfate and calcium carbonate.“ USP.2.640.757.“ *Off. Gaz.*, t. 671, Nr 1—2, czerw. 53, s. 231; (Wyciąg patentowy). — Proces wytwarzania siarczanu amonu i węglanu wapnia, w którym wodna zawiesina siarczanu wapnia reaguje z wodnym roztworem węglanu amonu w kolejnych przestrzeniach reakcyjnych wobec małej ilości dwuwęglanu amonu, przy czym strefy reakcyjne są stopniowo coraz większe, a mieszanina słabsza. Reagenty zawierają taką ilość dwuwęglanu amonu, by w pierwszej przestrzeni reakcyjnej utrzymywało się x pH w granicach 6—8. Masa odpływająca z pierwszej przestrzeni reakcyjnej przechodzi do następnych przestrzeni, do których wprowadza się taką ilość amoniaku, by po reakcji z dwuwęglanem amonu otrzymać w ostatniej przestrzeni pH od 9 do 10. Stopniowo przedłuża się czas pobytu masy w poszczególnych strefach reakcji. Otrzymany siarczan amonu oddziela się od węglanu wapnia. Uzyskuje się wysoką wydajność siarczanu amonu oraz węglan wapnia dający się łatwo oczyścić.

126W 621.921:669.14 25 — 4,54

Beaujard L.: **O polerowaniu chemicznym żelaza i stali miękkiej.** „Sur le polissage chimique du fer et de l'acier doux.“ *C. r.*, t. 234, Nr 4, stycz. 52, s. 440; A 4, 2,5 str., 1 mikrgr., 1 wykr., 4 poz. bibl. — Opisano nowy odczynnik, pozwalający na chemiczne polerowanie żelaza i stali miękkich o zawartości węgla mniej niż 0,05%. Skład odczynnika: 30 cz. kwasu azotowego, 70 cz. kwasu fluorowodorowego, 300 cz. wody. Temperatura łaźni: 60°C. Stwierdzono, że dodatek innych kwasów niszczy powierzchnię; dodatek związków organicznych (z grupy alkoholi, fenoli) przyspiesza proces bez ujemnego wpływu na wygląd powierzchni. Prowadzone są prace nad znalezieniem odpowiedniego odczynnika dla stali o większej zawartości węgla.

VI. D) Szkło, emalie, materiały ogniotrwałe, cement itp.

127G 666.858.5 25 — 4,54

Bierkowicz T. M.: **Badanie wpływu azbestu chryzotylowego na termochemiczne procesy wiązania cementu.** „Issledowanie wlijanija chrizotila na termochimiceskie procesy schwatywanija ciemienta.“ *Z. prikl. Chim.*, t. 26, Nr 7, lip. 53, s. 703; B 5, 5 str., 2 wykr., 3 tabl., 9 poz. bibl. — Wykazano, że dodatek azbestu-chryzotyłu $H_2Mg_3Si_2O_9$ przyspiesza proces wiązania cementu azbestowego (1,2—1,5-krotnie), a tym samym wpływa korzystnie na wstępne twardnienie wyrobów cementowych. Jest to spowodowane wiązaniem wapna przez azbest-chryzotyl i katalitycznym wpływem powierzchni tej substancji.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

A) paliwa naturalne i syntetyczne, smary

128G 621.892.547.245 25 — 4,54

Mamedalijew I. G., Kuljewą M., Mustafajew L. S.: **Zastosowanie siloksanów jako substancji zapobiegających pienieniu do olejów smarowych.** „Primientienje siloksanow w kaczezwie antiapiennych dobawok k smaczocznym maslam.“ *Z. prikl. Chim.*, t. 26, Nr 8, sierp. 53, s. 854; B 5, 5,5 str., 1 rys., 3 tabl., 11 poz. bibl. — Dodatek 0,5—1% oleju siloksanowego otrzymanego w wyniku hydrolizy niektórych alkilochlorosilanów do oleju smarowego w znacznym stopniu zmniejsza tworzenie się piany, a niekiedy zupełnie je wyklucza. Najlepsze wyniki dają etylsiloksan.

VII. D) Półprodukty i barwniki

129G 547.556.33 25 — 4,54

Sen A. B., Sharma R. C. (Lucknow University, Lucknow): **Studia nad rozpuszczalnością i odpornością na działanie światła barwników azowych. Część II.** „Studies on the solubility and light fastness of azo dyes. Part. II.“ *J. Indian chem. Soc.*, (Calcutta), mies., t. 29, Nr 12, grud. 52, s. 931; B 5, 2,5 str., 3 tabl., 1 poz. bibl. — Zbadano rozpuszczalność jedenastu barwników

Technologia organiczna

w benzenie, alkoholu i oleju z orzeszków ziemnych, oraz zależność rozpuszczalności od budowy chemicznej. Im wyższa temperatura topnienia związku, tym mniejsza jego rozpuszczalność. Grupy alkiłowe i chlor zwiększają rozpuszczalność, grupy karboksylowe i hydroksylowe zmniejszają ją. Grupa alkiłowa zwiększa, a chlor zmniejsza odporność na działanie światła.

