

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 5

MAJ 1954

TRESC

	Str.		Str.
Od redakcji	225	M. Dębska i S. Dębski — Badanie wpływu zamieczyszczeń kamienia wapiennego na rozkład saletrzaku	256
Tematyka naszego czasopisma na r. 1954	226	M. Axt — Uwagi na marginesie artykułu M. S. Dębskich	260
F. Wajngot — Krytyka doskonali nasze czasopismo	227	E. Franek — Azotan amonu w produkcji saletrzaku	261
J. Gdynia — Przemysł kwasu siarkowego w okresie pierwszego dziesięciolecia Polski Ludowej	228	A. Sacha i Z. Eckstein — Porównanie metod syntezy kwasu 3,5-dwumetylo-5-(Δ_1 cykloheksenylo) barbiturowego	263
E. Szmidtgál — O koloidalnej agregacji ciał powierzchniowo czynnych i jej wpływie na działanie piorące	234	H. Bojarska-Dahlig — Preparaty cieniujące do rentgenodiagnostyki oparte na kwasie pelwironowym	266
E. Pischinger — Zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym II	237	Z. Synowiedzki, J. Elsner, Cz. Bóldok, T. Plebański, Z. Kotuła i I. Cwałoszyńska — Krystaliczna penicylina prokainowa do zastrzyków domięśniowych w zawiesinie wodnej	269
A. Zbrożyna — Heparyna	239	K. Wiszniewski — Granulacja paku	273
B. Balla i A. Tansca — Badanie wydajności fluoru przy produkcji superfosfatu	241	ZE SWIATA	274
S. Bretsznajder i W. Augustyn — Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowych siarczanu glinowego III	250		

PRZEGLĄD DOKUMENTACJI CHEMII



Numer ukazał się w czerwcu

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

	Стр.		P.
От редакции	225	Editorial	225
Наша тематика в 1954 г.	226	Our Thematic for 1954	226
Ф Вайнгот — Критика совершенствует наш журнал	227	The Criticism Improves the Publication — by F. Wajngot	227
Г Гдыня — Промышленность серной кислоты в первом десятилетии Польской Народно-Демократической Республики	228	The Industry of Sulphuric Acid During the First Ten Years of Democratic Poland — by J. Gdynia	228
Е Шмитталь — Коллоидальная агрегация поверхностно-активных веществ и ее влияние на моющее действие	234	Colloidal Aggregation of Surface Active Substances and Its Influence on the Washing Effect — by E. Szmidtgal	234
Э Пишингер — Вопрос отбросов в содовой промышленности (ч. II)	237	Problem of Wastes in Soda Industry, Part II — by E. Pischinger	237
А Зброжина — Гепарин	239	Heparin — by A. Zbrożyna	239
Б. Баля и А. Тансца — Исследование выхода фтора в продукции суперфосфата	241	Investigation of the Yield of Fluorine in Production of Superphosphate — by B. Balla and A. Tansca	241
С. Брэтшнайдер и В. Аугустин — Абсорбция двуокиси серы в растворах основного сернокислого алюминия III	250	Absorption of Sulphur Dioxide in Solutions of Basic Aluminium Suphate, Part III — by S. Bretsznajder and W. Augustyn	250
М. Дэмбская и С. Дэмбский — Исследование влияния примеси известняка на распад известково-аммиачной селитры	256	Investigation of the Influence of Limestone Impurities on the Decomposition of Nitro-Chalk — by M. Dębska and S. Dębski	256
Э. Франэк — Нитрат аммония в производстве известково-аммиачной селитры	261	Ammonium Nitrate in Nitro-Chalk Production — by E. Franek	261
А. Саха и С. Экштайн — Сравнение методов синтеза 3,5-диметил-5-(Δ_1 -циклогексенил) барбитуровой кислоты	263	Comparison of Methods of Synthesizing 3,5-Dimethyl-5-(Δ_1 -Cyclohexenyl) Barbituric Acid — by A. Sacha and Z. Eckstein	263
Г Боярская-Далиг — Контрастные рентгенодиагностические препараты, основанные на пельвериновой кислоте	266	Diagnostic Contrast Media Derived from Pelviconic Acid — by H. Bojarska-Dahlig	266
З. Сыноведский, Я. Эльснер, Ч. Болдок, Т. Плебанский, З. Котуля и И. Цвалюшинская — Прокаиновый кристаллический пенициллин в водной суспензии для внутримышечных инъекции	269	Crystalline Procaine Penicillin for Intramuscular Injection in Water Suspension — by Z. Synowiedzki, J. Elsner, Cz. Boldok, T. Plebański, Z. Kotula and I. Cwałoszynska	269
К. Вишневецкий — Гранулирование пака	273	Granulation of Pitch — by K. Wiszniowski	273
ЗА РУБЕЖОМ	274	FROM THE WORLD	274

БИБЛИОГРАФИЯ

BIBLIOGRAPHY

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

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane będą w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres 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. Foksal 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 3000 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122. Odd. do skład. 24. III. 54. Podp. do druku 1. VI. 54. Druk ukończ. 4. VI. 54. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 375c/54. 5-B-16124

Od Redakcji

32(438) (061.3) „1954“

Zadania, jakie postawił przed przemysłem chemicznym II Zjazd PZPR, mają na celu:

- po pierwsze — dostarczenie rolnictwu więcej lepszych nawozów i środków ochrony roślin, aby zabezpieczyć wzrost produkcji rolnej;
- po drugie — wyprodukowanie więcej i lepszych artykułów masowego spożycia oraz surowców i półfabrykatów, niezbędnych dla innych przemysłów do produkcji artykułów masowego spożycia dla zapewnienia lepszego zaopatrzenia ludzi pracy w przedmioty codziennego użytku;
- po trzecie — zwiększenie produkcji i podniesienie jej jakości. Zintensyfikować produkcję i podnieść jej jakość można będzie przez:

- a) dalszą rozbudowę przemysłu chemicznego i terminowe oddawanie do ruchu nowych obiektów,
- b) podwyższenie poziomu technicznego produkcji, szczególnie na drodze wprowadzenia nowych procesów technologicznych i rozwoju mechanizacji,
- c) ścisłe przestrzeganie zasad ekonomiki produkcji — obniżanie kosztów własnych, oszczędne zużycie surowców, umasowienie przodujących metod produkcji, podwyższenie wydajności pracy, przestrzeganie socjalistycznej dyscypliny pracy i uzyskanie w ten sposób środków materialnych niezbędnych dla szybszego podniesienia warunków bytu mas pracujących.

Mówiąc o złej pracy przemysłu chemicznego, tow. Bierut podkreślił niewykonanie planu dostaw nawozów w roku 1953.

Ze zarzut ten jest słuszny dowodzą następujące fakty:

W roku 1953 Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego notorycznie nie wykonywały miesięcznych planów produkcji nawozów azotowych i w rezultacie nie wykonały rocznego planu produkcji, a więc i dostaw dla rolnictwa. Te same zakłady potrafiły jednak w 1954 r. wykonać plan I kwartału w produkcji nawozów przedterminowo, co dowodzi braku obiektywnych przyczyn niewykonania planów w roku 1953.

Niedostateczny nadzór ze strony Ministerstwa i Centralnego Zarządu Przemysłu Syntezy Chemicznej, niewłaściwa praca dyrekcji zakładu oraz aktywny polityczno-gospodarczy — oto istotne przyczyny wadliwej organizacji pracy i niewykonywania przez załogę Tarnowa planów produkcji.

Trzeba było pomocy Partii, żeby uzyskać właściwe rozpoznanie sytuacji i wskazać właściwą drogę do jej poprawienia, co w rezultacie dało te efekty, jakie Tarnów wykazuje w I kwartale.

Przemysł kwasu siarkowego i nawozów fosforowych nie wykonał planu w 1953 roku. Szczególnie niepomyślnie przebiegało wykonanie planu produkcji kwasu siarkowego, niezbędnego do wytwarzania nawozów fosforowych. Jako przyczyny tego stanu rzeczy podawano: złą jakość surowców, zły stan urządzeń, braki w zaopatrzeniu materiałowym itp. Takie braki miały istotnie miejsce.

Niektóre jednak zakłady, jak w Wałbrzychu, Gdańsku i Kielcach, w analogicznej sytuacji wykonywały rytmicznie w ciągu całego roku miesięczne plany produkcji kwasu siarkowego, co równoznaczne jest z tym, że nie było takich trudności, których nie można było pokonać.

Częste niewykonywanie planów miesięcznych przez pozostałe zakłady wskazuje na to, że dyrektorzy nie potrafili właściwie zorganizować pracy w swoich fabrykach, a Centralny Zarząd nie pomógł im w jej zorganizowaniu: nie potrafił nawet prześledzić doświadczeń z zakładów przodujących do pozostałych.

Słuszne są również zarzuty stawiane resortowi w związku z niewykonywaniem planów obniżki kosztów własnych.

Jakkolwiek przemysł chemiczny ma pewne osiągnięcia na odcinku obniżenia zaplanowanych na rok 1953 jednostkowych kosztów własnych, jak np. penicyliny, opon traktorowych i rowerowych, sadzy aktywnej i niektórych innych artykułów, to na ogół sytuacja na tym odcinku przedstawia się niepomyślnie.

Zostały przekroczone jednostkowe koszty własne produkcji: kwasu siarkowego we wszystkich zakładach oprócz Wizowa, superfosfatu 18% — we wszystkich zakładach oprócz Torunia i Wrocławia, nawozów sztucznych w Tarnowie, sody amoniakalnej i krystalicznej w Krakowie i Mławach, sztucznego jedwabiu i włókna ciągłego we wszystkich zakładach oraz produkcji wielu innych wyrobów.

Ten stan rzeczy jest wynikiem prawie ogólnego przekraczania w mniejszym lub większym stopniu norm zużycia surowców i materiałów pomocniczych.

Przekroczono normy zużycia: celulozy i kwasu siarkowego przy produkcji sztucznego jedwabiu i włókna, fenolu i sody kaustycznej przy fabrykacji steelonu, parytów i kwasu azotowego przy wyrobie kwasu siarkowego, kamienia wapiennego przy produkcji sody itd.

Również w przemyśle gumowym, w którym zakłady stale, rytmicznie wykonują swoje miesięczne plany produkcji i normy zużycia surowców są na ogół przestrzegane, stwierdzono np. w 1953 r. przekroczenie normy zużycia kauczuku na niektóre wyroby gumowe o około 10%.

W wielu przypadkach, szczególnie gdy chodzi o deficytowe surowce importowane, przekroczenie normy zużycia ma decydujący wpływ na wykonanie planu produkcji nie raz bardzo ważnych dla naszej gospodarki narodowej wyrobów.

Jaskrawym przykładem tego może być sprawa chloru.

Dostawy chloru dla Oświęcimia zostały wykonane w r. 1953 z nadwyżką około 5%, a plan produkcji tak ważnego dla naszej gospodarki fenolu wykonano zaledwie w 79%. Dlaczego? Bo przekroczono normę zużycia chloru o 33%.

Na podstawie podanych przykładów widzimy, jak bardzo słuszna i sprawiedliwa była krytyka pracy przemysłu chemicznego na II Zjeździe. Przykłady te wskazują na konieczność bardziej szczegółowego zaznajomienia każdego pracownika z zadaniami, jakie stoją przed zakładami, przed poszczególnymi oddziałami i oddzielnymi ludźmi na każdym stanowisku pracy.

Towarzysz Bierut i towarzysze Minc w swoich referatach przedstawili jasno i szczegółowo, jakie zadania stoją obecnie przed całym przemysłem — w tym i przed przemysłem chemicznym, którego dotychczasową działalność i niedostateczne wyniki w pracy poddał ostrej, lecz sprawiedliwej krytyce.

Konieczne jest, by każdy pracownik przemysłu chemicznego wyciągnął z tej analizy i krytyki wnioski w stosunku do swego zakładu pracy i do siebie samego. Trzeba, by każdy zdał sobie jasno sprawę zarówno z tego jakie zadania postawił II Zjazd

przed przemysłem chemicznym i również z wynikających stąd dla niego samego obowiązków w jego codziennej pracy. A celem naszej pracy jest rytmiczne wykonywanie planów produkcji pod względem ilości i ustalonych asortymentów. Należy produkować wyroby wysokiej jakości, obniżać koszty własne i zużycie surowców, podnosić wydajność pracy człowieka, maszyn i urządzeń.

Konieczne jest, aby świadomość swoich zadań miało kierownictwo przemysłu i odpowiedzialni pracownicy Ministerstwa i centralnych zarządów, dyrektorzy fabryk, inżynierowie, technicy, mistrzowie, robotnicy w przemyśle i na budowach — słowem cała załoga naszego młodego, bujnie rozwijającego się przemysłu chemicznego.

Zadania, jakie stawia przed nami nasza Partia i Rząd Ludowy, wymagają pilnej mobilizacji pracowników przemysłu chemicznego i dlatego każdy powinien nie tylko wykonywać sumiennie swoje zadania — na swoim stanowisku pracy, lecz w miarę swoich zdolności i sił dbać również o cały swój wkład pracy. i cały przemysł, pomagając towarzyszom pracy, przekazując im zdobyte doświadczenia, wykrywając rezerwy i nowe możliwości produkcyjne, przestrzegając ściśle dotrzymywania reżimów technologicznych i dyscypliny pracy.

Wskazania powyższe Partii i Rządu są specjalnie wymowne w związku z nadchodzącym dniem Święta 1 Maja — Święta Pracy i będą naszym wkładem do międzynarodowych osiągnięć Obozu Pokoju.

TEMATYKA NASZEGO CZASOPISMA NA ROK 1954

I GOSPODARKA SUROWCOWA I MATERIAŁOWA (surowce, materiały zastępcze, regeneracja i wykorzystanie odpadów, zastępowanie surowców importowanych przez krajowe).

Przykładowo w tym dziale: (1) Węgiel brunatny i torf jako surowce chemiczne. (2) Krajowe źródła etylenu. (3) Dostosowanie metod produkcji do wyzyskania krajowych złóż surowców siarkonośnych i fosforowych. (4) Gaz węglowy jako źródło siarki. (5) Wykorzystanie ługów sulfitowych z produkcji celulozy. (6) Żywice lakiernicze na aminoplastach z surowców krajowych. (7) Wykorzystanie odpadów tworzyw sztucznych (z prac ITS). (8) Produkcja kauczuku nitrilowego z surowców krajowych.

II BUDOWA APARATURY CHEMICZNEJ (nowe konstrukcje, nowe tworzywa, tworzywa zastępcze, ochrona przed korozją).

Opisy techniczne wykonanych i wypróbowanych w kraju aparatów i urządzeń (trudności wykonawcze i materiałowe). Nowe tworzywa metalowe i zastępcze (cyrkon, tytan, stopy tworzyw niemetalicznych, karbaty).

III KONTROLA I AUTOMATYZACJA PROCESÓW.

IV OSIĄGNIĘCIA KRAJOWEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO (realizacja planów, kierunki rozwoju, opanowanie procesów technologicznych).

Przykładowo w tym dziale: (1) Woski — z prac Instytutu Syntezy. (2) Doświadczenia z terenu z wprowadzeniem radzieckiej techniki na intensyfikowanych fabrykach kwasu siarkowego. (3) Z doświadczeń Wizowa. (4) Zagadnienie fluoru przy nawozach fosforowych. (5) Precypitat. (6) Eliminacja sody przy produkcji supertomasyny. (7) Nowe asortymenty garbników syntetycznych. (8) Przyczynkowy artykuł z intensyfikacji azotoksu. (9) Antybiotyki.

V ZAGADNIENIA INWESTYCYJNO-EKONOMICZNE.

VI ZAGADNIENIE JAKOŚCI PRODUKCJI.

Przykładowo: (1) Kryteria oceny koksów stosowanych w przemyśle chemicznym. (2) Z prac nad jakością karbidu.

(3) Analiza krytyczna oznaczania P_2O_5 w nawozach fosforowych. (4) Poprawa jakości regeneratu (z prac I. G.) (5) Uzyskiwanie fenoplastów o zwiększonej odporności. (6) Glikoza (z prac nad oczyszczaniem technicznego produktu). (7) Studia krytyczne i nowe metody analityczne.

VII NOWE PRODUKTY I WPROWADZANIE NOWYCH PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH.

Przykładowo: (1) Sprawozdanie z przebiegu prac szkoły prof. Świętosławskiego nad smołą węglową. (2) Zastosowanie destylacji ciągłej w zakładach przerobczych smoły i benzolu. (3) Zagadnienie krystalizacji w przerobie węglowod. pochodnych (naftaleny, antraceny). (4) Nowe metody otrzymywania gazów do syntez chemicznych. (5) Amoniak płynny z koksołni jako nawóz sztuczny. (6) Fluidyzacyjne prącenie. (7) Wyniki z półtechniki fluidyzacji pirytów. (8) Zagadnienie usuwania pyłu i mgły w przemyśle kwasu siarkowego. (9) Przyspieszacze — asortyment i analiza. (10) Tworzywa piankowe (ITS). (11) Nowe kleje syntetyczne (z prac ITS). (12) Opracowanie metody otrzymywania gumy mikrokomórkowej (z prac I. G.). (13) Wyrób produktów maczanych i piankowych (z prac I. G.). (14) Wydajność katalizatorów przy produkcji acetonu i alkoholu oraz bezwodnika ftalowego.

VIII RACJONALIZACJA I WYNALEZCZOŚĆ PRACOWNICZA, WSPÓŁZAWODNICTWO, PRZODUJĄCE METODY PRACY, AKCJA ZOBOWIĄZAŃ.

IX WODA I METODY OCZYSZCZANIA SCIEKÓW.

X PRZEGLĄD POSTĘPU ŚWIATOWEGO I PRASY ZAGRANICZNEJ.

XI Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ.

Recenzje co najmniej 10 książek wydanych przez PWT, ewentualnie niektórych książek radzieckich.

XII KORESPONDENCJA Z ZAKŁADÓW PRODUKCYJNYCH.

XIII KRONIKA KRAJOWA (z życia SITPChem, zjazdu, nara- dy, komunikaty, notatki bibliograficzne itp.).



Krytyka doskonali nasze czasopismo

F. Wajngot

0.61.3

Dnia 3 marca rb. odbyła się konferencja czytelników i autorów czasopism „Przemysł Chemiczny” i „Chemik” z udziałem około 60 osób. W dyskusji brało udział 27 osób, z tego 10 przedstawicieli terenu.

Prace przygotowawcze były zapoczątkowane w listopadzie r. ub. przez Sekretariat Generalny SITPChem, który polecił przeprowadzić wnikliwą i krytyczną analizę sprawozdania redakcji „Przemysł Chemiczny” wszystkim 19 Oddziałom Stowarzyszenia.

Oddziały różnie ustosunkowały się do nadesłanych materiałów: niektóre oddziały i koła zakładów przeprowadziły wieczory dyskusyjne inne rozpatrzyły materiał na posiedzeniu Rady Naukowej odpowiednich instytutów — wszystkie oddziały łącznie nadesłały 60 wniosków do uwzględnienia podczas dyskusji oraz wytypowały swoich przedstawicieli delegatów.

Konferencję zagałęł generalny dyrektor MPChem — Prezes Stowarzyszenia — Ob. S. Miernik.

Ze sprawozdania redaktora „Przemysłu Chemicznego” wynikało, że za okres sprawozdawczy, tj. od pierwszej konferencji z grudnia 1949 r. do 1954, redakcja osiągnęła następujące rezultaty:

1. Wzrost grona autorów z 300 do 520.
2. Nakład wzrósł z 1600 do 3150.
3. Wzrosła wymiana z zagranicą, która obejmuje 15 krajów.
4. Został nawiązany bezpośredni kontakt z redakcjami czasopism krajów demokracji ludowej, a mianowicie: z „Chemische Technik” i „Chemickij Průmysl” i „Magyar Kemikusok Lapja”.
5. Wzrosła objętość czasopisma o 25%, ilość artykułów o 30% w związku z przejściem na petit.
6. Skład Komitetu Redakcyjnego został uzupełniony przez dokooptowanie przedstawiciela Departamentu Techniki MPChem oraz redaktora działowego z zakresu inżynierii i aparatury chemicznej.
7. Współpraca z terenem dała 50% artykułów w czasopiśmie.
8. Czasopismo uzupełniono działami: a) Biuletynem prac badawczych instytutów, b) Przeglądem dokumentacyjnym chemii, c) wprowadzeniem Biuletynu Komisji Normatywów Projektowania MPChem, d) Kroniką zagraniczną i krajową.

W sprawozdaniu podkreślano następujące niedociągnięcia i trudności, związane z redagowaniem czasopisma:

1. Artykuły publikowane nie zawsze są odpowiedniej jakości (pod względem objętości, sposobu ujęcia, szaty technicznej i należytego doboru tematyki). Są często zbyt rozwlekłe, niekiedy zaś stanowią po prostu streszczenie podręcznika, albo posiadają charakter encyklopedyczny.
2. Daje się stwierdzić wybitny brak artykułów z zakresu wymiany doświadczeń oraz artykułów o charakterze technoeconomicznym.
3. Zagadnienie wynalazczości ogranicza się tylko do sprawozdawczości statystycznej — brak w tych materiałach żywych ludzi — nowatorów i ich wpływu na postęp techniczny i wychowanie kadr.
4. Za okres sprawozdawczy dotkliwie dał się odczuć brak krytyki z terenu, która by w poważnym stopniu wpłynęła na doskonalenie naszego czasopisma.
5. Podstawową trudnością w obsłudze rodziny chemików jest duża ilość placówek badawczych (12) i centralnych zarządów (17). Stanowi to zespół czytelników o bardzo różnorodnym charakterze zainteresowań.

6. Upowszechnienie „Przemysłu Chemicznego” i terminowe doręczanie prenumeraty napotyka na trudności niezależne od redakcji, polegające jedynie na niewłaściwej pracy PPK „Ruch”.

7. Techniczne trudności redakcji wynikające z:

- a) dotychczasowego braku odpowiednio wyposażonej drukarni,
- b) słabej pracy redakcji technicznej i korektorni.

Na rok 1954 powstał po raz pierwszy jasno sprecyzowany profil czasopisma, zaprojektowany przez Komitet Redakcyjny i zaakceptowany przez Komisję Programową NOT, a mianowicie: „Przemysł Chemiczny” w 1954 r. winien być trybuną postępu technicznego, odzwierciedlając twórczy wkład placówek badawczych i zainteresowanych katedr wydziałów chemii w świetle wytycznych IX Plenum i II Zjazdu PZPR.

- I. Podano tematykę*), która leży w zasięgu zainteresowań placówek badawczych oraz potrzeb MPChem. Jednocześnie tematyka ta uwzględnia potrzeby wydania kilku numerów branżowych, jak zeszyty obejmujące: tworzywa, syntezę, farmację itp.
- II. Zapoczątkowano ocenę krytyczną wydawnictw naukowo-technicznych w Polsce z punktu widzenia potrzeb gospodarki narodowej oraz kształcenia kadr.
- III. Zostało zaprojektowane wzmocnienie więzi z terenem celem uruchomienia działu wymiany doświadczeń.
- IV. Postanowiono organizować kwartalnie lub półrocznie wieczory dyskusyjne w oddziałach Stowarzyszenia na temat „Przemysłu Chemicznego”.
- V. Pod względem technicznym zdecydowano wpłynąć na PPK „Ruch” przez Sekretarza Generalnego SITPChem o uregulowanie sprawy punktualnego doręczania czasopisma.
- VI. W związku z przejściem do nowej drukarni redakcja zobowiązała się podnieść poziom techniczny czasopisma.

W następnej kolejności redaktor czasopisma „Chemik” podał plan tematyczny swego czasopisma na r. 1954 uzasadniając każdą grupę tematyczną.

Dyskusja nad „Przemysłem Chemicznym” skoncentrowała się głównie wokół dwóch problemów:

1. czy nakreślony profil i tematyka odpowiada potrzebom terenu?
2. jakimi środkami i metodami zorganizować ten zasadniczy dział czasopisma, jakim jest wymiana doświadczeń.

Z ostrą krytyką czasopisma wystąpili przedstawiciele kluczowych zakładów jak: Zakładów Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie, Zakładów Sodowych w Inowrocławiu, Zakładów Farmaceutycznych w Starogardzie i innych, przedstawiciele placówek badawczych: Instytutu Chemii Ogólnej, Instytutu Syntezy, Tworzyw, Instytutu Chemii Nieorganicznej i Centralnego Laboratorium Koksochemii itd., a także dyrektorzy departamentów MPChem. oraz przedstawiciele katedr i inni.

W ogniu ostrej krytyki wskazali oni nasze niedociągnięcia, które głównie koncentrowały się wokół następujących punktów:

- I. Braki w doborze tematyki związanej z trudnościami zakładów.
- II. Sprawa zorganizowania informacji technicznej o szerszym zakresie odpowiadającej zarówno potrzebom zakładów jak i placówkom badawczym.

*) Szczegółową tematykę na r. 1954 podaliśmy oddzielnie przed artykułem, aby nasi czytelnicy, autorzy i przyjaciele pisma mogli się z nią dokładnie zapoznać.

- III. Środki i metody powiązania z terenem poprzez włączenie się kół Stowarzyszenia i oddziałów oraz przy pomocy Departamentu Techniki MPChem, które to instytucje są współodpowiedzialne za poziom czasopisma.
- IV. Mocno zaatakowano w dyskusji szatę techniczną czasopisma.

Artykuły referatowe

Przemysł kwasu siarkowego w okresie pierwszego dziesięciolecia Polski Ludowej

J. Gdynia

66.013.1:661.25(438)

Kwas siarkowy należy obok sody do najważniejszych produktów przemysłu chemicznego. Wskaźnik wytwórczości kwasu siarkowego jest jednym z najbardziej znamienitych nie tylko do oceny sytuacji w przemyśle chemicznym, lecz stanowi przede wszystkim miernik rozwoju całego przemysłu krajowego. Głównym konsumentem kwasu jest przemysł nawozów sztucznych, dalej przemysł włókien sztucznych, nieorganiczny, przemysł obronny, barwników i półproduktów organicznych, farmaceutyczny itd.

Nie ma dosłownie ani jednej gałęzi przemysłu, któraby nie używała kwasu siarkowego. Na dowód powyższego podamy, że w roku 1953 zakłady podległe Ministerstwu Przemysłu Chemicznego zużyły prawie 73% całej puli kwasowej, z kolei Ministerstwo Górnictwa — 14%, Ministerstwo Hutnictwa — 10% a resztę Ministerstwa: Energetyki, Przemysłu Lekkiego, Papierniczego, Maszynowego, Rolnego, Drobnego i inne.

W ustawie o 6-letnim planie rozwoju gospodarczego — przemysł chemiczny wzrasta najsilniej w stosunku do innych gałęzi przemysłu.

W tych okolicznościach produkcja kwasu siarkowego musi w bardzo szybkim tempie wzrosnąć, by zagwarantować planowy rozwój całego przemysłu chemicznego, który przecież jest najpoważniejszym odbiorcą kwasu. Obecnie — po 10 latach władzy ludowej w Polsce — pragniemy zbilansować dotychczasowe osiągnięcia tego przemysłu i przedstawić perspektywy rozwojowe na najbliższą przyszłość.

Zanim jednak przystąpimy do tego tematu, musimy cofnąć się o kilkadziesiąt lat wstecz i pokrótce chociaż omówić historię kwasu siarkowego w Polsce przedwrześniowej, gdyż tylko takie tło pozwoli zrozumieć istotę przemian, jakie zaszły w naszym kraju po objęciu władzy przez lud.

Bezpośrednio przed pierwszą wojną światową w roku 1913 na terenach, które weszły później w skład Państwa Polskiego produkowano łącznie 225 000 t kwasu siarkowego 100%. W zaborze rosyjskim istniało 9 fabryk kwasu o łącznej produkcji 50 000 t. Były zabór austriacki posiadał 2 fabryki (Trzebinia i Podgórze) o potencjale 19 000 t, to samo Wielkopolska. Wszystkie te fabryki przerabiała wyłącznie piryty. Największą jednak zdolność produkcyjną posiadał Górny Śląsk. Wzmagająca się z każdym rokiem produkcja cynku sprzyjała rozwojowi przemysłu kwasu siarkowego, dlatego wytwórczość tego artykułu wzrosła na przestrzeni lat 1904—1913 prawie 2,5-krotnie.

Jak już wspominaliśmy — fabryki śląskie używały do prania wyłącznie siarczków metali żelaznych, w pierwszym rzędzie blendy cynkowej.

Pierwsza wojna światowa zahamowała poważnie produkcję kwasu siarkowego. Ubyły wszystkie fabryki zaboru rosyjskiego, które okupant rozebrał a uzyskany z komór olów wywoził. W tych warunkach — do roku 1922, kiedy część Górnego Ślą-

ską została przyłączona do Polski — produkcja kwasu siarkowego wynosiła zaledwie 10% potencjału z roku 1913 i zapotrzebowanie trzeba było pokrywać z importu.

Lata międzywojenne można podzielić na dwa okresy — jeśli chodzi o rozwój przemysłu chemicznego.

W pierwszym okresie — do roku 1929 — obserwujemy względnie duży rozwój przemysłu. Znajduje to odbicie w produkcji kwasu siarkowego, która kształtowała się następująco:

1923 r.	—	164 000 t H ₂ SO ₄ 100%
1924	—	126 000 t
1925	—	167 000 t
1926	—	145 000 t
1927	—	181 000 t
1928	—	207 000 t
1929	—	242 500 t

Kryzys gospodarczy, jaki nastąpił w roku 1930 w całym świecie kapitalistycznym, zapoczątkował drugi okres, który trwał do 1939 r. — okres upadku przemysłu. W tym czasie a ściślej od 1934 r. notujemy jedynie rozwój produkcji o znaczeniu wojskowym. Wytwórczość kwasu siarkowego poważnie zmalała i nie osiągnęła już nigdy poziomu z roku 1929, co obrazuje poniższe zestawienie:

rok 1930	—	192 500 t H ₂ SO ₄
„ 1934	—	139 000 t
„ 1935	—	124 000 t
„ 1936	—	135 000 t
„ 1937	—	188 000 t
„ 1938	—	196 000 t

A przecież na przestrzeni lat trzydziestych wybudowano i uruchomiono dwie nowoczesne fabryki kwasu siarkowego w Kielcach i w Toruniu o stosunkowo dużym potencjale wytwórczym.

W roku 1939 Polska posiadała 15 fabryk kwasu siarkowego o łącznej rocznej zdolności produkcyjnej 300 000 t H₂SO₄ 100%. — Znaczy to, że wykorzystywano mniej niż 60% mocy produkcyjnej. Dla nas żyjących i pracujących w roku 1954 sytuacja taka jest trudna do pojęcia i świadczy najdobitniej o charakterze gospodarki ustrojów kapitalistycznych.

Nie dziwnego zatem, że postęp techniczny w przemyśle kwasu siarkowego praktycznie nie istniał. Dominowała przestarzała metoda komorowa, a system wieżowy posiadała jedynie fabryka Rędziny w Rudnikach. Atmosfera wojenna stworzyła pomyślną koniunkturę dla fabryk kontaktowych, dlatego udział kwasu kontaktowego tego rodzaju w globalnej produkcji był stosunkowo dość korzystny i sięgał 30%.

Charakterystyczna jest analiza zużycia surowców siarko-
nośnych w tym okresie. Przypatrzmy się poniższej tabelce:

L. p.	rok	kwas z blendy %	kwas z pirytów %
1	1923	85	15
2	1924	83,5	16,5
3	1925	92,5	7,5
4	1926	90,5	9,5
5	1927	92	8
6	1928	93	7
7	1929	92	8
8	1937	60,5	39,5
9	1938	63	37

Wynika z niej, że do roku 1929 ponad 90% całkowitej pro-
dukcji wytwarzały oddziały kwasu przy śląskich zakładach hut-
niczych na bazie blendy cynkowej. Udział fabryk przerabiają-
cych piryty lub markazyty był znikomy. Politykę taką łatwo
zrozumieć, zważywszy, że kapitaliści sprowadzając z zagrani-
cy blendę płacili wyłącznie za zawarty w niej cynk, natomiast
siarkę otrzymywali darmo. Można zatem bez żadnej przesady
powiedzieć, że produkcja kwasu siarkowego w tym okresie by-
ła funkcją produkcji cynku, a nie wynikała z analizy istotnych
potrzeb kraju na ten artykuł. Fabryki pirytowe nie wytrzyma-
wały konkurencji i musiały zatrzymać ruch.

Zasadniczy zwrot na lepsze nastąpił dopiero przed samą II
wojną światową. Wzrost wydobywania pirytów na kopalni „Sta-
szic” wpłynął korzystnie na ekonomikę zakładów pirytowych,
które od roku 1937 począwszy przerabiał wyłącznie surowiec
krajowy, rezygnując z importu drogich pirytów hiszpańskich
i północno-afrykańskich.

Gips jako surowiec do produkcji kwasu siarkowego nie był
w ogóle brany pod uwagę, mimo iż badania naukowe dotyczące
tego problemu były daleko posunięte a wyniki zachęcające.

Należy jeszcze w tym miejscu podkreślić, że w ostatnich la-
tach przedwojennych kwas siarkowy był już całkowicie zuży-
wany w kraju. Do roku 1930 kwas eksportowano i to w ilo-
ściach dochodzących do 60 000 t. (1923 r.). Głównym odbiorcą
krajowym kwasu siarkowego był przemysł nawozów sztucznych
(superfosfat i siarczan amonu), który zużywał ca 2/3 całkowitej
produkcji.

W roku 1938 wyprodukowaliśmy 196 tys. t. kwasu siarko-
wego wobec 16 milionów ton produkcji światowej, czyli 1,2%,
podczas gdy produkcja Belgii wynosiła 540 tys. t, Holandii —
510 tys. ton, nie mówiąc już o takich potentatach przemysło-
wych jak Stany Zjednoczone (3.600 tys. t) i Niemcy (2.050
tys. t.).

Chcielibyśmy jeszcze zwrócić uwagę czytelnika na jeden
znamienny i ciekawy szczegół. Jak już wspomnieliśmy —
w roku 1913 fabryki położone na terenach Polski przedwrześ-
niowej wytworzyły 225 000 t kwasu siarkowego. Produkcja
Polski w roku 1929 wyniosła 242 500 t, a bezpośrednio przed-
wojną w roku 1938 — 196 000 t.

Przyjrzyjmy się z kolei tym samym datom i tej samej pro-
dukcji w Związku Radzieckim. Rosja carska wyprodukowała
w 1913 r. 80 000 t kwasu siarkowego. Zniszczenia wojenne
dotknęły szczególnie przemysł, tak że w 1918 r. Związek Ra-
dziecki osiągnął produkcję zaledwie 20 000 t. H₂SO₄.

Już jednak w 1929 r. wyprodukowano kwasu 237 000 t a wy-
nik roku 1939 brzmi — 2 miliony ton kwasu siarkowego.

Bezpośrednie zestawienie tych liczb wygląda następująco:

rok	Polska	Związek Radziecki
1913	225 000 t — 100 %	80 000 t — 100%
1929	242 500 t — 107,5%	237 000 t — 296%
1938	196 000 t — 87,1%	2 000 000 t — 2500%

A zatem podczas gdy kapitalistyczna Polska cofnęła się
w produkcji kwasu siarkowego na przestrzeni 25 lat o 13%, to
w tym samym okresie socjalistyczny Związek Radziecki pod-
niósł potencjał produkcyjny 25 krotnie. Liczby te nie wyma-
gają dodatkowych komentarzy.

Druga wojna światowa przyniosła poważne przeobrażenie
terytorialne Polski. Wszystkie przedwojenne fabryki kwasu
siarkowego pozostały w naszych granicach a do tego przybył
cały szereg zakładów na Ziemiach Zachodnich. Na pozór sy-
tuacja byłaby więc korzystna, gdyby nie bardzo poważne
zniszczenia wojenne, którym uległy fabryki zarówno w grani-
cach sprzed 1939 r., jak również na Ziemiach Zachodnich.

Głównie została zniszczona fabryka „Kijewski i Scholze”
w Warszawie; zdekompletowana bardzo poważnie przez oku-
pantów fabryka „Fosfat” w Kielcach, ciężko uszkodzona przez
działania wojenne fabryka „Union” w Szczecinie, nieco mniej
fabryki „Przemysł Chemiczny” w Gdańsku, „dr Roman May”
w Poznaniu i „Polchem” w Toruniu. Rabunkowa gospodarka
i zaniechanie poważniejszych remontów w ciągu 6-ciu lat oku-
pacji zniszczyły w znacznym stopniu urządzenia i zmniejszyły
zdolność produkcyjną pozostałych zakładów a w szczególności
oddziałów kwasu siarkowego w przemyśle cynkowym. Znisz-
czenia wojenne sięgnęły jeszcze głębiej. Okupacja poczyniła
bolesne luki i tak już bardzo szczupłych kadrach fachowych.

W rezultacie młody przemysł socjalistyczny stanął wobec
przeszkód zdawałoby się nie do przezwyciężenia. Zdevastowane
fabryki, przestarzała aparatura i metody produkcyjne, brak
specjalistów, brak materiałów — oto obraz lat 1945 i 1946.

Troskliwa opieka Państwa i entuzjazm załóg przyczyniły się
jednak do powolnego lecz systematycznego dźwigniania z ruin
przemysłu kwasu siarkowego. W najkorzystniejszej sytuacji
znalazły się oddziały kwasowe przy zakładach hutniczych.
Bogata baza materiałowa i surowcowa, stosunkowo mocne ka-
dry — następnie jednolite kierownictwo — oto trzy zasadnicze
czynniki, dzięki którym przemysł ten najwcześniej odzyskał
prężność. W znacznym gorszym położeniu znalazły się zakłady
pirytowe. Rozrzucone po całym kraju nie dysponowały te za-
kłady praktycznie żadnym zapleczem materiałowym umożli-
wiającym dokonanie koniecznych inwestycji czy remontów. Za-
łogi rekrutowały się z ludzi, którzy często nie mieli najmniej-
szego pojęcia o produkcji kwasu siarkowego i których trzeba
było dopiero od podstaw uczyć. Wreszcie — zakłady te podle-
gały początkowo różnym jednostkom nadrzędnym, lub nawet
pozostały w rękach prywatnych właścicieli a w związku z czym
nie istniała jakakolwiek linia przewodnia, a odbudowa fabryk
miała z reguły charakter przypadkowy i nieskoordynowany.

Mimo tych poważnych przeszkód — przemysł kwasu siarko-
wego z każdym rokiem tężał, odbudowując z ruin zakłady
i podnosząc produkcję. Trzyletni plan odbudowy przyniósł
upragniony przełom. Wszystkie fabryki na przestrzeni lat
1947 — 1949 wznowiły produkcję, z wyjątkiem fabryki „Kijew-
ski — Scholze”, która nie kwalifikowała się już do odbudowy.
W szybkim tempie postępowała budowa wielkiej fabryki kwasu
z anhydrytu w Wizowie.

Ogrom przemian, jakie nastąpiły w latach 1946 — 1949,
najlepiej zilustrują następujące dane:

Stan posiadania

L. p.	Treść	1946	1949
1.	Ilość zakładów kwasu siark.	16	17
2.	„ „ czynnych	11	16
	w tym spalających blendę	6	6
	„ „ „ piryty	5	10
3.	Ilość zakładów w odbudowie	5	—
4.	„ „ w budowie	—	1

Jak widzimy — w roku 1946 pracowały już wszystkie zakłady podległe przemysłowi metali nieżelaznych, natomiast zaledwie połowa zakładów pirytowych, które należały do szeregu zjednoczeń branżowych podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego a jedna pozostawała jeszcze w rękach prywatnych.

W roku 1949 — pracowało już 10 fabryk spalających piryty, dlatego bardzo wydatnie zmienił się wzajemny stosunek potencjału produkcyjnego.

	1946 r.	1949 r.
kwaz z blendy	75,5%	45%
kwaz z pirytów	24,5%	55%

Dominująca rola kwasu siarkowego wytwarzanego przez zakłady cynkowe została definitywnie zlikwidowana i, jak się później przekonamy, ciężar produkcyjny z każdym rokiem przesuwać się będzie coraz bardziej w kierunku zakładów pirytowych. Nie oznacza to wcale zmniejszenia produkcji kwasu siarkowego z blendy, gdyż produkcja ta nieznacznie lecz stale się powiększa. Świadczy to jedynie o dużym tempie rozwojowym fabryk pracujących na bazie pirytów i markazytów. Na dowód powyższego przytaczamy niżej zestawienie wzrostu produkcji roku 1949 w stosunku do roku 1946.

Treść	1946 r.	1949 r.
Produkcja kwasu siarkowego ogółem	100	199
w tym z blendy	100	118
w tym z pirytów	100	450

Przyjmując zatem wyniki roku 1946 za 100 stwierdzamy dwukrotny wzrost produkcji w roku 1949, a w tym 4,5 krotny kwasu z fabryk pirytowych, podczas gdy potencjał wytwórczy fabryk przy hutach cynkowych powiększył się jedynie o 18%. Należy jeszcze podkreślić, że w roku 1949 przemysł kwasu siarkowego przekroczył najwyższy poziom przedwojenny.

Mimo tych pozytywnych osiągnięć, mimo dodatniego zbilansowania zadań planu 3-letniego — zdolność produkcyjna przemysłu kwasu siarkowego była za mała w stosunku do założeń wytyczonych gospodarce narodowej przez plan 6-letni. Zapotrzebowanie na kwas gwałtownie rosło. Coraz dotkliwiej dawał się odczuwać głód nawozów sztucznych — superfosfatu i siarczanu amonowego, coraz więcej kwasu zużywały rozbudowujące się w szybkim tempie przemysły włókien sztucznych oraz barwników i półproduktów organicznych, jak również przemysł nieorganiczny. Liczba odbiorców na kwas z każdym rokiem rosła.

Czy przemysł kwasu siarkowego był na progu 6-lecia przygotowany do wykonania tych zadań? Trzeba sobie otwarcie powiedzieć, że nie był należycie przygotowany. Na pierwszy plan wysuwało się zagadnienie aparatury. Fabryki nasze pracowały na urządzeniach starych i mało wydajnych. Polska przedwrześniowa zostawiła nam w spuściźnie zakłady, do których nie miał dostępu jakikolwiek postęp techniczny. W większości fabryk dominował przestarzały system komorowy, mimo, iż zagranicą, a w pierwszym rzędzie Związek Radziecki, dawno ten sposób produkcji zarzuciła na korzyść intensywnych systemów wieżowych.

Zastępy fachowców były w dalszym ciągu bardzo nieliczne, a co gorsze — nie posiadaliśmy wcale inżynierów obeznanych z najnowszą technologią i umiejących prowadzić nowoczesny wysokowydajny proces produkcyjny. Nie została wreszcie rozwiązana sprawa surowców. Stale wzrastające zapotrzebowanie na piryty trzeba było pokrywać w pokaźnym procencie z importu, ponieważ zdolność wydobywcza kopalni „Staszic” była niewystarczająca. Gips i anhydryt stanowiły surowiec przyszłości, gdyż inwestycje Wizowa nie były jeszcze zakończone.

Jak widzimy problemy te miały duży ciężar gatunkowy, jednak nie mogły stanąć na przeszkodzie w dalszym coraz szyb-

szym rozwoju tej gałęzi przemysłu. Najważniejszy etap — rozeznanie sytuacji i postawienie właściwej diagnozy został już osiągnięty. Teraz należało sprecyzować wyraźnie środki zaradcze i przystąpić do ich realizacji.

Środki te były następujące:

- 1) zmodernizować jak najwcześniej urządzenia produkcyjne, rugować systematycznie komory i przejść na intensywne metody wieżowe
- 2) uruchomić fabrykę kwasu siarkowego w Wizowie na bazie anhydrytu
- 3) powiększyć na drodze inwestycyjnej moc produkcyjną fabryk kontaktowych
- 4) wyszkolić młode kadry fachowców, które zagwarantują wykonanie zadań
- 5) zwiększyć krajową bazę surowcową w celu uniezależnienia się od dostaw zagranicznych.

Lata 1950 do 1953 to lata forsownej i trudnej walki o likwidację kilkudziesięcioletniego zacofania i wywyższenia przemysłu kwasu siarkowego do poziomu przodujących krajów Europy. Przyjrzyjmy się bliżej walce. Rok 1950 znamionuje jedno wydarzenie dużej wagi, a mianowicie przyjazd do nas rzeczoznawców radzieckich.

Zaproszenie specjalistów radzieckich wywarło zasadniczy wpływ na tempo i kierunek rozwoju fabryk kwasowych. Związek Radziecki poczynił olbrzymie postępy w produkcji kwasu siarkowego, stworzył własne oryginalne metody wytwórcze i zajął na odcinku technologicznym zdecydowanie pierwsze miejsce na świecie. Przekazanie tych doświadczeń Polsce miało olbrzymie znaczenie dla naszego przemysłu, gdyż wskazano nam najkrótszą i najwłaściwszą drogę do osiągnięcia poziomu produkcyjnego zabezpieczającego planowy rozwój całej gospodarki narodowej, eliminując co najważniejsze jakąkolwiek przypadkowość.

Uczeni radzieccy bardzo szczegółowo zanalizowali fabryki kwasu siarkowego tak ze strony technicznej, jak ekonomicznej. Stwierdziwszy poważne zagrożenie zadań wytyczonych przez plan 6-letni podali konkretne programy rozbudowy, zastosowania nowych metod technologicznych i zintensyfikowania wydajności istniejących agregatów. Nie wchodząc tutaj w szczegóły ekspertyzy, gdyż wykracza to poza ramy niniejszego artykułu — piszemy tylko, że specjaliści radzieccy zalecili jak najszybszą likwidację systemów komorowych i przejście na intensywny system wieżowy.

Korzyści płynące z tej przebudowy są rzeczywiście ogromne. Na dowód tego przytoczymy następujące dane porównawcze: fabryka komorowa, produkująca średnio 100 t kwasu siarkowego na dobę musi posiadać system olwianych komór o objętości od 8000 — 10000 m³; fabryka wieżowa o takim samym potencjale wytwórczym wyposażona jest w 5 względnie 6 wież stalowych o łącznej objętości od 1500 do 2000 m³. Średnio zatem metoda wieżowa jest 5-krotnie wydajniejsza od metody komorowej, poza tym eliminuje ona prawie całkowicie deficytowy olów stosując jako podstawowe tworzywo stal.

Rzecz naturalna, że tego rodzaju intensyfikacja zmieniła zupełnie dotychczasowe sposoby prowadzenia procesu technologicznego. Stosowanie bardzo wysokich nitroz, zwiększenie chłodzenia i gęstości zraszania wież a więc kompletna zmiana parametrów — wymagała instalacji bogatej aparatury kontrolno-pomiarowej i wysokich kwalifikacji zawodowych obsługi.

Wykonanie zaleceń ekspertyzy mogło nastąpić stosunkowo sprawnie jedynie w wypadku wyodrębnienia osobnego zespołu ludzi, których uwaga byłaby skoncentrowana wyłącznie na tym zagadnieniu. W tym celu powołano do życia z dniem 1.I.51 r. Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych i podporządkowano mu wszystkie najważniejsze

fabryki piritowe oraz Wizów. Poza zasięgiem działalności nowego Centralnego Zarządu pozostawały jedynie oddziały kwasu siarkowego przy zakładach hutniczych oraz dwa nieduże oddziały kwasu przy zakładach chemicznych (Rudniki, Zarów), których profil produkcyjny nie kwalifikował do przyłączenia, a które zresztą produkowały kwas całkowicie u siebie zużywały.

W ramach Centralnego Zarządu Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych znalazły się zatem tylko te zakłady, dla których kwas siarkowy stanowił wyłączny lub główny produkt. Centralny Zarząd rozpoczął swoją działalność od realizacji ekspertyzy radzieckiej. Procesem intensyfikacji objęto 5 zakładów. Główne natężenie prac przypada na lata 1951 i 1952. Niestety w latach tych przemysł kwasu siarkowego nie wykonał planowych zadań produkcyjnych. Złożyło się na to szereg przyczyn, z których wymienimy najważniejsze:

- 1) brak dostatecznej liczby fachowców i konieczność oparcia się na personelu średnio-kwalifikowanym, nie zawsze reprezentującym odpowiedni poziom.
- 2) brak doświadczenia w budowie intensywnych fabryk wieżowych
- 3) wadliwie założone terminy wykonawstwa inwestycji, opóźniona dokumentacja, trudności w zaopatrzeniu materiałowym
- 4) zła jakość surowców siarkonośnych.

Pierwsza faza ekspertyzy radzieckiej została zakończona dopiero w roku 1953, kiedy to na jesieni tego roku włączono do ruchu intensywny oddział wieżowy w Poznańskich Zakładach Nawozów Fosforowych.

Piszemy „pierwsza faza“, ponieważ dalecy jeszcze jesteśmy od osiągania wydajności uzyskiwanych w Związku Radzieckim — mimo, iż zrobiliśmy już potężny krok naprzód na polu postępu technicznego. Wzrosła poważnie zdolność produkcyjna zakładów, poprawiły się znacznie wskaźniki techniczno-ekonomiczne. Czytelnik oceni najlepiej te efekty analizując tabele, które podajemy w dalszych częściach niniejszego artykułu. W tym miejscu pragniemy tylko zaznaczyć, że z pięciu fabryk komorowych w roku 1950 (nie licząc zakładów podległych Ministerstwu Hutnictwa) pozostała obecnie już tylko jedna, której przebudowa nie opłaca się ze względów gospodarczych.

Trzeba tu z całym naciskiem podkreślić, że jakkolwiek nie, które kraje Europy Zachodniej biją nas jeszcze pod względem globalnej produkcji kwasu siarkowego, to jednak stoją one od nas niżej na odcinku postępu technicznego. Dla przykładu podamy, że Francja do dziś opiera swoją produkcję prawie wyłącznie na metodzie komorowej. Nie wiele lepiej przedstawia się to zagadnienie w innych krajach kapitalistycznych.

Najważniejszym zadaniem polskiego przemysłu kwasu siarkowego w roku 1954 jest pogłębianie zdobytych doświadczeń i realizacja następnego etapu ekspertyzy radzieckiej.

Jak już wspomnieliśmy, drugim naczelnym zadaniem po modernizacji zakładów — było uruchomienie Wizowa. Uruchomienie tego zakładu miało dla gospodarki narodowej potrójne znaczenie. Po pierwsze stanowiło triumf nauki polskiej jako oryginalny twór polskich uczonych i konstruktorów, po drugie oznaczało poważny wzrost potencjału produkcyjnego kwasu siarkowego a po trzecie postawiło w innym świetle nasze bogactwa mineralne: gips i anhydryt z mało wartościowych minerałów stały się jednego dnia wysoko cenionymi surowcami.

Mówiliśmy na wstępie, że w okresie międzywojennym prof. Zawadzki z politechniki warszawskiej przeprowadził badania w skali laboratoryjnej nad wykorzystaniem gipsu jako surowca do produkcji kwasu siarkowego. Badania te były daleko posunięte i rokowały pełne powodzenie, jednak nie znalazły zainteresowania ze strony ówczesnych władz gospodarczych. Myśl ta jednak przetrwała, a ustrój Polski Ludowej stworzył

właściwą atmosferę do jej realizowania. Zespół polskich naukowców z mgr. Akermanem na czele pokonał trudności technologiczne i dokumentacyjne, polski przemysł ciężki wykonał aparaturę, polski robotnik ją zmontował i w czerwcu 1951 roku Wizów dał pierwsze tony kwasu siarkowego.

Pragniemy ze szczególnym naciskiem podkreślić, że w chwili obecnej istnieją na świecie tylko cztery fabryki kwasu siarkowego z gipsu, z których jednak zaledwie trzy są czynne. Wizów jest jedną z nich. Po początkowych dość poważnych zaburzeniach związanych z rozruchem — proces produkcyjny został już w zasadzie opanowany i od szeregu miesięcy zakład pracuje rytmicznie powiększając systematycznie swój udział w globalnej puli kwasu.

W roku 1951 kwas wizowski partycypował w 5 procentach w globalnej produkcji całego przemysłu kwasu siarkowego. W roku 1952 udział ten wzrósł już do 9,1%, a w roku ubiegłym nawet do 13,0%. Jeśli odrzucimy kwas wytwarzany z blendy cynkowej, to w roku 1953 udział Wizowa w stosunku do pozostałej ilości wyraża się liczbą 20%. Innymi słowy — kwas uzyskany z anhydrytu pozwolił zmniejszyć o $\frac{1}{5}$ zapotrzebowanie na piryty. W praktyce oznaczało to zaniżenie o 40% masy importowej.

Przemysł kwasu siarkowego wytwarza jak wiadomo kilka gatunków kwasu. Rzecz jasna, że pod względem chemicznym gatunki te niczym się od siebie nie różnią, a różnice dotyczą tylko mocy i czystości kwasu. Zależnie od stosowanej metody produkuje się:

- 1) kwas siarkowy komorowy
- 2) „ „ wieżowy
- 3) „ „ kontaktowy

Kwas komorowy różni się od kwasu wieżowego jedynie stężeniem. Pierwszy posiada moc 68%, a drugi 75—78%. Kwas kontaktowy jest gatunkowo najlepszy, zawiera stosunkowo mało zanieczyszczeń, a jego moc waha się w granicach od 93—99%. Moc i czystość kwasu decydują o jego zastosowaniu. Do produkcji například nawozów sztucznych używać można kwasu komorowego i wieżowego. Wystarczy tu kwas stosunkowo słaby i niezbyt czysty. Natomiast przemysł włókien sztucznych, dalej przemysł barwników organicznych oraz przemysł farmaceutyczny wymagają już użycia kwasu o dużym stężeniu i dużej czystości, którym to warunkom odpowiada jedynie kwas kontaktowy. Silny rozwój tych przemysłów uzależniony jest zatem od zapewnienia dostaw kwasu kontaktowego.

Z tych względów w prawidłowo rozwijającej się gospodarce winna być zachowana pewna równowaga, tak by na 1 tonę kwasu wieżowego przypadła co najmniej 1 tona kwasu kontaktowego.

W latach międzywojennych produkowano bardzo niewiele kwasu kontaktowego, dlatego obecnie położono szczególny nacisk na rozwój tej metody. Oprócz Wizowa — rozbudowano poważnie oddział kwasowy w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych. Wysiłki zmierzające do osiągnięcia wyżej wspomnianej równowagi najlepiej obrazuje poniższe zestawienie:

W roku 1949 kwas kontaktowy stanowił 25% całkowitej produkcji, w 1950 — 27%, 1951 — 31%, 1952 — 34%, 1953 — 36% a plan na rok 1954 przewiduje 37%. Jeszcze wierniejszy obraz tej walki obserwujemy analizując wyłącznie zakłady podległe Ministerstwu Przemysłu Chemicznego. W tym wypadku udział procentowy poszczególnych systemów przedstawia się następująco:

System produkcyjny	1949 %	1950 %	1951 %	1952 %	1953 %	1954 %	1955 %
kwas komorowy	34	30	26	21	10	4	3
„ wieżowy	44	46	40	43	51	55	48
„ kontaktowy	22	24	34	36	39	41	49

Widoczne jest tu równocześnie konsekwentne likwidowanie metody komorowej.

Zwycięsko zakończyła się również kampania o młode kadry. W roku 1950 przemysł kwasu zatrudniał zaledwie kilkunastu inżynierów i kilkudziesięciu techników różnych specjalności. W roku 1954 — ilość pracowników inżynieryjno-technicznych w samym tylko Centralnym Zarządzie Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych sięga liczby 400. Politechniki i uniwersytety, szkoły inżynierskie i technika każdego roku wypuszczają nowe zastępy młodzieży, która w krótkim czasie uzyskuje kwalifikacje zawodowe i staje się głównym motorem powodzenia i postępu.

Tyle jeśli idzie o dozór wyższy i średni. Nie na tym jednak koniec. Głębokie przeobrażenia dokonały się przede wszystkim na szczeblu załóg robotniczych. Wczorajsi robotnicy rolni czy małorolni chłopcy z Buga są dzisiaj wypróbowanymi brygadystami i aparatorami. Część z nich awansowała jeszcze wyżej i po ukończeniu technikum zajmuje poważne stanowiska kierownicze. Na dowód przytoczymy przykład Wałbrzycha. Zakład ten położony przecież na terenie Ziemi Zachodnich jest dziś przodującą wytwórnią kwasu siarkowego w Polsce, mimo iż nie posiadał żadnej tradycji, a załoga stanowiła w początkowych latach zlepek przeróżnej mieszaniny ludzi, wśród których napróżno szukalibyśmy kwasiarza. Obecnie piecowni utrzymują stale pierwsze miejsce we współzawodnictwie. Od kilku lat fabryka wykonuje z nadwyżką operatywne plany bijąc rytmicznością produkcji wszystkie pozostałe zakłady w Polsce. Wałbrzych był pierwszym zakładem, który przeszedł na intensywny radziecki system produkcyjny. Wzorowo prowadzony ruch i dyscyplina technologiczna oto główne czynniki powodzenia. Obecnie zakład w Wałbrzychu stanowi swego rodzaju ośrodek szkoleniowy systemów wieżowych, dokąd wysyła się najlepszych młodych inżynierów i techników dla zdobycia kwalifikacji, a stamtąd kieruje się ich dopiero na inne wytwórnie.

Z kolei poświęćmy nieco miejsca omówieniu zagadnienia surowcowego. W okresie międzywojennym surowce siarkonośne nie stanowiły problemu. Produkcja kwasu była niska, opierała się prawie wyłącznie bo w 90% na blendzie cynkowej, wydobywanej częściowo w kraju, częściowo sprowadzanej z zagranicy. Dopiero w ciągu ostatnich lat przed wojną wzmożły się zainteresowania dla piryty. Polska nie jest specjalnie bogata wyposażona w złoża piritowe i posiada właściwie tylko jedną kopalnię tego surowca. Produkcja tej kopalni, niska i prowadzona prymitywnymi metodami, pokrywała ówczesne potrzeby, okazała się jednak stanowczo niewystarczająca dla przemysłu socjalistycznego. Wzrastająca z każdym rokiem wytwórczość kwasu siarkowego kazała szukać nowych źródeł zaopatrzenia. Należało jak najrychlej zwiększyć wydobycie kopalni „Staszic” oraz przystąpić do właściwego eksploataowania krajowych markazytów. Mimo dość znacznego postępu na tych odcinkach — zagadnienie surowców siarkonośnych nie jest u nas całkowicie rozwiązane. Trzeba przyznać, że kopalnia „Staszic” wydobywa obecnie trzy razy więcej piryty niż w roku 1946 — lecz trzeba również podkreślić, że tempo rozwojowe tej kopalni jest niedostateczne i że nie wykorzystano wszystkich możliwości zwiększenia wydobycia oraz poprawy jakości. Sprawa ta pozostaje nadal otwarta. Wzrost urobku piritów i markazytów, zastosowanie anhydrytu — dało w rezultacie tę korzyść, że mimo znacznego powiększenia produkcji kwasu siarkowego pula importowa utrzymuje się w ostatnich trzech latach na równym poziomie. Stan taki nas jednak nie zadowala, gdyż dążeniem naszym jest całkowite uniezależnienie się od importu.

Prace jakie ostatnio w tym kierunku prowadzi Instytut Kwa-

su Siarkowego napawają nas pełnym optymizmem i wskazują na to, że już w niedługim czasie problem surowcowy przestanie istnieć.

W celu wszechstronnego naświetlenia przeobrażeń, jakie nastąpiły w przemyśle kwasu siarkowego w Polsce Ludowej, musimy zatrzymać się nieco przy wspomnianym wyżej Instytucie Kwasu Siarkowego. Placówka ta powstała w zasadzie dopiero w roku 1952, lecz tzw. Centralne Laboratoria Doświadczalne egzystowały już od dawna przy większych zakładach produkcyjnych. Instytut przejął zwierzchnictwo nad tymi laboratoriami i nadał ich pracy właściwy kierunek.

Działalność Instytutu obejmuje nie tylko zagadnienia teoretyczne, czysto naukowe z dziedziny kwasu siarkowego i nawozów fosforowych, lecz co najważniejsze włącza się aktywnie w bieżącą pracę oddziałów produkcyjnych. Prócz opracowywania problematyki rozwojowej przemysłu kwasu siarkowego w oparciu o najnowsze zdobycze naukowe i techniczne — grupy interwencyjne Instytutu operują na zakładach, ustawiając reżimy technologiczne i parametry procesów produkcyjnych.

Badania Instytutu idą w trzech głównych kierunkach:

- 1) zwiększenia zdolności produkcyjnych posiadanych agregatów,
- 2) eliminowania z procesu surowców deficytowych i importowych,
- 3) wynalezienia nowych oryginalnych metod produkcyjnych opartych o krajowe zasoby surowcowe.

To powiązanie nauki czystej z praktyką dało już bardzo poważne rezultaty. Szczupłe ramy niniejszego artykułu nie pozwalają na ich szersze omówienie i staną się one tematem osobnej rozprawy. W tym miejscu chcielibyśmy tylko podkreślić, że utworzenie takiej placówki — z takim właśnie programem działania było nie do pomyślenia w Polsce przedwrześniowej, a stało się faktem w Polsce Ludowej.

Spoglądając w perspektywie dziesięciolecia władzy ludowej w Polsce na przemysł kwasu siarkowego spostrzegamy, że nie stanął on w miejscu lecz włączył się aktywnie w nurt budownictwa socjalistycznego. Postaramy się stwierdzenie powyższe wszechstronnie udowodnić, w tym celu przedstawimy czytelnikowi szereg zestawień ilustrujących osiągnięcia przemysłu kwasu siarkowego na poszczególnych odcinkach:

1. Produkcja wg ilości

Gdy przyjmiemy wyniki roku 1949 za 100, wzrost produkcji będzie następujący:

L.p.	Rok	Produkcja ogółem	w tym	
			z blendy	z innych surowców
1	1946	51	85	22
2	1949	100	100	100
3	1950	113	105	120
4	1951	113	109	115
5	1952	139	109	162
6	1953	153	113	185
7	1954	172	116	217
8	1955	182	118	234

A zatem wyniki roku 1953 są trzykrotnie wyższe od wyników uzyskanych w roku 1946, przy czym produkcja kwasu na bazie piritów i anhydrytu wzrosła nawet 9-krotnie.

2. Udział poszczególnych surowców w produkcji globalnej:

Lp.	Rok	Kwas siarkowy z		
		blendy cynkowej	pirytów, markazytów	anhydrytu
1	1946	75,5	24,5	—
2	1949	45	55	—
3	1950	41	59	—
4	1951	43	52	5
5	1952	35	56	9
6	1953	33	54	13
7	1954	30	56	14
8	1955	29	56	15

Tabela powyższa nabiera szczególnego wyrazu przy konfrontacji z tabelą poprzednią. Mimo wzrostu produkcji kwasu z blendy — udział blendy cynkowej w ogólnej masie surowcowej z każdym rokiem maleje dając tym samym dowód burzliwego wzrostu potencjału wytwórczego fabryk podległych Ministerstwu Przemysłu Chemicznego.

3. Efekty produkcyjne i ekonomiczne ekspertyzy radzieckiej:

a) wzrost produkcji fabryk intensyfikowanych.

Lp.	Rok	Luboń	Wałbrzych	Gliwice	Szczecin
1	1949	100	100	100	100
2	1950	101	85	136	765
3	1951	88	42	99	995
4	1952	113	109	162	1046
5	1953	123	115	186	1270
6	1954	148	120	228	1520
7	1955	187	120	236	1740

Uderza tu w pierwszym rzędzie słaby wynik roku 1951. Stan ten powstał na skutek natężenia prac inwestycyjnych i remontowych związanych z rekonstrukcją.

Obciążenie pieców prążeń pylek suchym

A — średnia roczna B — najlepszy miesiąc w roku

Lp.	Zakład	Jednostka miary	Założenia I fazy ekspertyzy	W y k o n a n i e						Plan
				A B	1949	1950	1951	1952	1953	1954
1	Poznań	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2/24 \text{ h}}$	150	A B	107 —	98 —	121,5 150	127,9 141,5	117,37 138,84	140,77 —
2	Wałbrzych	„	150	A B	96,5 —	93,5 —	114,5 140,9	130,5 161,1	141,90 160,93	142,73 —
3	Gliwice	„	150	A B	73 —	82 —	105,3 120,9	125,3 134,48	116,60 145,99	142,35 —
4	Szczecin	„	150	A B	— —	78,29 —	93,4 103,99	96,49 97,90	121,07 152,02	108,73 —

Wydajność kg 100% kwasu siarkowego z 1 m³ aparatury absorpcyjnej

Lp.	Zakład	Jednostka miary	Założenia I fazy ekspertyzy	W y k o n a n i e						Plan
				A B	1949	1950	1951	1952	1953	1954
1	Poznań	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3/24 \text{ h}}$	60	A B	6,7 —	8,3 —	6,2 8,4	10,9 20,3	31,56 40,60	37,3 —
2	Wałbrzych	„	60	A B	19 —	17,7 —	15,6 34,8	44,2 49,6	43,73 53,23	47,1 —
3	Gliwice	„	60	A B	10,6 —	12,2 —	12,9 42,6	44,9 54,9	51,63 66,66	58,2 —
4	Szczecin	„	60	A B	12,3 —	21,6 —	36,6 38,7	31,9 49,8	32,75 39,00	44,6 —

Rok 1953 świadczy już o opanowaniu sytuacji. Znamienny jest np. wzrost produkcji w Gliwickiej Fabryce Kwasu Siarkowego. Przed intensyfikacją osiągnęła Fabryka Gliwicka najwyższą swoją produkcję w ilości 16 000 t. (1950 r.). Po zintensyfikowaniu systemu uzyskała w roku 1952 wzrost o 3000 t, w r. 1953 o 6000 t a plan na 1954 zakłada wzrost o 11000 t. Podobnie wygląda na innych zakładach.

b) Kształtowanie się wskaźników wydajności aparatury:

Tabele poniższe najlepiej określają wartość ekspertyzy radzieckiej. Zwiększenie mocy piecowni o średnio 50% i średnio prawie pięciokrotny uzysk z 1 m³ aparatury w stosunku do stanu z roku 1949 oto wskaźniki, które nie wymagają dalszych komentarzy. Wyniki najlepszych miesięcy wskazują wyraźnie na to, że stoimy zaledwie na półmetku i że najbliższe miesiące i lata przyniosą dalszą poprawę wskaźników, a co za tym idzie dalszy znaczny wzrost produkcji kwasu siarkowego.

Na przestrzeni 10 lat Polski Socjalistycznej dokonało się zatem zasadnicze przeobrażenie przemysłu kwasu siarkowego. W ramach 3-letniego Planu Odbudowy usunięto zniszczenia wojenne, a w latach następnych zlikwidowano prawie całkowicie prymityw techniczny fabryk.

Pod koniec planu 6-letniego będziemy już mieli względnie nowoczesny przemysł siarkowy. Wychowaliśmy szerokie rzesze robotników, majstrów i inżynierów, podnieśliśmy ich kwalifikacje zawodowe i polityczne. Otwarto drogę postępowi technicznemu, który w oparciu o wzory i metody radzieckie ma szerokie możliwości rozwoju. Zmieniła się diametralnie sytuacja surowcowa. Czynniki te pozwalają z optymizmem patrzeć w przyszłość.

IX Plenum KC PZPR wyraźnie określa zadania, jakie stoją obecnie przed przemysłem kwasu siarkowego. Produkcja kwasu musi w szybkim tempie rosnąć, aby zabezpieczyć planowy rozwój produkcji rolnej oraz innych gałęzi przemysłowych. Zadania te przemysł kwasu siarkowego niewątpliwie wykona.

O koloidalnej agregacji ciał powierzchniowo czynnych i jej wpływie na działanie piorące*)

E. Szmidtgal

661.185:541.182

Mydła i inne ciała powierzchniowo czynne w najbardziej rozcieńczonych roztworach wodnych znajdują się w stanie molekularnej dyspersji. Przy stopniowym zwiększaniu stężenia roztworu ten stan rzeczy trwa aż do momentu osiągnięcia pewnego stężenia, zwanego stężeniem krytycznym. Od chwili przekroczenia tego stężenia krytycznego całkowity nadmiar rozpuszczonego ciała powierzchniowo czynnego ponad stężenie krytyczne agreguje się w tzw. micela, podczas gdy reszta ciała powierzchniowo czynnego nadal zachowuje molekularny stan dyspersji.

Z uwagi na zdolność dysocjowania na jony, a zarazem też agregowania się w micela, ciała powierzchniowo czynne jonotwórcze bywają też określane mianem elektrolitów koloidalnych. W odróżnieniu od elektrolitów koloidalnych ciała powierzchniowo czynne niejonotwórcze bywają określane nazwą koloidów micelarnych.

Według współczesnych poglądów stężenia krytyczne elektrolitów koloidalnych leżą ogólnie przy wartościach 0,03 n do 0,0003 n, co odpowiada orientacyjnie 0,7 do 0,01%. Wartość stężenia krytycznego przy tym nie zależy praktycznie od rodzaju hydrofilowej grupy, lecz głównie od długości hydrofobowego elementu cząsteczki.

W poniższej tabeli podane są wartości stężeń krytycznych niektórych elektrolitów koloidalnych¹⁾.

Tabela I.

Nazwa ciała powierzchniowo czynnego	Temperatura	Wartość stężenia krytycznego moli/litr
Laurynian potasowy	25°C	0,026
Bromek dodecylpirydyniowy	25°C	0,016
Chlorek dodecyloamoniowy	30°C	0,014
Abietynian potasowy	25°C	0,012
Sulfonian n-dodecyłu	30°C	0,010
Sulfonian n-tetradecylu	45°C	0,003
Palmitynian potasowy	50°C	0,0022
Sulfonian dodecylobenzenu	60°C	0,0012
Oleinian potasowy	50°C	0,0012 — 0,0014
Oleinian potasowy	25°C	0,0008 — 0,0010
Sulfonian heksadecylu	55°C	0,0009
Stearynian potasowy	60°C	0,0005

Jeśli chodzi o rozmiary miceli, są one w każdym razie tak małe, że nie dają się ocenić ani metodami optycznymi, ani rentgenograficznymi. G. S. Hartley i D. Runnicles²⁾ określili przybliżoną wielkość niektórych miceli na podstawie pomiarów dyfuzji. Stwierdzili oni, że micela kationoaktywnego bromku cetylopyridyniowego $C_{16}H_{31} \cdot C_5H_5N \cdot Br$ mają wymiar odpowiadający w przybliżeniu dwóm długościom łańcucha węglowodorowego o zawartości 16 atomów węgla, czyli około 5 m μ .

W dalszym ciągu Hartley przyjął, że micela ma kształt kulisty; wewnątrz miceli stanowią hydrofobowe elementy węglowodorowe, zaś zewnętrzną powłokę — grupy hydrofilowe, zdysocjowane czy też niezdysocjowane. Stopień zagęszczenia łańcuchów węglowodorowych w obrębie miceli wg Hartleya jest taki sam, jak w płynnym węglowodorze o tej samej długości

łańcucha. Do takiego właśnie układu cząsteczek czy też jonów w miceli przyczynia się wzajemne przyciąganie się łańcuchów węglowodorowych siłami Van der Waalsa, oraz odpychanie tych hydrofobowych elementów przez cząsteczki wody. Ponieważ zaś ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego cząsteczki wzrasta wartość i zasięg sił międzycząsteczkowego przyciągania się, im dłuższy jest łańcuch tym niższa jest wartość stężenia krytycznego.

Ilość cząsteczek czy też jonów, wchodzących w skład miceli nosi nazwę liczby micelarniej. Łączny ciężar cząsteczkowy wszystkich cząsteczek czy też jonów wchodzących w skład miceli nosi nazwę ciężaru micelarnego.

W oparciu o założoną przez siebie niezmienną budowę miceli Hartley przyjął, że liczba micelarna w ogóle nie zależy od rodzaju grupy hydrofilowej, a jedynie od długości łańcucha węglowodorowego. Z objętości, jaką zajmują pojedyncze łańcuchy węglowodorowe o 16 atomach węgla, oraz z objętości kuli o średnicy 5 m μ Hartley wyliczył, że jedna jonowa micela bromku cetylopyridyniowego zawiera około 70 łańcuchów węglowodorowych. Na tej samej zasadzie dla ciała powierzchniowo czynnego zawierającego w łańcuchu 12 atomów węgla daje się wyliczyć liczbę micelarną w wysokości 39, dla łańcucha C_{14} — 45, dla łańcucha C_{18} — 93³⁾. Jednak ostatnio H. W. Hoyer i K. J. Mysels⁴⁾ na innej drodze doszli do wniosku, że micela laurynianu potasowego zawiera znacznie więcej, bo aż 140—150 cząsteczek. Jak z tego wynika, poglądy poszczególnych autorów odnośnie wartości liczb micelarnych różnych ciał powierzchniowo czynnych dość znacznie różnią się pomiędzy sobą.

Według P. Debye⁵⁾ liczby micelarne poszczególnych ciał powierzchniowo czynnych, a nawet wartości ich stężeń krytycznych, w ogóle nie są wielkościami stałymi, a w dużej mierze zależą od jednoczesnej obecności innych elektrolitów w roztworze. W szczególności dodatek tych elektrolitów znacznie zwiększa liczbę i ciężar micelarny, a obniża stężenie krytyczne. Tezę powyższą potwierdzili też A. I. Jurzenko i R. W. Kuczer⁶⁾, toteż sugestia Hartleya o jednolitej liczbie micelarniej i jednolitej budowie miceli dla wszystkich ciał powierzchniowo czynnych o jednakowym łańcuchu nie wytrzymuje krytyki. Różni autorzy proponowali też różne inne modele przestrzenne dla struktury miceli powstającej z chwilą przekroczenia krytycznego stężenia roztworu, a w szczególności budowę elipsoidalną^{7,8)} dwuwarstwową⁹⁾ i cylindryczną¹⁰⁾. Ogólnie wydaje się, że do czasu istotnego ulepszenia metod badawczych definitywne wypowiedzenie się o kształcie i szczegółach budowy miceli powstającej przy przekroczeniu stężenia krytycznego nie jest możliwe. Jedyne co możemy uznać za rzecz ustaloną odnośnie tej miceli z uwagi na zgodność wszystkich autorów, to układ poszczególnych cząsteczek czy też jonów w miceli łańcuchami tłuszczowymi ku środkowi, zaś grupami hydrofilowymi na zewnątrz.

Dla omówionej miceli, tworzącej się w roztworach o stężeniu przekraczającym jedynie w niewielkim stopniu stężenie krytyczne, J. Stauff zaproponował nazwę małowielmiceli. Nazwa ta ma za cel odróżnienie tej formy miceli od odmiennej formy agregatów koloidalnych, tworzących się przy dalszym podnoszeniu stężenia roztworu, tak zwanych wielkowielmiceli¹¹⁾.

Wielkowielmicelami nazywamy agregaty ciała powierzchniowo czynnego dające się stwierdzić na drodze rentgenograficznej, a więc zdecydowanie większe od opisanych miceli w ścisłym tego słowa znaczeniu czyli małowielmiceli. Wielkowielmicela występują w roztworach o stężeniu powyżej 20—70 gramów na litr. Ba-

*) W sprawie podstawowych pojęć dotyczących ciał powierzchniowo czynnych odsyłamy czytelnika do artykułu E. Raabego [Przem. Chem. 29 [6], 272, (1950)], oraz pracy A. Chwali pt. „Pomocnicze środki chemiczne w przemyśle włókienniczym”, Warszawa, PWT, 1953.

dania widm rentgenowskich wykazały wysoce uporządkowaną strukturę wielkomiceli^{12,13}). W szczególności wielkomicele mają budowę blaszek złożonych z podwójnych warstw cząsteczek czy też jonów, przy czym jednakowe zakończenia cząsteczek są parami do siebie zwrócone. Pomiędzy warstwami hydrofilowych grup znajdują się przestrzenie wodne tym węższe, im wyższe stężenie roztworu. Wielkomicela jest tedy mezomorfowym układem smektycznym.

Wielkomicele powstają w wyniku przeagregowania się małowmiceli pod wpływem zwiększonego stężenia roztworu¹⁴). Stężenie roztworu, przy którym odbywa się przeagregowywanie małowmiceli w wielkomicele, bywa nazywane stężeniem krytycznym wielkomiceli. Tym samym najbardziej ścisłą nazwą dla stężenia, przy którym pojedyncze cząsteczki agregują się w małowmicelę, byłaby nazwa stężenia krytycznego małowmiceli. Ponieważ jednak dla praktyki największe znaczenie ma stężenie, przy którym powstają małowmiciele, dla tego właśnie stężenia rezerwuje się skróconą nazwę stężenia krytycznego micelarnego lub krótko— stężenia krytycznego.

W razie rozcieńczenia wodą roztworu zawierającego micle, następuje proces odwrotny do agregacji, to znaczy dezagregacja miceli. Proces ten polega na stopniowym rozpadzie istniejących miceli na cząsteczki pojedyncze, aż do momentu uzyskania przez cząsteczki pojedyncze stężenia równego krytycznemu. O ile stężenie całkowite roztworu drogą rozcieńczenia doprowadzimy do wartości niższej od krytycznego, następuje całkowita dezagregacja miceli do cząsteczek pojedynczych. Podobna dezagregacja miceli ma też miejsce przy ogrzewaniu roztworu, gdyż ze wzrostem temperatury rośnie stężenie krytyczne zarówno małowmiceli jako też i wielkomiceli.

Jak widzimy struktura wielkomiceli, a według niektórych koncepcji także struktura małowmiceli, jest wysoce uporządkowana w porównaniu ze strukturą roztworu zawierającego tylko niezagregowane cząsteczki. Dokładne układanie się cząsteczek w swojego rodzaju siatce krystalicznej wymaga pewnej ilości czasu, ale za to im dokładniej cząsteczki swoje wzajemne położenie uporządkowały, tym bliżej siebie leżą poszczególne przyciągające się łańcuchy i tym trudniej cząsteczkę z miceli jest wyrwać działaniem czynników dezagregujących. Największą też aktywność powierzchniową posiadają świeżo sporządzone roztwory mydła, w którym jeszcze nie nastąpiło całkowite uporządkowanie struktury, osiągalne przy danym stężeniu i micle mają budowę bardziej luźną³). Odwrotnie przy dłuższym przechowywaniu roztworów mydła następuje ich starzenie, przejawiające się obniżką aktywności powierzchniowej. Ta obniżka jest tylko pozorna o tyle, że ostateczny efekt działania ciała powierzchniowo czynnego pozostaje bez zmiany, jedynie stan równowagi przy użyciu roztworu zestarzałego zostaje osiągnięty później aniżeli przy użyciu roztworu świeżo sporządzonego.

Jak z powyższego widać małowmiciele, których struktura jest przedmiotem tylu sprzecznych poglądów, mogą powstawać w wyniku agregacji cząsteczek i dysponować większym lub mniejszym stopniem uporządkowania i mogą również powstawać drogą umiarkowanej lub gwałtownej dezagregacji płytkowych wielkomiceli. Najprawdopodobniej zależnie od szczegółowych warunków powstawania i czasu istnienia w układzie małowmiciele mają różne postaci i to jest przyczyną rozbieżności wyniku badań odnośnie ich budowy.

Istotną rolę w procesie prania micle są w możności odgrywać przez solubilizację hydrofobowych zanieczyszczeń typu tłuszczowego. Solubilizacja polega na wchodzeniu pewnych ilości owych substancji typu tłuszczowego w skład miceli w przestrzeni pomiędzy hydrofobowymi elementami cząsteczek powierzchniowo czynnych; następuje przy tym pewne rozsuniecie cząsteczek na zewnątrz i zwiększenie objętości miceli. Zjawisko powyższe zostało szczegółowo zbadane na wielkomicelach, ale w

przypadku małowmiceli prawdopodobnie też przebiega analogicznie.

Micelom ciał powierzchniowo czynnych przebywającym w roztworze próbowano przypisywać funkcje odtransportowywania brudu, tzn. chronienia włókna w procesie płukania przed powrotnym osadzaniem się (redepozycją) brudzących pigmentów, jakie zostały oderwane od włókna w czasie właściwego prania. W szczególności tę zdolność odtransportowywania brudu próbowano identyfikować z działaniem ochronnym wywieranym przez różne koloidalne roztwory na subtelne dyspersje np. ciał stałych. Oczywiście micela jako agregat koloidalny musiałaby tu odgrywać decydującą rolę jako ten składnik roztworów piorących, który w zakresie budowy wykazuje pewną analogię do innych ochronnych koloidów.

Działanie ochronnych koloidów najczęściej bywa mierzone jako tzw. liczba złotowa wg R. Zsigmondyego¹⁵) lub liczba rubinowa wg W. Ostwalda¹⁶). Przy oznaczaniu tych liczb mierzy się zdolność ochronnego koloidu przeciwdziałania wysalającemu działaniu elektrolitów na zawiesiny złoła lub kongorubinu. Otóż mydło, przy pomocy którego prowadzimy pranie, samo jest bardziej wrażliwe na wysalające działanie elektrolitu, aniżeli stosunkowo grube zawiesiny brudzących pigmentów, które mydło ma chronić przed flokulacją (zbiciem się). Wartości liczby złotowej czy też rubinowej mydeł i innych środków piorących są też niższe, aniżeli analogiczne wartości niektórych produktów białkowych, nie mających z kolei żadnej zdolności odtransportowywania brudu w procesie pralniczym. Wobec tego można przyjąć, że ochronne działanie koloidalne w tym sensie, w jakim się je mierzy klasycznymi metodami chemii koloidów, niewiele ma wspólnego ze zdolnością odtransportowywania brudu właściwą środkom piorącym.

Co więcej I. J. Gruntfest i E. M. Young¹⁷) zbadali zdolności odtransportowywania brudzącego pigmentu roztworów o różnych stężeniach środka piorącego i stwierdzili, że ta zdolność odtransportowywania brudu w zbadanych granicach jest proporcjonalna do ogólnego stężenia środka piorącego, a nie do stężenia miceli, a przy tym zupełnie wyraźnie, aczkolwiek w stopniu mniejszym niż przy stężeniach wyższych, występuje nawet poniżej stężenia krytycznego.

Tym samym uznać należy, że micle jako koloidalne agregaty przebywające swobodnie w roztworze wcale nie decydują o zdolności odtransportowywania brudu u danego środka piorącego. Jednak obok miceli swobodnie poruszających się w roztworze, koloidalnymi agregatami środka piorącego podlegającymi analogicznym prawom strukturalnym, są też warstwy adsorpcyjne ciała powierzchniowego czynnego na granicach faz. Te właśnie produkty agregacji środka piorącego, jak się okazuje, mają decydujący wpływ na zdolność odtransportowywania brudu w sensie pralniczym.

Według J. Langmuira¹⁸) i W. D. Harkinsa¹⁹), którzy stworzyli pojęcie aktywności powierzchniowej, a także według szeregu autorów późniejszych^{3,20}), powierzchniowa warstwa adsorpcyjna środka piorącego jest w każdym przypadku monomolekularna, to znaczy ma grubość równą długości jednej cząsteczki, a cząsteczki ciała powierzchniowo czynnego są w niej umieszczone biegunowo, grupami hydrofilowymi ku wodzie, a grupami hydrofobowymi ku fazie sąsiadującej. Jednak pomiary ilości środka piorącego, podlegającego adsorpcji, np. na powierzchni włókna, dają w wyniku znacznie wyższe wartości, aniżeli teoretyczne obliczenia adsorpcji dokonane z uwzględnieniem powierzchni i oparte na założeniu monomolekularnego charakteru warstwy. Warstewka środka piorącego o ciężarze cząsteczkowym 300 zaadsorbowana na powierzchni wełny, o ile jest rzeczywiście monomolekularna, powinna więc ważyć 0,03% na wagę wełny³). Tymczasem w wyniku pomiarów dokonanych przez szereg autorów, pomimo pewnych niezgodności między tymi poszczególnymi pomiarami, można stwierdzić ponad wszel-

ką wątpliwość, że w rzeczywistości adsorpcja ta jest wielokrotnie wyższa.

Tak więc według A. L. Meadera i B. A. Friesa²¹⁾, których wyniki są może najbardziej godne zaufania z uwagi na zastosowaną metodę pomiarów opartą na użyciu cząsteczek znakowanych radioaktywnymi izotopami, 100 g wełny adsorbuje z wodnego roztworu w stanie równowagi, a więc maksymalnie 11 miligramów równoważników, czyli do 3 g palmitynianu sodowego, i nawet do 25 miligramów równoważników, czyli do 8,7 g dodecylobenzenosulfonianu sodowego. Wynika stąd, że warstwa adsorpcyjna zawiera 100 do 290 razy więcej cząsteczek, aniżeli mogłaby pomieścić, gdyby rzeczywiście była monomolekularna. Według tychże autorów adsorpcja palmitynianu sodowego na bawełnie, aczkolwiek niższa niż na wełnie, w ciągu 5 godzin dochodzi do 1%, co, przyjmując dla uproszczenia dla bawełny i wełny ten sam stosunek powierzchni do ciężaru, oznaczałoby adsorpcję 33-krotnie wyższą od monomolekularnej. Nieco niższe, ale w zasadzie podobne wyniki adsorpcji mydła na bawełnie uzyskali też K. W. Gardiner i L. B. Smith²²⁾ (0,7%) oraz J. M. Lambert²³⁾ (0,62%). Również J. Perrin²⁴⁾ badając błonki piany, które są właściwie podwójnymi warstewkami adsorpcyjnymi na granicy faz woda/powietrze, stwierdził, że błonki te mają grubość rzędu 120 m μ , co wielokrotnie przewyższa długość cząsteczki mydlanej wynoszącą średnio 2,5 m μ .

Powyższe dane są wystarczającym dowodem polimolekularnego (w sensie grubości) charakteru powłok granicznych typowych środków piorących.

Według G. L. Juchnowskiego²⁵⁾ piana ubita na 0,5% roztworze laurynianu sodowego zawiera już nie 0,5, a przeszło 30% laurynianu. Tym samym, pomimo stosunkowo niskiego stężenia roztworu jako całości, w przestrzeni przygranicznej następuje znaczne skoncentrowanie ośrodka piorącego, co z kolei nie może pozostać bez wpływu na formę agregacji koloidalnej w tejże przestrzeni przygranicznej. Przy wymienionym stężeniu mydła w przestrzeni roztworu, przylegającej do granicy zetknięcia z powietrzem, uzasadnione jedynie jest ułożenie się cząsteczek w strukturę wielkomolekularną. J. Perrin²⁴⁾ jeszcze przed zbadaniem wielkomolekularnych agregatów przebywających swobodnie w roztworze, stwierdził, że mydło układa się w pianie warstwami o grubości równej podwójnej długości cząsteczki, a więc w ten sam sposób, jaki później rentgenograficznie stwierdzono w wielkomolekuli. Wobec tego, że rozkład sił agregujących na powierzchniach granicznych wodnego roztworu z innymi ośrodkami przedstawia się w zasadzie podobnie jak na granicy z powietrzem, należy przyjąć, że wyżej wymienioną strukturę wielkomolekularną mają też warstwy adsorpcyjne środka piorącego na wszelkich powierzchniach granicznych z ciałami hydrofobowymi.