VII. C. Masy plastyczne. Guma

130G 679.577.2 25 — 4,54
Mankasz E. K., Pakszwier A. B. (Iwanowski chemiko-technologiczny instytut): **Współczynnik dyfuzji wewnętrznej w ośrodku wodno-fenolowym.** „Koeffizienten wnutrinniej diffuzji w wodno-fenolnoj srodie.” Z. prikl. Chim. t. 26, Nr 8, sierp. 53, s. 835; B 5, 5 str., 1 wykr., 3 poz. bibl. — Oznaczano współczynnik dyfuzji wewnętrznej fenolu w głąb włókna poliamidowego w zależności od wstępnego przygotowania i naciągania włókna, od grubości włókna i od temperatury ośrodka wodno-fenolowego. Stwierdzono, że szybkość dyfuzji bardzo silnie zmniejsza się po zwiększeniu długości włókna ponad 20%. Podobny efekt obserwuje się przy nagrzewaniu włókna, a odwrotnie przy zwiększeniu stężenia fenolu.

131W 678.77 25 — 4,54
Dogadkin B. A., Łukomszaja A. I. (Nauczno-issledow. inst. szinnoj prom., Moskwa): **Budowa i własności mieszanek gumowych z napelniazaczem. X. Własności dielektryczne dwuskładnikowych mieszanek z kauczuku sodowo-butadienowego i sadzy.** „Struktura i swojstwa napolniennych riezinowych smiesiej. X. Dielektricheskie swojstwa dwuchkomponentnych sazowych smiesiej iz natrijbutadienowowo kauczuka.” Kolloid. Z. t. 15, Nr 3, maj — czerw. 53, s. 183; B 5, 11,5 str., 3 rys., 7 wykr., 3 tabl., 16 poz. bibl. — W związku z zależnością własności fiz.-mech. kauczuku od typu i struktury sadzy w niej zawartej, przy czym te ostatnie można stwierdzić przez badanie własności dielektrycznych, przedstawiono wyniki badań nad niewulkanizowanymi mieszanekami kauczuk-sadza (dla takich układów własności dielektryczne są nie znane w literaturze). Badano zależności stałej dielektrycznej (Σ') i kąta skrętności ($\text{tg } \delta$) od temperatury i częstotliwości, przy czym stosowano 3 gatunki sadzy: (1) kanałową gazową, 2) ditto-ekstrahowaną, 3) termiczną, oraz częstotliwości w granicach 50—2,5·10⁷ herc., a temperatury od —75 do 150°. Przedstawiono sposób obliczania Σ' i $\text{tg } \delta$ dla stosowanych warunków. Dla układu kauczuk-sadza stwierdzono istnienie maximum współczynnika strat dielektr. $\Sigma'' = \Sigma' \text{tg } \delta$ przy częstotliwościach (2—2,5) 10³ herc. Straty dielektryczne strukturalne występujące m. in. w mieszaneczce z sadzą nie zależą od temp. i częstotliwości, określa je typ i zawartość sadzy w mieszaneczce. Zdolność sadzy do tworzenia struktury charakteryzuje się wielkością faktu formu Φ (podano wzór). Stwierdzono, że efekt wzmocnienia kauczuku obserwuje się w tych mieszanekach, w których na podstawie Φ należy przyjąć istnienie sadzowej struktury „łańcuchowej” (znaczny efekt daje tylko sadza kanałowa gazowa, dla której Φ jest znacznie większe niż dla termicznej). Struktury sadzowe utworzone przez bezpośredni kontakt cząstek sadzy (wiązaniami sadza — sadza) odznaczają się znaczną wytrzymałością i nie ulegają działaniu wysokich temp. (do 150°).

132W 678.05:621.822.004.67 25 — 4,54
p.678.4.05

Platz K. (Dessau): **Reperacja łożysk w uspołecznionym przemyśle gumowym.** „Lagerausrustungen in der volkseigenen Gummiindustrie.” Chem. Tech., t. 5, Nr 2, luty 53, s. 106; A 4, 1,5 str., 1 rys., 6 fot. — Dla zaoszczędzenia cennych metali kolorowych zastąpiono, przy łożyskowaniu kalandrów i ogrzewanych walcerek, brąz cynowy brązem specjalnym AR₂ nie zawierającym cyny. Nowy brąz okazał się lepszy od poprzedniego. Wykazano także materiał do reperacji wytartych łożysk kamiennych starego systemu przy walcach, gniotownikach i mieszalnikach nieogrzewanych. Użyto do tego celu pewien gatunek kamienia wapiennego niezależnie od importu z Niemiec Zachodnich.