Płukanie tkaniny po właściwym praniu polega na usuwaniu z otoczenia tkaniny niewchłoniętego nadmiaru kąpieli wraz z brudem zawieszonym w tej kąpieli i na zastąpieniu tej kąpieli świeżą wodą płuczącą. W poszczególnych operacjach płukania cząstki brudu, znajdujące się jeszcze w bezpośrednim otoczeniu tkaniny, przedostają się drogą dyfuzji oraz w wyniku mechanicznego mieszania, w głąb świeżo dolanej wody płuczącej i wraz z tą wodą zostają wylane.

Niezależnie od powyższego wody płuczące wciąż rozcieńczają roztwór środka piorącego i następuje stopniowa desorpcja środka piorącego z powierzchni włókna oraz grudek pigmentów nie usuniętych ze środowiska. Od momentu zdesorbowania warstewki środka piorącego powierzchnia włókna jest ponownie narażona na zabrudzenie, gdyby zetknęła się np. z grudką pigmentu, do której ma pewne powinowactwo. Toteż warunkiem należytego odtransportowania brudu jest należyta trwałość powłoki adsorpcyjnej msi tego rzędu, by desorpcja nie nastąpiła wcześniej, aniżeli po zupełnym usunięciu brudu z otoczenia tkaniny, to znaczy po wylaniu kolejno wszystkich kąpieli zawierających

zawieszone cząstki brudu. Jeśli ten warunek nie będzie spełniony, brud ulegnie nie odtransportowaniu, a właśnie powrotnemu osadzeniu się na włóknie, czyli redepozycji, i białe włókno po kilku takich praniach ulegnie stopniowemu zaszarzeniu.

Odporność warstwy adsorpcyjnej środka piorącego na desorpcję będą powodowały te same czynniki, które sprzyjają agregowaniu się i adsorpcji w przestrzeni przygranicznej, a więc:

- a — siły wzajemnego przyciągania się poszczególnych łańcuchów węglowodorowych,
- b — siły odpychania przez wodę hydrofobowych łańcuchów węglowodorowych,
- c — siły przyciągania łańcuchów węglowodorowych przez zewnętrzną fazę graniczącą w danym miejscu z roztworem.

Wielkość sił międzycząsteczkowych wzajemnego przyciągania się łańcuchów węglowodorowych, a także hydrofobia tych łańcuchów zależą od długości i budowy łańcucha, a w szczególności wzrastają ze wzrostem długości łańcucha do C₁₈ — C₂₀ i osiągają swoje maksimum przy prostym ukształtowaniu łańcucha i skrajnym doczepieniu grupy funkcyjnej. I też H. Stüpel²⁶⁾, zgodnie zresztą z wielokrotnymi spostrzeżeniami praktyków drogą pomiarów laboratoryjnych wykazał, że mydła i sole sulfoestrów, odpowiadające wyżej podanej charakterystyce, mają znacznie wyższą zdolność odtransportowywania brudu z bawełny, aniżeli środki piorące z krótszymi łańcuchami, jak np. sól sulfoestru laurylowego, lub dodecylobenzenosulfonian sodowy. Jednocześnie Meader i Fries²¹⁾ stwierdzili doświadczalnie kolosalną przewagę palmitynianu sodowego nad dodecylobenzenosulfonianem w zakresie odporności na desorpcję z włókna bawełnianego, odpowiadającą rzeczywistej różnicy w zakresie zdolności odtransportowywania brudu z bawełny, jaka istnieje między tymi dwoma środkami piorącymi.

Bawełna jako włókno celulozowe wykazuje w stosunku do hydrofobowych elementów cząsteczek powierzchniowo czynnych jedynie bardzo słabe siły przyciągania. W tych warunkach o odporności adsorpcyjnej warstwy środka piorącego na desorpcję decyduje nie przyciąganie hydrofobowych elementów cząsteczek powierzchniowo czynnych przez bawełnę, lecz wypychanie ich przez wodę na zewnątrz, oraz własna skłonność cząsteczek do agregowania się. Dostateczną zdolność odtransportowywania brudu z bawełny, jak to już podano, przejawiają też tylko te środki piorące, które mają odpowiednio długi łańcuch węglowodorowy — nie niżej C₁₆ i to pozbawiony rozgałęzień, oraz ze skrajnie doczeploną grupą funkcyjną.

Odmienne przedstawia się sprawa w przypadku prania wełny. Wełna w sensie budowy chemicznej zawiera w swoim składzie dużo grup amidowych, które rozwijają szczególnie intensywne pole sił międzycząsteczkowych, wyrażające się wartością kohezji molarnej aż $9,11 \times 10^{-13}$ ergów na grupę, czyli 13200 kal/mol²⁷⁾. W tych warunkach powierzchnia wełny wprawdzie znacznie mocniej niż bawełna adsorbuje wszelkie zanieczyszczenia, ale w razie usunięcia brudu przez środek piorący, dzięki swemu mocnemu polu sił międzycząsteczkowych, stwarza na swej powierzchni granicznej z roztworem grubą warstwę adsorpcyjną odporną na desorpcję nawet wtedy, gdy działające w obrębie roztworu siły agregacji i odpychanie grup hydrofobowych są nieznaczne. Meader i Fries²¹⁾ stwierdzili, że dodecylobenzenosulfonian sodowy, który na powierzchni bawełny adsorbował się stosunkowo słabo, a desorbował się szczególnie łatwo, na powierzchni wełny adsorbuje się w bardzo dużej ilości, i to pod postacią warstwy nader odpornej na desorpcję. Pokrywa się to z praktycznie stwierdzonym faktem, że w odróżnieniu od bawełny, wełnę doskonale piorą z całkowitym odtransportowaniem brudu oderwanego od włókna nie tylko karbonowe mydła i sulfoestry o dłuższych prostych łańcuchach, lecz także liczne inne ciała powierzchniowo czynne o łańcuchach znacznie krótszych lub rozgałęzionych, względnie z centralnym położeniem grupy hydrofilowej.

Literatura

1. H. B. Klevens, J. amer. Oil. chem. Soc., **30**, 74, (1953)
2. G. S. Hartley, D. Runnicles, Proc. Roy. Soc. A **168**, 420, (1938)
3. A. Chwała, Fette Seifen, **48**, 435, (1941)
4. H. W. Hoyer, K. J. Mysels, J. phys. colloid. Chem., **54**, 966, (1950)
5. P. Debye, J. phys. colloid. Chem., **53**, 1, (1949)
6. A. I. Jurzenko, R. W. Kuczer, Kolloid. Z., **14**, 219 (1952)
7. E. W. Hughes, Amer. phys. Soc. Meeting N. Y. Sept. 1945
8. F. H. Müller, Kolloid. Z., **108**, 66, (1944)
9. R. W. Mattoon, R. S. Stearns, W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **15**, 209, (1947); **16**, 644, (1948)
10. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **16**, 156, (1948)
11. J. Stauff, Z. phys. Chem., Abt. A **183**, 55, (1938); **185**, 45, (1939); Kolloid. Z., **89** 224,, (1939)
12. K. Hess, J. Gundermann, Ber., **70**, 1800, (1937); K. Hess, H. Kiessig, W. Philipoff, Naturwiss., **26**, 184, (1938); Kolloid. Z., **88**, 40, (1939)
13. W. D. Harkins, R. W. Mattoon, M. L. Corrin, J. colloid. Sci., **1**, 106, (1946); J. am. chem. Soc., **68**, 220, 1946)
14. A. S. C. Lawrence, Trans. Faraday Soc., **31**, 189, (1935)
15. R. Zsigmondy, Z. anal. Chem., **40**, 708, (1901)
16. W. Ostwald, Kolloid. Beih., **10**, 179, (1919)
17. I. J. Grunfest, E. M. Young, J. amer. Oil. chem. Soc., **26**, 236, (1949)
18. J. Langmuir, J. amer. chem. Soc., **38**, 2246, (1916); **39**, 1848, (1917)
19. W. D. Harkins, D. G. Davies, C. Brown, J. amer. chem. Soc., **39**, 354, 541, (1917)
20. W. Kling, Angew. Chem. **62**, 305, (1950)
21. A. L. Meader jr., B. A. Fries, Ind. Engng. Chem., **44**, 1636, (1952)
22. K. W. Gardiner, L. B. Smith, J. amer. Oil chem. Soc., **26**, 194, (1949)
23. J. M. Lambert, Ind. Engng. Chem., **42**, 1394, (1950)
24. J. Perrin, Kolloid. Z., **51**, 2, (1930)
25. G. L. Juchnowski, Technologie piererabotki żirow, Praca zbiorowa, Moskwa—Leningrad, 1950.
26. H. Stüpel, Fette Seifen, **55**, 583, (1953)
27. M. Dunkel, Z. phys. Chem. Abt. A. **138**, 42, (1928)

Zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym

E. Pischinger

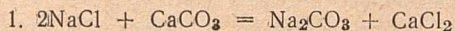
661.321.36

Zakład Technologii Chemicznej U. M. K. w Toruniu

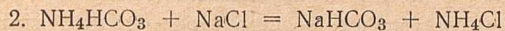
Część II

Nawiązując do naszego artykułu o zużytkowaniu odpadków w przemyśle sodowym, pragniemy zwrócić uwagę na jeszcze jedną i, jak nam się wydaje, niemniej ważną stronę tego zagadnienia.

Przedstawiając proces Solvaya sumarycznym równaniem:



możemy łatwo wyliczyć ilość powstającego w wyniku tego procesu rozpuszczalnego chlorku wapnia, który w cieczy z destylatora poprzez osadniki tzw. białego morza dostaje się do naszych rzek. Ilość tę należy powiększyć jeszcze o ilość nieprze-reagowanej soli kamiennej. Reakcja bowiem wg równania:



zachodzi tylko w ok. 70%. W rezultacie fabryka produkująca 600 t/24h sody surowej — przykład takiej fabryki rozważaliśmy także w poprzednim artykule — zmuszona jest odprowadzić w ściekach pod postacią rozpuszczalnych chlorków — 624 t $CaCl_2$ + 255 t NaCl, czyli razem 879 t rozpuszczalnych chlorków wapnia i sodu na dobę.

Obliczmy teraz zasolenie wód górnej Noteci, jakie nastąpi w rejonie takiego zakładu, przyjmując tak, jak to będzie w rzeczywistości, że cała ilość rozpuszczalnych chlorków a więc 879 t soli/24 godz zostanie odprowadzona do rzeki.

Według danych z r. 1950 Państwowego Instytutu Hydrologiczno-Meteorologicznego w Poznaniu notowano następujące przepływy na skanalizowanej Noteci górnej.

Przepływ	Qm³/sek		przewidziane zasolenie CaCl₂ + NaCl w mg/l	
	wiosenny	letni	wiosenny	letni
najniższy	0,85	0,60	12000	17000
średnia z najniższych rocznych	2,02	1,41	5087	7215
średnia roczna	2,78	1,95	3659	5217

Z tablicy tej widzimy, że w okresie wiosennym przy średnim przepływie wody zasolenie skanalizowanej Noteci górnej prze-

kroczy wszelkie dopuszczalne granice, a w okresie letnim osiągniemy zasolenie przewyższające zasolenie Bałtyku, które wynosi w chlorkach ok. 10220 mg/l.

Jest rzeczą oczywistą, że taka woda nie nadaje się do picia zarówno dla ludzi, jak dla bydła, a także nie nadaje się do niektórych celów przemysłowych.

Stan dłuższy takiego zasolenia może przynieść niepowetowane straty w rybołowie zlewiska wód Noteci górnej i w sianozbiorach nadnoteckich.

Przytaczamy z kolei obecny stan zasolenia*), który całkowicie potwierdza nasze przewidywania i obliczenia.

Zawartość Cl w mg/l w skanalizowanej Noteci górnej w odległość 4 km od ujścia ścieków fabrycznych w dół rzeki wynosiła w 1952 r.

w dn.	5.VI.	7.VII.	6.VIII.	8.IX.
	1282	1910	3054	3245

najwyższy stan zasolenia stwierdzono w dn. 28.VI. 6700 mg/l
najniższy stan zasolenia w dn. 5.VI. 1282 mg/l

Z tych przewidywań i przytoczonego stanu faktycznego wynika konieczność pobudowania w czasie możliwie krótkim projektowanego rurociągu dla ścieków do Wisły.

Nielepiej przedstawiać się będzie stan zasolenia Wisły w górnym jej biegu pod Krakowem w razie poważnej rozbudowy przemysłu sodowego w tym rejonie. Nie dysponujemy tu zupełnie ścisłymi danymi i stąd nasze obliczenia będą miały charakter przybliżony

Przepływ wody pod Krakowem w stanie suszy, który to stan rozciąga się niekiedy na kilkadziesiąt dni w roku, wynosi:

niski przepływ 14 m³/sek,
średni przepływ 60 m³/sek

Stąd zasolenie przy takim samym założeniu produkcyjnym (tj. 600 t. sody surowej/24 godz) będzie wynosić:

w okresie suszy 726 mg/l
przy średnim przepływie około 170 mg/l

Widzimy, że i tu przy dalszym zwiększeniu produkcji sody trzeba będzie mieć na uwadze niebezpieczeństwo zasolenia. Wisły, które może mieć ujemny wpływ na przydatność wody do

*) Oznaczenia wykonane w ramach obszernej pracy dotyczącej zasolenia zlewni wód Noteci, a prowadzonej przez Zakład Technologii U. M. K.

picia dla ludności, na hodowlę ryb i pracę niektórych zakładów przemysłowych użytkujących wodę z Wisły.

Biorąc z kolei pod uwagę przepływ wody w okresie suszy pod Toruniem, który to stan również może trwać kilkadziesiąt dni i wynosi wg danych P. I. H. M. w Poznaniu 200 m³/sek, możemy obliczyć (przy założeniu, że dopuszczalna granica zasolenia ze względu na przydatność wody do picia wynosi 200 mg/l), kres rozwoju produkcji naszego przemysłu sodowego, o ile nie znajdziemy innego rozwiązania, jak spuszczenie ścieków do Wisły. Kres ten osiągnięty będzie przy produkcji dziennej 2340 t sody, niezależnie od tego, czy sodę produkować będziemy w jednym czy w wielu zakładach poniżej Torunia.

Tymczasem zdaje się rzeczą wcale uzasadnioną, że Polska może i powinna stać się jednym z czołowych krajów eksportujących sodę. Zapasy soli kamiennej i kamienia wapiennego, tych podstawowych surowców przemysłu sodowego, są praktycznie biorąc w Polsce niewyczerpane.

Należy naszym zdaniem już dziś przygotować sobie możliwość znacznej rozbudowy przemysłu sodowego także z punktu widzenia gospodarki odpadkami przemysłu sodowego. Jeżeli chcemy zachować rozsądną gospodarkę wodną i nie dopuścić do zasolenia rzek, a z drugiej strony myślimy o poważnym powiększeniu naszego przemysłu sodowego, to już dziś jest czas, by pomyśleć o takiej zmianie procesu technologicznego sody, lub rozwinięciu przemysłu chlorku wapnia, któreby zapobiegły groźnemu zjawisku zasolenia naszych rzek.

Pragniemy w dalszym ciągu naszego artykułu zwrócić uwagę na kilka możliwości rozwiązania tego zagadnienia.

Wszelka zmiana procesu technologicznego sody musi mieć zawsze na uwadze — przy zachowaniu surowca soli kamiennej — użytkowanie w tej czy innej formie reszty chlorowej i w tym leży główna trudność takiej zmiany. A więc możnaby zmienić ostatnią fazę procesu sodowego w ten sposób, by nie przeprowadzać procesu regeneracji amoniaku w myśl reakcji:



lecz produkować chlorek amonowy i ten w postaci mieszanego nawozu azotowego wprowadzać do gleby. Należałoby wtedy fabryki sody powiązać w kombinaty z przemysłem azotowym dla dostarczenia amoniaku. Odpadnie wtedy całkowicie zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym i związanych z nim kosztów. Byłby to najbardziej radykalny sposób rozwiązania tego zagadnienia. Niestety, jak dotychczas, rolnicy niechętnie widzą stosowanie azotu w formie chlorku amonowego.

Jeżeli natomiast pozostaniemy przy regeneracji amoniaku, wówczas musimy znaleźć zastosowanie dla chlorku wapnia. Trudność przy takim rozwiązaniu leży już w tym, że chlorek wapnia otrzymujemy pod postacią stosunkowo rozcieńczonego roztworu, który należy odwozić, co z kolei wymaga zużycia dużych ilości ciepła. Jeszcze większa trudność leży w ogromnych ilościach otrzymywanego chlorku wapnia, a więc projektowane zastosowanie musi być masowe.

Masowym odbiorcą chlorku wapnia może i powinien stać się przemysł budowlany. Dodatek bowiem chlorku wapnia do betonu pozwala na betonowanie w okresie późno jesiennym, zimowym i wczesno wiosennym, kiedy wiązanie cementu na skutek chłódów jest b. utrudnione. Zastosowanie chlorku wapnia przyspiesza wiązanie cementu i pozwala na wcześniejsze rozszalowanie, co daje dodatkową oszczędność w drzewie przy szalowaniu. Przytoczę tu niektóre dane prof. Bukowskiego, który zestawiał wyniki badań obcych i swoich w obszernym rozdziale swej „Technologii Zapraw i Betonów“, a sam był w Polsce pionierem tych badań. Wpływ chlorku wapnia na czas wią-

zania cementu, jeden z ważnych parametrów przy produkcji betonu, ilustruje tabela I.

Tabela I

Wpływ chlorku wapnia na wiązanie cementów wg różnych badań zagranicznych.
(zaczyn normalny)

p = początek

k = koniec

h = czas wiązania

Rodzaj cementu portlandzkiego	bez chlorku wapnia			z chlorkiem wapnia			
	p	k	h	stos.	p	k	h
norm. (1)	3 ¹⁵	7 ⁰⁰	3 ⁴⁵	chw/c=2%	1 ¹⁰	2 ⁵⁰	1 ⁴⁰
norm. (2)	2 ⁴⁰	6 ⁴⁵	4 ⁰⁵		1 ⁴⁰	3 ¹⁵	1 ³⁵
prz. (3)	2 ⁰⁵	6 ¹⁵	4 ¹⁰		1 ⁴⁰	5 ¹⁵	3 ³⁵
prz. (4)	2 ⁰⁰	4 ⁰⁰	2 ⁰⁰	chw/c=2,7%	1 ⁰⁰	2 ¹⁰	1 ¹⁰
norm. (5)	1 ²⁰	8 ⁵⁰	7 ³⁰	chw/w=5%	1 ⁰⁰	5 ¹⁰	4 ¹⁰
norm. (6)	1 ¹⁰	6 ⁵⁵	5 ⁴⁵		0 ⁵⁵	4 ¹⁵	3 ²⁰
norm. (7)	1 ¹⁵	7 ¹⁵	6 ⁰⁰		1 ⁰⁰	6 ⁰⁰	5 ⁰⁰

Widzimy tu wybitny wpływ dodatku chlorku wapnia na przyspieszenie początku i końca wiązania oraz skracający okres wiązania. Podobnie możemy zauważyć korzystny wpływ dodatku chlorku wapnia na przepuszczalność betonu, na jego konsystencję i wytrzymałość.

Prof. Bukowski badał np. wpływ chlorku wapnia na wytrzymałość betonów z dziesięciu różnych polskich cementów i znalazł przy stosunku chlorku wapnia do cementu wynoszącym 2% następujące przyrosty wytrzymałości w % w porównaniu z wytrzymałościami analogicznych próbek betonu, ale bez chlorku wapnia:

po upływie	1	3	8	28 dni
średni przyrost				
wytrzymałości	116	29	10	3

Widzimy przyrosty wytrzymałości betonu we wszystkich okresach, a szczególnie w pierwszych okresach, co ma duże znaczenie przy szybkościowym betonowaniu.

Wielkość dodatku chlorku wapnia do betonu zależy od szeregu czynników i różni się w zależności od rodzaju użytego betonu i celu, do którego beton służy. Na ogół wszyscy badacze zgadzają się, że stosunek chlorku wapnia do cementu w betonie winien wynosić nie mniej niż 2% i nie więcej niż 4%.

Jeżeli ustalimy ten dodatek na 3%, aby mieć podstawę do kalkulacji potrzebnej ilości chlorku wapnia dla krajowego przemysłu budowlanego, to zapotrzebowanie tylko krajowego rynku wyniesie z końcem planu 6-letniego ok. 140 tys. t chlorku wapnia ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), co odpowiada dziennej produkcji tego artykułu ok. 400 t. A przecież budownictwo przemysłowe krajów demokracji ludowej również będzie zainteresowane w szerokim zastosowaniu chlorku wapnia, choćby dla utrzymania sezonu budowlanego w okresie zimowym na odpowiednim poziomie.

Chlorek wapnia jest nie tylko stosowany jako domieszka do betonu, ale znajduje także szerokie zastosowanie za granicą w budownictwie drogowym w celach impregnacji betonu. Cel tej impregnacji wg prof. Bukowskiego — polega na utrzymywaniu w betonie pewnej wilgoci, na wsiąkaniu chlorku wapnia w głąb betonu i tworzeniu tam pewnych korzystnych dla własności betonu związków chemicznych. W tym celu posypuje się nawierzchnię betonową bezpośrednio po związaniu warstwą chlorku wapnia.

Przeprowadzone w laboratorium Zakładu Technologii Nieorganicznej próby, mające na celu zbadanie wpływu dodatku chlorku wapnia do mączki surowej na obniżanie temperatury

spiekania klinkieru, dały jak dotychczas zachęcające wyniki, które wymagają jednakże jeszcze pogłębienia i sprawdzenia w skali półtechnicznej. Wg tych prób dodatek chlorku wapnia w ilości 1% do mączki surowej pozwala obniżyć temperaturę spiekania do 1320°C. Należałoby się zatem zastanowić, czy nie byłoby korzystnie zastąpić częściowo dodatek gipsu w cemencie chlorkiem wapnia i w ten sposób uzyskać od razu specjalny gatunek cementu nadający się do szybkiego betonowania wtedy, gdy chodzi o duże początkowe wytrzymałości, lub o betonowanie w okresie zimowym.

Jak więc widzimy z danych celowo tu może zbyt szczegółowo przytoczonych, zapotrzebowanie na chlorek wapnia jest

potencjalnie bardzo duże, zwłaszcza jeżeli wziąć pod uwagę możliwości eksportowe do krajów demokracji ludowej.

Podane tu niektóre możliwości zastosowania chlorku wapnia nie wyczerpują nawet w części tego zagadnienia, nie stanowią również jedynego sposobu jego rozwiązania, mają natomiast skłonić powołane czynniki do zajęcia się zagadnieniem odpadków przemysłu sodowego, które prędzej czy później samo się wyłoni, ale wtedy już w formie trudniejszej do opanowania.

Literatura

1. E. Pischinger, *Przem. Chem.* 32(9) 182 1953.
2. Br. Bukowski, *Technologia Betonów i Zapraw.*
3. Iliński, *Osnownyje puti razwitia sodowej promyslennosti, SSSR, Moskwa 1936.*
4. Te-Pan-Hou, *Proizvodstvo sody, Moskwa 1948.*

Heparyna

A. Zbrożyna

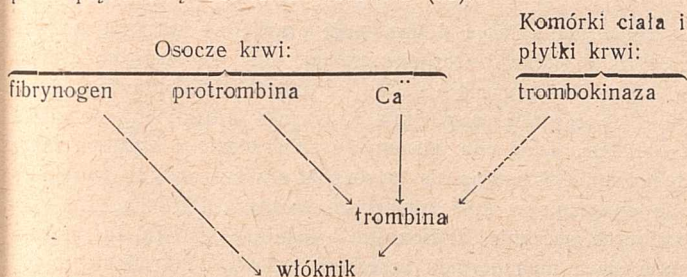
Instytut Farmaceutyczny

65.771.6:547.995.17

Krzepnięcie krwi przebiega w dwu stadiach:

1. Utworzenie czynnej trombiny.
2. Przemiana fibrynogenu we włóknik pod działaniem trombiny.

Ogólny schemat krzepnięcia do dnia dzisiejszego aktualny podał pięćdziesiąt lat temu Morawitz (18).

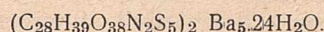


W pierwszym stadium przemiana protrombiny w trombinę odbywa się pod wpływem enzymu trombokinazy (tromboplastyny) w obecności jonów Ca^{2+} . Trombokinaza znajduje się w płytkach krwi i tkankach. Wiadomo jest, że na funkcję trombokinazy składa się szereg czynników współdziałających wzajemnie ze sobą. Z tego to powodu proces krzepnięcia krwi nie jest tak prosty, jak to przedstawia schemat Morawitza. Oprócz czynników powodujących krzepnięcie istnieją również pewne substancje hamujące ten proces. Najważniejszym naturalnym związkiem posiadającym takie własności jest hormon heparyna.

Mechanizm działania heparyny jest do dziś sprawą niewyjaśnioną. Istnieje wiele teorii, nie są one jednak poparte dostatecznym materiałem doświadczalnym. Poglądy na ten temat są często sprzeczne. Według jednych badaczy heparyna działa w pierwszym stadium krzepnięcia krwi, według innych natomiast nie bierze ona udziału w pierwszym stadium lecz tylko w drugim działając jako inhibitor trombiny (7) (19).

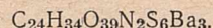
Odkrycie heparyny zawdzięcza się pracom McLeana (15), który w 1916 r. zajmując się wydzielaniem z wątroby lipidów zwiększających krzepnięcie krwi wyodrębnił związek o przeciwnych własnościach fizjologicznych. Pierwsze prace miały na celu uzyskanie większej ilości materiału do badań nad składem i budową heparyny. W 1918 r. Howell i Holt (6) podali metodę wyodrębniania jej z wątroby (hepar) psiej i nadali jej nazwę „heparyna” od surowca z którego została ona otrzymana. W wyniku dalszych badań nad heparyną Howell (7) stwierdził, że jest ona pochodną kwasu heksuronowego. Natomiast kanadyjscy badacze Charles i Scott (4), którzy wyosobnili z płuc wołowych heparynę i przeprowadzili ją w kry-

staliczną sól barową, stwierdzili w niej obecność aminocukru. Dalszym postępem prac nad ustaleniem budowy heparyny były badania Jorpesa (12), który stwierdził, że należy ją zaliczyć do grupy kwasów mukoityno-siarkowych. Heparyna zawiera jednak dużo więcej reszt kwasu siarkowego związanego estrowo niż inne znane związki należące do tej grupy. Jorpes wskazał również na znaczenie zawartości reszt kwasu siarkowego w heparynie. Aminocukier obecny w cząsteczce heparyny został określony wówczas jako d-glikozamina. Z ilości CO_2 uwalnianego podczas hydrolizy heparyny kwasem mineralnym Jorpes wywnioskował, że w drobinie tego hormonu obecne są jednakowe ilości reszt kwasu heksuronowego i aminocukru oraz zaproponował wzór sumaryczny $(C_{14}H_{17}O_{20}N_3S_3Na_4)_4$ poddając go pod dyskusję. Jak się później okazało, kwasem heksuronowym występującym w heparynie jest kwas d-glikuronowy (23). Dokładna analiza krystalicznej soli barowej heparyny otrzymanej z płuc i wątroby (16) wykazała, że obydwa produkty są identyczne. Charles i Todd (3) poddali sumaryczny wzór dla soli barowej



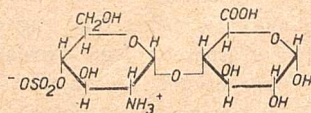
Sądziłi oni, że w drobinie heparyny znajdują się reszty acetylowe (1.6 — 2,9%). Reinert i Winterstein (20) po analizie soli sodowej doszli do wniosku, że czynność heparyny zależy od obecności reszt kwasu siarkowego jak i wielkości cząsteczki, to znaczy stopnia polimeryzacji.

Obecność grup acetylowych w dokładnie oczyszczonej soli barowej heparyny nie została jednakże potwierdzona przez Wolfroma i współpracowników (22), którzy porównali własności tego preparatu z kwasem mukoityno-siarkowym otrzymanym ze śluzówki żołądka i chondroityno-siarkowym z chrząstki kostnej. Stwierdzili oni również, że grupy aminowe glikozaminy nie są acetylowane ani też nie są wolne. Opierając się na uzyskanych danych analitycznych ustalili oni sumaryczny wzór dla soli barowej heparyny, który przedstawia się następująco:

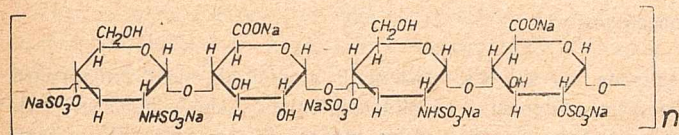


W 1950 r. Jorpes i współpracownicy (10) stwierdzili, że jedna z reszt kwasu siarkowego w heparynie jest połączona z grupą aminową glikozaminy tworząc ugrupowanie amidowe $-NH-SO_2OH$. Inne połączone są estrowo z grupami hydroksylowymi cukrów. Z kwaśnego hydrolizatu heparyny Wolfrom (21) wyodrębnił związek, który zawierał jedną grupę siarczanową związaną estrowo z heksozaminą i kwas heksuronowy o wolnej grupie hydroksylowej przy C_1 . Dla związku

tego nazwanego kwasem heparozynosiarkowym podał on następujący wzór:



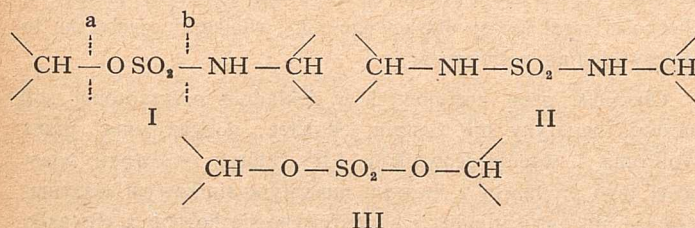
Heparyna posiada własności skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w kierunku dodatnim co wskazuje na α -d-glikozydowe wiązania między poszczególnymi elementami jednocukrowymi. Za pomocą miareczkowania nadjodanem wykrył Wolfrom w jednostce czterocukrowej obecność jednej grupy α -glikolowej (przy C₂ i C₃ jednej z drobin kwasu glikuronowego). Po alkalicznej hydrolizie obecne są natomiast dwie grupy α -glikolowe (przy obydwu drobinach kwasu glikuronowego). Opierając się na dotychczasowych danych Wolfrom podał następujący wzór podstawowej jednostki heparyny:



Opierając się na badaniach Jensena i Snellmanna (9), którzy oznaczyli ciężar drobinowy heparyny równy 16000, dla „n” należy przyjąć liczbę 13. Jak widać z powyższego wzoru, Wolfrom przyjmuje wiązania między kwasem glikuronowym, a glikozaminą w położeniu 1 : 3.

Umieszczenie grup O-siarczanowych w kwasie glikuronowym nie jest jeszcze pewne. Wolfrom przypuszcza, że inaktywacja heparyny w słabo kwaśnym roztworze bez uwalniania kwasu siarkowego polega na przesunięciu się grupy siarczanowej od azotu aminowego glikozaminy do grupy wodorotlenowej przy C₃ kwasu uronowego.

Nowsze poglądy (5) oparte na doświadczeniach, które nie wykazały prostej zależności między uwalnianiem się grup aminowych glikozaminy a stratą czynności heparyny, skłaniają się ku twierdzeniu, że czynność biologiczna heparyny zależy od kilku współdziałających czynników. Czynniki te są: 1) rozmiar cząsteczki, 2) jej kształt, 3) zawartość reszt siarczanowych (9). Obydwa pierwsze czynniki mogą istotnie zależeć od obecności przedstawionych poniżej mostków utworzonych przez reszty kwasu siarkowego:



Rozerwanie w miejscu oznaczonym literą „a” lub „b” w mostku (I) może prowadzić do wyraźnej zmiany w rozmiarze lub w kształcie cząsteczki. Gdy nastąpi ono w miejscu „a” nie zostanie uwolniona wówczas żadna z grup aminowych.

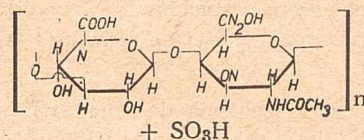
Badania Jorpesa i Jaquesa (11) (8) wykazały, że w przyrodzie nie występuje tylko jedna heparyna. Termin „heparyna” nie odpowiada zatem związkowi indywidualnemu. Różnice między heparynami otrzymanymi z organów różnych zwierząt są dość duże zarówno jeśli chodzi o ich działanie fizjologiczne, jak też o zawartość reszt kwasu siarkowego.

Podczas otrzymywania heparyny z płuc wołowych pozostają produkty uboczne, których charakter chemiczny zbliżony do heparyny świadczy o przynależności do mukopolisacharydów. Różnią się one jednak od heparyny czynnością biologiczną po-

siadając jedynie słabe własności antykoagulacyjne. Głównym ich składnikiem jest kwas chondroitynosiarkowy identyczny z otrzymanym z chrząstki kostnej. W 1951 r. R. Marbet i Wintenstein (14) wyodrębnili frakcję kwasu chondroitynosiarkowego, która w odróżnieniu od tego nieczynnego w procesie krzepnięcia krwi związku wykazywała dość znaczną czynność biologiczną. Nową tą substancję nazwali oni β -heparyną w odróżnieniu od α -heparyny. Skręcalność płaszczyzny światła spolaryzowanego przez α -heparynę wynosi +50°. β -heparyna skręca natomiast tę płaszczyznę w lewo (−60°), co wskazuje na β -glikozydowe wiązania między elementami monocukrowymi. Jej wzór sumaryczny jest identyczny ze wzorem kwasu chondroitynosiarkowego (C₁₄H₁₉O₁₄N S Na₂)_n.

W skład cząsteczki β -heparyny wchodzi kwas uronowy, galaktozamina (chondrozamina), kwas siarkowy i octowy w równomolarnych stosunkach w odróżnieniu od α -heparyny w której grupa aminowa glikozaminy jest połączona amidowo z kwasem siarkowym, β -heparyna posiada grupę aminową galaktozaminy połączoną z kwasem octowym.

Prawdopodobny wzór strukturalny β -heparyny podany przez R. Marbeta i A. Wintensteina przedstawia się następująco:



Heparyna α jak i β występuje prawie we wszystkich zwierzęcych organach. Największą jej ilość stwierdzono jednak w wątrobie i płucach (3). W warunkach fizjologicznych znajduje się również w płazmie krwi jako nieaktywny sympleks z białkiem. Daje ona purpurowe zabarwienie z błękitem toluidynowym. Posługując się tą reakcją stwierdzono, że występuje ona wyłącznie w tzw. komórkach tłuszcznych Ehrlicha (17) otaczających naczynia krwionośne i kapilary. Droga tą przedostaje się z nich hormon przeciwniekrwopowy do krwiobiegu.

Na ogół we wszystkich metodach wyodrębniania heparyny stosowane są ze względu na wydajność procesu otrzymywania jako surowiec płuć lub wątroba. Zasadą tych metod jest ekstrakcja w środowisku alkalicznym heparyny z autolizowanego uprzednio surowca wytrącenia jej razem z frakcją białkową z ekstraktu przez zakwaszenie. Otrzymana w ten sposób heparyna znajduje się w kompleksie z białkiem. W dalszym ciągu procesu izolowania uwalnia się ją od białka przez trawienie trypsynowe i frakcjonowanie wytrącanie surowej heparyny alkoholem lub acetonem.

Na temat otrzymywania heparyny istnieje w literaturze światowej bardzo wiele prac i patentów. Spośród nich najbardziej zasadnicze są metody Charlesa i Scotta (2) oraz Kuizengi i Spauldinga (14).

W roku 1952 w Instytucie Farmaceutycznym w oparciu o te metody opracowano laboratoryjną metodę otrzymywania heparyny z dość dużą wydajnością (około 70 000 jednostek z 10 kg surowca). Dalsze prace nad adaptacją metody do warunków przemysłowych są w toku i będą omówione w specjalnym artykule w najbliższym czasie.

Literatura

1. Chmielewska I., Wiad. Chem. 4, 278, (1950)
2. Charles A., Scott D., J. Biol. Chem., 102, 431, (1933)
3. Charles A., Todd A., Biochem. J. 34, 112, (1940)
4. Charles A., Scott D., Biochem. J., 30, 1927, (1936)
5. Foster A., Martlew E., Stacey M., Chem. Ind., 899, (1953)
6. Howell W., Holt E., Am. J. Physiol. 47, 328 (1918)
7. Howell W., Am. J. Physiol. 63, 434 (1923); 71, 553 (1925)
8. Jaques L., Walters E., Charles A., J. Biol. Chem. 144, 229 (1942)

9. Jensen R., Snelman O., Sylven B., J. Biol. Chem. 174, 265 (1948)
10. Jorpes E., Boström H., Mutt V., J. Biol. Chem. 183, 607, (1950)
11. Jorpes J., Gardell S., J. Biol. Chem. 176, 267 (1948)
12. Jorpes E., Biochem. J. 36, 203 (1942)
13. Kuizenga M., Spaulding L., J. Biol. Chem. 148, 641 (1943)
14. Marbet R., Winterstein A., Helv. Chim. Acta 34, 2311, (1951)
15. McLean J., Am. J. Physiol. 41, 250 (1916)
16. Meyer K., Cold Spring Harbor Symposia Quant Biol., 6, 99 (1938)
17. Melanby J., J. Proc. Roy. Soc. 116, 1, (1934)
18. Morawitz P., Hofmeisters Beiträge, 4, 381, (1904)
19. Quick A., Am. J. Physiol., 123, 712 (1938)
20. Reinert M., Winterstein A., Arch. Intern. Pharmacodynamie, 62, 47 (1939)
21. Wolfrom M., Montgomery R., Karabinos J., Rathgeb P., J. Am. Chem. Soc. 72, 5796, (1950)
22. Wolfrom M., Weisblat D., Karabinos J., Neely W., McLean J., J. Am. Chem. Soc. 65, 2077, (1943)
23. Wolfrom M., Rice F., J. Am. Chem. Soc. 68, 532 (1946)

Prace naukowo-badawcze

Badanie wydajności fluoru przy produkcji superfosfatu*)

B. Balla i A. Tansca

661.632.23:661.632.267

Instytut Badawczy Chemicznego przemysłu Ciężkiego w Vespem (Węgry)

W związku z rozbudową przemysłu aluminiowego na Węgrzech zachodzi potrzeba stworzenia krajowej bazy surowcowej kriolitu i fluorku glinu w oparciu o fluor otrzymywany przy produkcji nawozów fosforowych. Pomiar przeprowadzone w dwóch zakładach produkcyjnych doprowadziły do wniosku, że przy istniejących reżimach technologicznych produkcji superfosfatu bilans fluoru wypada niekorzystnie. Wykazano, że temperatura kwasu siarkowego stosowanego do rozkładu fosforytów i szybkość ładowania komory wywierają wybitny wpływ na ilość uwalnianego fluoru.

В связи с развитием в Венгрии промышленности алюминия оказалось необходимым создание местной сырьевой базы криолита и фторида алюминия с использованием фтора получаемого в производстве фосфорных удобрений. Произведенные на 2 заводах опыты привели к выводу, что при существующих технологических режимах баланс фтора в его продукции оказался невыгодным. Показано, что температура серной кислоты, применяемой для разложения фосфоритов, и скорость загрузки камеры оказывают значительное влияние на количество получаемого фтора.

In connection with the development of aluminium industry in Hungary the necessity arose of creating an indigenous raw material base of cryolite and aluminium fluoride using fluorine obtained in the production of phosphorous fertilizers in this country. Measurements in two plants led to conclusion that in existing technological conditions of superphosphate production the balance of fluorine is disadvantageous. It has been established, that the temperature of sulphuric acid for decomposing phosphorites and the speed of chamber loading exert considerable influence on the quantity of the fluorine released.

W wyniku postępu technicznego ostatnich 10 lat znaczenie przemysłowe fluoru wzrosło wybitnie. Skutkiem tego podstawowy surowiec fluorowy fluoryt (fluspat) stał się jednym z najbardziej poszukiwanych surowców przemysłu chemicznego. Bezpośrednio lub pośrednio w postaci otrzymywanych zeń związków znajduje mineral ten zastosowanie w stale rosnących ilościach w przemyśle stalowym, aluminiowym, szklarskim, emaliowym, a ostatnio w chemicznym przemyśle organicznym. Ze względu na stale wzrastające zapotrzebowanie, na czasie było określenie zasobów fluorytu i porównanie wydobycia z potrzebami przemysłowymi. Sporządzony bilans wskazuje na ograniczone zasoby światowe fluorytu. Podczas gdy pokłady niemieckie, stanowiące poważną część rezerw światowych, szacowane są na 5 milionów ton, amerykańskie zaś — na 7,5 miliona ton, roczne zapotrzebowanie samych Stanów Zjednoczonych wynosi 175 000 t, a przy wzmożonej produkcji — 400 000 t. Oznacza to całkowite wyczerpanie zapasów w ciągu 40 lub nawet 20 lat.

Jednocześnie rozwój przemysłu nawozów sztucznych przyczynił się do zwrócenia uwagi na otrzymywanie nawozów fosforowych (zwłaszcza superfosfatu) właśnie z punktu widzenia jednoczesnej produkcji fluoru z możliwie dużą wydajnością. Poza Związkiem Radzieckim, gdzie stale dąży się do wszechstronnego wykorzystywania surowców, zagadnienie to opracowywane było również w szeregu innych krajów¹⁾.

1. W większości krajów fluor otrzymany z fosforytów nie pokrywa zapotrzebowania, ale do pewnego stopnia uzupełnia ilości otrzymywane z fluorytu²⁾.

2. Jeśli chodzi o rząd ilości fluoru, które można by otrzymać z fosforytów, to światowe zapasy fosforytów wynoszące około 28 miliardów ton odpowiadają około 1750 milionów ton

CaF₂ (przy przeliczeniu przeciętnej zawartości fluoru na ten związek). Zasoby te wielokrotnie przekraczają światowe zapasy fluorytu³⁾.

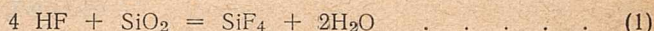
Znane jest powszechnie od czasu badań rentgenowskich Hendrichsa⁴⁾ i Brediga⁵⁾, że fosforyty posiadają strukturę apatytową. Zawierają one również fluor związany w apatycie poza nadmiarem występującym w postaci CaF₂.

Liczne badania^{6, 7)} wykazały, że zawartość fluoru w fosforytach waha się w granicach 1,0 — 4,5%, a mianowicie:

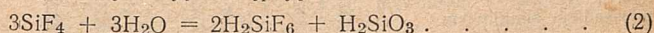
Afrykańskie fosforyty zawierają	2—4% F
Amerykańskie fosforyty zawierają	3,2—3,7% F
Fosforyty z wysp Oceanu Spokojnego zawierają	1,0—3,2% F
Apatyty z półwyspu Kola (po flotacji) zawierają	2,7—3,4% F

W procesie produkcji superfosfatu część fluoru zawartego w fosforytach uchodzi z odsysanymi gazami, podczas gdy reszta pozostaje w superfosfacie.

Pod działaniem kwasu siarkowego fluor uwalniany jest w postaci HF. Fluorowodor reaguje z krzemionką zawartą w fosforycie tworząc SiF₄:



Produkty: SiF₄, HF, SiO₂ i H₂SiF₆ znajdują się w równowadze, co wykazują następujące równania:



W temperaturze poniżej 1000 równowaga przesuwana się w kierunku powstawania H₂SiF₆, tak że ochłodzone gazy porywają ze sobą głównie mgłę H₂SiF₆ i żel krzemionkowy.

Gazy z komory reakcyjnej są odsysane poprzez urządzenia absorbujące za pomocą wentylatora o dużej mocy (250 m³ gazu/t superfosfatu) utrzymującego odpowiednie podciśnienie. Ze

*) Pracę tę otrzymaliśmy od Węgierskiego Towarzystwa Chemicznego w ramach bezpośredniej wymiany artykułów.

względem na dopływ fałszywego powietrza zawartość fluoru w gazach ogólnie wynosi nie więcej niż 15–35 g/m³.

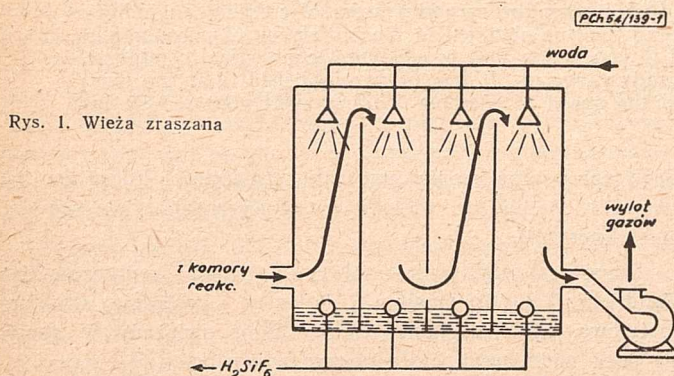
Część kwasu krzemowego utworzonego w wyżej podanej reakcji (2) może osiąść w gazociągach w postaci szlamu i absorbować poważne ilości fluoru (często 25–30% jego zawartości). Dlatego od czasu do czasu należy przemywać gazociągi wodą.

Fluor zawarty w gazach może być uzyskany przez absorpcję w wodzie. Wieże z wypełnieniem ulegają zatykaniu przez wydzielaną krzemionkę i dlatego stosuje się tutaj następujące urządzenia do przemywania gazów:

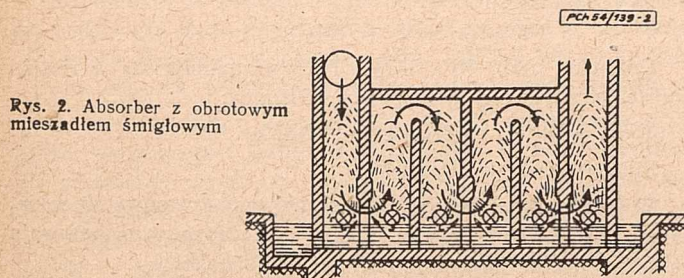
- 1) Wieża zraszana,
- 2) Komora absorpcyjna z mieszałkami śmigłowymi,
- 3) Atomizator wg Kestnera,
- 4) Mechaniczny absorber typu płuczki znormalizowanej.

Wieże zraszane budowane są bądź z drewna lub cementu z wykładziną ceramiczną, bądź z gumowanego żelaza. Normalnie stosuje się zespoły kilku wież, przez które gaz przechodzi na przemian z góry na dół i odwrotnie. W górnej części umieszczone są rozpylacze Körtzinga rozpryskujące wodę do przemywania w postaci mgły. Z dna wieży rozcieńczony roztwór H_2SiF_6 usuwany jest przez rury przelewowe. Wieże posiadają zwykle przekrój kolisty lub prostokątny i wysokość 8–10 m. Objętość ogólna zespołu wież wynosi około 0,5 m³ na każdą tonę produkowanego superfosfatu.

Na rysunku 1 podano schemat takiej wieży.



Komory absorpcyjne z obrotowymi mieszałkami śmigłowymi podzielone są na przedziały pionowymi ścianami, w których pozostawiono na przemian u góry i w dole otwory dla przepływu gazów. W każdym przedziale mamy szybkoobrotowe koło śmigłowe. Śmigła zanurzają się w roztworze kwasu fluorokrzemowego, który wypełnia dolną część komory, i rozpylają ciecz w postaci subtelnej mgły. Woda doprowadzana w jednym końcu komory przeprowadzana jest w przeciwnym kierunku do gazów i odprowadzana w sposób ciągły w drugim jej końcu. Osie obrotowe kół śmigłowych można przestawiać ku górze lub w dół i w ten sposób regulować stopień rozpylenia (rys. 2).



W atomizatorze Kestnera szybkoobrotowa dysza rozpylająca, umieszczona centralnie i posiadająca stały dopływ wody przemywającej, rozpyla ją na mgłę (rys. 3).

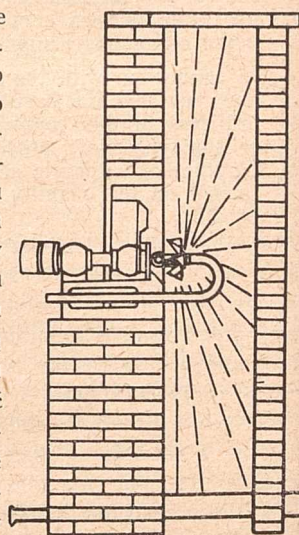
Płuczki znormalizowane stanowią absorbery w postaci leżących cylindrów. Oś obrotowa przechodząca wzdłuż osi cylindra obraca powoli blisko obok siebie umieszczone krążki, których powierzchnia zwiększona jest przez otwory. Krążki zanurzają się do roztworu kwasu fluorokrzemowego, który wypełnia cylinder mniej więcej do połowy. Podczas obrotu następuje absorpcja fluoru zawartego w gazach przez warstwę cieczy zatrzymującej się stale na powierzchni krążków. Wydzielany przy absorpcji kwas krzemowy jest zmywany przy ponownym zanurzeniu krążków do roztworu. Gazy i ciecz przemywająca znajdują się w przeciwnym kierunku (rys. 4).

Znaczna część fluoru zawartego w surowych fosforach pozostaje w superfosfacie. Superfosfat zawiera fluor częściowo w postaci chemicznych związków: fluorków, krzemofluorków, częściowo jako H_2SiF_6 w postaci roztworów koloidalnych powstających w momencie rozkładu kwasem siarkowym.

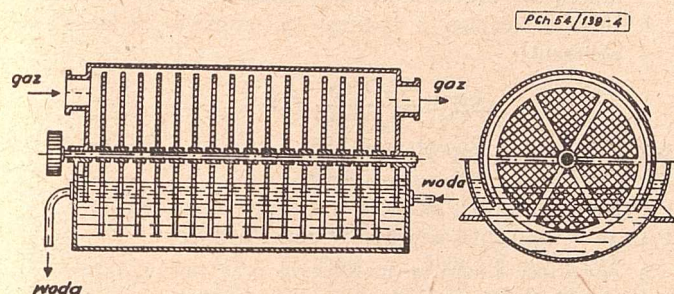
Im więcej tlenków alkalicznych i R_2O_3 zawierają wyjściowe fosfority surowe, tym więcej fluoru pozostaje w superfosfacie w postaci chemicznie związanej jako sole. Ilość kwasu fluorokrzemowego występującego pod postacią koloidalnego roztworu zależy głównie od temperatury masy superfosfatowej, a także od stężenia kwasu fosforowego w ciekłej fazie masy. W wyższej temperaturze i przy wzroście stężenia kwasu fosforowego wzrasta również stężenie SiF_4 . Z obu tych względów korzystne jest stosowanie bardziej stężonego kwasu siarkowego. Do układu dostaje się w ten sposób mniejsza ilość wody, dzięki czemu wzrasta zarówno temperatura masy jak i stężenie kwasu fosforowego w fazie ciekłej. Dla usunięcia fluoru istotne jest, aby egzotermiczna reakcja rozkładu surowych fosforatów zachodziła gwałtownie z wielką szybkością bezpośrednio po wprowadzeniu do komory. Można to osiągnąć przez wprowadzanie kwasu siarkowego o wysokiej temperaturze początkowej, dzięki czemu temperatura masy dochodzi już w mieszalniku do 90–100°. W tych warunkach uwalnia się większa część fluoru bezpośrednio przed zestaleniem superfosfatu wtedy, gdy masa w komorze topi się. Przy zastosowaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego reakcja rozkładu zachodzi wolniej i wydzielanie fluoru wymaga dłuższego czasu. W tych wypadkach znaczna część gazu zostaje zaokcludowana w tężejącej masie i częściowo uwalnia się przy wyskrobywaniu superfosfatu, ale wtedy nie może już być wykorzystana. Ze względu na temperaturę początkową masy ważne jest, przy ciągłym procesie technologicznym, szybkie ładowanie komory oraz dobre uszczelnienie. Czynniki te mogą zmniejszyć chłodzące działanie przenikającego fałszywego powietrza.

Wydajność fluoru może być jeszcze podwyższona przez zwiększenie ilości kwasu siarkowego lub przez intensywne mieszanie kwasu z fosforatem.

W literaturze na ogół znajdujemy mało danych odnośnie wydajności fluoru, tj. odnośnie stosunku między ilością kwasu fluorokrzemowego otrzymanego w urządzeniach absorpcyjnych a ilością fluoru w przerabianych fosforach. Przeważnie podawane są ilości otrzymywanego w charakterze produktu ostatecznego fluorokrzemianu sodu (Na_2SiF_6). Wartości te wahają się w szerokich granicach od 2 do 8 kg Na_2SiF_6 na 1 tonę su-



perfosfatu^{8, 9, 10, 11}). Jeśli z drugiej strony rozpatrywać wydajności fluoru z punktu widzenia zawartości fluoru w superfosfacie, publikowane dane analityczne są również bardzo rozbieżne, i podają od 0,8 do 2% F^{3, 7, 12, 13}). Liczby te można uważać jedynie za orientacyjne dla wytworzenia sobie pojęcia o wydajności fluoru. Jeśli podawane są wydajności Na_2SiF_6 należy zawsze uwzględnić różną skuteczność urządzeń absorpcyjnych i wydzielania Na_2SiF_6 ; cytowane rozbieżne zawartości



Rys. 4. Płuczka znormalizowana

fluoru w superfosfacie wskazują zarówno na różnorodny skład wyjściowych fosforytów, jak i na różną jakość superfosfatu.

W literaturze spotykamy tylko niektóre bezpośrednie dane. W ten sposób na zasadzie doświadczeń przemysłu radzieckiego Dubowicki i Szereszewski¹¹) podają całkowity bilans fluoru. Obok efektywnej wydajności fluoru podają oni również rozdział strat na poszczególne fazy procesu; ilość F pozostająca w superfosfacie, straty przy wyskrobywaniu superfosfatu, przy absorpcji gazów i przy wydzielaniu Na_2SiF_6 . Stwierdzają oni, że przy odpowiednim procesie technologicznym otrzymywania superfosfatu, około 34–35% F zawartego w fosforytach ulatnia się w postaci gazów i par. Około 75–90% tej ilości ulatnia się w taki sposób, że można go zużytkować, a mianowicie ulatnianie to następuje podczas mieszania fosforytów z kwasem siarkowym i podczas reakcji rozkładu. Pozostałe jednak 10–25% traci się w czasie wyskrobywania superfosfatu z komory i odzyskanie tych ilości nie jest już możliwe. Około 55–65% fluoru wprowadzanego z fosforytami pozostaje w superfosfacie. Przy przeróbce flotowanych apatytów z półwyspu Kola przeciętna zawartość fluoru w superfosfacie wynosi 0,9%. Z tego $\frac{2}{3}$ jest związane chemicznie, a $\frac{1}{3}$ występuje w postaci roztworu koloidalnego w ciekłej fazie superfosfatu. Z odessanych gazów można odzyskać w zespole absorpcyjnym 98–99% fluoru. Gazy odsysane z absorberów zawierają 0,5–1,0 g F/m³. W radzieckich zakładach przemysłowych proces pozwala na ekonomiczny przerób na Na_2SiF_6 90% zawartości fluoru z otrzymywanego w urządzeniach przemysłowych 8–10-procentowego kwasu fluorokrzemowego. Podane powyżej dane Dubowieckiego i Szereszewskiego są bardzo korzystne i można je uważać za wynik świadomego kierowania procesami w ten sposób, aby uzyskać daleko idące wyzyskanie produktów ubocznych.

Parrish⁸) wymienia w swojej książce wyzyskanie fluoru zaledwie w 17%. W badaniach Jacoba i współpracowników¹⁴) mowa jest o licznych zakładach produkcji superfosfatu w USA pracujących metodą ciągłą, gdzie wydajność wyzyskania w postaci gazów i par fluoru zawartego w fosforytach wynosi 21,4–35,5%.

Autorzy ci określają całkowitą ilość uwalnianego fluoru bez uwzględniania wpływu procesów pobocznych jedynie na zasadzie różnicy zawartości fluoru w surowych fosforytach i w superfosfacie. Dane ich zawierają również te ilości fluoru, które uwalniają się przy wyskrobywaniu superfosfatu z komory.

Węgierskie zakłady produkujące superfosfat otrzymują fluor z gazów opuszczających komorę reakcyjną. Końcowym produktem w zakładach otrzymujących fluor w okresie przepro-

wadzenia naszych badań był częściowo Na_2SiF_6 , częściowo kriolit (Na_3AlF_6).

Kontrola wydajności procesu technologicznego otrzymywania fluoru przeprowadzana była na zasadzie ilości otrzymanych produktów na 1 t superfosfatu.

Otrzymywanie fluoru w fabrykach superfosfatu nabrało na Węgrzech specjalnego znaczenia, gdy w okresie pierwszej i drugiej pięcioletki rozwinął się przemysł aluminiowy, dla którego konieczne były stale wzrastające ilości importowanego kriolitu i fluorku glinu. Zachodzi potrzeba stworzenia w oparciu o fluor otrzymywany jako produkt uboczny przemysłu nawozów fosforowych krajowej bazy surowcowej kriolitu i fluorku glinu¹⁵). W związku z tym wynikła konieczność bliższego zbadania metod otrzymywania fluoru.

Bilans fluoru w węgierskich zakładach produkcji superfosfatu

Pierwszym naszym celem było oznaczenie wydajności fluoru w warunkach procesu produkcyjnego przy zachowaniu technologicznych przepisów i danych węgierskich zakładów przemysłowych.

Częściowo ze względów porównawczych badania prowadzone były w 2 zakładach przemysłowych, które w dalszym ciągu niniejszej pracy oznaczane będą jako zakłady „A” i „B”. Oba zakłady posiadają instalację systemu Anglo-Continental. Urządzenia absorpcyjne obydwu zakładów są jednak różnego rodzaju. W zakładzie przemysłowym „A” gazy komorowe są odsysane przy pomocy wentylatora o dużej mocy przez urządzenie do mycia, które składa się z 4 wież zraszanych. Wieże te będą nadal oznaczane przy braniu pod uwagę kierunku strumienia gazu jako I, II, III, IV. Wieże te są zbudowane z cegły i posiadają wymurówkę z cegły kwasoodpornej. Przekrój wież I i II wynosi 160 × 160 cm, a wież III i IV — 150 × 130 cm. Ich pokrywy składają się z grubych drewnianych desek posiadających otwory, przez które przepływa woda włączana przy pomocy łatwo wymontowywanych rozpylaczy Körtinga. Gazy w dolnej części wieży I przedostają się przez otwór (70 × 70 cm) do urządzenia absorpcyjnego i przechodzą dalej w przeciwnym kierunku do wody przemywającej o temperaturze 14 — 15°C. Gazy wchodzą do wieży II od góry i z prądem wody dochodzą do dolnej jej części. Stosunki prądowe z wieży III odpowiadają stosunkom prądowym w wieży I, w wieży IV — wieży II. Komory wodne wież nie łączą się ze sobą. Zamulony krzemionką roztwór H_2SiF_6 zbiera się na dnie wież i wypływa przez przewody z każdej wieży oddzielnie. Zamulony roztwór zostaje skierowany na krzemionkowy filtr warstwowy w drewnianych bituminowanych korytach celem oddzielenia osadu kwasu krzemowego.

Jedynie stężony roztwór z wież I i II jest stosowany do produkcji fluorokrzemianu sodowego, natomiast rozcieńczone roztwory z wież III i IV kierowano do ścieków. W czasie powyższych badań zakład przerabiał jednak całkowicie uzyskaną ilość kwasu fluorokrzemowego na kriolit. W zakładzie „B” urządzenie do przemysłu składa się z 2 komór z cegły o powierzchni podstawy 914 × 125 cm i 2 m wysokości. Przewód gazowy łączy je w system absorpcyjny w kształcie litery U. W każdej z obydwu komór 4 atomizatory Kestnera rozpylają ciecz przemywającą. Roztwór zostaje przepompowany z 2 znajdujących się przed komorami wpuszczonych do ziemi zbiorników betonowych do rur rozdzielczych. Z komór absorpcyjnych roztwór płynie z powrotem do zbiorników betonowych i w ten sposób znajduje się w ciągłym obiegu. Ciecze przemywające z obydwu odcinków absorpcyjnych nie mieszają się ze sobą. Wychodzące z komory reakcyjnej stężone gazy stykają się w pierwszym przedziale płuczki ze stężonym roztworem kwasu fluorokrzemowego z pierwszego zbiornika, a w drugim

przedziale — z rozcieńczonym roztworem z drugiego zbiornika. Gdy roztwór w pierwszym zbiorniku osiąga konieczne stężenie dla fabrykacji fluorokrzemianu sodowego (przeciętnie 60 g F/l), zostaje przeprowadzony do trzeciego wspólnego zbiornika. Opróżniony zbiornik zostaje wtedy napełniony rozcieńczonym roztworem kwasu fluorokrzemowego znajdującym się w drugim zbiorniku, który z kolei napełniony zostaje świeżą wodą.

Roztwór zawierający osad nie zostaje przesączony, w odróżnieniu od zakładu „A” oczyszcza się go przez odstanienie w drewnianych kadziach. Osad kwasu krzemowego idzie do ścieków.

Najważniejsze charakterystyczne dane technologiczne dotyczące fabrykacji obu zakładów zestawione są w tabeli 1.

Zwracamy uwagę, że w zestawieniu wzięte są pod uwagę warunki podczas przeprowadzania doświadczeń. Przyczyną zwolnionego ładowania komory w zakładach „A” i „B” jest wyższa zawartość fosforanów w mieszaninie surowego fosforytu, którą poddano przeróbce podczas powyższych doświadczeń.

Z powodu niewielkiego ciężaru objętościowego transport tej mieszanki przy pomocy dźwigu był łatwiejszy od transportu mieszanki o dużej zawartości apatytu Kola o wyższym ciężarze właściwym. Także w zakładzie „B” wywiera duży wpływ na obniżenie temperatury kwasu siarkowego użytego do rozkładu zimowa pora roku ze względu na oziębienia kwasu w zbiorniku do rozcieńczenia znajdującym się na powietrzu.

W tabeli 1 widoczna jest znaczna różnica w ilościach kwasu siarkowego stosowanych w obydwu zakładach do rozkładu 100 kg surowego fosforytu. Różnica ta uwarunkowana jest różną zawartością P_2O_5 w przerabianych surowych fosforytach. Znaczne są również w obydwu zakładach odchylenia temperatury rozkładu kwasu i czasu ładowania komory. Nasze badania dotyczące ekonomicznego uzysku fluoru w fabrykach superfosfatu powiązaliśmy z całkowitym bilansem fluoru. W ramach tego bilansu oznaczaliśmy ilość fluoru, którą wprowadza się z surowym fosforytem do komór, następnie tę, która po rozkładzie pozostała w superfosfacie, wreszcie tę, która została uzyskana w urządzeniach płuczkowych gazu.

Potrzebne do bilansu dane oznaczaliśmy w sposób następujący:

1. Ciężar surowego fosforytu załadowanego do komory — na podstawie oznaczenia ciężaru w zakładzie przed zmieszaniem porcji.
2. Zawartość P_2O_5 i F w surowym fosforycie — przez analizę średniej z próbek z poszczególnych porcji.
3. Zawartość P_2O_5 i F w superfosfacie — przez analizę przeciętnej próbki usuniętego z komory superfosfatu.
4. Ilość usuniętego z komory superfosfatu na podstawie obliczenia:

$$SZ = \frac{P_2O_5 ny}{P_2O_5 sz} NY,$$

gdzie SZ = ciężar superfosfatu

NY = „ surowego fosforytu

$P_2O_5 ny$ = ilość P_2O_5 zawarta w fosforycie surowym

$P_2O_5 sz$ = ilość P_2O_5 zawarta w superfosfacie

5. Zawartość fluoru w uzyskanym przy myciu gazów roztworze H_2SiF_6 — przez analizę przeciętnych próbek.
6. Ilość roztworu H_2SiF_6 w Zakładzie „B” — przez pomiar cieczy we wspomnianych zbiornikach, w Zakładzie „A” — przez pomiar przy pomocy zegara wodnego ilości wody do płukania zużytej w poszczególnych wieżach.

W tabeli 2 zestawione są wyniki tych pomiarów. Doświadczenia 1—20 były wykonane w Zakładzie „A”, 21—31 w Zakładzie „B”. W tabeli tej doświadczenia Nr 1—15 i 21—26 odzwierciedlają w zwykłym biegu procesu warunki technologiczne odpowiadające tabeli 1.

Następujący bilans fluoru oparty jest na średnich z powyższych danych otrzymanych w wyniku przytoczonych warunków technologicznych.

Procentowy rozdział ilości F wprowadzonej z surowym fosforytem

	Pozostało w superfosfacie	Uzyskano z gazów do mycia	Strata
Zakład „A”	72,70%	20,78%	6,52%
Zakład „B”	78,00%	15,94%	6,06%

Tabela 1
Charakterystyka technologiczna fabryk superfosfatu „A” i „B”

L. p.		Zakład „A”	Zakład „B”
1	Przerobiony surowy fosforyt	Mieszanina w stosunku 1:4 flotowanego fosforytu Kola i afrykańskiego o przeciętnej zawartości P_2O_5 34,40%	Flotowany fosforyt-Kola nieraz zmieszany z niewielką ilością fosforytu afrykańskiego. Przeciętna zawartość P_2O_5 37,84%
2	Skład porcji superfosfatu w mieszalniku	1500 kg surowego fosforytu + 1410 kg kwasu siarkowego 52° Bé.	800 kg surowego fosforytu + 800 kg kwasu siarkowego 53° Bé.
3	Ilość kg kwasu siarkowego na 100 kg surowego fosforytu Ilość kg kw. siarkowego 50° Bé na 100 kg surowego fosforytu	94,0 98,5	100,0 107,0
4	Temperatura kwasu rozkładowego	44°	17—33°
5	Czas ładowania komory	169—294 min przeciętnie 225 min	115—230 min przeciętnie 174 min
6	Ilość porcji do załadowania komory	40—46	50
7	Odstępy czasu między załadowaniem poszczególnych porcji	3,85—7,0 min przeciętnie 5,29 min	2,30—4,60 min przeciętnie 3,48 min

Tabela 2
Bilans fluoru w zakładach produkcji superfosfatu

Numer dośw.	Surowy fosforyt zawiera		Superfosfat zawiera		Ilość fluoru wprowadzana przez surowy fosforyt kg	Pozostało w superfosfacie		Uzyskano w gazach płuczkowych		Strata	
	% P ₂ O ₅	% F	% P ₂ O ₅	% F		Kg F	% F	Kg F	% F	Kg F	% F
						(ilość wprowadzonego F — 100 %)		(ilość wprowadzonego F — 100 %)		(ilość wprowadzonego F — 100 %)	
1.	34,22	3,73	18,77	1,45	2 405,85	1 704,73	70,86	451,53	18,77	249,59	10,37
2.	33,42	4,00	18,14	1,61	2 580,00	1 913,07	74,15	543,17	21,05	123,76	4,80
3.	33,91	3,11	18,48	1,45	2 560,80	1 830,84	71,50	570,05	22,26	159,91	6,24
4.	35,40	3,80	18,24	1,46	2 451,00	1 827,28	74,55	474,35	19,35	149,37	6,10
5.	35,43	3,69	18,84	1,42	2 435,40	1 762,20	72,36	517,90	21,26	155,30	6,38
6.	35,98	3,58	18,30	1,35	2 362,80	1 751,64	74,14	542,60	22,96	68,56	2,90
7.	34,73	3,84	19,02	1,41	2 649,60	1 775,37	67,01	572,86	21,62	301,37	11,37
8.	33,64	3,98	18,92	1,60	2 567,10	1 834,38	71,46	566,29	22,06	166,43	6,48
9.	33,47	3,92	18,04	1,56	2 352,00	1 735,20	73,78	519,93	22,10	96,87	4,12
10.	33,22	3,97	19,11	1,72	2 382,00	1 793,39	75,29	523,56	21,98	65,05	2,73
11.	35,16	3,95	19,86	1,64	2 429,26	1 785,34	73,49	475,73	19,58	168,19	6,92
12.	35,43	3,97	19,66	1,68	2 441,56	1 862,22	76,27	513,96	21,05	65,38	2,68
13.	34,24	3,81	18,45	1,46	2 400,31	1 707,03	71,12	510,39	21,26	182,83	7,62
14.	33,88	4,11	19,08	1,64	2 589,30	1 834,56	70,85	451,26	17,43	303,48	11,72
15.	33,87	3,88	18,38	1,57	2 444,40	1 820,70	74,49	467,45	19,12	156,25	6,39
16.	37,99	3,29	—	—	2 122,05	—	—	535,17	25,22	—	—
17.	37,93	3,50	—	—	2 257,50	—	—	558,06	24,72	—	—
18.	34,25	3,31	—	—	2 085,30	—	—	564,92	27,09	—	—
19.	37,15	3,52	—	—	2 231,68	—	—	583,86	26,16	—	—
20.	37,57	3,54	—	—	2 283,30	—	—	615,02	27,60	—	—
Z a k ł a d „B”											
21.	37,62	3,33	19,44	1,38	1 332,00	1 068,22	80,20	207,27	15,56	56,51	4,24
22.	37,68	3,11	19,06	1,29	1 244,00	1 020,00	81,99	142,64	11,47	81,36	6,54
23. ^x	38,18	2,99	—	—	1 196,00	—	—	239,85	20,05	—	—
24.	37,48	3,08	21,41	1,37	1 232,00	959,32	77,87	193,50	15,71	79,18	6,43
25.	38,77	3,10	20,32	1,25	1 240,00	953,99	76,93	205,57	16,58	80,44	6,49
26.	36,40	3,01	20,69	1,21	1 204,00	874,89	72,66	247,77	20,58	81,34	6,76
27.	38,56	3,30	22,05	1,26	1 320,00	881,37	66,77	400,73	30,36	37,90	2,87
28.	36,24	3,19	20,67	1,25	1 276,00	876,64	68,70	335,59	26,30	63,77	5,00
29. ^x	36,32	3,16	—	—	1 264,00	—	—	407,87	32,26	—	—
30.	37,80	3,04	21,04	1,12	1 216,00	804,87	66,19	388,97	31,99	22,16	1,82
31.	38,15	2,91	20,90	1,10	1 164,00	803,15	69,00	313,52	26,93	47,33	4,07

Podane wartości odnoszą się do jednorazowego rozkładu (jedno załadowanie komory). Oznaczone przez x błędne pomiary nie były uwzględnione przy obliczaniu wartości przeciętnych.

Ustalono w tym bilansie dane są mniej zadowalniające od wyników otrzymanych zagranicą i opisanych uprzednio. Bardziej jeszcze niekorzystnie wygląda gospodarka fluorem w powyższych zakładach produkcji superfosfatu w świetle tego, że powyższe dane zupełnie nie uwzględniają tych ilości surowca, które mogą być wykorzystane do przerobu na sole fluoru. Zachodzi to ze względu na straty, które związane są z późniejszym sączeniem kwasu krzemowego, względnie odstaniem tego ostatniego. W czasie naszych badań np. w Zakładzie „A” zawartość suchej substancji w szlamie kwasu krzemowego, który był odsączony na krzemionkowym filtrze warstwowym, wynosiła tylko 6 — 8%. Resztę (92—94%) stanowi połączony roztwór kwasu fluorokrzemowego z zawartością 30—31 g/l fluoru, pochodzący z urządzenia płuczkowego. Ten szlam kwasu krzemowego dostaje się z filtru bezpośrednio na wysypisko gazu.

Gdy założymy, że fluor w roztworze odpływającym z urządzenia płuczkowego występuje w całości jako kwas fluorokrzemowy, można również rachunkowo stwierdzić, że 18,2% ilości fluoru uzyskanej z wień płuczkowych traci się w szlamie kwasu krzemowego. Czyli można nadal w systemie absorpcyjnym za-

miast 20,78% uzyskanej części wprowadzonego fluoru przerobić jedynie 17% tego ostatniego. Polepszenie pod tym względem nastąpi prawdopodobnie przez odwirowanie szlamu, co miało miejsce podczas prowadzenia powyższych doświadczeń w Zakładzie „A”. Ostatecznie zagadnienie to zostanie rozwiązane, gdy osad szlamowy będzie bezpośrednio przerabiany na kriolit lub fluorek glinu. W tych procesach produkcyjnych osadza się mianowicie 2 razy więcej kwasu krzemowego w postaci przesączalnej przez rozkład kwasu fluorokrzemowego niż jej zawiera wypływający z urządzenia płuczkowego szlamowy roztwór. Łączne usunięcie obydwu osadów w mniej korodującym środowisku powoduje korzystniejsze warunki sączenia. Wbrew dotychczasowej praktyce konieczne jest zupełnie wymycie tego osadu celem uniknięcia strat bardziej wartościowych substancji (jak np. NH_3). Należy przy tym wziąć pod uwagę, że uzyskany czysty kwas krzemowy może znaleźć zastosowanie dla celów chemicznych np. jako napelniacz w przemyśle gumowym, co jest korzystniejsze od proponowanego zwracania osadu do komory reakcyjnej¹⁶). Wracając do bilansu fluoru w powyższych zakładach superfosfatu możemy skonstatować, że suma ilości fluoru uzyskanej z urządzenia płuczkowego

Tabela 3
Charakterystyka urządzenia absorpcyjnego

Nr doświadczenia	Ilość wody płuczkowej w wieżach I					Zawartość F w odciekowej wodzie płuczkowej g/l w wieżach					Uzyskana ilość F z wody płuczkowej z każdej wieży wyrażona w kg i procentach				
	I.	II.	III.	IV.	razem	I.	II.	III.	IV.	przeciętnie	I.	II.	III.	IV.	razem
1.	5,437	3,148	4,433	2,957	15,985	50,56	39,24	8,33	5,49	28,23	274,80	123,50	37,00	16,23	451,53
											60,87%	27,35%	8,19%	3,59%	100%
2.	6,050	2,739	4,700	3,596	17,085	61,80	35,60	11,20	5,36	31,79	373,80	97,50	52,60	19,27	543,17
											68,82%	17,95%	9,68%	3,55%	100%
3.	5,565	3,004	5,473	3,377	17,419	63,80	42,50	12,40	5,82	32,73	355,00	127,60	67,80	19,65	570,05
											62,27%	22,38%	11,89%	3,46%	100%
4.	4,808	2,820	2,795	2,862	13,285	64,50	41,30	12,20	4,77	35,71	310,10	116,50	34,10	13,65	474,35
											65,37%	24,56%	7,19%	2,88%	100%
5.	5,142	3,014	4,148	2,128	14,432	63,50	44,10	11,20	5,68	35,89	326,50	132,90	46,40	12,10	517,90
											63,04%	25,66%	8,98%	2,34%	100%
6.	4,227	2,634	3,472	2,608	12,941	76,80	55,00	16,20	6,43	41,39	324,60	145,00	56,24	16,76	542,60
											59,82%	26,72%	10,37%	3,09%	100%
7.	4,598	2,772	3,692	2,794	13,856	75,70	54,32	15,56	6,93	41,34	345,60	150,50	57,40	19,36	572,86
											60,33%	26,27%	10,02%	3,38%	100%
8.	5,480	2,925	4,566	3,410	16,381	66,80	45,60	10,90	4,94	34,57	366,20	133,40	49,75	16,84	566,29
											64,67%	23,57%	8,79%	2,97%	100%
9.	5,540	2,945	4,481	3,477	16,443	63,15	39,24	8,95	4,18	31,62	349,80	115,50	40,10	14,53	519,93
											67,28%	22,21%	7,72%	2,79%	100%
10.	6,149	3,355	4,822	3,710	18,036	59,48	33,85	7,08	2,73	29,03	365,74	113,56	34,14	10,12	523,56
											69,86%	21,69%	6,52%	1,93%	100%
11.	6,380	3,475	5,296	4,075	19,226	53,65	27,34	5,58	2,18	24,74	342,29	95,01	29,55	8,88	475,73
											71,95%	19,97%	6,21%	1,87%	100%
12.	6,101	3,310	4,944	3,940	18,295	61,50	29,50	6,48	2,30	28,09	375,21	97,65	32,04	9,06	513,96
											73,00%	19,00%	6,23%	1,77%	100%
13.	5,871	3,278	4,623	3,490	17,262	58,40	36,10	8,51	2,82	29,57	342,87	118,34	39,34	9,84	510,39
											67,16%	23,19%	7,70%	1,93%	100%
14.	7,350	3,995	5,337	4,098	20,780	44,10	22,40	5,37	2,19	21,72	324,14	89,49	28,66	8,97	451,26
											71,83%	19,83%	6,35%	1,99%	100%
15.	6,845	4,387	4,601	3,888	19,721	48,60	22,48	6,04	1,98	23,70	333,35	98,62	27,79	7,69	467,45
											71,30%	21,10%	5,95%	1,65%	100%
Razem:	85,543	47,801	67,393	50,410	251,147	—	—	—	—	—	5110,00	1755,17	632,91	202,95	7701,03
Przeciętnie	5,702	3,187	4,493	3,361	16,743	59,74	36,71	9,39	4,03	30,66	340,67	117,01	42,19	13,53	513,40
Procentowo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66,36%	22,79%	8,22%	2,63%	100%

Podane wartości odnoszą się do jednorazowego rozkładu (jedno załadowanie komory).

wego i zawarta w superfosfacie była w każdym oznaczeniu niższa od ilości fluoru w surowym fosforycie. Różnicę tę księgowaliśmy w tabeli 2 i w bilansie fluoru jako stratę. Ponieważ w rubryce strat podane są wartości dosyć duże, mianowicie dla Zakładu „A” przeciętnie 6,52% a dla Zakładu „B” — 6,06% wprowadzonego i 31,38% względnie 38,01% uzyskanego w urządzeniach do mycia fluoru, uznane zostało za konieczne bliższe zbadanie przyczyny tych strat.

Straty fluoru mogą powstać z następujących 3 przyczyn:

1. Ulatnianie się fluoru z próbek superfosfatu jeszcze przed analizą.
2. Niedokładność w pracy urządzenia płuczkowego gazów, co powoduje uchodzenie z gazami odlotowymi niezaabsorbowanej części fluoru zawartej w gazach.
3. Uwolnienie się fluoru, które zachodzi podczas procesu płukania, odstawiania się wody płuczkowej i pozostawiania jej potem w komorze lub jeszcze bardziej podczas wydrapywania superfosfatu.
4. Ulatnianie się fluoru podczas przechowywania próbek superfosfatu zmienia obliczenie fluoru pozostającego w superfosfacie i staje się przyczyną fikcyjnej straty. Przechowywania próbek w zamkniętych butelkach wykazało na podstawie kilku analiz wykonanych po dłuższym

czasie przechowywania, że nie zachodzą straty fluoru. Należy zaznaczyć, że Jacob i współpracownicy¹⁴⁾ na podstawie swoich analiz kontrolnych doszli do tych samych wyników.

Rzeczywiste i ze względów praktycznych również istotne straty fluoru mogą mieć miejsce na skutek wadliwego funkcjonowania urządzenia absorpcyjnego. Po zbadaniu tych warunków ustalono, że główną przyczyną małej wydajności fluoru zarówno w Zakładzie „A” jak i w Zakładzie „B” jest zły stan urządzenia do płukania.

Dane dotyczące płuczkowego urządzenia w Zakładzie „A” są zestawione w tabeli 3. Z tej tabeli możemy na podstawie spadku absorpcji fluoru między wieżami I — IV wnioskować, że podczas przebiegu procesu absorpcyjnego nie zachodzą godne uwagi straty fluoru. Dla uzupełnienia tych badań oznaczaliśmy częściej w Zakładach „A” i „B” zawartość fluoru w gazie wchodzącym i wychodzącym z urządzenia płuczkowego.

Robiliśmy te analizy przez nasycanie 5 n roztworu NaOH w aparacie o 15 kulkach przy szybkości przepływu od 20 do 30 l/godz. gazem o wiadomej objętości. Gazy zostały odesłane z przewodów przy pomocy pompy próżniowej i przepuszczone przez alkaliczne płuczki i gazomierz. Zawartość fluoru w ługu została oznaczona na podstawie absorpcji.

Wyniki analiz zawarte są w tabeli 4. Dane dotyczące doświadczzeń 1—11 odnoszą się do Zakładu „A”, a dane 12—15 — do Zakładu „B”.

Tabela 4
Zawartość fluoru w g/m³ w gazach odlotowych

Nr doświadczzenia	przed urządzeniem asorbcyjnym	za urządzeniem absorpcyjnym
1	31,70	0,412
2	24,94	0,328
3	12,04	0,280
4	10,36	0,231
5	8,79	0,189
6	7,26	0,159
7	7,22	0,109
8	5,03	0,081
9	4,81	0,069
10	3,66	0,060
11	3,55	0,049
12	8,67	0,402
13	6,89	0,201
14	6,01	0,189
15	1,33	0,033

Następnie podajemy obliczone z danych tabeli średnie wartości fluoru w stosunku do zawartości fluoru w gazach wchodzących do instalacji absorpcyjnej i stamtąd wychodzących, w stosunku do wynikającego stąd efektu absorpcyjnego, w stosunku do strat przy absorpcji, biorąc z jednej strony pod uwagę zawartość fluoru w gazach, z drugiej — fluor wprowadzony przez rozłożony surowy fosforyt:

Zakład	Zawartość F(g/m ³) w gazach		Efekt absorpcyjny %	Procentowa strata w stosunku do:	
	przy wejściu	przy wyjściu		zawartości F w gazach	wprowadzonego przez rozłożony fosforyt fluoru
„A”	10,85	0,179	98,35	1,65	0,34
„B”	5,73	0,206	96,40	3,60	0,57

Na podstawie tego zestawienia można ustalić, że jakkolwiek w instalacji absorpcyjnej zachodzą straty fluoru, są one jednak niewielkie i stanowią jedynie 5 — 10% wartości strat wg bilansu fluoru. Trzecią przyczyną strat fluoru może być jego uwolnienie po zakończeniu procesu rozkładu: mianowicie po załadunku komory do momentu jej wyładowania, gdy urządzenie płuczkowe nie jest w ruchu lub podczas wyskrobywania superfosfatu. Z pierwszym wypadkiem napotymano się w Zakładzie „A”, gdzie podczas doświadczzeń proces fabrykacji przebiegał jednoczennie i wyładowanie komory zwykle następowało, względnie rozpoczynało się po upływie 16 godzin po zakończeniu jej załadunku. Po załadunku komory zatrzymywano oroszenie w instalacji absorpcyjnej. W niektórych wypadkach orientowaliśmy się co do ilości uwolnionego fluoru w ten sposób, że w wieżach I i II kontynuowaliśmy jeszcze dodatkowo oroszenie w ciągu 30 minut po załadunku komory. Wyniki tych badań podane są w tabeli 5.

Można z nich wnioskować, że uwolnienie fluoru na skutek zachodzących procesów rozkładowych po załadunku komory ma miejsce nadal, aczkolwiek stopniowo się zmniejsza.

Wykazana ilość fluoru była znaczna, chociaż przeciętnie z 8 oznaczeń początkowa zawartość fluoru w roztworze z wieży I wynosząca 50 g/l po upływie 30 minut obniżyła się do 12,56 g/l. Przeciętnie stanowiła ona 2% ilości fluoru, która została wprowadzona przez surowy fosforyt, to znaczy 30,67% ilości fluoru oznaczonej w bilansie fluoru jako strata. Pozostała różnica

strat fluoru w ilości 60 — 70% jest to fluor, który uwalnia się w postaci gazu podczas wyładowania komór. Zgodnie z da-

Tabela 5
Badania procesu uwolnienia fluoru w ciągu 30 minut po załadunku komory

Doświadczanie	Wieża Nr	Woda płuczkowa		Uży-skany F kg	I+II razem	Zawartość F w surowym fosforycie kg	Uży-skany F %	Razem F I+II %
		obję-tość m ³	zawar-tość F g/l					
1	I	0,86	31,40	27,0	—	2 237,4	1,21	—
	II	0,53	17,18	9,1	36,1	—	0,41	1,62
2	I	0,83	37,80	31,4	—	1 973,7	1,59	—
	II	0,52	27,71	14,4	45,8	—	0,73	2,32
3	I	0,72	42,74	30,8	—	2 257,5	1,37	—
	II	0,42	36,25	15,2	46,0	—	0,67	2,04
4	I	0,75	57,24	43,0	—	2 085,3	2,06	—
	II	0,45	28,62	12,9	55,9	—	0,62	2,68
5	I	0,88	27,95	24,6	—	2 231,7	1,10	—
	II	0,57	22,63	7,2	31,8	—	0,32	1,42
Suma		6,53	—	—	215,6	10 785,6	—	—
Przeciętnie		—	33,02	—	43,12	2 157,1	—	2,00

nymi Dubowickiego i Szereszewskiego¹¹⁾ stanowi to około 20% ulatniającej się w postaci gazu całej ilości fluoru wraz z 4—5% fluoru wprowadzonego przez surowiec fosforytowy. Należy zwrócić uwagę na to, że uwalnianie fluoru z superfosfatu ma miejsce dalej, mianowicie podczas obróbki, która następuje po wyjęciu z komory, a więc podczas dojrzewania a jeszcze bardziej podczas granulowania.

Ponieważ bilans fluoru doprowadzony został jedynie do momentu wyjęcia superfosfatu z komory (włącznie), podajemy dla orientacji, że na podstawie badań Jacoba¹⁴⁾ ilość uwolnionego fluoru podczas procesu dojrzewania jest niewielka. Przy obróbce np. w niektórych firmach zagranicznych wynosi ta ilość jedynie 1,5% fluoru wprowadzonego przez surowy fosforyt. Przy granulowaniu natomiast ulatnia się na ogół 3—8% fluoru zawartego w superfosfacie, co w stosunku do początkowej zawartości fluoru w surowym fosforycie wynosi 2,6%. Taka ilość fluoru uzasadnia już ze względów ochrony zdrowia przemylanie gazów w urządzeniu do granulowania.

Wpływ technologicznego procesu produkcji superfosfatu na otrzymywanie fluoru

Przy normalnym biegu produkcji węgierskich zakładów superfosfatowych drugim zadaniem po określeniu otrzymywanej ilości fluoru było ujawnienie zależności między wydajnością fluoru a warunkami procesu technologicznego otrzymywania superfosfatu w celu zbadania możliwości podwyższenia tej wydajności.

Uprzednio wskazaliśmy już na to, że silny wpływ na wydajność fluoru wywierają warunki rozkładu fosforytów. Znajduje to swój wyraz zarówno we wspomnianej już rozbieżności danych z literatury co do wydajności fluoru i co do ilości fluoru pozostającego w superfosfacie, jak i w zestawieniach Dubowickiego i Szereszewskiego¹¹⁾. Jacob i współpracownicy usiłowali zestawić zaczerpnięte z różnych zakładów dane z warunkami produkcji¹⁴⁾. Widocznego związku między wydajnością fluoru a procesem fabrykacyjnym nie znaleźli, prawdopodobnie dlatego, że nie było możliwe określenie jako funkcji jednego parametru wydajności otrzymanych na zasadzie badania próbek lub przeciętnych z licznych zakładów przemysłowych.

Jednakże na zasadzie zebranych danych autorzy ci wskazują na to, że stosunek ilościowy kwasu siarkowego do fosfo-

rytu posiada ważne znaczenie. Znaczne rozbieżności zachodzące w tym stosunku uważają oni za główną przyczynę cytowanych wyżej różnic (21,4—35,5%) w ilości uwolnionego fluoru w poszczególnych zakładach.

Jednak wg naszego zdania zjawisko zaobserwowane przez wymienionych autorów, że ze wzrostem zawartości P_2O_5 spada wydajność uwalnianego fluoru, może również mieć związek z różnym nadmiarem kwasu siarkowego.