133W 532.13:541.64 25 — 4,54
Schulz G. V. (Institut für physikalische Chemie der Universität, Mainz): **Obliczenie lepkości właściwej i stałej dyfuzji substancji wielkocząsteczkowych przy pomocy modelu walcowego.** „Berechnung der Viskositätszahl und der Diffusionskonstante hochpolymerer Stoffe mit Hilfe eines Stabchenmodells.” Makromol. Chem. t. 10, Nr 2, lip. 53, s. 158, B5, 13,5 str., 1 rys., 3 tabl., 12 poz. bibl. — Obliczono lepkości właściwe wielkocząsteczkowych polimerów, posługując się dwoma modelami: kulistym

i walcowym. Wykazano, że model kulisty b. niedokładnie tłumaczy zjawiska tarcia wewnętrznego roztworów substancji o strukturze kłębkowej. Na podstawie modelu walcowego wyprowadzono równanie lepkości właściwej: $Z_n = \Phi_1 + \Phi_2 \frac{h_{st}^3}{M}$

gdzie h_{st} — odległość końców cząsteczki, M — ciężar cząsteczkowy, Φ_1 i Φ_2 — stałe obliczone z modelu. Równanie sprawdzono na przykładzie kilku polimerów, oznaczając h_{st} przez pomiar rozpraszania światła, a M tą samą metodą wzgl. za pomocą ultrawirówki. Lepkości obliczone i oznaczone doświadczalnie są z sobą zgodne w granicach błędu doświadczalnego. Na podstawie modelu walcowego obliczono stałe dyfuzji i sedymentacji, uzyskując również dobrą zgodność z doświadczeniem.

134W 679.574.125.1-411.023.8 25 — 4,54
p.678.743.22.077:678.027.7-411

Eckert G.: **Kształtowanie płyt z nieplastycznionego polichlorku winylu za pomocą urządzenia ogrzewającego.** „Verformen von Platten aus P.V.C-hart unter Benutzung einer Anwärmanvorrichtung.” Chem. Techn., t. 5, Nr 5, maj 53, s. 285; A 4, 1 str., 4 rys. — Opisano sposoby kształtowania płyt w temperaturze około 150°. Omówiono prosty przyrząd do kalibrowania i wyginania rur. Podano metody wykonywania z płyty rur o różnych profilach.

135W 66.083.2:620.19 25 — 4,54

Rossum O. (Materialprüfungsbetrieb der Chemische Werke Hüls, Marl Krs. Recklinghausen): **Zagadnienia tworzyw w syntezach wysokociśnieniowych.** „Werkstoff-Fragen bei den Hochdrucksynthesen.” Chemie — Ing.-Techn. t. 25, Nr 8/9, sierp.-wrzes. 53, s. 481; A 4, 6,5 str., 6 fot., 3 wykr., 1 tabl. — Omówiono wpływ wodoru, amoniaku, tlenku węgla, siarkowodoru, aldołu i kwasów tłuszczowych na zachowanie się stali pod wysokimi ciśnieniami i w wysokich temperaturach. Materiały doświadczalne zebrane zostały w Leuna-Werke i Chemische Werke Hüls.

136W 679.574.125.1.004.14:676.06 25 — 4,54
p. 678.743.22.06

Jungnickel H.: **Zastosowanie polichlorku winylu w przemyśle celulozowym i papierniczym.** „Einsatz von Polyvinylchlorid in der Zellstoff- und Papierindustrie.” Chem. Techn. t. 5, Nr 5, maj 53, s. 286; A 4, 3,5 str., 7 fot., 3 wykr. — Wskazano na szerokie możliwości w przemyśle papierniczym zastąpienia metali winidurem lub igelitem dla budowy wanien, przewodów, filtrów, wentylatorów, zaworów i innych części aparatów, a zwłaszcza w wypadku ostrych warunków korozyjnych (łącznie z kwasem siarkowym, przewody na amoniak, solankę, pary kwasu siarkowego itp.). Przy projektowaniu części aparatury z winiduru można liczyć, że jest on 5,5 razy lepszy od żelaza, a 8 razy od ołowiu; dalej, że można go stosować w granicach temp. — 150° do 500°, oraz, że jego wytrzymałość na rozciąganie w 200° wynosi 5,5 kg/mm².