Przy jednakowo ustalonym stosunku kwasu do fosforytu i przy jednym rodzaju fosforytu (np. z jednakową zawartością węglanów) nadmiar kwasu wpływający dodatnio na uwalnianie fluoru spada gdy zawartość P_2O_5 w fosforycie wzrasta.

Ponieważ węgierskie stosunki nie pozwalają na podwyższenie norm stosowanego kwasu siarkowego, szukaliśmy w tutajszych fabrykach superfosfatu innych możliwości podwyższenia wydajności fluoru. Analiza wyników podanych w tabeli 2 wskazała na ścisłą zależność między wydajnością fluoru a temperaturą kwasu siarkowego stosowanego w rozkładzie fosforytów oraz czasem ładowania komory.

1. Wpływ temperatury kwasu siarkowego użytego do rozkładu fosforytów

Zajmowaliśmy się już ogólnie wpływem temperatury kwasu siarkowego użytego do rozkładu fosforytów na wydajność fluoru.

W zakładzie „A” przeprowadziliśmy pewne orientacyjne reakcje rozkładu stosując H_2SO_4 o temperaturze wyższej od normalnie stosowanych 40—44°C (patrz tabela 1, próby 16—20). W tabeli 6 uszeregowano wartości wydajności fluoru wg rosnących temperatur kwasu siarkowego. Z tabeli tej widoczny jest bezspornie wpływ podwyższenia temperatury kwasu na wydajność fluoru.

Tabela 6

Wydajności fluoru przy rosnącej temperaturze
kwasu siarkowego
Zakład „A”

Próba Nr	Tempera- tura H_2SO_4 °C	Flour wprow. w surowym fo- sforycie kg	Fluor za- trzymany w absorberach kg	Wydajność fluoru %
1—15	40—44	2 470,10	513,40	20,78 100%
17	42—49	2 257,50	558,06	24,72
16	44—49	2 122,05	535,17	25,22
19	51—55	2 231,68	583,86	26,16
18	55	2 085,30	564,92	27,09
20	55	2 383,30	615,02	27,60
1—20	średnio:	2 195,97	571,41	26,02 125,22%

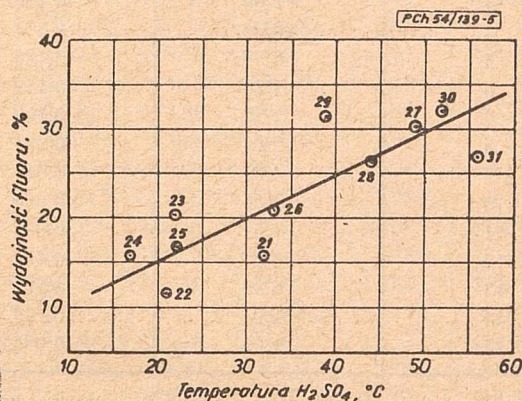
Na zasadzie porównania podanej w tabeli 6 przeciętnej wydajności fluoru z próbek 16—20 (26,02%) z przeciętną próbek 1—15 (20,78%) stwierdzamy, że dzięki zastosowaniu kwasu siarkowego o wyższej temperaturze w zakładzie produkcji superfosfatu „A” przeciętna wydajność fluoru wzrosła w stosunku do pierwotnej przeciętnej o 25,22%.

W zakładzie „B”, gdzie temperatura kwasu siarkowego również przy normalnym reżimie ulegała znacznym wahaniom, mogliśmy zbadać wpływ temperatury kwasu w szerszych granicach. Na nasz wniosek zakład przeprowadził przytoczone w tabeli 1 próby 27—31 przy podanych przez nas temperaturach kwasu siarkowego. Porównanie wartości przeciętnych otrzymanych w tych próbach z próbami 21—26 prowadzonymi w normalnych warunkach technologicznych, wykazuje wybitne różnice.

Przy rozkładzie z zastosowaniem gorętszego kwasu (27—31) można uzyskać wydajność fluoru wyższą o 81,37%, natomiast

Próba Nr	Tempera- tura kwasu °C	Procentowy rozdział wprowadzonego w surowym fosforycie fluoru:		
		W superfos. pozostało	Uzyskano w absorberach %	Straty %
21—26	17—33	78,00	15,94	6,06
27—31	39—56	67,65	28,91	3,44

ilość fluoru pozostająca w superfosfacie, którą należy uznać za straconą, jest znacznie niższa.



Rys. 5. Wpływ temperatury kwasu siarkowego na wydajność fluoru

Wykres na rys. 5 sporządzony na zasadzie danych otrzymanych w zakładzie „B” przedstawia graficznie zależność wydajności fluoru od temperatury kwasu. Ponieważ mamy tu do czynienia z pomiarami przeprowadzonymi w ruchu, nie można uznać tej zależności za zupełnie ścisłą. W każdym razie jednak linia otrzymana na zasadzie wyników przeciętnych wskazuje na to, że temperatura kwasu siarkowego rozkładającego fosforyty wpływa silnie na wydajność fluoru. Przy zastosowaniu kwasu siarkowego o temperaturze 50—55°, zamiast stosowanego często w zimie kwasu o temperaturze 20°, ilość fluoru dochodząca do płuczek wzrasta od blisko 15% do prawie 30%, czyli prawie dwukrotnie.

Kwas siarkowy o wyższej temperaturze niż 56° pogarsza warunki rozkładu fosforytów.

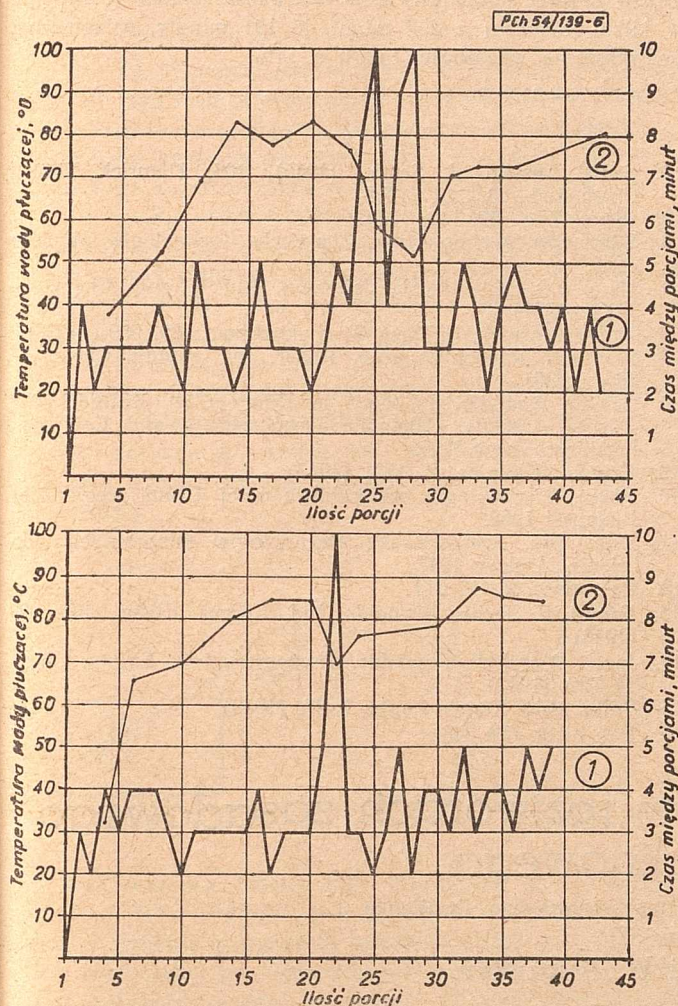
Przedłuża on okres wiązania i daje tiksotropowy wilgotny superfosfat, o niekorzystnych własnościach fizycznych. Z powodu zbyt szybkiego rozpoczęcia procesu rozkładu tworzy się mianowicie na powierzchni ziarn fosforytu ścisła warstwa siarczynu wapniowego, która przeszkadza dyfuzji fazy ciekłej do wnętrza ziarn. Musimy tu podkreślić, że podczas doświadczeń naszych nie zaobserwowano w żadnym poszczególnym przypadku pogorszenia struktury superfosfatu, która by dowodziła, że zastosowana przez nas najwyższa temperatura (56°) należy do zakresu temperatur niekorzystnych.

2. Wpływ szybkości ładowania komory

SiF_4 zawarty w gazach odsysanych z komory reaguje z wodą przemijającą wywiązując duże ilości ciepła. Skutkiem tego np. w zakładzie „A” woda ogrzewa się w pierwszej wieży od temperatury 14—15° często 80—90°. Zaobserwowaliśmy, że przy równomiernym regularnym wprowadzeniu wody przemijającej (kontrolowanym w każdej wieży za pomocą wodomiarów) temperatura roztworu odprowadzanego z wieży odpowiadała ściśle przebiegowi napełniania komory.

Na wykresie (rys. 6) przedstawiono porównanie dla dwóch procesów rozkładu zmian w czasie ładowania komory i temperatury roztworu przemijającego wieży I. Na osi odciętych odłożono ilość porcji superfosfatu wypuszczonych z mieszalnika. Na osi rzędnych z jednej strony — okresy czasu, które upływają pomiędzy poszczególnymi porcjami superfosfatu pod-

czas ładowania komory (krzywa 1), z drugiej — temperatury wody przepływającej mierzone przy wypuszczaniu poszczególnych porcji superfosfatu (krzywa 2).



Rys. 6. Wykres porównawczy między szybkością ładowania komory a temperaturą sphywającego z wieży płuczacej roztworu H_2SiF_6

Z wykresu widzimy, że najmniejsze zahamowania w ładowaniu komory, mianowicie zwłoka w równomierności wprowadzania do niej poszczególnych porcji, odbijają się natychmiast na obniżeniu temperatury sphywającego z wieży myjącej roztworu kwasu fluorokrzemowego.

Fakt ten świadczy o tym, że główna ilość fluoru uwalnia się właśnie przy wprowadzaniu poszczególnych porcji do komory przy przygotowywaniu płynnej masy. Jeśli w dodawaniu porcjami masy zachodzą mniejsze lub większe przerwy, wentylator, skutkiem spadku ilości uwalnianych gazów, zasysa przez nieszczelności aparatury fałszywe powietrze, które ochładza masę w komorze. Toteż ze względu na wydajność fluoru ważne jest, aby ładowanie komory zachodziło możliwie najszybciej. Dla udowodnienia tego, w czasie naszych doświadczeń w fabrykach superfosfatu rejestrowaliśmy w każdym wypadku szybkość ładowania komory.

W zakładzie „B” czas ładowania komory przy 12 oznaczeniach wahał się w granicach 115—230 minut. Przeciętnie wynosił on 174 minuty, wobec czego za przeciętny odstęp między spuszczeniem dwóch porcji można przyjąć 3,48 minut.

W zakładzie „A” proces jest jednak powolniejszy. W próbach 1—15 (tabela 2) ładowanie komory trwa 169—294 minut, przeciętnie — 224,9 minut. Poszczególne porcje następują po sobie przeciętnie co 5,29 minut. Do badań zależności między szybkością ładowania komory a wydajnością fluoru próby oznaczone powyższymi numerami okazały się odpowiednie, gdyż

temperatura kwasu wynosiła tu aż do końca 40—44°. Również inne warunki rozkładu pozostawały bez zmiany.

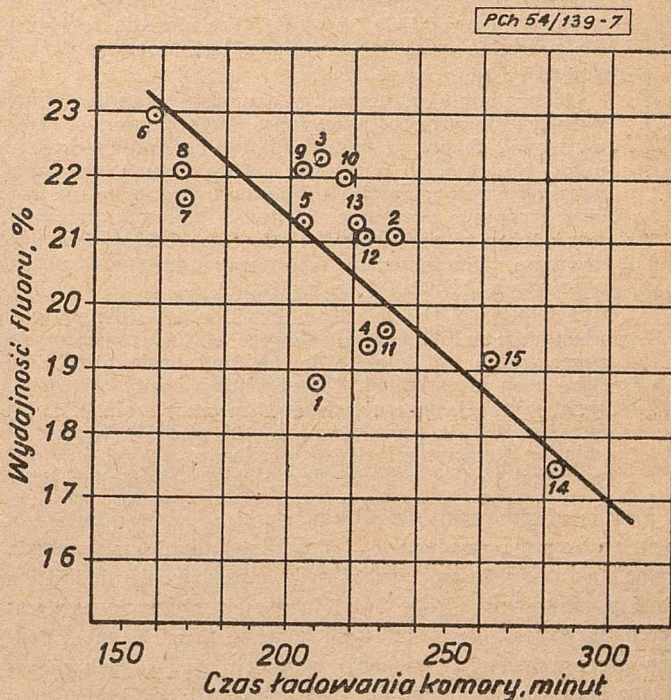
Dane dotyczące prób 1—15 z tabel 2 uszeregowaliśmy w tabeli 7 wg okresów czasu ładowania komory. Wprowadzono również do tej tabeli przeciętne obliczone dla każdych 5 prób.

Tabela 7

Wpływ czasu ładowania komory na wydajność fluoru

Próba Nr	Czas ładowania komory w minutach	Wydajność fluoru %
6	169	22,96
8	177	22,06
7	178	21,62
9	215	22,10
5	215	21,26
Średnio:	190,8	22,00 113,93%
1	219	18,77
3	220	22,26
10	228	21,58
13	232	21,26
12	234	21,05
Średnio:	226,7	21,06 109,06%
4	235	19,35
11	241	19,58
2	244	21,05
15	273	19,12
14	294	17,43
Średnio:	257,4	19,31 100,00%

Wyniki podane w tabeli 7 udowadniają bezsporny wpływ szybkości ładowania komory na wydajność fluoru. Jeśli przyjmemy za 100 przeciętną wydajność fluoru otrzymaną przy 5 najwolniejszych ładowaniach komory, przy następnych próbach



Rys. 7. Wpływ czasu ładowania komory na wydajność F

otrzymamy wydajność fluoru wyższą o 9,1%, względnie o 13,93%.

Wykres na rys. 7 wskazuje na ścisłą zależność między czasem ładowania komory a wydajnością fluoru.

Przy rozkładach prowadzonych w zakładach „A” i „B” o prawie stałej temperaturze kwasu siarkowego (próby 16—20, względnie 27—31) zaobserwowano w zakładzie „B” wyższą wydajność fluoru. Sądząc z tego, co powiedziano wyżej, poza innym stosunkiem ilości kwasu siarkowego do fosforytu może to być spowodowane również przez przyspieszony proces rozkładu.

Wnioski

Na zasadzie pomiarów w dwóch zakładach produkcyjnych stwierdziliśmy, że bilans produkcji fluoru przy otrzymywaniu superfosfatu wypada niekorzystnie. Przy reżimach technologicznych tych zakładów z wprowadzonej ilości fluoru w zakładzie „B” osiągnęto przez przemycanie gazów przeciętnie tylko 15,94% F, w zakładzie „A” — 20,78%, chociaż skuteczność urządzeń absorpcyjnych była w obu zakładach wystarczająca. Za niską wydajność fluoru odpowiedzialny jest proces technologiczny. Spowodował on, że w superfosfacie pozostawało przeciętnie w zakładzie „B” 78,0%, w zakładzie „A” — 72,7% fluoru wprowadzanego do procesu. Poza tym 6,1—6,5% uwalniało się przeważnie przy usuwaniu superfosfatu z komory i ilość ta była tracona. Wykazaliśmy, że temperatura kwasu siarkowego do rozkładu fosforytów i szybkość ładowania komory wywierają wybitny wpływ na ilość uwalnianego fluoru. W praktyce zakładu „B”, który w zimie przeprowadza rozkład

kwasem o temperaturze 17—33°, zastosowanie temperatury kwasu 39—56° podwyższyło wydajność fluoru o 81%. Jednocześnie, gdy w zakładzie „A” przy uregulowanej stałej temperaturze kwasu 40—44° skróciliśmy czas ładowania komory (przeciętnie w kilku próbkach) z 257 minut do 191 minuty, osiągnęliśmy podwyższenie wydajności fluoru o 14%.

Otrzymano 15.XI.53.

Literatura

1. Scott, Austral. J. Scien., (1945), 106; Hamrick, Voscuil Chem. Ind., 63, 942, (1948)
2. Chem. Eng., 59, 142, (1952)
3. Winnacker, Weingaertner, Chemische Technologie. München 1950.
4. Hendricks, Hill, Jacob, Jefferson, Ind. Engng. Chem., 23, 1413, (1931)
5. Bredig, Franck, Földner, Z. Elektrochem., 39, 959, (1933)
6. Marshall, Reynolds, Jacob, Rader, Ind. Engng. Chem., 27, 205, (1935)
7. Gericke, Analytische Chemie der Düngemittel, Stuttgart 1949.
8. Parrish, Ogilvie, Calcium Superphosphate and Compound Fertilizers, New York
9. Crivelli, Chimica, 2, 177, (1947)
10. Pozin, Technologie mineralnych solej (tłum. węgierskie), Budapest 1952.
11. Dubowicki, Szereszewski, Technologie mineralnych udobrienji, Moskwa 1947
12. Pat. amer. 2 248 514
13. Fox, Hill, Jacob, Reynolds, Ind. Engng. Chem., 38, 329, (1946)
14. Jacob, Marshall, Reynolds, Tremearne, Ind. Engng. Chem., 34, 722, (1942)
15. Balla, Mag. Kemik. Lapja, 7, 97, (1952)
16. Pat. niem. 724 343

Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego

III. Kinetyka reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki tlenem ^{1, 2)}

66.074.378.1:546.623.226—81.09

S. Bretsznajder i W. Augustyn

Zbadano zależność szybkości reakcji utleniania tlenem dwutlenku siarki, zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego, od stopnia przemiany, od prężności cząstkowej tlenu w fazie gazowej, od stężeń dwutlenku siarki i zasadowego siarczanu glinowego oraz od stopnia zasadowości roztworu. Bezwzględna szybkość reakcji wyrażona jako ilość dwutlenku siarki reagująca w jednostce czasu: (1) prawie nie zależy od stopnia przemiany i od stężenia dwutlenku siarki w roztworze, (2) jest wprost proporcjonalna do prężności cząstkowej tlenu w fazie gazowej i do kwadratu rozcieńczenia roztworu. Względna szybkość reakcji, wyrażona jako przyrost stopnia przemiany w jednostce czasu, jest proporcjonalna do stężenia zasadowego siarczanu glinowego $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ w roztworze.

Исследована зависимость скорости реакции окисления двуокиси серы, абсорбированной раствором основного сернокислого алюминия кислородом, от степени превращения, парциальной упругости кислорода в газовой фазе, от концентрации двуокиси серы и основного сернокислого алюминия и также от степени основности раствора. Абсолютная скорость реакции, выраженная количеством двуокиси серы реагирующей в единице времени: 1) почти не зависит от степени превращения и концентрации двуокиси серы в растворе, 2) прямо пропорциональна к парциальной упругости кислорода в газовой фазе и к квадрату разбавления раствора. Относительная скорость реакции, выраженная как приращение степени превращения в единице времени, пропорциональна к концентрации основного сернокислого алюминия $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ в растворе.

The relation of the velocity of reaction of oxidizing (with oxygen) sulphur dioxide absorbed in basic solution of aluminium sulphate to the degree of the transformation, to the partial pressure of oxygen in gas phase, to the concentration of sulphur dioxide and basic aluminium sulphate, and to the degree of alkalinity of the solution have been investigated. The absolute velocity of reaction expressed as the quantity of sulphur dioxide reacting per time unit: (1) does not depend on the degree of transformation, and on the concentration of sulphur dioxide in solution, (2) is proportional to the partial pressure of oxygen in gas phase and to the square of the dilution of solution. Relative velocity of reaction, expressed as increase of the degree of transformation per time unit, is proportional to the concentration of basic aluminium sulphate $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ in the solution.

Metoda absorbowania dwutlenku siarki z gazów rozcieńczonych roztworem zasadowego siarczanu glinowego znalazła pewne zastosowanie w przemyśle do odzyskiwania dwutlenku siarki z odlotowych gazów hut i fabryk chemicznych, zawierających zazwyczaj obok SO_2 dość znaczne ilości tlenu³⁾. Podczas procesu absorpcji zachodzi w takich przypadkach niepożądane zjawisko utleniania się dwutlenku siarki do kwasu siarkowego, który reagując z zasadowym siarczanem glinowym

tworzy siarczan normalny (obojętny); wskutek tego maleje zdolność absorpcyjna stosowanego roztworu pochłaniającego⁴⁾.

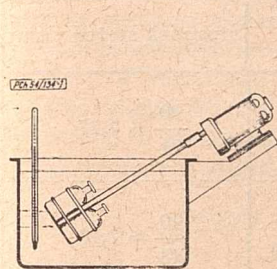
Celem naszej pracy było zbadanie kinetyki reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego tlenem. Tlen ten był zawarty w gazie, z którym styka się badany roztwór. W pracy niniejszej podamy wyniki wykonanych doświadczeń. Omówienie literatury zagad-

nienia reakcji utleniania siarczynów tlenem oraz dyskusja wyników tej pracy uzupełnionej wynikami dalszych badań, znajduje się w V części studiów nad procesem absorpcji dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego.

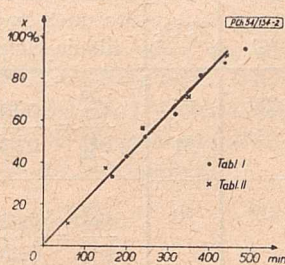
Sposób wykonania pomiarów

Reakcję utleniania prowadziliśmy w butelkach o pojemności 250 ml (typ butelek stosowanych do odczynników) z doszlifowanymi korkami szklanymi; korki uszczelnialiśmy smarem i dociskaliśmy zamknięciami gumowymi. Wszystkie butelki miały jednakowe wymiary: średnicę 6 cm, wysokość 10 cm.

Do butelek wprowadzaliśmy gaz o żądanym składzie i wkraplaliśmy z pipety 5 ml roztworu zasadowego siarczanu glinowego zawierającego zaabsorbowaną, znaną dokładnie ilość dwutlenku siarki. Kilka wypełnionych i szczelnie zamkniętych butelek przytwierdzaliśmy uchwytami do osi mieszadła w sposób przedstawiony na rys. 1 po czym zanurzaliśmy butelki do termostatu napelnionego wodą, której temperaturę utrzymywaliśmy z dokładnością do $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Oś mieszadła była nachylna do poziomu pod kątem 30° . Silniczek elektryczny z przekładnią trybową obracał mieszadło z szybkością 60 obrotów na minutę.



Rys. 1.



Rys. 2.

Ponieważ osie butelek były równoległe do osi mieszadła, każda butelka podczas pełnego obrotu mieszadła zakreślała koło i wielkość powierzchni zwilżanej ściany oraz dna, a zatem powierzchni zetknięcia się gazu z cieczą, była we wszystkich butelkach zawsze jednakowa. Stosując opisany sposób wykonania pomiaru uzyskiwaliśmy energiczne mieszanie zawartości naczyń reakcyjnych i dobre warunki dla dyfuzji tlenu z fazy gazowej do cieczy. Wyniki doświadczeń bardzo dobrze się reprodukowały, jak stwierdziliśmy w licznych doświadczeniach wstępnych, pozornie drobne zmiany w sposobie wykonania doświadczeń (jak np. inny kształt czy pojemność butelek, zmiana kąta pochylenia osi mieszadła, szybkości obrotów itp.) wpływały w dużym stopniu na wyniki pomiarów.

W określonych odstępach czasu wyjmowaliśmy butelki z termostatu i oznaczaliśmy ilość nieutlenionego dwutlenku siarki przez miareczkowanie całej zawartości butelki roztworem 0,1 n jodu. Stopień przereagowania x obliczaliśmy, odejmując od ilości wprowadzonej dwutlenku siarki ilość nieutlenioną i wyrażaliśmy wynik pomiaru jako % SO_2 utlenionego w stosunku do ilości SO_2 wprowadzonego do doświadczenia. Bezwzględna szybkość reakcji v_1 wyrażaliśmy jako ilość SO_2 ulegającego utlenieniu w ciągu 1 minuty (mg/min). Względna szybkość reakcji v_2 obliczaliśmy, odejmując od siebie wartości stopnia przereagowania, znalezione w dwóch kolejnych pomiarach i dzieląc różnicę przez wielkość odstępu czasu między tymi pomiarami.

Stężenia dwutlenku siarki C_{SO_2} w roztworach w dalszej części pracy są podane w mg SO_2 /ml (liczbowo równe g SO_2 /l).

Nasze badania kinetyki reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego dotyczyły przede wszystkim obszaru stężeń SO_2 w roztworze od 13 do 20 g SO_2 /l, roztwory takie otrzymuje się podczas absorpcji dwutlenku siarki z rozcieńczonych gazów przemysłowych,

zawierających od 1,5 do 2,5% SO_2 . Jako ciecz absorbującą stosowaliśmy prawie we wszystkich doświadczeniach roztwór zasadowego siarczanu glinowego, zawierający 100 g Al_2O_3 w 1 litrze, o stosunku molowym $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ równym $n_A = 2,50$. Sposób przygotowania roztworu opisaliśmy w pierwszej części niniejszej pracy.

Zależność szybkości reakcji od stopnia przemiany

Spośród wielu wykonanych doświadczeń przytoczymy jako typowy przykład przebieg doświadczenia, w którym utleniano próbki roztworu o zasadowości $n_A = 2,5$, stężeniu 100 mg Al_2O_3 /ml i 18,58 mg SO_2 /ml w atmosferze zawierającej 98% tlenu. Utlenianie prowadziliśmy w temperaturze 19°C .

Dla zilustrowania w jakim stopniu uzyskiwaliśmy zgodność wyników w różnych pomiarach wykonanych opisanym sposobem przytaczamy wyniki doświadczenia, w którym utleniano roztwór o zasadowości $n_A = 2,5$, zawierający 16,68 mg SO_2 /ml i 100 mg Al_2O_3 /ml w atmosferze o zawartości 98% tlenu. Doświadczenie prowadzono w temperaturze 20°C , więc warunki były bliskie warunków, w jakich wykonano doświadczenie tabl. I.

Tablica I

$t = 19^\circ\text{C}$ $n_A = 2,50$ 5 ml = 92,9 mg SO_2

Czas (min)	0	160	200	240	315	375	435	480
C_{SO_2} (mg/ml)	18,58	12,42	10,41	8,76	5,65	3,52	2,05	0,77
x (%)	0	33,1	43,7	52,7	69,6	81,0	89,0	95,6
v_1 (mg/min)		0,205	0,208	0,209	0,176		0,131	
v_2 (%)		0,218	0,225	0,224	0,190		0,140	

Tablica II

$t = 20^\circ\text{C}$, $n_A = 2,50$, 5 ml = 83,40 mg SO_2

Czas (min)	0	60	150	240	350	440
C_{SO_2} (mg/ml)	16,68	15,00	10,47	7,29	4,68	1,47
x (%)	0	10,5	37,2	56,1	71,9	91,5
v_1 (mg/min)		0,208	0,178		0,144	
v_2 (%)		0,248	0,210		0,175	

Jak widać, szybkości reakcji w obu doświadczeniach były prawie jednakowe (nieco wyższe w doświadczeniu tabl. II, prowadzonym w temperaturze o 1°C wyższej).

Zależność stopnia przereagowania x od czasu dla doświadczeń, których wyniki są zestawione w tablicach I i II przedstawiliśmy na wykresie 2.

Mimo pewnego rozrzutu punktów spowodowanego niedokładnościami pomiarów widać, że punkty obu doświadczeń układają się w pobliżu tej samej linii prostej, przechodzącej przez początek układu. Stąd wynika, że szybkość reakcji w warunkach opisanych doświadczeń jest prawie stała i w granicach od ok. 70% przemiany nie zależy od stopnia przereagowania

układu. Oznacza to, że w pierwszym okresie proces przebiega jako reakcja rzędu zerowego. Ciekawa ta obserwacja potwierdza się również w dalej opisywanych doświadczeniach wykonanych w rozmaitych temperaturach z roztworami o różnych stężeniach Al_2O_3 , SO_3 i SO_2 .

Zależność szybkości reakcji od stężeń substratów. Należy oczekiwać, że szybkość reakcji powinna zależeć od stężeń substratów, tzn. tlenu rozpuszczonego w roztworze reagującym oraz zaabsorbowanego dwutlenku siarki. Stężenie tlenu rozpuszczonego w roztworze zależy od prężności cząstkowej tlenu w fazie gazowej.

Wpływ ciśnienia tlenu. Wykonaliśmy kilka serii doświadczeń, w których roztwór zasadowego siarczanu glinowego zawierający zaabsorbowany dwutlenek siarki stykał się bądź z powietrzem, bądź z mieszaniną zawierającą 90% tlenu lub wreszcie z mieszaniną 2 objętości powietrza z 1 objętością tlenu o zawartości 43% tlenu.

Wyniki kilku doświadczeń wykonanych w temperaturze 40°C są zestawione w tablicy III.

Tablica III

a) Utlenianie powietrzem 21% O_2

Czas (min)	0	150	345	525	720
Ilość utlenienia SO_2 , mg	0	14,1	35,9	53,0	72,4

b) Utlenianie mieszaniną 43% O_2

Czas (min)	0	65	180	220
Ilość utlenienia SO_2 , mg	0	13,7	37,1	43,1

c) Utlenianie mieszaniną 90% O_2

Czas (min)	0	69	129	179
Ilość utlenienia SO_2 , mg	0	33,8	66,2	86,3

Z liczb tablicy III interpolowaliśmy graficznie szybkości utleniania w pierwszym okresie reakcji, gdy zależność stopnia przemiany od czasu jest na wykresie przedstawiona linią prostą. Znaleźliśmy:

$$\text{dla powietrza (21\% O}_2\text{)} \quad v_{21}^{40} = 0,103 \text{ mg SO}_2/\text{min}$$

$$\text{dla mieszaniny 43\% O}_2 \quad v_{43}^{40} = 0,201 \text{ „ „}$$

$$\text{dla mieszaniny 90\% O}_2 \quad v_{90}^{40} = 0,488 \text{ „ „}$$

W innych seriach doświadczeń znaleźliśmy następujące szybkości utleniania v (mg SO_2/min) w zależności od stężeń tlenu w fazie gazowej:

Temperatura 20°C

$$\text{Szybkość utleniania w powietrzu} \quad v_{21}^{20} = 0,046 \text{ mg SO}_2/\text{min}$$

$$\text{Szybkość utleniania w mieszaninie 90\% O}_2 \quad v_{90}^{20} = 0,197 \text{ „ „}$$

Temperatura 50°C

$$\text{Szybkość utleniania w powietrzu} \quad v_{21}^{50} = 0,161 \text{ „ „}$$

$$\text{Szybkość utleniania w mieszaninie 90\% O}_2 \quad v_{90}^{50} = 0,732 \text{ „ „}$$

W temperaturze 40°C, dla różnych stężeń Al_2O_3 w roztworze absorbującym

Roztwór I (100 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$)

$$\text{Szybkość utleniania w powietrzu} \quad v_{21}^{\text{I}} = 0,103 \text{ mg SO}_2/\text{min}$$

Szybkość utleniania w mieszaninie

$$90\% \text{ O}_2 \quad v_{90}^{\text{I}} = 0,488 \text{ mg SO}_2/\text{min}$$

Roztwór II (50 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$)

$$\text{Szybkość utleniania w powietrzu} \quad v_{21}^{\text{II}} = 0,360 \text{ „ „}$$

Szybkość utleniania w mieszaninie

$$90\% \text{ O}_2 \quad v_{90}^{\text{II}} = 1,585 \text{ „ „}$$

Roztwór III (33 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$)

$$\text{Szybkość utleniania w powietrzu} \quad v_{21}^{\text{III}} = 0,802 \text{ „ „}$$

Szybkość utleniania w mieszaninie

$$90\% \text{ O}_2 \quad v_{90}^{\text{III}} = 3,850 \text{ „ „}$$

Widzimy, że szybkości reakcji zależą od prężności cząstkowej tlenu w gazie i są tym większe, im wyższe są prężności tlenu.

W tablicy IV zestawiliśmy wartości stosunków szybkości utleniania ze stosunkami odpowiednich stężeń tlenu w fazie gazowej.

Tablica IV

temp. °C	% O_2	Stosunek szybkości utleniania $\text{SO}_2(\text{mg min})$	Stosunek stężeń tlenu
20°	90	$\frac{v_{90}^{20}}{v_{21}^{20}} = \frac{0,197}{0,046} = 4,27$	$\frac{90}{21} = 4,27$
	21		
40°	90	$\frac{v_{90}^{40}}{v_{43}^{40}} = \frac{0,488}{0,201} = 2,43$	$\frac{90}{43} = 2,10$
	43	$\frac{v_{43}^{40}}{v_{21}^{40}} = \frac{0,201}{0,103} = 1,97$	$\frac{43}{21} = 2,04$
	21	$\frac{v_{90}^{40}}{v_{21}^{40}} = \frac{0,488}{0,103} = 4,75$	$\frac{90}{21} = 4,27$
50°	90	$\frac{v_{90}^{50}}{v_{21}^{50}} = \frac{0,732}{0,161} = 4,55$	$\frac{90}{21} = 4,27$
	21		
40°-II	90	$\frac{v_{90}^{\text{II}}}{v_{21}^{\text{II}}} = \frac{1,585}{0,360} = 4,40$	$\frac{90}{21} = 4,27$
	21		
40°-III	90	$\frac{v_{90}^{\text{III}}}{v_{21}^{\text{III}}} = \frac{3,850}{0,802} = 4,74$	$\frac{90}{21} = 4,27$
	21		

Jak wynika z porównania liczb tablicy IV, szybkość utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego jest prawie dokładnie proporcjonalna do stężenia tlenu w fazie gazowej. Zależność ta sprawdzała się we wszystkich naszych doświadczeniach wykonanych pod ciśnieniem normalnym.

W celu sprawdzenia słuszności tej zależności w obszarze wysokich ciśnień wykonaliśmy kilka prób utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego, prowadząc doświadczenie w autoklawie ze stali kwasoodpornej o pojemności 300 ml i stosując ciśnienie tlenu równe 15 at. Utleniany roztwór był umieszczony w naczyniu szklanym zamkniętym w autoklawie.

W autoklawie zamykaliśmy również zatopioną ampulkę, zawierającą odmierzoną ilość mianowanego roztworu 0,1 n jodu.

Kończąc doświadczenie tłukliśmy ampulkę i w ten sposób oznaczaliśmy ilość dwutlenku siarki, który nie uległ utlenieniu.

Doświadczenia te mają jedynie wartość orientacyjną, gdyż warunki mieszania cieczy i jej zetknięcia z fazą gazową były odmienne niż w normalnie wykonywanych doświadczeniach. Na podstawie przybliżonych obliczeń ustaliliśmy, że zwiększenie prężności tlenu nad roztworem z 1 at do 15 at zwiększa szybkość reakcji czterokrotnie, że zatem w tym obszarze ciśnienia proporcjonalność szybkości reakcji do ciśnienia tlenu nie jest zachowana.

Wpływ stężenia dwutlenku siarki

Wyżej stwierdziliśmy, że szybkość reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego nie zależy od stopnia przereagowania układu. Ponieważ podczas reakcji zmienia się stężenie dwutlenku siarki w roztworze, mogłoby się здаwać, że szybkość reakcji od tego stężenia nie zależy. W opisanych doświadczeniach zmienia się jednak nie tylko stężenie dwutlenku siarki ale równocześnie tworzy się kwas siarkowy zmieniający zasadowość roztworu. Dlatego chcąc ustalić, jak zależy szybkość reakcji od stężenia dwutlenku siarki, wykonaliśmy kilka doświadczeń, w których wyjściowe roztwory użyte do absorpcji SO_2 miały jednakową zawartość zasadowego siarczanu glinowego i tę samą zasadowość N_A . W roztworach tych zaabsorbowaliśmy różne ilości dwutlenku siarki. Wszystkie utleniania tej serii doświadczeń wykonaliśmy w atmosferze 98% tlenu w temperaturze 40°C , stosując roztwory o zasadowości $\text{N}_\text{A} = 2,5$, zawierające:

roztwór I 39,30 mg SO_2/ml

II 38,15 „ „

III 18,62 „ „

IV 9,22 „ „

V 8,78 „ „

Przebieg utleniania tych roztworów zestawiliśmy w tabeli V. Podobnie jak w tablicach poprzednich, podano tu czas od początku reakcji w minutach przemiany x w danej chwili CSO_2 w mg/ml, stopień przemiany x w %, bezwzględną szybkość reakcji v_1 jako ilość mg SO_2 utlenianego w ciągu 1 minuty oraz szybkość względną v_2 jako przyrost stopnia przemiany w ciągu 1 minuty.

T a b l i c a V

5 ml = 196,5 mg SO_2

Roztwór I

Czas (min)	0	60	180	285	385
$\text{CSO}_2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	39,30	31,80	18,55	12,62	8,06
$x(\%)$	0	18,6	52,6	67,3	79,1
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,609	0,556	0,282	0,228	
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,311	0,284	0,140	0,118	

Dla stopnia przemiany $x = 50\%$ (połowa całej ilości SO_2 utleniona) znaleźliśmy (interpolowane graficznie) następujące wartości średnie szybkości reakcji v_1 i v_2 .

Stężenie początkowe CSO_2 mg SO_2/ml :	38,5	18,6	9,0
Szybkość bezwzględna v_1 :	0,56	0,62	0,47
Szybkość względną v_2 :	0,29	0,65	1,10
Iloczyn $\text{CSO}_2 \cdot v_2$:	13,3	12,1	9,9

Roztwór II

5 ml = 190,8 mg SO_2

Czas (min)	0	120	240	310	360	390	405	575
$\text{CSO}_2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	38,15	23,65	14,92	8,64	7,54	7,11	6,98	4,52
$x(\%)$	0	37,6	61,0	77,2	80,0	81,1	81,5	88,0
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,598	0,369	0,443		0,087			0,072
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,313	0,195	0,231		0,045			0,038

Roztwór III

5 ml = 93,1 mg SO_2

Czas (min)	0	40	80	120	160	180
$\text{CSO}_2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	18,62	14,26	8,82	4,05	1,22	0,38
$x(\%)$	0	23,4	52,4	78,1	93,2	97,8
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$		0,620	0,600	0,352	0,208	
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$		0,654	0,642	0,378	0,231	

Roztwór IV

5 ml = 46,1 mg SO_2

Czas (min)	0	22	58	70	85
$\text{CSO}_2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	9,22	7,16	3,67	2,25	0,64
$x(\%)$	0	22,3	60,5	75,5	92,9
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$		0,466	0,490	0,536	0,535
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$		1,02	1,06	1,25	1,16

Roztwór V

5 ml = 43,9 mg SO_2

Czas (min)	0	20	50	86
$\text{CSO}_2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	8,78	6,84	4,03	0,19
$x(\%)$	0	21,9	55,2	97,5
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$		0,480	0,468	0,532
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$		1,10	1,11	1,18

Dla porównania wzięto wartości początkowych szybkości reakcji, ponieważ w układach zawierających dużo SO_2 zostaje związana podczas reakcji znaczna część tlenu, co powoduje spadek szybkości w późniejszym okresie reakcji. W roztworach o niższych stężeniach SO_2 (III—V) reakcja utleniania

przebiega aż do osiągnięcia wysokich stopni przemiany ze stałą szybkością.

Przy porównaniu przebiegu doświadczeń opisanych w tablicy V nasuwają się następujące uwagi:

1. Bezwzględna szybkość reakcji v_1 w okresie początkowym (ilość dwutlenku siarki utleniona w jednostce czasu) prawie nie zależy od stężenia SO_2 w roztworze i w warunkach wykonania pomiarów wynosi $0,5 \div 0,6 \text{ mg SO}_2/\text{min}$. Wahania wartości bezwzględnej szybkości reakcji są niewielkie, jeśli zważyć, że w doświadczeniach zmieniano początkowe stężenie dwutlenku siarki w granicach od 39,3 do 8,76 mg/ml, więc 4,5 krotnie.

2. Szybkości względne reakcji v_2 zależą od stężenia dwutlenku siarki w roztworze — szybkość jest tym większa, im roztwór zawiera mniej zaabsorbowanego SO_2 .

3. Względna szybkość reakcji jest w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalna do początkowego stężenia dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze, skąd wynika, że iloczyn ze stężenia SO_2 przez szybkość względną powinien być wielkością stałą (w rzeczywistości jednak nieco maleje dla zmniejszających się stężeń SO_2).

Wpływ stężenia zasadowego siarczanu glinowego. Jak stwierdziliśmy, szybkość reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego zależy w bardzo dużym stopniu od stężenia tego ostatniego związku w roztworze. Do doświadczeń braliśmy roztwór zasadowego siarczanu glinowego o zasadowości $n_A = 2,50$, stężeniu 100 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$ i ok. 18 mg SO_2/ml , rozcieńczaliśmy wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1 : 1 lub 1 : 2 i oznaczaliśmy szybkość utleniania próbki 5 ml w temperaturze 40°C. Utlenianie prowadziliśmy my zarówno w atmosferze powietrza, jak tlenu.

Wyniki doświadczeń zestawiliśmy w tablicach VI i VII. Dla porównania w tablicach przytoczyliśmy przebieg utleniania roztworów nierozcieńczonych.

Tablica VI

Utlenianie powietrzem (21% O_2)

VI A. Roztwór nierozcieńczony (100 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$)
5 ml = 89,1 mg SO_2

Czas (min)	0	150	345	525	720
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	17,82	14,70	9,77	5,98	1,61
$x \text{ (}\%)$	0	17,6	45,0	66,3	91,0
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,105	0,125	0,107	0,112	
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,118	0,140	0,118	0,127	

Z liczb tablic VI i VII oznaczyliśmy za pomocą interpolacji graficznej wartości średnich szybkości dla pierwszego okresu do chwili osiągnięcia stopnia przemiany $x = 50\%$ (tablica VIII A).

Należy zauważyć, że bezwzględna szybkość reakcji v_1 zwiększa się w przybliżeniu proporcjonalnie do kwadratu rozcieńczenia roztworu. Stosowane przez nas roztwory zawierały prawie dokładnie 1, 0,5 lub 0,33 mola Al_2O_3 w litrze; odpowiednie rozcieńczenia R tych roztworów (tzn. objętości roztworu zawierające 1 mol Al_2O_3) wynosiły 1, 2 lub 3 litry.

VI B. Roztwór rozcieńczony 1 : 1 (50 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$)
5 ml = 44,5 mg SO_2

Czas (min)	0	45	55	83
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	8,90	5,19	3,91	1,48
$x \text{ (}\%)$	0	41,7	56,0	83,3
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$		0,455		0,434
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$		1,02		0,970

VI C. Roztwór rozcieńczony 1 : 2 (33,3 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$)
5 ml = 29,2 mg SO_2

Czas (min)	0	18	28	35
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	5,84	2,57	1,60	0
$x \text{ (}\%)$	0	56,0	72,5	100%
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$		0,910		0,752
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$		3,12		2,60

Tablica VII

Utlenianie mieszaniną zawierającą 98% tlenu

VII A. Roztwór nierozcieńczony (100 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$)
5 ml = 93,1 mg SO_2
(p. tablica V roztwór III)

VII B. Roztwór rozcieńczony 1 : 1 (50 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$)
5 ml = 42,8 mg SO_2

Czas (min)	0	7	11	22
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	8,56	6,02	4,88	1,37
$x \text{ (}\%)$	0	31,4	44,6	84,4
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$		1,78		1,61
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$		4,05		3,62

Znaleźliśmy, że bezwzględną szybkość reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki powietrzem można obliczyć ze wzoru

$$v_1 = 0,11 \cdot R^2$$

Odpowiedni wzór dla szybkości utleniania w atmosferze tlenu ma postać:

$$v_1 = 0,52 \cdot R^2$$

Podajemy porównanie wartości znalezionych doświadczalnie z obliczonymi (tabl. VIII B).