137W 546.287.03/07 25 — 4,54

Pietrow A. D., Ponomarienko W. A. (Inst. organ. Chimji Akad. Nauk SSSR.): **Synteza i własności dwusililometanu, 1,2-dwusililoetanu, 1,3-dwusililopropanu i 1,3,5-trójilieno-2,4,6-trójmetylenocykloalkanu.** „Sintiez i swojstva disililometana, 1,2-disililietana, 1,3-disililipropana i 1,3,5-trisilen-2,4,6-trimietilencikloalkana.” Dokl. Akad. Nauk SSSR. t. 90, Nr 3, maj 53, s. 387; B 5, 3 str., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Opisano syntezę mało znanych typów krzemogłowodorów o dwóch i trzech atomach krzemu w cząsteczce. Do otrzymania ich zastosowano metodę redukcji za pomocą wodoru litu, podając recepturę i wydajności. Zestawiono własności otrzymanych związków z własnościami odpowiednich węglowodorów; podano ich rozpuszczalność i warunki przechowywania.

138W 679.562.02:542.953.001 25 — 4,54
p. 678.632.02

Rawicz C. B., Frołowa A. A.: **Termiczne badanie reakcji otrzymywania żywic fenolo-formaldehidowych.** „Termicheskoje issledowanie reakcji poluczenia fienol-formalidegidnych smol.” Dokl. Akad. Nauk SSSR. t. 90, Nr 3, maj 53, s. 391; B 5, 3 str., 3 wykr., 1 poz. bibl. — Do badań zastosowano metodę analizy termicznej „dyferencjalnej” (wykresy krzywych na pirometrze Kurnakowa, wzorzec — tlenek glinu) otrzymując termogramy, charakteryzujące przebieg danej reakcji, a także półilościowy wykres ciepła reakcji kondensacji w kaloriach (zależnie od % fenolu). Badano reakcję kondensacji fenolu z CH₂O, zależnie od stosunku produktów wyjściowych (10—90% fenolu), w środowisku kwaśnym oraz wpływ katalizatora i obróbki termicznej rezolu na własności rezitu. Analiza termiczna wykazała zakresy temperatur efektów egzotermicznych przy ogrzewaniu rezolu

Technologia organiczna

i istnienie wzajemnie zmieniających się efektów endo- i egzotermicznych. Metoda ta może mieć też zastosowanie do badania innych złożonych reakcji chemicznych.

VII. G. Tłuszcze, oleje, woski i detergenty

139G 668.1:664.161 25 — 4,54

Antykw A. P.: Zastosowanie celulozowych karboksydekstryn w przemyśle mydlarskim. „Przegląd celulozowych karboksydekstryn w myłowaniu”. Z. prikl. Chim., t. 26, Nr 8, sierp. 53, s. 848; B 5, 5,5 str., 4 tabl., 9 poz. bibl. — Zastosowanie karboksydekstryn do wyrobu mydeł daje możliwość zaoszczędzenia od 10–30% tłuszczu stosowanych w przemyśle mydlarskim oraz od 8–20% ługu. Mydła zawierające ten surowiec odznaczają się dużo lepszą zdolnością pienienia i mycia od zwykłych mydeł. Karboksydekstryny są znacznie tańsze od tłuszczów naturalnych.

VII. H. Środki lecznicze

140G 547.587.11 25 — 4,54

Szejnkier I. N., Persjanowa I. W. (Wsiesojuznyj Nauczno-issledowatelskij chimiko-farmaceutičeskij institut): Badanie procesu dekarboksylacji kwasu p-aminosalicylowego i jego soli sodowej. „Izuczenie processi dekarboksilirovanija p-aminosalicylowoj kisloty i jejo natrewoj soli”. Z. prikl. Chim., t. 26, Nr 8, sierp. 53, s. 860; B 5, 8 str., 1 rys., 6 wykr., 4 tabl., 10 poz. bibl. — Proces rozkładu kwasu p-aminosalicylowego na m-aminofenol i CO₂ w temp. 60–100°C biegnie przez stadium okresu indukcyjnego i stadium szybkiego rozkładu. Jest to proces autokatalityczny. Podwyższenie temp. zwiększa szybkość rozkładu kwasu PAS. Woda i m-aminofenol działają w tym procesie katalitycznie. Natomiast początkowe ciśnienie CO₂ nie posiada wpływu na szybkość rozkładu (ciśnienie do 760 mm Hg). Sól sodowa kw. PAS jest w temp. 60–100 trwała.

141W 535.343:547.772.2 25 — 4,54

Walaszko N. A., Diepieszko I. T. (Charkowskijskij farmacewtičeskij institut i Chimiko-technologičeskij institut im. S. M. Kirowa): Widma absorpcyjne i budowa związków miejscowo-znieczulających, pochodnych pirazoliny. „Spektry pogłoszczenija i strojenie miestnoanestezirujuščich proizwodnych pirazolina”. Z. obszcz. Chim., t. 23, Nr 2, luty 53, s. 320; B 5, 9 str., 6 wykr., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Dokonano syntezy nowego środka o silnym działaniu miejscowo-znieczulającym, a mianowicie chlorowodoru 1-fenyl-5-(2¹-n-butylfenyl)-3/β-N-piperydino-etylo-pirazoliny oraz chlorowodoru 1,5-dwufenyl-3/β-N-piperydino-etylo-pirazoliny. Zbadano ich widma absorpcyjne w rozmaitych rozpuszczalnikach.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

142W 66.046.7 25 — 4,54

Sarukhanian G. (Berlin): Przenikanie ciepła przy wyparowywaniu. „Wärmeübergang bei Verdampfung”. Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 8/9, sierp.-wrzes. 53, s. 477, A 4, 4 str., 8 wykr., 14 poz. bibl. — Podano krótki przegląd zjawiska przenikania ciepła w przypadku wrzących cieczy oraz wrzenia pęcherzykowego i warstewkowego. Omówiono podstawy teoretyczne i nowsze prace uczonych radzieckich, zmierzające do ustalenia ogólnego równania przenikania ciepła w przypadku cieczy wrzących.

143W 66.074.48:628.3:662.8.003 25 — 4,54

Dietrich L. (Lurgi Apparatebau-Gesellschaft, Frankfurt a. M.): Pył jako surowiec strat i zysku. „Staub als Rohstoff, Verlust- und Gewinnquelle”. Chemie-Ing. Techn., t. 25, Nr 8/9, sierp.-wrzes. 53, s. 433; A 4, 4,5 str., 13 rys., 2 poz. bibl. — Przegląd strat materiałowych w wielkim przemyśle chemicznym spowodowanych unoszeniem pyłu materiałów przez gazy odlotowe i wody ściekowe. Omówiono z tego punktu widzenia: wydobywanie i przygotowywanie węgla kamiennego i brunatnego, metalurgię miedzi, cynku, ołowiu, glinu i żelaza, produkcję cementu, proces suszenia rozpryskowego (proszek do prania, mleko skondensowane), pracę siłowni. Dane liczbowe z Niemiec Zach. z 1952 r. Zarówno względy gospodarcze, jak i higieny przemawiają za koniecznością odzyskiwania materiałów rozpylonych.

144W 016.532.517.2 25 — 4,45

Baron T., Oppenheim A. K. (University of California, Berkeley, Calif.): Dynamika płynów. „Fluid dynamics”. Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 5, maj 53, s. 941; A 4, 10,5 str., 2 rys., 289 poz. bibl. — Zestawienie bibliograficzne prac (za lata 1951–53) dotyczących nast. zagadnień dynamiki płynów: przepływ laminarny, przepływ przez materiały sypkie i porowate, własności dynamiczne układów dwufazowych (głównie zawieszin), przepływ strumienia gazu pod niskim ciśnieniem, ruch burzliwy w przewodach i komorach, dynamika procesów spalania.

145W 66.02.001 25 — 4,54

Maerker J., Schall J. (Houdry Process Corp., Marens Hook, Pa.): Wstęp do badań w aparaturze półtechnicznej. „An approach to pilot plant studies”. Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 8, sierp. 53, s. 1622; A 4, 2,5 str., 6 poz. bibl. — Podano wytyczne planowania doświadczeń w aparaturze półtechnicznej. Jeżeli proces badany jest tak skomplikowany, że wyników badania zasadniczo nie można powiązać teoretycznie, wówczas opracowuje się czysto empiryczne zależności, stosując się ściśle do danego układu aparatury. Niekiedy wyniki mogą być skorelowane na podstawie ogólnych praw fizyko-chemicznych. Odpowiada to dwóm metodom badań w skali półtechnicznej, przy czym wybór metody doświadczeń opiera się na analizie procesu technologicznego i powinien nastąpić przed zaprojektowaniem aparatury półtechnicznej. Każdy zasadniczy etap procesu obejmując grupę jednostkowych procesów czy operacji może być studiowany w odrębnym zestawie aparaturowym, co daje większą swobodę w eksploatacji aparatury. Metodę tę omówiono na przykładzie procesu krakingu katalitycznego z ruchomym kontaktem.

146W 66.023.3 25 — 4,54

Bragg L. (Packed Column Corp., New York). Charakterystyka projektowa wypełnień typu Stedmana. „Stedman packing design data”. Industr., Engng. Chem., t. 45, Nr 8, sierp. 53, s. 1676; A 4, 1,5 str., 1 wykr., 1 tabl., 9 poz. bibl. — Wyznaczono zależność liczby pólk teoretycznych (na jednostkę wysokości wypełnienia) od liczby powrotu dla wypełnień typu Stedmana (kształtki stożkowe lub ostrosłupowe) w kolumnach destylacyjnych różnej średnicy. Wyniki podane w postaci roboczego wykresu mogą być pożyteczne przy projektowaniu kolumn z wypełnieniem.