VII C. Roztwór rozcieńczony 1:2 (33,3 mg SO₂/ml)
5 ml = 29,2 mg SO₂

Czas (min)	0	4	4	4 średnia	6	6	6 średnia
C _{SO₂} (mg/ml)	5,84	2,63	2,24	2,43	0,64	0	0,32
x (%)	0	55,0	61,4	58,2	99,0	100	99,5
v ₁ (mg/min)	4,85						
v ₂ (%)	15,7						

Tablica VIII

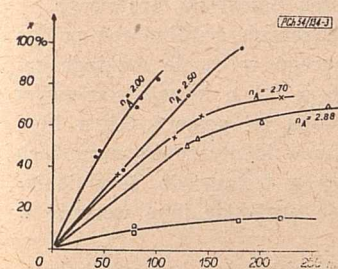
Stężenia O ₂	21%			98%		
Stęż. Al ₂ O ₃ (mg/ml)	100	50	33,3	100	50	33,3
Stęż. SO ₂ (mg/ml)	17,82	8,90	5,84	18,62	8,56	5,84
v ₁ (mg/min)	0,11	0,45	0,91	0,62	1,75	4,85
v ₂ (%)	0,13	1,00	3,20	0,65	4,00	15,7

Tablica VIII B

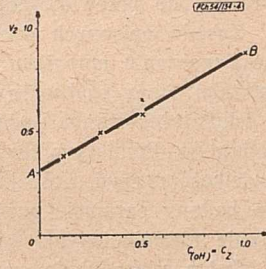
	21% O ₂			98% O ₂		
Rozcieńczenie R	1	2	3	1	2	3
v ₁ doświadcz.	0,11	0,45	0,91	0,62	1,75	4,85
v ₁ obliczone	0,11	0,44	0,99	0,52	2,08	4,68

Zależność szybkości reakcji od stopnia zasadowości roztworu zasadowego siarczanu glinowego. Stopień zasadowości roztworu siarczanu glinowego określamy jako stosunek molowy SO₃ do Al₂O₃.

W przeważającej liczbie doświadczeń stosowaliśmy roztwór o zasadowości $n_A = (\text{SO}_3)/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2,5$. W opisaney niżej



Rys. 3.



Rys. 4.

serii pomiarów zmienialiśmy stopień zasadowości roztworu w celu wyjaśnienia, w jakim stopniu zmiana tego czynnika wpływa na szybkość reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki. Należy zauważyć, że podczas procesu utleniania powstaje kwas siarkowy i stopień zasadowości roztworu się zmienia; dlatego w dalszych rozważaniach będzie mowa o początkowej zasadowości roztworu zasadowego siarczanu glinowego.

Do doświadczeń omawianej serii użyliśmy roztwory następujące, zawierające 100 mg Al₂O₃/ml:

I roztwór $n_A = 2,00$
II „ „ $n_A = 2,50$
III „ „ $n_A = 2,70$ (do 5 ml II dodano 0,088 g H₂SO₄)
IV „ „ $n_A = 2,88$ („ 5 „ „ „ 0,170 g „
V „ „ $n_A = 3,2$ („ 5 „ „ „ 0,350 g „

Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze $t = 40^\circ\text{C}$ utleniając gazem 98% O₂. Wyniki doświadczeń są zestawione w tablicy IX i na wykresie 3.

Dla roztworów I i II obserwujemy na wykresach niemal prostoliniową zależność zmian stopnia przemiały od czasu, co zgodnie z powiedzianym wyżej wskazuje na niezależność szybkości reakcji od stopnia przemiały. Dotyczy to układów, w których nawet po utlenieniu się całej ilości zaabsorbowane

Tablica IX

I roztwór $n_A = 2,00$ 5 ml = 96,0 mg SO₂

Czas (min)	0	41	45	81	85	100
C _{SO₂} (mg/ml)	18,20	10,70	10,05	5,95	5,32	2,82
x%	0	44,3	47,5	68,8	72,0	85,0

II roztwór $n_A = 2,50$ 5 ml = 99,2 mg SO₂

Czas (min)	0	69	129	179
C _{SO₂} (mg/ml)	19,8	12,16	5,07	0,45
x%	0	38,0	74,4	97,5

III roztwór $n_A = 2,70$ 5 ml = 103,4 mg SO₂

Czas (min)	0	64	117	143	220
C _{SO₂} (mg/ml)	20,70	13,40	9,60	7,36	3,67
x%	0	35,2	53,4	64,3	73,8

IV roztwór $n_A = 2,88$ 5 ml = 103,4 mg SO₂

Czas (min)	0	130	140	200	265
C _{SO₂} (mg/ml)	20,70	10,24	9,47	7,62	5,96
x%	0	50,2	54,1	63,0	71,0

V roztwór $n_A = 3,20$ 5 ml = 84,6 mg SO₂

Czas (min)	0	80	180	220
C _{SO₂} (mg/ml)	16,92	15,23	15,02	14,50
x%	0	8,4	11,0	14,1

go dwutlenku siarki jest zbyt mało utworzonego kwasu siarkowego, by całą ilość zasadowego siarczanu glinowego przeprowadzić w siarczan normalny $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. W roztworach III i IV o niższej zasadowości tak nie jest. W roztworze III po utlenieniu się 93%, a w roztworze IV — 38,4% ilości dwutlenku siarki zaabsorbowanego roztwór już nie zawiera zasadowego siarczanu glinowego. Ponieważ w roztworze normalnego siarczanu utlenianie SO_2 zachodzi powoli (jak np. roztwór V), następuje po zobojętnieniu zasadowego siarczanu zwolnienie reakcji utleniania i wskutek tego na wykresie dla roztworów III i IV obserwujemy zagięcia krzywej.

Obliczyliśmy stężenia grup wodorotlenowych $\text{C}(\text{OH})$ w zasadowym siarce glinowym (moli OH w 1 litrze). Dla pierwszego okresu reakcji (prostoliniowy przebieg krzywych) znaleźliśmy następujące wartości względnej szybkości reakcji v_2 dla różnych początkowych wartości n_A i $\text{C}(\text{OH})$

n_A	2,00	2,50	2,70	2,88
$\text{C}(\text{OH})$	1,00	0,50	0,30	0,12
v_2	0,87	0,58; 0,65	0,49	0,38

Zależność v_2 od $\text{C}(\text{OH})$ przedstawia wykres 4. Zależność ta jest prostoliniowa — względna szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do stężenia grup wodorotlenowych związanych w zasadowym siarce glinowym. Prosta nie przechodzi

przez początek układu, gdyż reakcja utleniania dwutlenku siarki zachodzi również w roztworze normalnego siarczanu glinowego z dość znaczną szybkością.

W drugiej części pracy²⁾ jeden z nas wykazał, że w badanych roztworach zasadowego siarczanu glinowego dwutlenek siarki jest najprawdopodobniej związany w postaci zespołów o sumarycznym wzorze $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})]_2 \cdot \text{SO}_2$. Jeżeli to jest słuszne, stężenie związanych grup wodorotlenowych w roztworze jest równe stężeniu C_Z zasadowego siarczanu $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ i w takim razie szybkość reakcji jest proporcjonalna do tego stężenia. Na rys. 4 odcinek $\text{OA} = 0,31$, a równanie prostej AB przyjmuje postać

$$v_2 = 0,56 \text{C}_Z + 0,31$$

Zależność ta sprawdza się z dużą dokładnością dla zbadanych przez nas przypadków.

Otrzymano 13.III.54

Literatura

1. Bretsznajder S., Augustyn W., Przem. Chem., 10 (33), 135, (1954)
2. Bretsznajder S., Przem. Chem., 10 (33), 183 (1954)
3. Bretsznajder S., Przem. Chem. 8 (31), 276, (1952)
Ramm W. M.: Absorpcyjne procesy w chemiczkiej przemyślności. Moskwa-Leningrad, 1951.
4. Kapitańczyk K., Swinarski A., Przem. Chem. 5 (28), 322, (1949)

Badanie wpływu zanieczyszczeń kamienia wapiennego na rozkład saletrzaku

M. Dębska i S. Dębski

631.842.4/6

Przeprowadzono badania laboratoryjne nad rozkładem saletrzaku, w wyniku których stwierdzono, że rozkład jest powodowany przez reakcję podwójnej wymiany: a) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; b) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MgCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Produktem rozkładu jest węgiel amonowy lub jego składniki. W obecności węgla magnezu rozkład zachodzi znacznie szybciej. Dlatego do produkcji saletrzaku należy używać kamienia wapiennego, zawierającego jak najmniej węgla magnezowego.

Изложены исследования в лабораторном масштабе, касающиеся распада известково-аммиачной селитры, на основании которых установлено, что причиной разложения является реакция двойного обмена: а) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; б) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MgCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Продуктом распада является карбонат аммония и его компоненты. Разложение протекает гораздо скорее в присутствии карбоната магния. По этой причине необходимо применять к производству известково-аммиачной селитры известняк, содержащий наименьшее количество карбоната магния.

Laboratory experiments of the decomposition of nitro-chalk led to the conclusion that the decomposition is caused by the following reactions: a) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; b) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MgCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Ammonium carbonate or its components are the products of decomposition. In presence of magnesium carbonate the decomposition is much quicker. It is why limestone with a low magnesium carbonate contents ought to be used in manufacturing nitro-chalk.

Saletrzak, najpopularniejszy nawóz azotowy, będący mechaniczną mieszaniną azotanu amonowego i mączki wapiennej, ulega rozkładowi w czasie produkcji i magazynowania, wskutek czego zawartość azotu stopniowo obniża się.

Zewnętrznym objawem tego zjawiska jest zapach amoniaku, szczególnie dokuczliwy w procesie produkcji w czasie operowania gorącą mieszaniną azotanu amonowego i mączki wapiennej.

W szczególnych warunkach zachodzących niekiedy przy granulacji ślimakowej rozkład ten jest tak intensywny, że warunki pracy stają się bardzo uciążliwe mimo stosowania urządzeń odwietrzających. Brak jakichkolwiek danych na ten temat w literaturze obcej jak również brak sprecyzowanych poglądów wśród polskich specjalistów, skłonił autorów niniejszej publikacji do przeprowadzenia badań, mających na celu wyjaśnienie na drodze eksperymentalnej jak przebiega ten rozkład oraz co go powoduje.

Badania te przeprowadzono w 1948 roku na skutek akcji zmierzającej do poprawy warunków BHP oraz ze względu na

konieczność wyszukania odpowiedniej bazy surowcowej dostosowanej do przewidywanych potrzeb przemysłu azotowego.

Zasada opisanych poniżej wykonanych doświadczeń polega na oznaczeniu amoniaku powstającego w czasie rozkładu saletrzaku przez zaabsorbowanie go w 0,1 n kwasie siarkowym i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu za pomocą 0,1 n ługu sodowego. Pomiar przeprowadzono w identycznych warunkach (wielkość naczyń, ilość kwasu itp.) w ten sposób, że zmieniano badany parametr pozostawiając wszystkie inne warunki w stanie niezmiennym.

Jeden z produktów rozkładu, amoniak lub bezwodnik kwasu węglowego, stale był usuwany, powietrze stykające się z badaną próbką było nasycone parą wodną.

1) Odważono 10 g saletrzaku, rozsypano na szkiełkach zegarkowych Φ 11 cm i umieszczono w eksykatorze obok zlewki zawierającej 30 ml 0,1 n kwasu siarkowego.

Po upływie ściśle określonego czasu nadmiar kwasu odmiareczkowano za pomocą ługu sodowego. W ten sposób oznaczono ilość zaabsorbowanego amoniaku i przeliczono na ubytek

procentowy azotu w stosunku do azotu zawartego pierwotnie w próbce.

Otrzymane wyniki dla saletrzaku z produkcji przedstawia krzywa St_p na wykresie I oraz tabela 1.

Tabela 1

Ilość dni	N wydzielony w mg	Ubytek w %% N
1	10	0,50
3	22,4	1,10
5	36,5	1,79
6	44,8	2,20
7	50,3	2,46
8	58,9	2,88
9	64,7	3,16
10	71,2	3,48
12	83,3	4,07
15	99,2	4,85
19	116,8	5,71

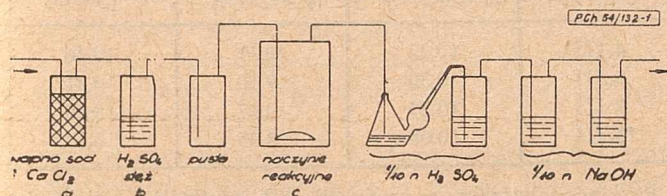
2) Próbkę 10 g saletrzaku z produkcji wstawiono do eksykatora jak poprzednio z tą tylko różnicą, że zamiast 0,1 n H_2SO_4 wstawiono 30 ml 0,1 n NaOH. Po upływie 48 godzin nadmiar NaOH zmiareczkowano za pomocą kwasu wobec fenoloftaleiny lub oranżu metylowego.

Stwierdzono, że ług zaabsorbował 23,45 mg CO_2 .

Pomiary tego typu są zakłócone przez absorpcję NH_3 w wodnym roztworze ługu, ale mimo to zgodność stechiometryczna CO_2 z NH_3 jest zupełnie wystarczająca.

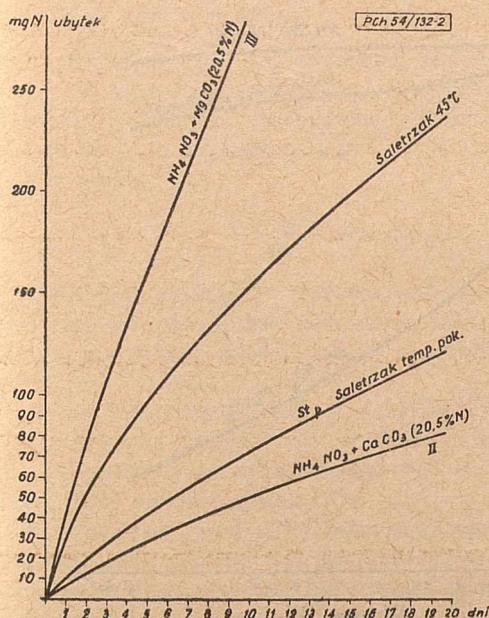
Drugim więc produktem rozkładu saletrzaku jest CO_2 .

3) Saletrzak z produkcji wysuszony w temperaturze $105^{\circ}C$ (przez 24 godz) umieszczono w naczyniu reakcyjnym c (rys. 1).



Rys. 1.

Przez całą aparaturę-przeprowadzono powietrze, które przechodząc przez płuczki a i b osuszało się i uwalniało od śladów NH_3 zawartych w powietrzu. Ewentualnie wydzielony NH_3



Wykres. I

miał się zaabsorbować w płuczkach z H_2SO_4 , podobnie CO_2 — w płuczkach z NaOH. Przekonano się miareczkując kwas i ług, że rozkładu nie było. Brak rozkładu tłumaczy się tym, że próbki wysuszone zupełnie nie zawierają roztworu wodnego, który jest podłożem zachodzących reakcji chemicznych rozkładu.

4) Rozkład saletrzaku w temperaturze podwyższonej badano w sposób opisany pod 1) z tą różnicą, że cały eksykator wstawiano do termostatu o temperaturze $45^{\circ}C$. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 2 i krzywa S_{45} na wykresie I.

Rozkład saletrzaku w temperaturze $45^{\circ}C$ jest więc znaczniejszy niż w temperaturze pokojowej, zgodnie z zasadami kinetyki chemicznej.

Tabela 2

Ilość dni	mg N	Ubytek w %% N
1	24,60	1,20
2	47,08	2,30
3	68,88	3,37
5	102,68	5,02
6	106,88	5,26
7	119,54	5,88
8	131,54	6,46
9	141,64	6,95
10	153,04	7,49
12	172,09	8,42
15	195,57	9,65
19	234,87	11,57

5) Wykonano szereg pomiarów rozkładu na próbkach saletrzakowych sporządzonych z NH_4NO_3 i chemicznie czystego $CaCO_3$, $MgCO_3$, Fe_2O_3 + Al_2O_3 . Piasku dodawano celem rozcieńczenia próbki do zawartości 20,5% N. Próbkę otrzymywano przez stapianie w tyglu z KNR z dodatkiem wody tak, by końcowa zawartość wody wynosiła 2% i temperatura stopu nie przekraczała $145^{\circ}C$.

Stopione próbki rozdrabniano utrzymując stale jednakową wielkość ziarna.

W ten sposób sporządzono próbki o następującym składzie:

1	NH_4NO_3 + piasek (20,5% N)	
2	„ + $CaCO_3$ + 2% H_2O (20,5% N)	krzywa II
3	„ + $MgCO_3$ + 2% H_2O (20,5% N)	krzywa III
4	„ + $CaSO_4$ + 2% „ „ „	
5	„ + $Mg(NO_3)_2$ + 2% „ „ „	
6	„ + piasek + 0,3% $MgCO_3$ + 2% H_2O (20,5% N)	krzywa IV
7	„ + „ + 0,7% $MgCO_3$ + 2% H_2O „ „ „	V
8	„ + „ + 0,3% $CaCO_3$ + 2% H_2O „ „ „	VI
9	„ + „ + 0,7% $CaCO_3$ + 2% H_2O „ „ „	VII
10	„ + $CaCO_3$ + 0,3% $MgCO_3$ + 2% H_2O „ „ „	XI
11	„ + „ + 0,7% $MgCO_3$ + 2% H_2O „ „ „	XII
12	„ + piasek + 0,3% (Fe_2O_3 + Al_2O_3) + 2% H_2O (20,5% N)	
13	„ + „ + 1,0% „ „ „	

Z każdego stopu rozdrobnionego do znormalizowanej wielkości ziarna odważano po 10 g i badano rozkład w sposób podany pod 1). Wyniki otrzymane przedstawiono na wykresie I i II oraz zestawiono w tabeli 3.

Próbki 1, 4, 5, 12 i 13 nie ulegają w ogóle rozkładowi. Próbkę zawierającą $MgCO_3$, a więc próbki 3, 6, 7 wykazują rozkład

Tabela 3

Czas w godz.	Numery próbek (Ubytek w mg N)												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
krzywa		II	III			IV	V	VI	VII	XI	XII		
24		4,5	29,4			2,62	3,08	1,4	2,62	5,36	9,58		
48			74,9										
72		18,1	110,9			3,87	7,14	1,99	5,24	20,68	30,96		
96		23,9	135,7			4,25	8,09	2,16	5,95	27,02	38,43		
120		28,3				4,25	8,82	2,16	6,29	32,38	45,07		
148		32,95	175,9			rozkład ukończony				38,74	50,72		
172		36,20								42,97	54,52		
po 8 dniach		39,87											
po 9 dniach	nie ma rozkładu	47,20	256,1	nie ma rozkładu	nie ma rozkładu							nie ma rozkładu	nie ma rozkładu
po 13 dniach		48,30											
po 17 dniach		60,40											

proporcjonalny do ilości zawartego w nim $MgCO_3$ i równocześnie znacznie wyższy aniżeli rozkład wykazany przez odpowiednie próbki (2, 8, 9) sporządzone na chem. czyst. $CaCO_3$. Próbki 10 i 11 zawierające obok $CaCO_3$ także $MgCO_3$ wykazują wyższy rozkład aniżeli próbki zawierające tylko $CaCO_3$ mimo tych samych stosunków ilościowych.

Dodatek $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ i piasku nie ma żadnego wpływu na rozkład. Próbki 6, 7, 8, 9 wykazują ilościowo rozkład stechiometrycznie nierównoważny zawartości $MgCO_3$ wzgl. $CaCO_3$, ponieważ ilość $MgCO_3$ wzgl. $CaCO_3$, która przereagowała już w czasie przyrządzania próbki, jest w stosunku do bezwzględnej zawartości wysoka (gdyż zawartość bezwzględna jest niska).

7) Następujące próbki umieszczono w warunkach naturalnych, na wolnym powietrzu w temperaturze pokojowej i przy względnej wilgotności powietrza około 65%;

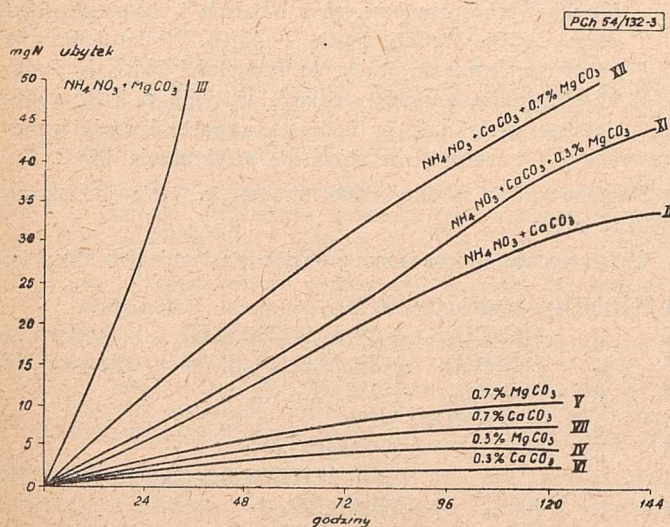
- saletszak z produkcji
- próbkę otrzymaną laboratoryjnie z NH_4NO_3 i ch. cz. $CaCO_3$ oraz
- próbkę otrzymaną laboratoryjnie z NH_4NO_3 i ch. cz. $MgCO_3$.

Zawartość N i H_2O była we wszystkich próbkach ta sama. Co kilka dni oznaczano azot amoniakalny. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 4 i wykres III.

Tabela 4

Data oznaczenia	Saletszak z produkcji	Saletszak z $MgCO_3$	Saletszak z $CaCO_3$
4.III	10,22	10,11	10,46
6.III	10,30	9,50	10,41
8.III	10,23	9,17	10,40
15.III	10,06	8,35	10,35

Rozkład saletzaku z produkcji jest minimalny, saletzaku laboratoryjnego z $CaCO_3$ jest też nieznaczny, natomiast rozkład saletzaku laboratoryjnego z $MgCO_3$ jest stosunkowo duży.



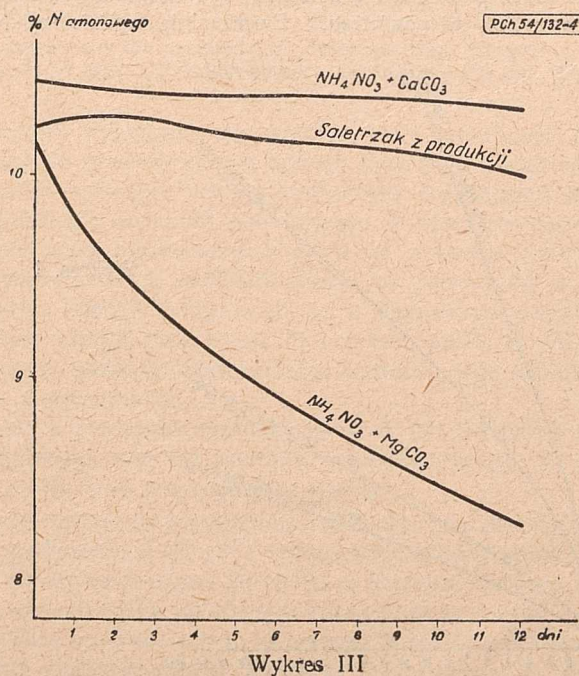
Wykres II.

- 6) Do 2 zlewek o pojemności 400 ml każda wlało po 250 ml roztworu o zawartości 5 g $NH_4NO_3/25$ ml H_2O . Do jednej z nich wsypano 1 g $CaCO_3$, a do drugiej 1 g $MgCO_3$. Obie zlewki ustawiono nad palnikami i ogrzewano do wrzenia, przy czym następowało stopniowe zanikanie fazy stałej, przy równoczesnym wydzielaniu NH_3 . Mierzono czas, po upływie którego rozpuściła się cała ilość $MgCO_3$ i $CaCO_3$. W wypadku $MgCO_3$ czas rozpuszczania wynosi 20 sek, a dla $CaCO_3$ — 52 sek.

$MgCO_3$ rozpuszcza się znacznie szybciej w roztworze NH_4NO_3 aniżeli $CaCO_3$, co zresztą wynika z różnicy ich iloczynów rozpuszczalności.

$$L_{MgCO_3} = 1,3 \times 10^{-4}$$

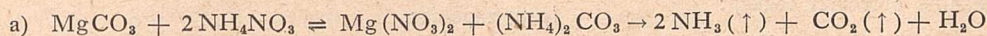
$$L_{CaCO_3} = 1,7 \times 10^{-8}$$



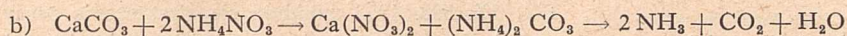
Wykres III

Wnioski

- 1) Stwierdzono, że produktami rozkładu saletraku są NH_3 i CO_2 . Rozkład saletraku jest powodowany przez reakcję chemiczną podwójnej wymiany, która biegnie wg równań:



względnie



Główną więc przyczyną rozkładu jest jon CO_3^{2-} wprowadzany w czasie produkcji, który powoduje powstawanie wg powyższych równań węglanu amonowego, odznaczającego się względnie dużą prężnością pary i nietrwałością.

- 2) Zawartość MgCO_3 powoduje znaczniejszy rozkład niż zawartość CaCO_3 . Wynika to z różnicy wielkości iloczynów rozpuszczalności MgCO_3 i CaCO_3 , które wpływają decydująco na kinetykę reakcji a) względnie b).
- 3) Domieszki jak Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 nie mają wpływu na rozkład saletraku.
- 4) Podwyższenie temperatury powoduje wzmożony rozkład saletraku.
- 5) Rozkład saletraku w praktyce magazynowania nie biegnie tak szybko, jakby to wynikało z wykresu I (krzywa Stp). Dzieje się tak dlatego, że w wysokiej warstwie składowanego nawozu rozkład hamowany jest przez ciśnienie cząstkowe produktów rozkładu, tj. NH_3 i CO_2 . Ciśnienie to ustala się na wysokości odpowiadającej stanowi równowagi wg równania

$$K_t = \frac{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]}$$

Rozkład więc przebiegać może tylko w miarę usuwania powstających produktów rozkładu czyli na powierzchni. W tym wypadku zachodzi również korzystna okoliczność zwalniania tempa rozkładu wskutek wysychania saletraku. Wyjaśnienie tego zjawiska jest następujące:

Prężności pary nasyconego roztworu NH_4NO_3 , w którym zachodzi rozkład, przedstawiają się w różnych temperaturach (wg E. Naudaina) w sposób następujący:

10° — 6,88 mm	30° — 18,93 mm
15° — 8,95 mm	40° — 29,11 mm
20° — 11,74 mm	50° — 44,71 mm
25° — 14,94 mm	

Jeśli przyjmiemy 15° jako przeciętną temperaturę magazynowania w lecie (prężność pary wodnej nasyconej odpowiada wówczas 12,8 mm) przy przeciętnej wilgotności względnej powietrza 65%, to prężność pary wodnej w tych warunkach będzie wynosiła:

$$\frac{12,8 \times 65}{100} = 8,33 \text{ mm}$$

Prężność pary nasyconego roztworu wodnego NH_4NO_3 w temperaturze 15° wynosi 8,95 mm, toteż saletrak nie będzie w tych warunkach chłonił wilgoci a przeciwnie będzie wysychał.

Azotan amonowy, a więc i saletrak byłby higroskopijny wówczas, gdyby prężność pary wodnej w powietrzu była większa od prężności pary nasyconego roztworu azotanu amonowego, tj. co najmniej równa 70%.

Z powyższego wynika, że kamień wapienny stosowany do produkcji saletraku jest tym lepszy im mniej zawiera węglanu magnezu, którego zawartość nie powinna przekraczać wielkości kilku dziesiątych procentu.

Ze względu na istotną wartość składnika N w saletraku, należy dążyć do ograniczenia jego ubytku do minimum, czyli używać kamienia o najwyższym stopniu czystości.

Wynik wyżej opisanego badania znalazł swój praktyczny wyraz przy ustaleniu normy na kamień wapienny, w której

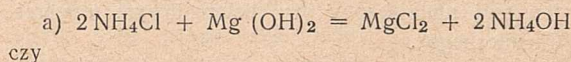
przyjęto górną dopuszczalną zawartość węglanu magnezowego w wysokości 0,5% w przeliczeniu na MgO . Jest to cyfra kompromisowa między żądaniami przemysłu azotowego a realnymi możliwościami przemysłu mineralnego. Norma ta nie jest wcale zbyt wygórowana, jeśli się uwzględni, że Polska dysponuje bardzo bogatymi złożami kamienia wapiennego, które swą wysoką jakością mogą zaspokoić potrzeby najbardziej wymagającego odbiorcy jakim jest przemysł chemiczny.

Należy tu zaznaczyć, że rozdział różnych gatunków kamienia wapiennego między poszczególnych odbiorców nie zawsze jest racjonalny. Niekiedy wpływ decydujący wywierają potrzeby ilościowe jak np. w wypadku hutnictwa, dla którego znaczenie posiada zawartość krzemionki, a nie magnezu.

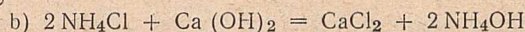
Zagadnienie to powinno być uporządkowane przez fachowe i obiektywne ustalenie potrzeb jakościowych poszczególnych odbiorców. Dopiero na takiej podstawie będzie można prowadzić dobrą gospodarkę kamieniem wapiennym.

Wracając do właściwego tematu należy jeszcze omówić pozorną sprzeczność między wynikami naszych badań i faktami a raczej ich interpretacją podaną przez M. Axta w jego „Liście do Redakcji” ogłoszonym w Przemysle Chemicznym 9(32), 601, 1953, który nawiasem mówiąc skłonił nas do ogłoszenia tej publikacji oraz wynikami jego badań ogłoszonymi w Przemysle Chemicznym 5(28), 482, 1949, wiążącymi się pośrednio z omawianym zagadnieniem.

Jak już zaznaczyliśmy sprzeczność ta jest tylko pozorna. Zarówno w procesie Solwaya jak i w badaniach M. Axta chodziło o stwierdzenie, które z dwu reakcji



czy



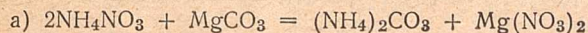
przebiega szybciej i daje korzystniejszy z punktu widzenia zamierzonego celu stan równowagi.

Uzyskane w obu badaniach równobrzmiące wyniki, według których $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest bardziej reaktywny, tzn. lepiej czyli szybciej rozkłada sole amonowe, są słuszne i nie mogły być inne, ponieważ są zgodne z prawami kinetyki i statyki reakcji chemicznych. Rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie wynosi $13 \cdot 10^{-1}$ natomiast dla $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wynosi tylko $84 \cdot 10^{-4}$; nie więc dziwne, że wodorotlenek wapnia szybciej rozkłada sole amonowe niż wodorotlenek magnezu. Jeśli idzie o osiągalny stan równowagi co decyduje o zupełności rozkładu, to oba wodorotlenki praktycznie biorąc są równoznaczne i zapewniają zupełny rozkład chlorku amonu, ponieważ chlorki wapnia i magnezu są w wysokim stopniu rozpuszczalne i w warunkach wymienionych reakcji rozkładu (a, b) nie zbliżamy się nawet do stanu nasycenia, a poza tym jeden z produktów reakcji jest stale usuwany ze środowiska (amoniak). Nic więc dziwnego, że usuwanie zastąpienia w procesie Solwaya wapniaka dolomitom zawiódł, co można było zresztą przewidzieć teoretycznie bez prowadzenia badań.

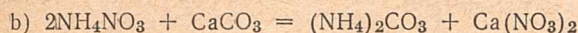
Szybkość rozkładu soli amonowych przy pomocy wodorotlenku magnezu jest znacznie mniejsza, więc dla tej samej produkcji aparatura musiała być odpowiednio większa niż przy użyciu wodorotlenku wapnia.

Inna rzecz, że wyeliminowanie wapnia z procesu Solwaya usunęłoby olbrzymią trudność, jaką starowi zarastanie destylerów trudno rozpuszczalnym siarczanem wapnia.

Natomiast w procesie produkcji saletrzaku mamy do czynienia z węglanami wapnia i magnezu a nie wodorotlenkami czy tlenkami. Nasze więc badania dotyczyły reakcji:



oraz



Tu sytuacja przedstawia się odwrotnie niż przy wodorotlenkach. Rozpuszczalność w wodzie dla węglanu magnezu wynosi $1 \cdot 10^{-2}$, natomiast dla węglanu wapnia tylko $1,3 \cdot 10^{-3}$, jest on więc trudniej rozpuszczalny niż węglan magnezu.

Węglan magnezu będzie więc szybciej rozkładał sole amonowe niż węglan wapnia, co potwierdziły nasze badania.

Rozumowanie powyższe nie jest całkiem ściśle ponieważ zakłada dowolnie, że stosunki rozpuszczalności w nasyconym roztworze wodnym azotanu amonowego są identyczne z warunkami w roztworach wodnych oraz nie uwzględnia struktury fizycznej stałych reagentów, to jest węglanów wapnia i magnezu.

Istnieje jeszcze dalsza okoliczność, która dodatkowo obciąża węglan magnezu jako składnik saletrzaku.

Wielokrotnie mieliśmy okazję zauważyć w produkcji saletrzaku, że mączka wapienna daje wobec fenoloftaleiny słabo różowe zabarwienie powracające po zobojętnieniu.

Zjawiska tego nie badaliśmy bliżej zadowalając się wyrozumowanym wyjaśnieniem, że kamień wapienny w czasie suszenia rozkłada się częściowo w miejscach przegrzania dając tlenek wapnia.

Obniżyliśmy więc temp. suszenia kamienia do 450°C aby temu zapobiec.

We wzmiankowanym już numerze Przemysłu Chemicznego (32) IX, 598, 1953 znajduje się streszczenie pracy ogłoszonej w Ind. Engn. Chem., z której wynika między innymi, że w obecności pary wodnej (występuje ona przecież w procesie suszenia kamienia wapienego bezpośrednio spalinami) zachodzi rozbieżność dołomitu na węglan wapnia i magnezu, a następnie selektywny rozkład węglanu magnezu na tlenek, przy czym węglan wapnia pozostaje nienaruszony.

Reakcja ta ma przebiegać prawie ilościowo.

Jesteśmy skłonni uważać wyżej podane zjawisko za powód zaobserwowanej przez nas alkaliczności mączki wapiennej — należałoby to jednak stwierdzić doświadczalnie.

Z powyższego wynika, że węglan magnezu zarówno bezpośrednio jak i pośrednio jest przyczyną rozkładu saletrzaku, stanowi więc w nim składnik niepożądany, mimo, że jak słusznie podkreśla M. Axt w swoim „Liście do Redakcji“, zagranicą stosuje się niekiedy do produkcji saletrzaku dołomit zawierający przeszło 20% MgO.

Otrzymano 5.II.54.

Uwagi na marginesie artykułu M. i S. Dębskich pt.

Badanie wpływu zanieczyszczeń kamienia wapiennego na rozkład saletrzaku

M. Axt

Artykuł M. i S. Dębskich pt. „Badania wpływu zanieczyszczeń kamienia wapiennego na rozkład saletrzaku“ jest odpowiedzią na list moj umieszczony w listopadowym numerze „Przemysłu Chemicznego“.

Tytuł artykułu powinien właściwie brzmieć „Badania nad wpływem zawartości MgCO_3 w kamieniu wapiennym na rozkład saletrzaku“ — gdyż zakwestionowałem wpływ jaki przypisuje się temu składnikowi na rozkład azotanu amonu.

Autorzy przyznają, że brak jest jakichkolwiek danych w literaturze światowej na temat szkodliwej roli węglanu magnezu w stosunku do saletry amonowej i że zagranicą stosowany jest mielony dołomit zamiast kamienia wapiennego do rozcieńczania saletry amonowej. Biorąc pod uwagę, że nawóz ten produkowany jest w milionach ton rocznie, dziwne wydaje się, że nie tylko nie zastrzono po za granicami Polski normy na zawartość MgCO_3 , ale wręcz przeciwnie właśnie w ostatnich latach przechodzi się na surowce o coraz większej zawartości tego składnika.

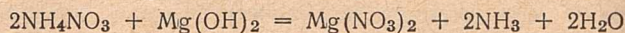
Opierając się na kilku doświadczeniach wykonanych w skali laboratoryjnej, doświadczeniach nie odpowiadających warunkom pracy fabrycznej i nie powtórzonych w skali technicznej, autorzy dochodzą do katagorycznego wniosku, że MgCO_3 zawarty w wapniaku powoduje rozkład saletry amonowej.

Wynika to — zdaniem autorów — z różnicy wielkości ilości czynów rozpuszczalności MgCO_3 i CaCO_3 . Wnioski te wyciągają oni szczególnie z doświadczenia 6. Przy tym M. S. Dębscy zapomnieli, że szybkość rozpuszczania zależy przede wszystkim od wielkości powierzchni preparatów. Z drugiej strony —

nawiasowo — dowiadujemy się, że temperatura suszenia wapniaka graniczy często w warunkach pracy fabrycznej z początkową temperaturą prażenia, powodując rozkład węglanów.

I rzeczywiście według danych z International Critical Tables węglan magnezu zawarty w wapniaku rozkłada się na MgO i CO_2 w temperaturze 540°C .

Podczas mieszania azotanu amonu z wapniakiem, częściowo prażonym zamiast suszonym, następuje hydratacja MgO (nb. instrukcja technologiczna mówi, że rozkład azotanu amonu będzie tym mniejszy, im mniejsza będzie zawartość wody), a wodorotlenek magnezu będzie reagował z azotanem amonu:



Czy można więc wyciągnąć wniosek, że zawartość MgCO_3 powoduje rozkład saletry amonowej?

Mnie się wydaje, że droga po której poszli nasi chemicy była nieprawidłowa. Trzeba poprostu zmniejszyć temperaturę suszenia wapniaka i to poważnie. Po cóż suszyć w temperaturze 500°C i marnować tysiące ton paliwa, gdy można dokonać tej operacji w temperaturze o wiele niższej i uniknąć przy tym rozkładu surowca.

W 1948 r. suszono wapniak w temperaturze dochodzącej do 700°C (!!) i to zdaje się zadecydowało o zastrzeżeniu warunków normy technicznej na zawartość MgO nie przekraczającej 0,5%. Norma taka powstała i przetrwała tylko u nas.

Sugeruję, aby zagadnieniem poruszonym przeze mnie zajął się Instytut Syntezy Chemicznej i autorytatywnie wypowiedział się w sprawie normy na wapniak używany do rozcieńczania saletry amonowej.

Azotan amonu w produkcji saletrzaku

E. Franek

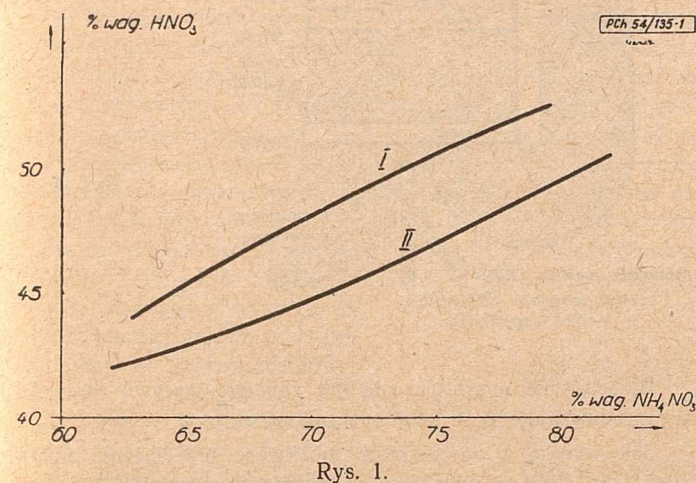
661.525:631.842.4/6

Kilka lat temu był szeroko omawiany i dyskutowany ^{1, 2, 3)} problem III Fabryki Związków Azotowych. Problem ten jest dziś faktem dokonany.

W odpowiedzi na tezy przedjazdowe uchwalone na IX Plenum KC PZPR uruchomiono dnia 15.I. br. produkcję nawozów azotowych w postaci saletrzaku. Tym samym Kombinat Azotowy w Kędzierzynie stał się jednostką produkcyjną w służbie naszego ludowego rolnictwa.

Salatrak inaczej zwany saletrą wapniowo-amonową jest mieszaniną o składzie: 55–60% NH_4NO_3 i 45–40% CaCO_3 . Widzimy więc, że całkowity azot jest w formie azotanowej, a istotą produkcji saletrzaku jest wytwarzanie azotanu amonowego w postaci gorącego 93–97% stopu. Po zmieszaniu z mączką wapienną poddaje się go granulacji. Zgranulowany saletrak zostaje dostarczony konsumentowi rolnikowi.

Otrzymywanie azotanu amonowego metodą neutralizacji systemem prof. Hoblera było szczegółowo omówione przez niedawno zmarłego inż. Weina⁴⁾. Specyficznym jednak problemem, o którym tylko wzmiankowano, jest zależność końcowego stężenia roztworu NH_4NO_3 produkowanego w kolumnie neutralizacyjnej od stężenia użytego kwasu azotowego.



Rys. 1.

Zmudne obliczenia przeprowadzone przez autora niniejszego artykułu dla trzech różnych stężeń kwasu azotowego pozwoliły na wykreślenie zamieszczonego wykresu (rys. 1). Dla porównania umieszczono na nim również krzywą I o podobnych parametrach zaczerpniętą z Pozina⁵⁾. Parametry są następujące: dla krzywej I wg Pozina temperatura HNO_3 wynosi 50°C, a amoniaku 20°C; dla krzywej obliczeniowej II przyjęto jako temperaturę HNO_3 25°C, amoniaku 35°C oraz założono temperaturę powietrza 20°C.

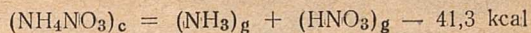
Sprawdzeniem słuszności i prawdziwości krzywej obliczeniowej, prócz przeprowadzonej kontroli rachunkowej, będą dane znalezione eksperymentalnie. Należy się jednak spodziewać, że odchylenia nie będą zbyt duże i krzywa obliczeniowa będzie leżała w zakresie błędów doświadczalnych. Wartość końcowego stężenia roztworu po przejściu przez kolumny neutralizacyjne warunkuje dalsze podgrzewanie produkowanego roztworu. Od niej zależy konieczna ilość zainstalowanych na oddziale wyparek (dotychczas wyznaczona nieścisłe i z nadmierną rezerwą w oparciu o krzywe podane przez Pozina), a tym samym zużycie pary grzejnej.

Wykorzystanie ciepła odpadkowego oparów z wyparek do podgrzania kwasu azotowego i amoniaku pozwoliłoby uzyska-

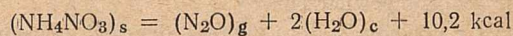
wać jeszcze wyższe stężenia roztworów po przejściu przez kolumny.

Nie bez znaczenia będzie też, czy para ogrzewająca wyparnice jest nasycona lub przegrzana i w jakim stopniu. Porównując teoretyczny jednostkowy wydatek cieplny q kcal/m²·godz. dla pary nasyconej i przegrzanej o tym samym ciśnieniu można stwierdzić, że skraplająca się para przegrzana da nieco lepszą wartość q kcal/m²·godz., aniżeli para nasycona. Przy wyparkach konstrukcji GBIO, gdzie współczynniki przenikania ciepła α kcal/m²·godz.°C w różnych miejscach powierzchni po stronie wrzącego roztworu są rozmaite, należy powyższą regułę traktować z rezerwą. Wyparki przelotowe GBIO pracują w ten sposób, że w dolnych partiach węzownicy następuje podgrzewanie roztworu do temperatury wrzenia, po czym przez górne człony przepływa mieszanina stężanego roztworu i oparów. W środku strumienia płyną opary z niewielką ilością azotanu amonowego, stężany roztwór zaś płynie cienką warstwą przyścienną.