147W 66.046.3:536.24.021 25 — 4,54

Schmidt E. (Kältetechn. Institut der Techn. Hochschule, Karlsruhe): Obliczanie wymienników ciepła przy pomocy liczb bezwymiarowych (kryteriów). „Die Berechnung von Wärmeaustauschern mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen”. Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 5, maj 53, s. 221; A 4, 6,5 str., 1 rys. 3 wykr., 1 tabl., 20 poz. bibl. — Teoria podobieństwa wskazała jak przy pomocy liczb bezwymiarowych (kryteriów) wyrazić można prawidłowość procesu przenikania ciepła. Liczba wielkości charakterystycznych, koniecznych do jednoczesnego określenia procesu jest b. różna; w przypadku skomplikowanych form wymienników jest ona szczególnie duża. Włączeniu poszczególnych czynników w liczby bezwymiarowe istnieje pewna swoboda, którą można wykorzystać do jak najbardziej celowego przedstawienia prawidłowości przy obliczaniu wymienników ciepła. Omówiono znaczenie „skutku cieplnego”, liczby Stanton (St) oraz „promienia objętościowego”, jako środków pomocniczych przy obliczeniach. Na przykładzie liczbowym wykazano, że obliczenia dają się stosunkowo łatwo przeprowadzić.

148W 016:66.046.26 25 — 4,54

Eckert E. R. (University of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Przenikanie ciepła. „Heat transfer”. Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 5, maj 53, s. 951; A 4, 5,5 str., 1 fot., 172 poz. bibl. — Zestawienie bibliograficzne prac (za rok 1951–52) dotyczące procesu przenikania ciepła. Główne kierunki prac: przewodnictwo cieplne, mechanizm przenikania ciepła przez konwekcję, przepływ ciepła przez warstwę graniczną płynu (zastosowanie zdjęć interferometrycznych do badania zjawiska), metody pomiarowe: zastosowania techniczne: obliczenia wymienników ciepła (m. in. z ciekłym metalem), regeneratorów, temperatury powierzchni omywanej przez strumień gazu o wielkiej szybkości.

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

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



Do autorów

TEKST

1. Artykuły należy dostarczać w maszynopisie w dwóch sztywnych egzemplarzach.
2. Maszynopis należy wykonać z podwójną interlinią i marginesem z lewej strony, o szerokości ok. 4 cm.
3. Do maszynopisu należy załączyć nazwisko i imię autora (lub autorów) w pełnym brzmieniu oraz uwagę czy artykuł można traktować jako oryginalny, referatowy, dyskusyjny, notatkę, sprawozdanie itp.
4. W tekście należy podać — w tym miejscu, w którym powinien być umieszczony rysunek — numer rysunku i pełny tytuł rysunku.
5. W wykazie literatury należy zachować numerację zgodną z odnośnikami stosowanymi w tekście artykułu, oraz:
 - a) w przypadku cytowanej książki: na pierwszym miejscu wymienia się nazwisko autora i pierwszą literę imienia, (jeżeli dwa imiona, to pierwsze litery obu imion), potem oryginalny pełny tytuł książki, miejsce i rok wydania. Np. Zawadzki J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Warszawa 1948; Ciborowski J., *Inżynieria chemiczna*, Warszawa 1952.
 - b) w przypadku cytowania artykułu: nazwisko autora i pierwsza litera imienia (lub pierwsze litery imion), skrót tytułu czasopisma, wg ogólnie przyjętych oznaczeń, numer tomu podkreślony, numer strony i w nawiasie rocznik. Np. Rushton J. H., *Chem. Eng. Prog.* **46**, 467, (1950). (Nazwisko i tytuły rosyjskie pisze się w transkrypcji fonetycznej).
6. Wzory i tabele w tekście artykułu należy podawać w sposób jasny i czytelny. Wszystkie oznaczenia greckie należy na marginesie podać również w fonetycznym brzmieniu.
7. Należy w tytułach rozdziałów i we wzorach oznaczać rodzaj czcionek (~ kursywa, — druk wytłuszczony, --- spacja).
8. Na końcu tekstu artykułu należy podać zwięzłe streszczenie tematu w języku polskim.
9. Prosimy o staranne przeglądanie tekstów, gdyż żadne poprawki niezgodne z tekstem maszynopisu nie będą mogły być wprowadzane.

RYСУNKI

1. Rysunki powinny być wykonane czytelnie i starannie. Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za błędy

wynikłe z winy nieczytelności dostarczonych rysunków.

2. Rysunki mogą być wykonane w ołówku lub w tuszu.
3. Rysunki należy wykonać w takiej skali aby po zmniejszeniu były jeszcze łatwo czytelne.
4. Należy liczyć się ze zmniejszeniem rysunku do trzech znormalizowanych w „Przemysle Chemicznym” formatów:
 - a) na szerokość dwóch szpalt, tj. do ok. 17 cm. (format ten jest stosowany tylko w razie konieczności dla wyjątkowo skomplikowanych i dużych rysunków),
 - b) na szerokość jednej szpalty, tj. do ok. 8 cm. (normalnie),
 - c) na szerokość pół szpalty, tj. do ok. 4,5 cm. (dla prostych i małych rysunków).
5. Wykresy należy wykonywać z odpowiednią gęstą siatką rzędnych i odciętych, (jednak nie za gęstą).
6. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi rzędnych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami lub skrótami literowymi; pionowo w lewym, górnym rogu (np. % N, kg, mm/sek),
 - b) przy oznaczeniach słowami: wzdłuż osi pionowej (np. wydajność %, ubytek mm/rok itp.).
7. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi odciętych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami i skrótami: w dolnym prawym rogu (np. sek. godz. %, mm),
 - b) przy oznaczeniach słowami: pod osią poziomą (np. stężenie H₂SO₄, wydłużenie mm/m itp.).
8. Schematy technologiczne należy opracowywać zgodnie z obowiązującą normą resortową MPChem RN-53/Ch/B1-0004.
9. Rysunki techniczne należy opracować zgodnie z zasadami wykonywania rysunku technicznego.

Redakcja zawiadamia autorów, że w sprawie odbitek należy się zwracać z zamówieniami do Centralnej Redakcji Czasopism Technicznych NOT, Warszawa, ul. Mickiewicza 18. Odbitki wykonywane będą za zwrotem kosztów w ilości od 50 sztuk wzwyż, przy czym uwzględniane będą tylko te zamówienia, w których potrzeba odbitek umotywowana jest względami dydaktycznymi lub potrzebami przemysłu.

LISTY DO REDAKCJI

W sprawie sirszeszeń artykułów zamieszczonych w „Przeglądzie Dokumentacyjnym”

W związku z opublikowanym w numerze 12 „Przemysłu Chemicznego” r. 1953 listem do Redakcji na temat jakości produkcji Ośrodka Dokumentacji Placówek Naukowo-Badawczych MPChem., podajemy:

Istotnie z przykrością musimy przyznać, że streszczenie artykułu z czasopisma „The Chemical Age” pod tyt.: „Tests for phosphate fertilizers”, zamieszczone w „Przeglądzie Dokumentacyjnym” („Przemysł Chemiczny”, Nr 10, r. 1953), nie odpowiada treści powyższego artykułu i jesteśmy wdzięczni autorowi wspomnianego listu do Redakcji za zwrócenie na to uwagi i okazaną nam w ten sposób pomoc.

Przy okazji wyjaśniamy, że analizy dokumentacyjne dla naszego Ośrodka są robione i korygowane bądź przez osoby typowane oraz każdorazowo zatwierdzone przez współpracujące z nami na tym odcinku instytucje branżowe, nie posiadające

własnych ośrodków dokumentacji, bądź też przez pracowników naukowych odpowiednich działów naszego Instytutu (również zatwierdzonych przez dyrekcję), mających zazwyczaj pełne kwalifikacje naukowe oraz znajomości języka obcego.

Niezależnie od tego przeprowadzamy jeszcze zwykle selekcję wśród pracujących dla nas analistów i korektorów. Jeśli mimo to zaszedł wypadek wypuszczenia nieodpowiednio wykonanej analizy, to mamy nadzieję, że jest to wypadek odośobniony i że usterki w naszej pracy występować będą coraz rzadziej, do czego może niewątpliwie przyczynić się wszelka rzeczowa krytyka. Toteż będziemy zawsze wdzięczni za wszelkie uwagi i opinie dotyczące pracy naszego Ośrodka Dokumentacji.