Przy zastosowaniu do ogrzewania pary przegrzanej może miejscami po stronie roztworu wystąpić wzrost temperatury powyżej 169,6° C. W tej temperaturze azotan amonu topi się. Przy ogrzewaniu NH_4NO_3 powyżej temperatury topnienia rozpoczyna się jego rozkład wg równania:



Ta endotermiczna reakcja zwiększa zużycie pary i powoduje straty azotanu amonowego. Prócz tej reakcji przy ogrzewaniu powyżej 120°C następuje powolny, a powyżej 185°C gwałtowny rozkład azotanu amonowego:

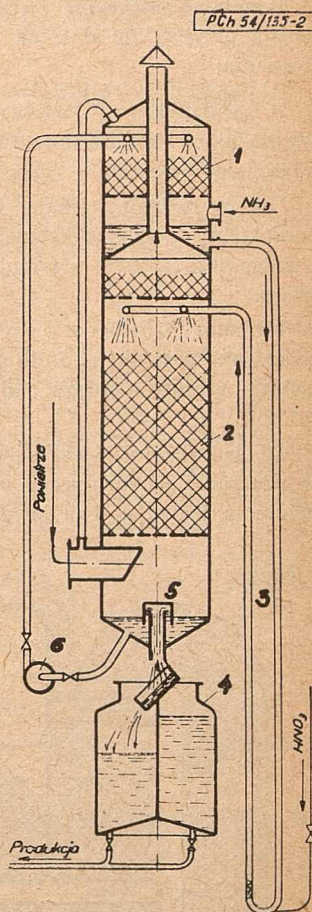


Prócz straty azotu związanego musimy jeszcze dodatkowo doprowadzić ciepło na odparowanie powstałej wody. Ze względu na możliwość wybuchowego rozkładu azotanu amonowego nie stosuje się temperatur powyżej 300°C.

Powyższe względy przemawiają za stosowaniem w wyparkach GBIO pary nasyconej o przepisanej przez „Biprochem” ciśnieniu roboczym 7 at. Przytoczone problemy decydują o ruchu i ekonomice całego oddziału azotanu amonowego.

Drugim zagadnieniem jest przeciążanie aparatury, a ściślej mówiąc kolumny neutralizacyjnej (rys. 2).

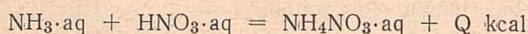
Dla przypomnienia opiszemy jej działanie. Kolumna składa się z trzech zasadniczych części z saturatora 1, skrubera 2 i reaktora 3 stanowiących jedną konstrukcyjną całość oraz z do-neutralizatora 4.



Rys. 2.

Do saturatora wprowadza się gazowy amoniak oraz przeciwprądowo obiegowy roztwór azotanu amonowego. Roztwór ten nasycy się w saturatorze amoniakiem, przy czym długą rurą syfonową będącą zarazem reaktorem przepływa do skrubera. W najniższej części rury syfonowej zostaje wprowadzony do przepływającego amoniakalnego roztworu kwas azotowy.

Pomijając addycyjne związki amoniaku z azotanem amonu można przyjąć, że amoniak reaguje z kwasem azotowym wg równania:

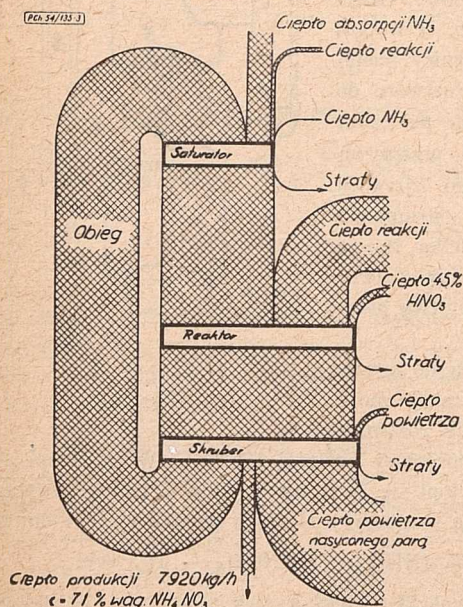


Wywiązujące się duże ilości ciepła prowadzą do znacznego podwyższenia temperatury roztworu zraszającego skrubier.

Gorący roztwór ściekając po wypełnieniu styka się na dużej powierzchni z wdmuchiwanym powietrzem. Powietrze ochładza i podgęszcza roztwór wysycając się parą wodną pobraną z roztworu.

Nadmiar roztworu powstający wskutek reakcji odpływa z aparatu przelewem 5 do doneutralizatora. Resztę roztworu będącą w stałym obiegu podaje pompa cyrkulacyjna 6 do saturatora.

Doneutralizator 4 jest to dwukomorowy zbiornik zaopatrzonej w mieszadło pneumatyczne oraz urządzenie do zmiennego napełniania jednej z dwu komór. Gdy komora jest wypełniona



Rys. 3.

roztworem, oznacza się w nim ilość wolnego kwasu a następnie doneutralizowuje odpowiednią ilością wody amoniakalnej, mieszając roztwór powietrzem.

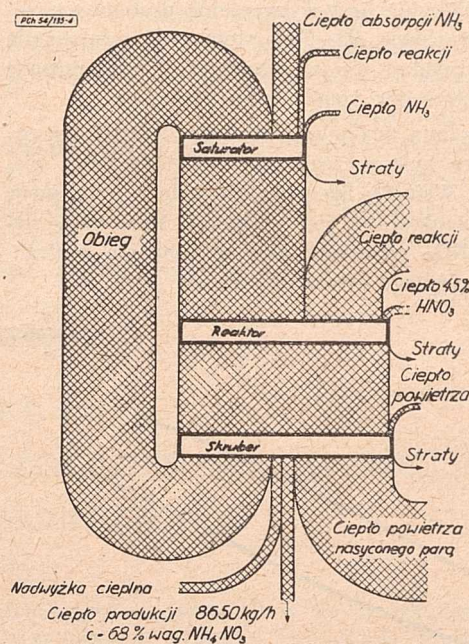
Roztwór z doneutralizatora poprzez zbiorniki zapasowy i naporowy kieruje się do wyparki do dalszego stężenia.

Według ogólnego mniemania, nie popartego jednak doświadczeniem, aparatura daje się bez jakiegokolwiek niebezpieczeństwa przeciążać tzn. produkcję można w dużych granicach zwiększać z tym, że dzieje się to kosztem końcowego stężenia roztworu.

Obliczenia wykonane celem znalezienia zależności między stężeniem końcowym roztworu a wielkością produkcji kolumny wykazały, że panujący pogląd jest bezpodstawny i niesłuszny.

Najlepiej zobrazują to wykresy Sankeya do bilansów cieplnych dla kolumny o przykładowej produkcji 7920 kg 71-procentowego roztworu na godzinę i kolumny przeciążonej przy produkcji 8650 kg/godz zakładając, że stężenie końcowe roztworu obniżyło się do 68% (rys. 3, 4).

Porównując je dochodzimy do wniosku, że hipotetyczny przeciążony cykl produkcyjny nie zamyka się po stronie bilansu cieplnego. Wykazuje on stale zwiększającą się nadwyżkę ciepłą prowadzącą do nieustalonego ruchu kolumny. Odprowadzenie tej nadwyżki można by przeprowadzić przez sztuczne chłodzenie. Byłoby to jednak sprzeczne z ekonomią procesu i obniżałoby sprawność termiczną kolumny. Drugim racjonalnym sposobem jest zwiększenie ilości przedmuchiwanego powietrza, a tym samym odprowadzenia większej ilości pary wodnej wytworzonej kosztem pokazanej na rys. 4. nadwyżki cieplnej. W efekcie prowadzi to do podniesienia stężenia w naszym przykładzie do 71% NH_4NO_3 — czyli do normalnego ruchu kolumny. Produkcja wyniesie więc 8650 kg/godz, jednak stężenie roztworu będzie stale zależne od stężenia użytego kwasu azotowego (patrz rys. 1).



Rys. 4.

Przeciążenie aparatury nie ma żadnego wpływu na stężenie produkowanego w kolumnie roztworu.

Jak wynika z powyższego, możliwość przeciążenia aparatury leży tylko i wyłącznie w granicach przewidzianej przy projektowaniu rezerwy:

- powierzchni wypełnienia skrubera,
- w maksymalnym wydatku zainstalowanych dmuchaw powietrza.

Sądzę, że będzie mi wolno powtórzyć słowa zmarłego niedawno inż. Weina:

„Wszystkie problemy związane z produkcją azotanu amonu należy uważać za zupełnie rozwiązane. Na podstawie tego, co powiedziano można przyjąć, że opracowanie instalacji pracującej przy najwyższej sprawności chemicznej i cieplnej nie nastrocza obecnie żadnych wątpliwości“.

Otrzymano 10.II.54.

Literatura

- W. Bobrownicki, T. Stobiecki, Przegl. Chem., 6, 173, (1948).
- K. Laidler, Przegl. Chem., 6, 181, (1948).
- J. Dyduszyński, Przegl. Chem., 6, 196, (1948).
- St. Wein, Przegl. Chem., 6, 85, (1948).
- M. E. Pozin, Technologie mineralnych soli, Moskwa-Leningrad, 1949.

Porównanie metod syntezy kwasu*) 3,5-dwumetylo-5- Δ_1 -cykloheksenylo-barbiturowego

A. Sacha i Z. Eckstein

Instytut Farmaceutyczny

547.854.5—21-1.07

Podano porównawczą charakterystykę metod syntezy kwasu 3,5-dwumetylo-5-(Δ_1 -cykloheksenylo)-barbiturowego z punktu widzenia ich przydatności dla celów produkcyjnych. Stwierdzono, że metody oparte na wydzielaniu pośrednich iminowiązków dają w rezultacie czysty kwas 3,5-dwumetylo-5-(Δ_1 -cykloheksenylo)barbiturowy, względnie łatwe do oczyszczania produkty.

Изложена сравнительная характеристика методов синтеза 3,5-диметил-5-(Δ_1 -циклогексенил)-барбитуровой кислоты с точки зрения их промышленного применения. Доказано, что по методам, основанным на выделении промежуточных иминосоединений можно получить чистую барбитуровую кислоту или продукты, очистка которых нетрудная.

Comparative characteristics of methods of synthesizing 3,5-dimethyl-5-(Δ_1 -cyclohexenyl)barbituric acid from the point of view their industrial application have been given. It has been established that methods consisting in isolating intermediate iminocompounds yielded pure 3,5-dimethyl-5-(Δ_1 -cyclohexenyl)barbituric acid or products which can readily be purified.

Kwas 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowy należy do krótkotrwale działających środków nasennych, dzięki temu, że jest szybko i łatwo odbudowywany i wydzielany przez ustrój. Nie kumuluje się on w organizmie i nie powoduje narkomanii. Stosowany bywa doustnie w postaci wolnego kwasu, względnie w formie roztworów jego soli sodowej. W drugiej postaci używa się go dla krótkotrwalej narkozy przy małych zabiegach chirurgicznych.

Zastrzyki dożylnie soli sodowej kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego sporządza się bezpośrednio przed użyciem przez ropuszczenie suchej soli sodowej w wodzie destylowanej; wstrzykiwanie tych roztworów musi odbywać się powoli ze względu na szkodliwe działanie na serce. Detoksykacja organizmu w przypadku tego środka leczniczego odbywa się za pośrednictwem wątroby, toteż stosowanie jego jest przeciwskazane przy schorzeniach wątroby. Jednym z najbardziej niepożądanych objawów narkozy operacyjnej przy stosowaniu barbituranów jest napięcie mięśni, które niekiedy utrudnia wykonanie zabiegu. Zjawisko to można usunąć przez równoczesne wstrzyknięcie substancji o działaniu kuraropodobnym, jak np. α , β -dihydroksy- γ - (2-metylofenoksy)-propanu („myanesine“, BDH 312), który to związek przy narkozie solą sodową kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego powoduje rozluźnienie mięśni u uspionego¹⁾.

Celem niniejszej pracy było porównanie tych metod syntezy kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego, których realizacja na skalę techniczną wydawała się najbardziej realna. Pominięto tu metody podane w literaturze, jak np. kondensacja monoamidu estru etylowego kwasu metylocykloheksenyloamionowego z N-metylouretanem²⁾, zamknięcie układu barbiturowego przez ogrzewanie z etoksylenem sodowym N-metylocykloheksenyloacylo-N'-metylomocznika³⁾, gdyż nie orkowały one dobrych wyników w próbach syntezach.

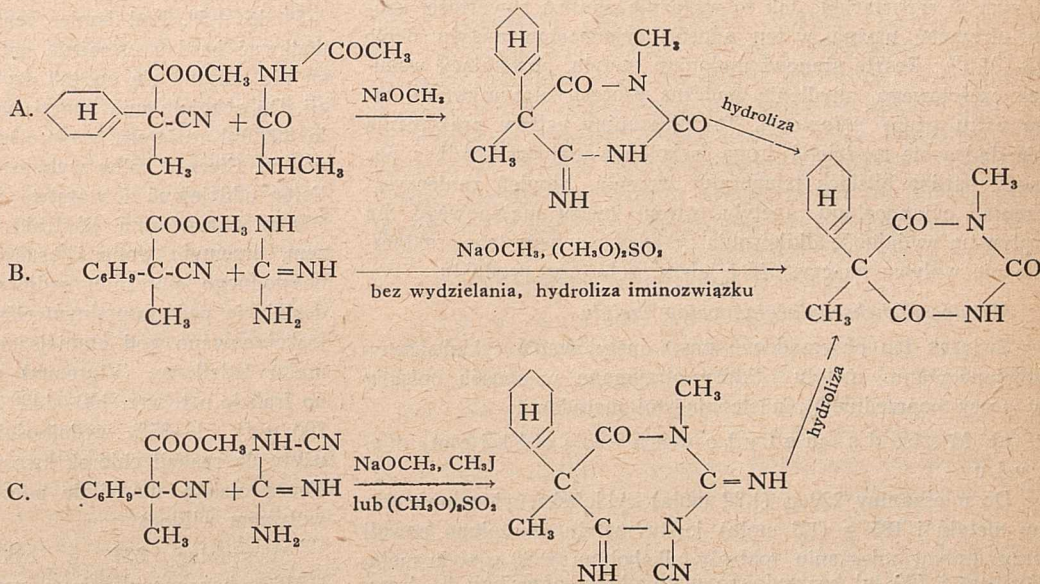
Skontrolowano przede wszystkim metodą podaną w patencie polskim⁴⁾, polegającą na kondensacji metylocykloheksenyloacylo-N'-metylomocznika z N-acetylo-N'-metylomocznikiem przy użyciu

siarczuanu sodowego jako środka zamykającego układ kwasu barbiturowego. Okazało się, że sposób ten daje znikome wydajności. Zastosowanie alkoholu sodowego w tej metodzie (A) daje dobre wydajności. Charakterystyczny jest fakt, że podobnie jak w pracy poprzedniej⁵⁾ i tutaj wydajność kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego zależy od tego, jakiego alkoholu użyto do reakcji. Ze względu na duże trudności w przyrządzaniu N-acetylo-N'-metylomocznika w większej skali metodą Hofmana⁶⁾, ulepszoną przez Odendala⁷⁾, opracowano metodę elektrolityczną otrzymywania tego półproduktu w oparciu o pracę Lamchena⁸⁾; wyniki tej metody zostaną ogłoszone drukiem. W poszukiwaniu lepszych metod nadających się do celów technologicznych zbadano sposób podany w raportach⁹⁾; metoda ta została usprawniona i nadaje się do celów produkcyjnych.

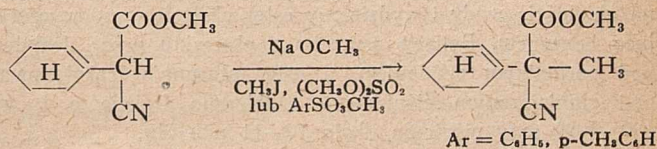
Następujące równania podają schematy zbadanych metod:

Metody:

Potrzebny do reakcji ester metylowy kwasu metylocykloheksenyloacylo-N'-metylomocznika otrzymano z dobrą wydajnością przez me-



tylowanie cykloheksenyloacylo-N'-metylomocznika przy pomocy jodku metylu, siarczuanu dwumetylowego, benzenosulfonianem lub p-metylobenzenosulfonianem metylu:



*) Kwas ten jest powszechnie znany pod nazwą handlową „evipan“, „senarcol“, „heksenal“ itp.

Metoda alkilowania estrami kwasów arylosulfonowych nadaje się do celów technologicznych, alkilowanie zachodzi łatwo a stosowane do alkilowania estry są bezpieczniejsze w użyciu niż siarczany dwumetylu.

Stwierdzono, że czystość i staranność rozdzielania estrów kwasu cyjanooctowego ma duży wpływ na wydajność i temperaturę topnienia gotowego produktu. Ten sam wniosek wypowiedzieli niedawno autorzy radzieccy, Chromow-Borisow i Jurist¹⁰⁾, którzy stwierdzili, że w przypadku zanieczyszczeń cykloheksenylocyjanooctanem metylu tworzy się ubocznie kwas 3-metylo-4-imino-5-cykloheksenylobarbiturowy. Związek ten jest toksyczny i nie ma własności nasennych, nie daje się dometylować w pozycji 5 i bardzo trudno hydrolizuje do odpowiedniego kwasu. Podobnie jak autorzy radzieccy¹⁰⁾ obserwowaliśmy powstawanie ubocznie amidów kwasowych. Przez kondensację kwasu metylocykloheksenylocyjanooctowego z mocznikiem lub cyjanoguanidyną otrzymano po hydrolizie kwas 5-metylo-5-cykloheksenylobarbiturowy. Z tego kwasu przez działanie jodku metylu (w roztworze wodno-alkoholowym alkalizowanym wodorotlenkiem sodowym) otrzymano z małą wydajnością kwas 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowy. Tak otrzymany produkt był identyczny z substancjami przyrządzonymi metodami A, B i C, gdyż nie dawał depresji temperatury topnienia po zmieszaniu. Z doświadczeń laboratoryjnych wyciągnięto odpowiednie wnioski dla celów technologicznych. Produkty przyrządzone opisanymi metodami odpowiadały wymaganiom farmakopealnym. Badania porównawcze na zwierzętach z produktami pochodzenia zagranicznego wykazały, że przyrządzony przez nas produkt dorównuje im pod względem działania farmakologicznego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie półproduktów

Cyjanooctan metylu

Przyrządzono go metodą opisaną uprzednio¹¹⁾ przez autorów niniejszej pracy, opartą na przepisie technologicznym podanym w raportach⁹⁾. Jak to wskazuje analiza zawartości azotu otrzymać można w ten sposób cyjanooctan metylu około 95–91,3%. Resztę stanowi malonian metylu, powstający wskutek częściowego zmydlenia podczas procesu otrzymywania tego estru grupy cyjanowej. Te mieszaniny estrów praktycznie nie dadzą się rozdzielić drogą frakcjonowanej destylacji, z powodu bardzo bliskich temperatur wrzenia. Stopień zanieczyszczenia cyjanooctanu metylu estrem kwasu malonowego ma wpływ na wydajność alkilowania cykloheksanonem, lecz praktycznie nie wpływa na czystość i jakość gotowego produktu.

Metylocykloheksenylocyjanooctan metylu

Związek ten przyrządzono przez metylowanie cykloheksenylocyjanooctanu metylu (który otrzymano w sposób opisany w pracy poprzedniej⁵⁾), następującymi metodami:

a) Metoda metylowania jodkiem metylu

Do mieszaniny 220 g (1,22 mola) cykloheksenylocyjanooctanu metylu i 185 g (1,3 mola) jodku metylu wdroplono powoli przy stałym mieszaniu roztwór alkoholu z 28 g sodu metalicznego i 700 ml bezwodnego metanolu w przeciągu 3–4 godzin. Zwykle reakcja alkilowania kończyła się równocześnie z końcem wkraplania alkoholu sodowego. Po oddestylowaniu z mieszaniny reakcyjnej około 500 ml alkoholu pod normalnym ciśnieniem, pozostałość destylacyjną zadawano równą objętością wody i wydzielony ester ekstrahowano wyczerpująco benzenem. Benzen usuwano z ekstraktu przez destylację pod normalnym ciśnieniem, a ester starannie frakcjonowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Odbierano frakcję o t. wrz. 130–132° przy ciśnieniu około 10–11 mm Hg.

b) Metoda metylowania siarczanem metylu

Mieszanie 338 g (2 mole) cykloheksenylocyjanooctanu metylu i 380 ml (504,5 g) siarczanu dwumetylu, zadano, przy stałym mieszaniu i chłodzeniu, metoksylenem sodowym sporządzonym z 1240 ml metanolu i 92 g sodu metalicznego. Temperatura mieszaniny reakcyjnej szybko wzrasta; szybkość dodawania metoksyleny sodowego i chłodzenie zawartości kolby reakcyjnej należy tak dobrać, by całą ilość metoksyleny dodać w ciągu 30 minut, przy czym temperatura mieszaniny reakcyjnej nie powinna przekroczyć 50°. Dla ukończenia reakcji utrzymywano mieszaninę przez 10 godzin w stanie lekkiego wrzenia.

Następnie alkohol oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem a po ochłodzeniu pozostałości dodano do niej 700 ml wody z lodem. Po rozpuszczeniu osadu powstają dwie warstwy; roztwór wodny powinien reagować słabo kwaśno (niekiedy należy go zakwaśnić małą ilością kwasu siarkowego). Po rozdzielaniu warstw, fazę estrową przemyto wodą nasyconą solą kuchenną. Obojętny na lakmus ester oczyszczano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, odbierając frakcję o t. wrz. 130° przy 10 mm Hg.

c) Metoda metylowania benzenosulfonianem metylu

Potrzebny do tej reakcji benzenosulfonian metylu przyrządzono z chlorku kwasu benzenosulfonowego, otrzymanego metodą opisaną w literaturze¹²⁾, w sposób następujący: W kolbie z trzema szybkami o pojemności 3 l, zaopatrzonej w miezadło, termometr i wkraplacz, umieszczano 450 ml bezwodnego alkoholu metylowego technicznego i 600 g chlorku kwasu benzenosulfonowego. Zawartość kolby ochładzano do temperatury –5°, wkraplano mieszając około 40% roztwór wodny wodorotlenku sodowego, kontrolując reakcję cieczy na papierek kurkuminowy. Papierek kurkuminowy wykazuje obecność wolnych alkaliów. Zabarwienie jego powinno szybko znikać. W czasie reakcji należy utrzymywać temperaturę mieszaniny w granicach –5° do +5°. Pod koniec reakcji wodorotlenek sodowy trzeba dodawać bardzo ostrożnie, gdyż wskutek zahamowania procesu nie zużywa się on tak szybko, jak w pierwszej fazie reakcji. Do zobojętnienia tworzącego się kwasu solnego zużyto około 300 ml roztworu wodorotlenku sodowego, czas reakcji 4–5 godzin. Ciecz z kolby wylano do mieszaniny 1 kg lodu i wody. Ester oddzielono i warstwę wodną ekstrahowano jeden raz 500 ml chloroformu. Ekstrakt i oddzielony ester połączono razem, przemyto wodą i osuszono przez wytrząsanie z 100 g bezwodnego siarczanu sodowego. Chloroform usunięto przez destylację pod normalnym ciśnieniem. Pozostałość destylacyjną frakcjonowano pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując deflegmator jodełkowy (Vigreux) wysokości około 30 cm. Odebrano frakcję o t. wrz. 140–142° przy 9 mm Hg. Wydajność 595–700 g tj. 71–85% wydajności teoretycznej. w przeliczeniu na użyty do reakcji chlorek kwasu benzenosulfonowego. Ester jest cieczą oleistą, ma silnie parzące własności, hydrolizuje pod wpływem wilgoci.

Mieszanie 537 g cykloheksenylocyjanooctanu metylu i 516 g benzenosulfonianu metylu ogrzano, po dodaniu 500 ml bezwodnego metanolu, do słabego wrzenia. Przy stałym mieszaniu wdroplono roztwór alkoholu z 69 g sodu metalicznego i 1500 ml alkoholu metylowego. Zachodzi wybitnie egzotermiczna reakcja, mieszanina reakcyjna silnie się pieni i wydziela się krystaliczny osad soli sodowej kwasu benzenosulfonowego. Wkraplanie roztworu alkoholu trwało 2 godziny, ogrzewano jeszcze przez 30 minut dla ukończenia reakcji na papierek fenoloftaleinowy. Po silnym oziębieniu odsączono osad soli sodowej. Z przesączu regenerowano około 80% alkoholu użytego do

reakcji. Do pozostałości destylacyjnej dodano 1 l wody i oddzielono ester; wodny roztwór ekstrahowano wyozerpująco benzenem. Otrzymany ekstrakt benzenowy połączono z główną masą estru i osuszono bezwodnym chlorkiem wapniowym. Benzen odzyskano przez destylację pod normalnym ciśnieniem, a ester frakcjonowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 395 g, tj. 68,2% wydajności teoretycznej metylocykloheksenylooctanu metylu o t. wrz. 134—135° przy 9 mm Hg.

Analogicznie przyrządzono metylocykloheksenylooctan metylu przez metylowanie p-metylobenzenosulfonianem metylu z wydajnością około 70,6%.

Estry otrzymane tymi metodami miały t. wrz. 122—126° przy 2—4 mm Hg, $d_{15}^{20} = 1,062$ i $n_{15}^{D} = 1,4785$ —1,4800.

N-acetylo-N'-metylomocznik

Przyrządzano w szarżach maksymalnie z 1,2 kg acetalidu metodą Odendala⁷⁾, względnie metodą elektrolityczną z wydajnością około 45—60% w skali laboratoryjnej. Wyniki tej pracy zostaną podane oddzielnie. Otrzymany produkt miał t. t. 177—180°.

Kondensacja układu barbiturowego

Metoda A

Kwas 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylo-4-iminobarbiturowy

Do roztworu metoksylanu sodowego otrzymanego z 360 ml bezwodnego metanolu i 25,3 g sodu metalicznego, dodano 116 g suchego N-metyloacetylo mocznika i mieszaninę tę utrzymywano w ciągu 1 godziny na łaźni olejowej w temperaturze słabego wrzenia.

Po dodaniu 193 g metylocykloheksenylooctanu metylu, mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną 6 godzin w temperaturze wrzenia. Wszystkie operacje należy wykonać w warunkach bezwodnych. Po skończonej kondensacji alkohol metylowy usunięto przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem a do pozostałości dodano 600 g drobno zmielonego lodu z wodą i 200 ml benzenu. Otrzymaną mętną ciecz ostrożnie zakwaszono 150 ml stęż. kwasu solnego w temperaturze 5—15°. Początkowo pojawia się biały osad iminozwiązku, który rozpuszcza się w nadmiarze kwasu solnego. Powstają dwie warstwy, które się rozdzielają. Dolną warstwę wodną po dodaniu lodu zobojętniono powoli rozcieńczonym wodorotlenkiem amonowym, przy energicznym mieszanii. Warstwę benzenową (niekiedy tworzy się emulsja) przemyto kilkakrotnie rozcieńczonym kwasem solnym, zobojętnienie tych kwaśnych roztworów daje jeszcze pewne ilości iminozwiązku. Po odsączeniu wydzielonego osadu otrzymano 136—137 g suchego iminozwiązku tj. około 58,2—57,6% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na użyty do reakcji ester. Iminozwiązek po przekształtowaniu z alkoholu miał t. t. 131—133°.

Do hydrolizy używano związek nieoczyszczany.

Hydroliza iminozwiązku

137 g suchego surowego iminozwiązku wsypano do 1450 g 33% roztworu kwasu siarkowego i gotowano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3—12 godzin. W pierwszej chwili imid rozpuszczał się klarownie, a po pewnym czasie z roztworu wydzielali się kryształy produktu hydrolizy. Osad odsączono i dokładnie przemyto wodą dla usunięcia śladów kwasu siarkowego. Otrzymano po wysuszeniu 131—137 g surowego kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego o t. t. 143—145°, tj. 95,1—99,6% wydajności teoretycznej. Produkt oczyszczony przez krystalizację z alkoholu miał t. t. 145° lub 147°, wydajność krystalizacji 85—92%. Odpowiadał on wymaganiom farmakopealnym.

Metoda B

138,6 g suchej cyjanoguanidyny rozpuszczono w roztworze

metoksylanu sodowego (z 42 g sodu metalicznego i 610 ml bezwodnego metanolu). W temperaturze słabego wrzenia wiano do tego roztworu 290 g metylocykloheksenylooctanu metylu i gotowano tę mieszaninę przez 4 godziny. Po jej ochłodzeniu do 25° wkropiono do niej 378 g (284 ml) siarczanu dwumetylu w takim tempie, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 55°. Następnie mieszaninę utrzymywano w stanie wrzenia w ciągu 5 godzin pod chłodnicą zwrotną przy stałym mieszanii.

Po upływie tego czasu oddestylowano około 400—450 ml alkoholu metylowego i do pozostałości ochłodzonej do 50° dodano 240 g stężonego kwasu siarkowego rozcieńczonego 540 ml wody. Stężenie kwasu siarkowego w cieczy reakcyjnej powinno wynosić około 25%. Po dodaniu kwasu powstał lepki osad, który po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej do wrzenia (90°) przemienił się w olej. Temperaturę wrzenia cieczy podniesiono w okresie 1 godziny do 97° przez częściowe oddestylowanie alkoholu metylowego. Wydzielony olej zamienił się w substancję krystaliczną. Dla ukończenia hydrolizy ogrzewano jeszcze w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 97° przy stałym mieszanii. Po ochłodzeniu osad wydzielony odsączono, krystaliczny produkt zmieszano z 300 ml tróchloroetylenem („tri”) i ponownie przesączono. Tak oczyszczony produkt po kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu miał t. t. 143—145°; otrzymano 130 g produktu, tj. 55% wydajności. Zmieszany z produktem przyrządzonym metodą A nie dawał obniżenia temperatury topnienia.

Metoda C

Kwas 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylo-2,4-dwumimino-3-cyjanobarbiturowy

Do roztworu metoksylanu sodowego (otrzymanego z 23 g sodu metalicznego z 320 g bezwodnego metanolu) dodano 105 g cyjanoguanidyny, a po ogrzaniu do wrzenia wiano 160 g metylocykloheksenylooctanu metylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 7 godzin w temperaturze wrzenia. Następnie po ochłodzeniu do 45° wkropiono 160 g jodku metylu, kierując się przy jego dodawaniu egzotermicznością reakcji. Czas dodawania jodku metylu wynosił 2,5—3 godziny. Po wprowadzeniu jodku metylu mieszaninę reakcyjną ogrzewano ostrożnie do wrzenia, a następnie utrzymywano w stanie wrzenia przez 4 godziny. Zwykle po upływie tego czasu reakcja na papierek fenoloftaleinowy była negatywna. Oddestylowano metanol pod normalnym ciśnieniem, a do pozostałości dodano przy stałym mieszanii 300 ml zimnej wody. Wydzielony biały drobnokrystaliczny osad odsączono i przemyto wodą, po wysuszeniu otrzymano 165—178 g surowego dwuiminozwiązku o t. t. 244—246° (surowy).

Hydroliza dwuiminozwiązku

Roztwór 265 g stęż. kw. siarkowego w 600 ml wody zmieszano z 100 ml metanolu regenerowanego (z kondensacji) i przy stałym mieszanii dosypano dwuiminozwiązek. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin a następnie ochłodzono. Po staniu przez noc odsączono wydzielony krystaliczny produkt, który po przemyciu mieszano z 180 ml „tri” i ponownie przesączano. Po wysuszeniu otrzymano 110—120 g prawie czystego kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego o t. t. 144—146°. Produkt ten po przekształtowaniu z alkoholu etylowego nie dawał depresji temperatury topnienia z substancjami otrzymanymi metodami A i B.

Kwas 5-metylo-5-cykloheksenylobarbiturowy

Otrzymano przez kondensację metylocykloheksenylooctanu metylu z mocznikiem i cyjanoguanidyną:

a) Z mocznikiem

Do roztworu metoksylanu (otrzymanego przez rozpuszczenie 6 g sodu metalicznego w 80 ml metanolu) dodano 15 g su-

chego mocznika i ogrzewano do chwili powstawania roztworu mocznika, po czym dodano 48,2 g metylocykloheksenylocjanooctanu metylu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano przez 5 godzin do temperatury wrzenia. Kwas 5-metylo-5-cykloheksenylo-4-iminobarbiturowy wydzielono w sposób opisany dla metody A. Miał on t. t. około 245° (surowy). Hydrolizowano go 33% kwasem siarkowym w ciągu 6 godzin, otrzymano 27 g produktu. Po przekrystalizowaniu z wrzącej wody miał on t. t. 206—207°.

b) Z c y j a n o g u a n i d y n ą

Wykonano analogicznie do metody kondensacji z mocznikiem, używając 21 g suchej cyjanoguanidyny jako czynnika do zamknięcia układu barbiturowego, zamiast mocznika. Z mieszaniny reakcyjnej oddestylowano metanol pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość hydrolizowano roztworem 125 ml stęż. kwasu siarkowego w 250 ml wody przez 12 godzinne ogrzewanie w temperaturze wrzenia. Po ochłodzeniu wydzielony osad odsączono, otrzymano 35 g produktu, który po kilkakrotnej krystalizacji z wody miał t. t. 205—207°. Oba produkty po zmieszaniu nie dawały obniżenia temperatury topnienia.

Przez działanie jodku metylu na sól sodową kwasu 5-metylo-5-cykloheksenylobarbiturowego w roztworze wodno-alkoholowym, przy użyciu miedzi metalicznej jako katalizatora, otrzymano z małą wydajnością kwas 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowy o t. t. 146—147°. Związek ten zmieszany z produktami otrzymanymi metodami A, B i C nie dawał depresji temperatury topnienia.

Sól sodowa kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego
W 400 ml bezwodnego metanolu rozpuszczono 13,5 g sodu metalicznego i oznaczono jego miano przez miareczkowanie 0,1 n kwasem solnym. Do miareczkowanego roztworu dodano równocząsteczkową ilość czystego kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego. Otrzymany roztwór przesączono przez filtr z niepolewanej porcelany i z przesączu odparowano metanol pod zmniejszonym ciśnieniem. Sól sodowa w stanie suchym jest bardzo higroskopijna, należy ją przechowywać w szczelnie zalutowanych ampulkach.

Otrzymano 13.II.54

L i t e r a t u r a

1. Braddley W., Berger F. M., *Nature* **159**, 813 (1947).
2. Kuniyoshi Tanaka, Toshio Sugawa, *J. Pharm. Soc. Japan*, **39**, 240 (1950); *Chem. Abstr.*, **44**, 6867 (1950).
3. *Pat. Jap.* 153514; *Chem. Abstr.*, **43**, 3463 (1949).
4. *Pat. Pol.* 20941.
5. Eckstein Z., *Przemysł Chem.*, **9** (32), 390 (1953)
6. Hofmann A. W., *Ber.*, **14**, 2725 (1881)
7. Odendal H., *Ann.*, **416**, 228 (1918)
8. Lamchen M., *J. Chem. Soc.*, 1950, 748
9. BIOS 1404; *Item. No. 24 File No. XXV-54* „Pharmazeutical at the IG Farben Industrie Plant Elberfeld, Germany“.
10. Chromow-Borisow N. W., *Jurist. I. M.*, *Z obszcz. chim.* **22**, 847 (1952)
11. Sacha A., Eckstein Z., „Preparatyka Organiczna“ Warszawa, 1954
12. „Organic Syntheses“ Col. Vol. New York 1948.

Preparaty cieniujące do rentgenodiagnostyki oparte na kwasie pelwironowym

H. Bojarska-Dahlig

Instytut Farmaceutyczny

66.073:547.826.1

Omówiono zagadnienia związane z syntezą preparatów kontrastowych opartych na kwasie pelwironowym, czyli 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowym, uwzględniając wyniki własnych prac z tej dziedziny.

Рассмотрен вопрос контрастных препаратов, основанных на пельвириновой кислоте (3,5-диiodо-4-пиридино-N-уксусной) с учетом работ автора в этой области.

Synthesis and preparation of diagnostic radiopaque media derived from pelvironic (3,5-diiodo-4-pyridone-N-acetic) acid have been described with special reference to the experimental results obtained by the author.

Historia chemodiagnostyki w badaniach rentgenowskich zaczyna się w r. 1906, kiedy Volcker i Lichtenberg po raz pierwszy uwidocznili na zdjęciach drogi moczowe stosując koloidalne srebro. Prowadzone od tego czasu systematyczne badania nad substancjami kontrastowymi do rentgenodiagnostyki dały w ostatnim dwudziestopięcioleciu szereg cennych wyników.

Wśród środków kontrastowych najważniejszą grupę stanowią organiczne związki chlorowców, przede wszystkim jodu. Przyczyna prymatu związków jodowych w porównaniu z pochodnymi bromowymi leży w zjawisku, którego wyrazem jest nieciągłość krzywej przedstawiającej dla danych pierwiastków zależność współczynnika absorpcji atomowej od długości fali promieniowania rentgenowskiego. W przypadku jodu nagły wzrost absorpcji następuje dla $\lambda = 0,3737 \text{ \AA}$, dla bromu zaś przy $\lambda = 0,9179 \text{ \AA}$, tak więc w zakresie długości fal rentgenowskich, z którymi mamy do czynienia w zastosowaniach klinicznych, jod posiada wyraźną przewagę nad bromem.

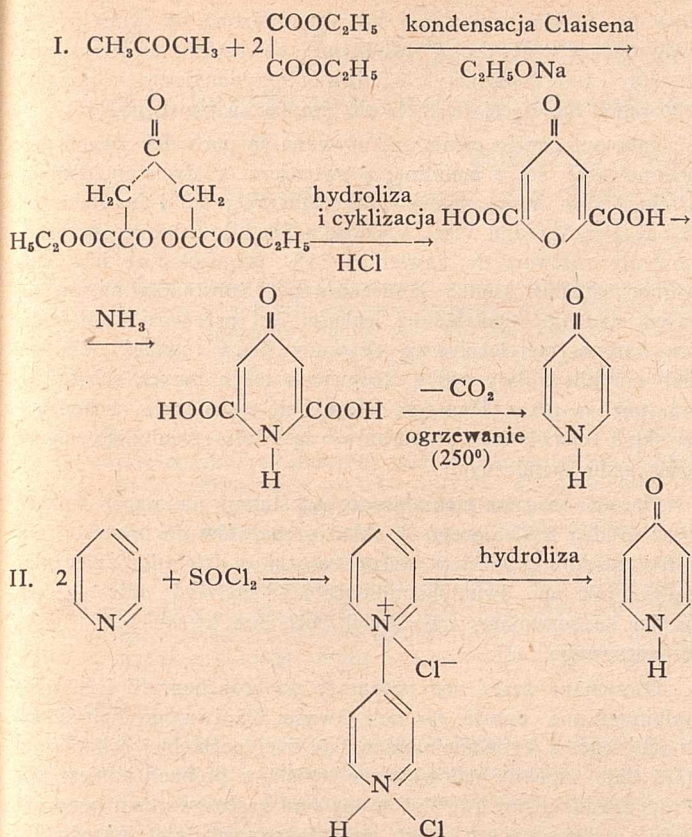
Pośród związków organicznych jodu o określonym zastosowaniu klinicznym, jak np. urografia, arteriografia, angiokardiografia, dominującą rolę odgrywają substancje zawierające w cząsteczce pierścień pyrydynowy, szczególnie zaś związki, dla których substancją macierzystą jest 4-pirydon. Na czele ostatniej grupy związków znajdują się pochodne kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego, zwanego kwasem pelwironowym.

Synteza kwasu pelwironowego jest dość skomplikowana, najważniejszym półproduktem jest 4-pirydon. Istnieją dwie główne drogi dojścia do tego związku, zaś schematy syntez przedstawiają się jak podają wzory na str. 267.

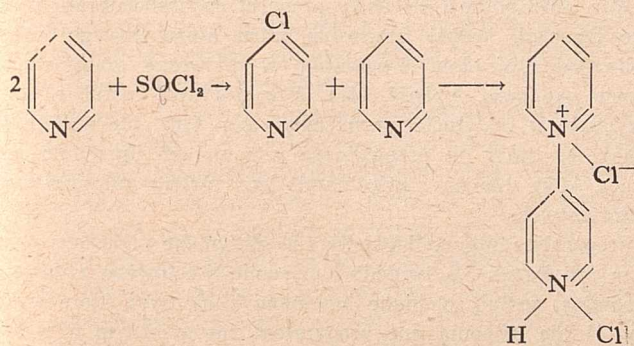
Droga I, według której otrzymujemy jako produkt przejściowy kwas 4-pirydono-2,6-dwukarboksylowy czyli chelidamowy, stanowi część syntezy soli sodowej kwasu N-metylo-3,5-dwujodochelidamowego, stosowanej w rentgenodiagnostyce między innymi pod nazwą Uroselectanu B. Prace nad otrzymywaniem Uroselectanu B były przeprowadzone w Instytucie Farmaceutycznym w r. 1951 (1). Celem otrzymania 4-pirydonu kwas chelidamowy poddaje się dekarboksylacji. Dekarboksylację kwasu chelidamowego można przeprowadzić w prosty sposób przez ogrzewanie w temperaturze 250°, uzyskując 98% wydajności (2). Ogólnie biorąc droga I, chociaż zapewnia dość dobrą wydajność sumaryczną, składa się z czterech przejść, z których pierwsze polegające na kondensacji Claisena nie jest proste do przeprowadzenia pod względem technicznym.

Jak widać ze schematu droga II jest dużo krótsza i na nią też zdecydowaliśmy się przy opracowywaniu otrzymywania kwasu pelwironowego.

Chlorowodorek chlorku N-(4-pirydylo)pyrydyniowego zwany popularnie dwuchlorkiem pyrydylopyrydyniowym lub w skrócie pyrydylem, został po raz pierwszy otrzymany przez Koenigsa i Greinera (3) przez kondensację pyrydyny z chlorkiem tionylu.



Mechanizm reakcji zachodzącej pomiędzy pirydyną a chlorkiem tionyłu nie jest wyjaśniony. Według jednej z hipotez produktem przejściowym jest tu 4-chloropirydyna:



Jednocześnie stwierdzono doświadczalnie, iż rzeczywiście z pirydyny i 4-chloropirydyny można otrzymać chlorowoderek chlorku N-(4-pirydylo)pyrydyniowego (4).

Na marginesie należy wspomnieć, iż W. Baker i A. Briggs (5) w syntezie kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego zamiast wymienionego chlorowodoru stosowali odpowiedni bromowoderek bromku otrzymywany z pirydyny i bromu w sym. czterochloroetanie w obecności chlorku glinowego.

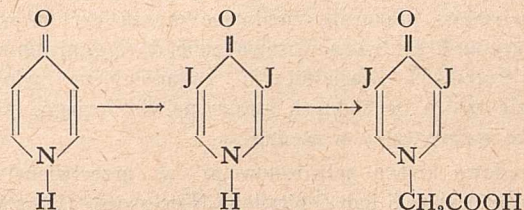
Następne stadium reakcji polega na hydrolizie chlorowodoru. Koenigs i Greiner (4) otrzymywali 4-pirydon przez 8 godziną hydrolizę chlorowodoru pod zwiększonym ciśnieniem, natomiast w fabryce I. G. w Elberfeld (6) stosowano hydrolizę 48 godziną pod ciśnieniem atmosferycznym, wyodrębniając 4-pirydon w postaci azotanu.