Dyrektor Instytutu Chemii Ogólnej
Prof. dr Al. Zmazyński

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BADER J.: Odgromniki zaworowe. Konstrukcja, eksploatacja, prchby. S. 88, zł 6.20
- BIELAJEW A.: Metalurgia metali lekkich. Tłum. z ros. W. Ryży. S. 312, zł 31.— (w oprawie)
- BLOM A. V.: Organiczne powłoki ochronne. Teoria i praktyka. Tłum. z ang. A. Szuchnik. S. 199, zł 23.50 (w oprawie)
- DZIKOWSKI A.: Bezpieczeństwo i higiena pracy w rzemiośle brązowniczym, galwanizerskim i odlewniczym. S. 64, zł 4.—
- Izolacje cieplne. Poradnik izolarza. Praca zbiorowa. Tłum. z ros. W. Kulikowski. S. 440, zł 42,50 (w oprawie)
- JABŁONSKI M., SAPAŁA C.: Prchby przemysłowe transformatorów. S. 154, zł 11.30
- JASIENSKI W.: Nasycanie drewna kopalnianego. S. 83, zł 6.—
- KOMAROW A. M., LUKNICKI W. W.: Poradnik dla energetyków. Zagadnienia cieplne i obsługa elektrosilowni. Tłum. z ros. W. Czapliski, S. Hahn i A. Neyman. S. 520, zł 38.50 (w oprawie)
- KOSIERADZKI P.: Obróbka cieplna metali. S. 172, zł 42.50 (w oprawie)
- KRZYWICKI M.: Maszyny elektryczne. S. 400, zł 17.80
- LEJKIN W. E.: Wytapianie stali w piecach elektrycznych. Tłum. z ros. K. Radzwicki. S. 316, zł 33.— (w oprawie)
- LEWCZENKO J. P.: Planowanie miast. Wskazówki techniczno-ekonomiczne. Tłum. z ros. I. Pannenkowa. S. 113, zł 7.10
- NECHAY J.: Betonowanie. Seria „Będę fachowcem”. S. 55, zł 3.—
- NECHAY J.: Deskowanie i zbrojenie. Podstawowe wiadomości dla betoniarza. Seria „Będę fachowcem”. S. 56, zł 3,20
- PALUCH E.: Toksykologia przemysłowa. S. 380, zł 47.— (w oprawie)
- PARASZCZAK W.: Wiercenia naftowe. S. 41, zł 4.50
- PIENIAZEK J.: Tworzywa sztuczne w aparaturze chemicznej. S. 168, zł 12.40
- PIETRZYK T.: Racjonalizatorstwo w mojej pracy zawodowej. S. 28, z. 1.—
- Podstawy szklarstwa. Praca zbiorowa. Tom I. S. 468, zł 32.— (w oprawie)
- Praca na szpeciarkach pończosznich. Metoda inż. F. Kowalowa. Tłum. z ros. F. Moszkowicz. Seria „Będę fachowcem”. S. 32, zł 1.80
- Preparatyka organiczna. Praca zbiorowa. S. 1086, zł 93.— (w oprawie)
- PRZESTĘPSKI W.: Ciepłaki. Konstrukcja i zastosowanie do robót budowlanych. S. 119, zł 12.60
- PYSZKOWSKI L.: Instalacje elektryczne przewodem kabelkowym. S. 43, zł 3.—
- RODDATIS K. F., RUBINOW J. S.: Modernizacja kotłów parowych małej wydajności. S. 115, zł 19.40
- SCHNEIDER E.: Winidur. Własności, obróbka, zastosowanie. S. 54, zł 4.50
- SILIN P. M.: Chemiczna kontrola fabrykacji cukru. Tłum. z ros. J. Lewon. S. 252, zł 21.50 (w oprawie)
- SUCHARCZUK M., WASILEWSKI Z.: Środki konserwujące i barwiące w przemyśle spożywczym. S. 132, zł 10.—
- SZULC J.: Pracownia analizy ilościowej. S. 220, zł 8.40. Za twierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ.
- Technologia kauczuku i materiałów pokrewnych. Opracowali: Bostrom S., Lange K., Schmidt H., Stocklin P. Tłum. z niem. W. Zieliński i J. Żurawska-Orszagh. S. 404, zł 50.— (w oprawie)
- TROSKOLANSKI J.: Matematyka w zarysie. Wyd. 2 poprawione i uzupełnione. S. 380, zł 28.40
- WOLKOWINSKI K.: Uziarnienia w urządzeniach elektroenergetycznych. S. 132, zł 9.70

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

Z dniem 1 kwietnia 1954 r., utworzono cztery samodzielne przedsiębiorstwa wydawnicze, które przejęły działalność wydawniczą, prowadzoną w poprzednich latach przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne, mianowicie:

Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze w Stalinogrodzie, ul. Stawowa 19, tel.: 324-44, 324-45 — w zakresie górnictwa i hutnictwa oraz czasopism,

Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego w Warszawie, ul. Mazowiecka 4, tel.: 672-71 — w zakresie przemysłu lekkiego i przemysłu spożywczego,

Wydawnictwo „Budownictwo i Architektura” w Warszawie, ul. Mazowiecka 4, tel.: 672-71 — w zakresie budownictwa, techniki sanitarnej, materiałów budowlanych i architektury.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne w Warszawie, ul. Mazowiecka 4, tel.: 672-71 — w zakresie budowy maszyn, elektrotechniki, chemii, zagadnień ogólnotechnicznych oraz słownictwa technicznego.