W toku naszych prac związanych z syntezą kwasu pelwironowego wyodrębnialiśmy 4-pirydon również w postaci azotanu, jest on bowiem substancją tworzącą b. dobrze wykształcone kryształy (o t. t. 189–190°), rozpuszcza się w wodzie trudniej od 4-pirydonu, można go w prosty sposób oczyścić przez krystalizację z wody. Otrzymywanie i wyodrębnianie chlorowodoru chlorku N-(4-pirydylo)pyrydyniowego w większej skali jest trudne z punktu widzenia technologii procesu, stawia bowiem ze

względem na wysoką korozję duże wymagania aparaturze oraz znacznie zaostrza przepisy BHP. Mając na celu uproszczenie procesu technologicznego opracowaliśmy metodę (7), pozwalającą na otrzymanie azotanu 4-pirydonu bezpośrednio z pirydyny, bez wyodrębniania chlorowodoru chlorku N-(4-pirydylo)pyrydyniowego.

Stosując metodę tę do syntezy kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego otrzymaliśmy b. dobre wyniki zarówno pod względem wydajności procesu, jak i jakości produktu.

Dalsze stadia syntezy kwasu pelwironowego przedstawiają się następująco:



Jodowaniu można poddawać wolny 4-pirydon, bądź też jego azotan. Baker i Briggs podają w powyżej cytowanej pracy, iż nie wyodrębniając 4-pirydonu, roztwór po hydrolizie bromowodoru bromku N-(4-pirydylo)pyrydyniowego alkalizowali za pomocą NaOH, oddestylowywali pirydynę w postaci azeotropu z wodą, pozostałość zaś jodowali w temperaturze wrzenia.

Przeprowadzone przez nas doświadczenia nad bezpośrednim jodowaniem roztworów po hydrolizie dwuchloru pirydylpirydyniowego z regeneracją lub bez regeneracji pirydyny pokryły się z wynikami Bakera i Briggsa, niemniej jednak metoda ta nie wydaje się nam ekonomiczna z różnych względów.

Jodowanie 4-pirydonu można przeprowadzać w środowisku alkalicznym lub kwaśnym. Jodowanie w roztworze węglanu sodowego znane jest oddawna (8). Reitmann (9) przeprowadził jodowanie 4-pirydonu przez stapianie z węglanem potasowym i jodem na łaźni wodnej. Hackmann i Lemberg (10) jodując w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego i octanu sodu uzyskali 92% wydajności stosując jednak aż 165% nadmiaru jodu.

3,5-Dwujodo-4-pirydon można otrzymać z dość dobrą wydajnością przez działanie na 4-pirydon roztworem chlorku jodu w kwasie solnym (11, 12).

W fabryce I. G. w Elberfeld (5) azotan 4-pirydonu jodowano w roztworze zawierającym kwas siarkowy, za pomocą roztworu jodku i jodanu, stosując nadmiar azotanu w odniesieniu do mieszaniny jodującej. Otrzymywano do 88% wydajności po jednorazowym oczyszczeniu produktu, który w stanie surowym nie nadawał się do dalszej przeróbki. Reakcja jodowania trwała dość długo.

Jednocześnie wydaje się, iż reakcja ta nie była dostatecznie opanowana, gdyż opis produkcji wymienia przypadki, w których zamiast stałego 3,5-dwujodo-4-pirydonu otrzymywano oleiste, ciemne ciecze. Prowadząc pracę nad jodowaniem azotanu 4-pirydonu przekonaliśmy się, że lepsze wyniki tak pod względem wydajności jak i jakości produktu daje jodowanie w środowisku alkalicznym.

Następne, końcowe stadium syntezy to kondensacja 3,5-dwujodo-4-pirydonu z kwasem chlorooctowym. Kondensację według wszystkich dostępnych źródeł literatury przeprowadza się w roztworze wodnym pomiędzy solami sodowymi substratów, w podwyższonej temperaturze, stosując nadmiar kwasu chlorooctowego.

Ciężar zagadnienia w tym przypadku leży nie w wydajności produktu surowego, lecz we właściwym jego wyodrębnieniu i oczyszczeniu. Stwierdziliśmy bowiem, że pewne zanieczyszczenia wpływają na formę krystaliczną wytrącanego produktu, tak

że uzyskanie produktu krystalicznego, a nie bezpostaciowego jest uwarunkowane usunięciem tych zanieczyszczeń, a nie jak podaje literatura (5) parametrami fizycznymi strącania kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego z roztworów jego soli sodowej.

Kwas pelwironowy jest substancją bezbarwną, krystaliczną i polimorficzną, trudno rozpuszczalną w gorącej wodzie, alkoholu etylowym. Odnosnie temperatury topnienia dane literaturowe podają wartości różne, wahające się od 240° (13) do 345–249° (14). Jak stwierdzają Baker i Briggs temperatura topnienia kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego zależy od sposobu przeprowadzania oznaczenia (szybkości ogrzewania).

Jak wiadomo preparaty cieniujące muszą być ze względu na intensywność kontrastu wprowadzane do organizmu w dość dużych stężeniach. Zasadniczym zagadnieniem było więc otrzymanie takich pochodnych kwasu pelwironowego, które by się dobrze rozpuszczały w wodzie.

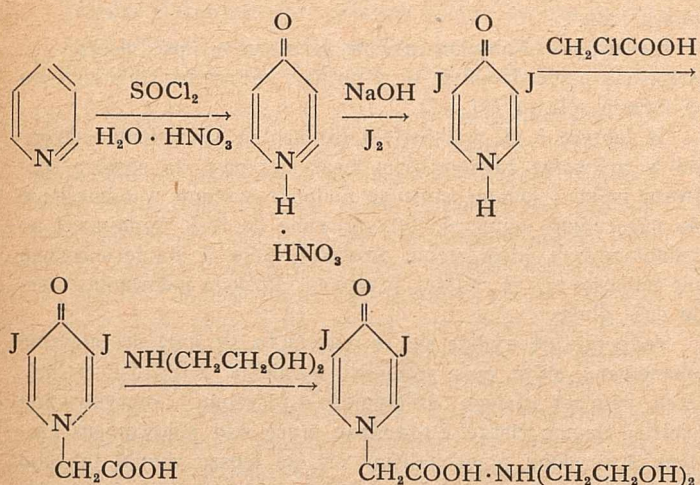
Sól sodowa kwasu pelwironowego w przeciwieństwie do soli sodowej kwasu 5-jodo-2-pirydono-N-octowego (Uroselectan) a także soli sodowej kwasu N-metylo-3,5-dwujodo-4-pirydono-2,6-dwukarboksylowego (Uroselectan B) jest stosunkowo trudno rozpuszczalna — bywa używana z tego względu do wyodrębniania i oczyszczania samego kwasu — tak więc roztwory o dostępnych stężeniach dawałyby zbyt słabe cienie na zdjęciach rentgenowskich.

Sole zasad organicznych i kwasu pelwironowego odznaczają się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie. W preparatach będących w użyciu spotykamy sole z dwuetanoloaminą, dwuetyloaminą, morfoliną, metyloglukaminą.

Stężenia roztworów są różne, od 20% do 80%, zależnie od zastosowań i właściwości danej soli.

Najczęściej spotykane są preparaty, w których występuje sól kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego z dwuetanoloaminą, noszące nazwy Per-Abrodilu, Diodrastu, Umbradilu itp.

Sól kwasu pelwironowego z dwuetanoloaminą jest substancją bezbarwną, krystaliczną o t. t. 153°. Otrzymywaliśmy ją ostatecznie według następującego schematu:



Pomijając stosowany rzadko 20% roztwór soli kwasu pelwironowego z dwuetanoloaminą, głównie używany bywa roztwór 35% (masowe zużycie w urografii) oraz 70% o mniejszym zużyciu, lecz o bardzo istotnym przeznaczeniu do arteriografii i angiokardiografii.

Sól kwasu pelwironowego z metyloglukaminą odznacza się lepszą rozpuszczalnością w wodzie niż sól z dwuetanoloaminą. Preparat ten pod nazwą Per-Abrodilu M występuje w postaci roztworów w stężeniach do 80%.

Do badań rentgenodiagnostycznych w ginekologii (histerosalpingografia) i do bronchografii stosuje się oddawna oleje jo-

dowane. W ciągu ostatnich lat wprowadzono na rynek preparaty będące roztworami wodnymi związków zawierających rodnik 1-karboksymetylo-3,5-dwujodopyrydonowy, ponadto substancji nadającej lepkość oraz środka zwilżającego (15).

Jako substancje cieniujące używane są pochodne kwasu pelwironowego: sól z mofoliną, a zwłaszcza z dwuetanoloaminą. Preparaty te noszą nazwy Umbradilu Visc. H. i B, Joduronu S i B, Per-Abrodilu Visc., Viskiosolu Six itd. Zależnie od zastosowania roztwory te zawierają 25% (ginekologia) lub 50% (bronchografia) środka kontrastowego. Substancją stosowaną celem nadania odpowiedniej lepkości jest przeważnie sól sodowa karboksymetylocelulozy, używany bywa również polialkohol winylowy. Były próby stosowania także innych substancji, np. pektyn przez Haasego. Pozostałe substancje wchodzące w skład omawianych preparatów są dość skomplikowanymi związkami chemicznymi.

Oprócz związku cieniującego, substancji nadającej lepkość oraz środka zwilżającego w skład preparatów do bronchografii i histerosalpingografii wchodzi związek o działaniu znieczulającym jak np. dwuetyloaminoaceto-2,6-ksylidyl oraz czasem środki konserwujące, najczęściej pochodne kwasu p-hydroksybenzoesowego.

Otrzymane przez nas preparaty do bronchografii i histerosalpingografii, oparte na soli kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego z dwuetanoloaminą i pewnej pochodnej celulozowej (16) dają zupełnie zadowalające wyniki w próbach klinicznych. Przeprowadzaliśmy również próby nad zastosowaniem pewnych frakcji dekstranowych celem nadania odpowiedniej lepkości tego typu preparatom rentgenodiagnostycznym, jednak jak wykazały wstępne badania bronchografii na psach, preparat działał zbyt drażniaco.

W r. 1952 pojawił się nowy preparat do bronchografii o nazwie Dionosil, będący zawiesiną estru n-propylowego kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego w roztworze wodnym substancji nadającej lepkość (17). Preparat ten został również otrzymany w Instytucie Farmaceutycznym (18), nie wydaje się jednak, by mógł on przewyższyć wspomniane uprzednio preparaty, które nie są zawiesinami, lecz roztworami substancji kontrastowych.

Preparaty rentgenodiagnostyczne otrzymane przez nas oparte na soli kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego z dwuetanoloaminą, zostały poddane badaniom klinicznym, które wykazały, iż nie ustępują one preparatom zagranicznym o podobnych zastosowaniach (19).

Otrzymano 13.II.54

Literatura

- Bojarska-Dahlig H., *Przem. Chem.*, **8** (31), 147, (1952)
- Rubcow M., Klimko W., *Z. obszcz. Chim.*, **16**, 1860, (1946)
- Koenigs E., Greiner H., *Ber.*, **64**, 1052, (1931)
- Elderfield R., *Heterocyclic Compounds*, New York — London, 1950
- Baker W., Briggs A., *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 189, (1943)
- BIOS, Final Report No 1404
- Zgłosz. patent. I. F. r. 1953 (H. Dahlig)
- Lieben A., Haitinger L., *Mh. Chem.*, **4**, 339, (1883); **6**, 279, (1885)
- Reitman J. *DRP* 579224, (1932)
- Hackmann R., Lemberg R., *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 204, (1946)
- IG Farbenindustrie, *FP* 728634, (1931)
- Dohrn D., Diedrich P., *Ann.*, **494**, 284, (1932)
- Schering-Kahlbaum, *AG FP* 728698, (1931)
- The Pharmacopoeia of the USA, New York, 1950
- Cilag *DRP* 806701, (1951)
- Zgłosz. patent. I. F. r. 1953 (H. Dahlig)
- Don C., *Brit. Journ. Radiol.*, **25**, 573, (1952)
- Bojarska-Dahlig H., *Przem. Chem.*, **9** (32), 34, (1953)
- Zgliczyński L., Szymańska D., *Postępy Radiologii* (1954) w druku.

Krystaliczna penicylina prokainowa
do zastrzyków domięśniowych w zawiesinie wodnej

Badania i metody otrzymywania

Z. Synowiedzki, J. Elsner, Cz. Bołdok*), T. Plebański, Z. Kotula, I. Cwałoszyńska

615.779.932

Instytut Farmaceutyczny

Celem pracy było opracowanie ekonomicznej metody otrzymywania penicyliny prokainowej z surowców i półproduktów krajowych. Opisano sposoby otrzymywania krystalicznej penicyliny prokainowej z soli N-etylopiperydynowej i z soli potasowej penicyliny. Podano przebieg procesu i wpływ różnych parametrów na jego wydajność. Zbadane zostały własności otrzymanej krystalicznej penicyliny prokainowej. Preparat jest pełnowartościowym lekiem, co zostało stwierdzone w wielu próbach klinicznych. Metodę otrzymywania przekazano użytkownikowi w r. 1952.

Целью исследования была разработка экономического метода получения прокаинового пенициллина из местного сырья и местных полупродуктов. Изложены методы получения пенициллина из соли N-этилпиперидинового пенициллина и из калийной соли пенициллина. Описан процесс и влияние разных параметров на его выход. Исследованы свойства полученного кристаллического прокаинового пенициллина. Препарат является полноценным лекарством, что было подтверждено клиническими исследованиями и находится в употреблении с 1952 года.

The aim of the experiments has been working out an economic method of obtaining procaine penicillin from the N-ethylpiperidine salt and from the potassium salt of penicillin. The course of the process and the influence of different parameters on its yield have been given. The properties of the procaine penicillin obtained have been investigated. The efficacy of the product has been established in many clinical tests. The method of manufacture has been passed to the industry in the year 1952.

I. Wstep

Szybkie wydalanie penicyliny krystalicznej z krwiobiegu stało się bodźcem do poszukiwania i przyrządzania takiej formy penicyliny, która by dłuższy czas utrzymywała potrzebne stężenie we krwi bez stosowania częstych zastrzyków. Znane uprzednio substancje koloidalne, jak np. żelatyna, agar do opóźniania resorpcji leków i substancji biologicznie czynnych, nie dały zadowalających wyników w zastosowaniu do penicyliny. Zawieszenie penicyliny w rafinowanym oleju iniekcyjnym przedłuża wprawdzie jej bakteriostatyczne działanie we krwi w porównaniu z roztworem wodnym, jednak ta postać leku powoduje często odczyn miejscowe.

Korzystne działanie kliniczne opóźniające wydalanie penicyliny uzyskano dla krystalicznej penicyliny w połączeniu z prokainą. Związek ten został opisany przez Sullivana, Symmesa, Millera i Rhodehamela (1), Salivara, Edgera, Browna (2), Korzyskiego (3) i literaturę patentową (4), (5), (6), (7).

Mała rozpuszczalność penicyliny prokainowej w wodzie (ok. 0,7%) powoduje powolną jej resorpcję. Praktycznie jednorazowe wstrzyknięcie 300 000 jednostek międzynarodowych krystalicznej penicyliny prokainowej utrzymuje w ciągu doby jej bakteriostatyczny poziom w krwi.

Celem naszej pracy było opracowanie ekonomicznej i wydajnej metody otrzymywania krystalicznej penicyliny prokainowej o własnościach nadających się do przygotowania wodnej zawiesiny kryształów do zastrzyków domięśniowych z surowców i półproduktów wytwarzanych w kraju.

Najkorzystniejszymi półproduktami były N-etylopiperydynowa lub potasowa sól penicyliny.

Sól N-etylopiperydynowa penicyliny (Nep. p.-mieszanina soli różnych penicylin) została sporządzona z brzeczek fermentacyjnej, którą dysponowaliśmy i która została otrzymana przy pomocy pigmentującego szczepu *Penicillium Chrysogenum* Q 176 i zawierała ok. 70% penicyliny G.

Wykorzystaliśmy własności N-etylopiperydyny do tworzenia (izolowanie z brzezki) w tych warunkach przeważnie soli z penicyliną benzyłową (G), a co zatem idzie dla podniesienia zawartości penicyliny G w otrzymywanej penicylinie prokainowej. Wykonanie szeregu doświadczeń doprowadziło do ustalenia parametrów dla wyjściowych półproduktów oraz sposobu otrzymania krystalicznej penicyliny prokainowej bez użycia rozpuszczalników organicznych.

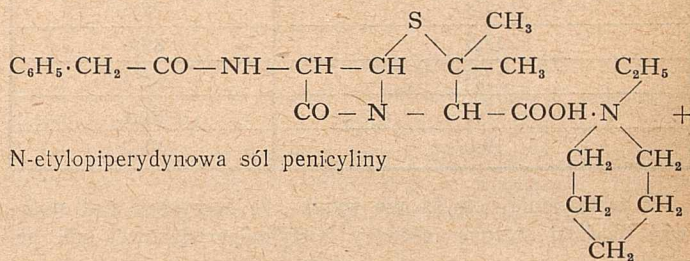
Cechą charakterystyczną dla opracowanych metod analitycznych było sprowadzenie i kwalifikowanie półproduktów wyjściowych do ustalonych własności fizycznych i chemicznych pozwalających na otrzymanie krystalicznej penicyliny prokainowej o odpowiednich własnościach fizykochemicznych, biologicznych i klinicznych.

Badania kliniczne na wielu chorych wykazały, że otrzymana krystaliczna penicylina prokainowa jest pełnowartościowym lekiem, co pozwoliło na przekazanie metody otrzymywania użytkownikowi w lipcu 1952 r.

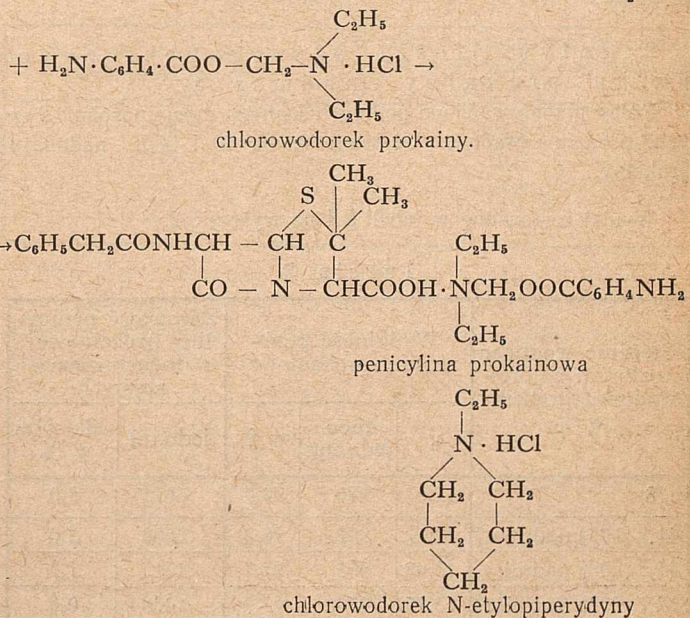
Wyniki badań klinicznych będą tematami osobnych publikacji.

II. Schematy reakcji:

Schemat 1:



N-etylopiperydynowa sól penicyliny



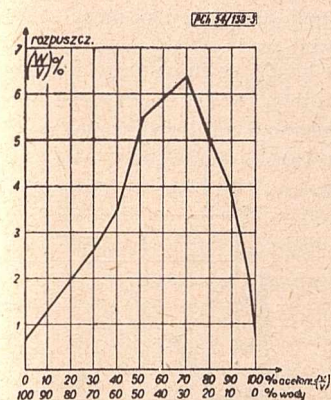
chlorowodorek prokainy.

penicylina prokainowa

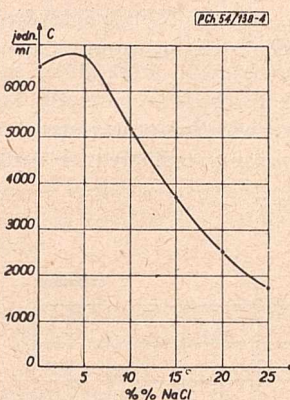
chlorowodorek N-etylopiperydyny

*) Bołdok Cz. opracował część bakteriologiczną i warunki aseptyki.

Tabela 5 oraz wykres 3 ilustruje wpływ stężenia acetonu użytego do przemycania surowej penicyliny prokainowej na wydajność.



Wykres 3



Wykres 4.

Wyniki są średnimi z wykonanych prób w odniesieniu do wyjściowych 100 g penicyliny prokainowej w przeliczeniu na suchy produkt.

Tabela 5

Stężenie wodnego roztworu acetonu w %	Wydajność penicyliny prokainowej w g	Rozpuszczalność penicyliny prokainowej w %
100	99,2	0,8
80	95,1	4,9
70	93,7	6,3
60	94,3	5,7
50	94,5	5,5
40	96,5	3,5
30	97,4	2,6
0	99,38	0,62

Z tabeli wynika, że na wydajność penicyliny ma wpływ stężenie acetonu. W zależności od zawartości wody w odsączonej wilgotnej penicylinie prokainowej, która ma być przemycana acetonem, należy dobierać obliczone ilości acetonu celem ustalenia potrzebnego stężenia.

6. Wpływ stężenia roztworów soli kuchennej użytych do przemycania (rozpuszczalność penicyliny prokainowej).

Przemycanie odsączonej penicyliny prokainowej wodnym roztworem chlorku sodowego o różnym stężeniu wpływało na wydajność. Ilości rozpuszczanej penicyliny prokainowej przechodzącej podczas przemycania do lugów nadających się do regenerowania uważano za pozorne straty.

Zestawienia na tabeli 6 i wykresie 6 są wynikiem badań przy użyciu 50 ml roztworu NaCl o różnym stężeniu na 1 g penicyliny prokainowej suchej.

Tabela 6

Stężenie wodnego roztworu NaCl w %	Rozpuszczalność penicyliny prokainowej w wodnym roztworze NaCl w jedn./ml
0	6550
5	6750
10	5290
15	3740
20	2580
25	1765

Optymalnym stężeniem do przemycania penicyliny prokainowej okazał się 15% wodny roztwór NaCl w stosunku do przeliczonej suchej penicyliny prokainowej. Takie stężenie roztworu

NaCl powodowało zwiększenie wydajności o 1–2%, o ile używano go do przemycania zamiast 1% roztworu chlorowodoru prokainy i wody.

Penicylina prokainowa przemycana 15% roztworem zawierała około 5% domieszki NaCl**) i nadawała się do przygotowania zawieszin kryształów w roztworze soli fizjologicznej do wstrzykiwań przez dobór odpowiedniej ilości wody.

7. Wpływ stężenia roztworu cytrynianu trójsodowego.

Możliwości buforowania i korygowania pH penicyliny prokainowej powodowały, że przemycano surową penicylinę prokainową roztworem buforowego cytrynianu trójsodowego i kwasu cytrynowego. Ponieważ przemycanie ma wpływ na wydajność, zbadano wpływ stężenia buforu o pH = 6 na rozpuszczalność penicyliny prokainowej.

Wyniki są zestawione w tabeli 7.

Tabela 7

Cytrynian sodowy + kwas cytrynowy o stężeniu	Wydajność penicyliny prokainowej w %	Rozpuszczalność penicyliny w jedn./ml
0	98,7	6550
15	98,3	8500
25	98,7	6550
30	99,0	5000
40	99,8	750

Przemycana penicylina prokainowa zawierała domieszki cytrynianu sodowego. Optymalnym stężeniem cytrynianu sodowego okazał się 5% wodny roztwór, który powodował zwiększenie wydajności o ok. + 2%. Obliczenia wykonano w stosunku do 1 g suchej penicyliny prokainowej, dla którego wzięto 20 ml roztworu buforowego.

8. Wpływ stężenia roztworów soli N-etylopiperydynowej penicyliny na wielkość wytrąconych kryształów penicyliny prokainowej

Otrzymano penicylinę prokainową podług sposobu 1 zachowując stałe parametry mieszania (100 obr./min.), a zmieniając stężenie roztworów soli N-etylopiperydynowej penicyliny.

Doświadczenia wykonano w zlewce 250 ml przy użyciu propelerowego mieszadła mechanicznego o wymiarach łopatek 5 mm × 30 mm., używając za każdym razem 15 g Nep. p.

Tabela 8

Stężenie wodnego roztworu Nep.p. w %	% masy wytrąconych kryształów o wielkości większej od 50 μ.
17	48,9
12	72,5
7,5	76,6
5,5	89,5

Wyniki przedstawione w tabeli 8 i na wykresie 5 wykazały, że zmniejszenie stężenia roztworu soli N-etylopiperydynowej penicyliny powoduje zwiększenie ilości kryształów o wymiarach większych od 50 mikronów.

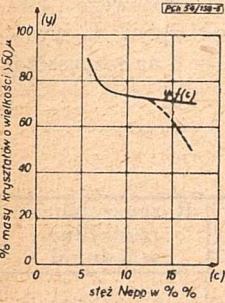
9. Zależność wielkości kryształów od szybkości mieszania podczas procesu otrzymywania penicyliny prokainowej.

Doświadczenia wykonano w zlewce 250 ml podług sposobu 1 biorąc za każdym razem tę samą ilość półproduktów (15,5 g N-etylopiperydynowej soli penicyliny + 9,2 chlorowodoru pro-

**) Pszonicki Leon opracował metody oznaczania NaCl oraz cytrynianu sodu w penicylinie prokainowej.

kainy), a zmieniając tylko ilości obrotów mieszadła. Stwierdzono, że szybkość mieszania ma wpływ na tworzenie się kryształków penicyliny prokainowej o odpowiedniej wielkości. Wyniki prób przedstawia tabela 9.

10. Zależność wielkości kryształków penicyliny prokainowej od czasu ich mielenia przy użyciu porcelanowego młynka kulowego. 400 g penicyliny prokainowej o zawartości 0,3% H₂O otrzymanej wg sposobu 1 mielono w ciągu 2 godz. i 15 minut. Pomiaru zmielonych kryształków potwierdziły zależność wielkości kryształków od czasu mielenia.



Wykres 5.

Wyniki doświadczeń są przedstawione w tabeli 10 i na wykresie 6.

Tabela 9

Ilość obrotów na minutę	Nr próby	% masy kryształków o danej wielkości (w μ)							
		5—14	15—29	30—49	50—69	70—99	100—149	150—199	200—300
bez mieszania	1	0,5	12,0	26,0	45,0	13,5	3,0	—	—
	2	0,1	0,5	1,2	3,7	9,2	42,0	43,5	—
	3	1,8	3,8	17,6	12,6	20,2	12,5	23,7	7,8
	4	0,2	2,0	13,3	16,2	24,0	33,7	4,1	6,5
	5	—	1,8	8,7	20,8	21,2	31,0	16,5	—
	6	1,3	6,0	9,2	25,9	43,2	14,4	—	—
	7	1,2	22,5	14,4	27,0	18,4	16,5	—	—
300	8	9,2	32,3	34,8	17,6	6,1	—	—	—
	9	11,6	60,4	22,1	5,9	—	—	—	—
	10	6,9	26,0	49,3	17,8	—	—	—	—
	11	12,2	43,9	31,3	5,3	7,3	—	—	—
	12	37,8	43,4	15,8	1,5	1,5	—	—	—
1450	13	29,5	53,5	17,0	—	—	—	—	—
	14	17,4	34,3	34,2	—	—	—	—	—
	15	62,0	38,0	—	—	—	—	—	—
	16	55,5	29,5	15,0	—	—	—	—	—
	17	52,0	48,0	—	—	—	—	—	—
	18	44,0	56,0	—	—	—	—	—	—
	19	32,0	68,0	—	—	—	—	—	—
	20	7,4	23,0	51,0	18,6	—	—	—	—
	21	23,9	57,5	18,6	—	—	—	—	—

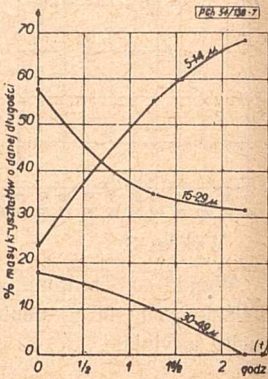
Srednio

bez mieszania	1—7	0,8	6,9	12,9	21,6	21,4	21,9	12,5	2,0
300	8—12	15,5	41,2	30,7	9,6	3,0	—	—	—
1450	13—21	36,0	45,3	15,1	3,6	—	—	—	—

IV. Sposoby otrzymywania krystalicznej penicyliny prokainowej

1. Z soli N-etylopiperydynowej penicyliny (Nep. p)

15,5 g N-etylopiperydynowej soli penicyliny o mocy 1330 jednostek/mg rozpuszczono w 80 ml wody. Otrzymany roztwór przesączono przez falisty sącze z bibuły celem usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Kolbę szklaną, w której przyrządzono roztwór Nep. p oraz sącze przeplukano 5 ml destylowanej wody łącząc przepluczyny z roztworem (a).



Wykres 7.

Równocześnie przygotowano w zlewce roztwór z 9,2 g chlorowodoru prokainy i 12 ml wody, sącząc go przez bibułę (b).

Przyrządzone roztwory (a i b) przeniesiono do specjalnie urządzonego boksu, który doprowadzono uprzednio do warunków aseptycznych i przesączono je osobno do wyjałowionych naczyń przy pomocy wyjałowionego filtru Seitza zaopatrzonego w sączki EK.

Sączki EK przemyto dodatkowo świeżo destylowaną i apirogeną wodą łącząc przepluczyny. Do uzyskanego jałowego roztworu N-etylopiperydynowej soli penicyliny (a) znajdującego się w zlewce zaopatrzonej w chłodniczkę i mieszadło mechaniczne wkrapiano roztwór chlorowodoru prokainy uruchamiając mieszadło.

Tabela 10

Długości kryształków	Procent masy kryształków o danej długości		
	przed zmieleniem	po 1 godz. 15 minut	po 2 godz. 15 minut
5 — 14 μ	23,9	55,0	68,6
15 — 29 „	57,5	34,2	31,4
30 — 49 „	18,6	10,8	—

Następowała natychmiastowa krystalizacja. Wytrącające się i rosnące kryształy chłodzono w ciągu 1 godz., po czym sączono je przez wyjałowioną nucę Schott G 3.

Odsączone kryształy penicyliny prokainowej przemywano ok. 30 ml 1% roztworu chlorowodoru prokainy a następnie ok. 30 ml wody. Dla odciągnięcia wody z kryształów, przemywano je dodatkowo eterem lub 20 ml. acetonu.

Kryształy przeniesiono do porcelanowego naczynka i suszono w temperaturze 40°C pod próżnią ok. 20 mm Hg w ciągu 12 godzin do stałej wagi. Otrzymano 20,15 g penicyliny prokainowej o mocy ok. 980 jedn/mg zawierającej wilgoć w granicach 1 — 2%.

Kryształy penicyliny prokainowej mielono lub przecierano przez sito ze stali nierdzewnej o prześwicie oczek 3200/cm² i rozprowadzano po 330 000 jednostek do fiolek penicylinowych.

Opisane operacje wykonywano w specjalnie urządzonych bokсах uprzednio doprowadzonych do warunków aseptycznych i zakwalifikowanych przez testy bakteriologiczne do pracy.

2. Z soli potasowej penicyliny

Sporządzono 40—50% roztwory soli potasowej penicyliny o mocy 1500—1580 jedn/mg oraz 35—45% roztwory chlorowodoru prokainy. Doświadczenia przeprowadzono podług sposobu 1, otrzymując penicylinę prokainową z wydajnością 93—97% o mocy 960—1000 jedn/mg.

V. Własności otrzymanej krystalicznej penicyliny prokainowej do zastrzyków domięśniowych w zawiesinie wodnej

Wykonane badania fizykochemiczne i biologiczne określają, że krystaliczna penicylina prokainowa do zastrzyków domięśniowych posiada następujące własności:

1. białe bezwonne kryształki,
2. kryształki mniejsze od 50 μ przedostają się przez domięśniową igłę do zastrzyków Nr 12 produkcji polskiej,
3. pH zawiesiny wodnej = 5,0 — 7,5
4. moc — nie mniejsza niż 900 jednostek/mg
5. wilgoć — mniejsza niż 2%
6. rozpuszczalność w wodzie około 0,7% w temp. 28°C
7. zawartość penicyliny G nie mniejsza niż 85%
8. zawartość prokainy do 42%
9. nietoksyczność

Dział wymiany doświadczeń

Granulacja paku

K. Wiszniowski

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Pak znajduje się w smole surowej koksowniczej w ilości około 60%. W czasie przerobu smoly cała jego ilość pozostaje w kotle destylacyjnym jako pozostałość. Jest to już produkt gotowy nadający się do dalszego użytku. Jednak jego stan płynny (topi się w około 700) i wysoka temperatura (w końcu destylacji około 3500) wymagają przystosowania go do transportu.

Pierwsza czynność polega na ochłodzeniu paku. W tym celu wylewa się go do dużych betonowych stawów ziemnych, z których po zastygnięciu jest ręcznie wyrąbywany. W innych wypadkach po ochłodzeniu do temperatury około 1500 wlewa się go do żelaznych form, w których zastyga tworząc bloki o kształcie walca i ciężarze około 200 kg. Wreszcie używa się też do zastygania panwi o pojemności 5 m³, z których po skrzepnięciu wyrębuje się ręcznie lub łamie za pomocą łańcuchów umieszczonych w płynnym paku tak, by po ostygnięciu można go było rozkruszyć.

Wszystkie te metody mają tę niedogodność, że wymagają dodatkowych kosztów wskutek zabiegów chłodzenia i kruszenia, a ponadto narażają obsługę na szkodliwe działanie pyłu z paku.

Dużym krokiem naprzód jest transport paku gorącego w cysternach izolowanych. Pakiem z destylacji napelnia się bezpośrednio cysterny posiadające odpowiednią izolację tak, że w gorącym stanie przesyła się go odbiorcom. W tym wypadku odpadają koszty urządzeń chłodzących i wyrąbywania lub wlewania paku do form. Z drugiej strony odbiorca musi być przygotowany do przyjęcia paku w tej formie i musi znajdować się w pobliżu producenta, gdyż długotrwały transport kolejowy może spowodować skrzepnięcie paku w cysternie. Opisane wyżej trudności i związane z nimi koszty skłoniły do szukania nowych metod przygotowania paku do transportu. Zagranicą wprowadzono metody ciągłe z zastosowaniem chłodzenia wodnego pośredniego lub bezpośredniego. Dają one w wyniku pak w formie płatków, łusek, małych kawałków itd., tzw. pak granulowany. Poniżej podano niektóre sposoby granulacji paku.

Według patentu DRP 688505 pak ochłodzony do temperatury około 1500 wylewa się ze zbiornika w formie cienkich strug na powierzchnię zimną; wody znajdującej się w otwartych skrzyniach, gdzie następuje jego szybkie zestalenie. Na dnie skrzyń przebiega wał śrubowy, który łamie wstępnie spadające kawałki paku i przenosi je do kubelków transportera zbudowanych z blachy dziurkowanej, z których porwana woda odcieka. Transporter kubelkowy wyrzuca pak na blachę, gdzie łamie się on na kawałki o szerokości 8 cm i długości 5 — 10 cm. W me-

10. jałowość

11. brak ciał gorączkotwórczych

12. ciężar cząsteczkowy dla penicyliny prokainowej bezw. — 570,77

13. ciężar cząsteczkowy dla penicyliny prokainowej 1 H₂O — 588

14. temp. topnienia około 128—129°.

Otrzymano 3.III.54

Literatura

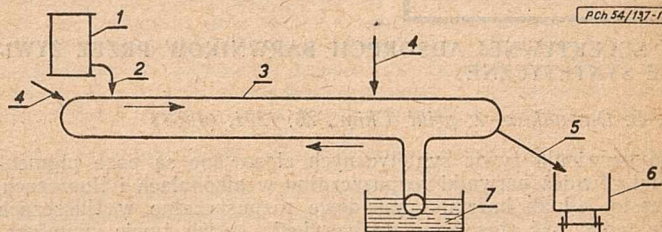
1. Sullivan N. P., Symmes A. T., Miller H. C., Rhodenhamel H. W. jr, Science, 107, 169, (1948)
2. Salivar C. H., Edger, F. H., Brown E. V., J. Am. Chem. Soc. 70, 1287 (1948)
3. Korzybski T. (doniesienie tymczasowe) Przem. Chem. 6(27), 203, (1948)
4. Eli Lilly and Co (Indiana USA) Pat. Szwajc. Nr 277 823 (1951)
5. Eli Lilly and Co (Indiana USA) Pat. Szwajc. Nr 288 885 (1952)
6. Eli Lilly and Co (Indiana USA) Pat. Szwajc. Nr 288 082 (1952)
7. The Destillers Company (Biochemicals) Pat. Szwajc. Nr 286676 (1952)

todzie radzieckiej wylewa się pak do wanien wypełnionych wodą, gdzie następuje jego zestalenie. Pak jako cięższy od wody opada na dno, na którym przebiega transporter płytowy. W czasie drogi transportera w wodzie następuje całkowite stwardnienie paku tak, że po wynurzeniu się wraz z taśmą z kąpieli może on być wprost ładowany do wagonów.

Granulacja paku pomysłu Rütgersa polega na rozlewaniu paku płynnego do szeregu rynien, w których przepływa woda. Zestalony pak jest unoszony z prądem wody w kierunku pochyłego rusztu, na którym woda odcieka, a pak zsypuje się wprost do wagonu.

Opisane wyżej metody mają przede wszystkim tę niedogodność, że są kosztowne z uwagi na swe urządzenia oraz, że otrzymany pak posiada znaczną zawartość wody. Gomielski podaje, że pak granulowany otrzymany metodą radziecką daje takie zawilgocenie (około 5%), że nie może być użyty do produkcji elektrod. Ujemne strony tych metod usunięto stosując chłodzenie paku na taśmie. Sposób ten rozpowszechniony zagranicą jest najprostszym i najtańszym ze względu na pełną mechanizację oraz stosowanie typowych taśm transportowych gumowych lub metalowych.

Pak odpowiednio ochłodzony w wymiennikach ciepła do temperatury około 1500 wylewa się przez dysze na taśmę transportera (rys. 1). Taśma jest uprzednio zwilżana wodą, tak, że



Rys. 1

ciepły pak wylewając się na cienki film wody krzepnie nie przylepiając się do taśmy. Na skutek promieniowania i konwekcji powietrza ochładza się równocześnie powierzchnia zewnętrzna paku. W dalszej swej drodze taśma jest zwilżana natryskiem zimnej wody, skutkiem czego pak ochładza się zupełnie. Na skrajcie taśmy (na przegięciu) następuje łamanie warstwy paku na płytki różnej wielkości, które spadają wprost do wagonu. Ponieważ w kraju nie stosowano dotychczas gra-

nulacji paku, przeto zaistniała konieczność — przed przystąpieniem do opracowania projektu urządzenia — przeprowadzenia badań dla ustalenia technologii procesu.

Zbadano przede wszystkim zachowanie się paku gorącego nalewanego na powierzchnię zimnej wody. Okazało się, że w temperaturze powyżej 200° pak ochładzając się gwałtownie przez zetknięcie z zimną wodą tworzy kawałki o strukturze gąbczastej, które jako skutek parowania wody, zawierają wewnątrz porów duże ilości wilgoci. Dopiero w temperaturach poniżej 200°, a najlepiej w temperaturze około 150° następuje silny jej spadek tak, że pak szybko gęstnieje.

Wiskoza paku: w temperaturze 140°	wynosi	95,2°E
„ „ 160°	„	23,2°E
„ „ 180°	„	11,9°E.

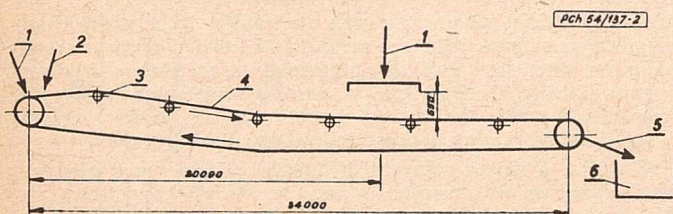
Podobnie jak w opisaney wyżej metodzie Rütgersa wykonano próbę wylewania paku o temperaturze 145° do szerokiej pochylej rynny, przez którą przepływa zimna woda. Pak zastęgił w bezkształtnych płaskich kawałkach porywanych przez strumień płynącej wody. Badana próbka wykazała przeciętnie:

wilgoci całkowitej	4,0%
„ wewnętrznej	0,8%.

Próbowano również chłodzić pak na szeregu płytek metalowych ułożonych schodkowo (zachodzących na siebie), co miało odtwarzać transporter płytowy. Przy zginaniu płytek pak pękał nie odrywając się od nich całkowicie.

Granulację paku w skali półtechnicznej wykonano na taśmie gumowej. Pak o temperaturze 150° wylano przez rurę o średnicy 1 1/2" zakończoną motylkiem o szerokości 450 mm z otworami o średnicy 8 mm.

Pak rozlewał się na taśmę, zwilżoną uprzednio natryskiem wodnym. Szerokość taśmy wynosiła 500 mm, długość 34 m. Rys. 2, podaje schemat tego urządzenia.



Rys. 2.

Szybkość taśmy wynosiła 0,6 m/sek. Wylany pak zastęgił oddając ciepło w powietrze oraz do filmu wodnego. W odległości 20 m od miejsca wylewu paku umieszczono 3 urządzenia natryskowe zimnej wody dla ostatecznego schłodzenia paku. Ilość wody wynosiła 10 l/min. Na przegięciu pak łamał się i odpryskiwał spadając na zsuwnię. Grubość warstwy paku na taśmie wynosiła 2 — 3 mm. Otrzymano pak w płatkach o powierzchni około 10 cm², które łamały się dalej przy pakowaniu.

Ze świata

O SELEKTYWNEJ ADSORPCJI BARWNIKÓW PRZEZ ŻYWICE SYNTETYCZNE

A. B. Dawankow, *Ż. prikl. Chim.*, 26, 1291, (1953)

Do barwienia żywic syntetycznych stosowane są poza pigmentami również barwniki rozpuszczalne w alkoholach i tłuszczach. Często jednak barwniki zasadowe rozpuszczalne w tłuszczach nie mogą być stosowane do barwienia takich żywic syntetycznych jak np. polimetyloakrylany, gdyż substancje o budowie nadtlenu, które w tym wypadku inicjują proces polimeryzacji, powodują rozkład powyższych barwników. Liczni naukowcy i pracownicy przemysłu mas plastycznych uważają, że twarde nierozpuszczalne w wodzie żywice syntetyczne nie mogą być barwione przez wodne roztwory barwników organicznych ze względu na swoje własności hydrofobowe. Jednak wbrew tym twierdzeniom udowodniona została na podstawie doświadczeń prowadzonych w skali laboratoryjnej i technicznej w odpowiednich warunkach możliwość łatwego i trwałego barwienia żywic

Zawartość wody w paku granulowanym wynosiła:

zewnątrzna	2,8%
wewnętrzna	0,4%

Powyższe próby wskazują, że granulacja paku normalnego na taśmie gumowej daje dobre wyniki.

Dla orientacji podajemy niektóre dane dotyczące urządzenia granulacyjnego.

Przy przerobieniu smoly surowej w ilości 250 t/dobę przyjmując średnią zawartość paku 60% otrzymamy 150 t paku/dobę = 6,25 t/godzinę. Celem zgranulowania tej ilości na taśmie gumowej o szerokości 1200 mm, przy szerokości warstwy rozlanego paku na taśmie 1 m i grubości warstwy 8 mm potrzeba użyć (jak wynika z obliczeń) taśmy o łącznej długości 106 m. Można też użyć 2 taśm o długości po 53 m każda.

Pak rozlany na taśmę traci w czasie jej biegu ciepło drogą promieniowania i konwekcji. Droga ta musi być tak długa, aby początkowa temperatura paku wynosząca np. 120° została obniżona do 90°.

Pak osiągnąwszy tę temperaturę zostaje obficie zroszony natryskiem wody zimnej, tak że ostatecznie ochładza się do temperatury 30°.

Szybkość taśmy jest nieduża; z obliczeń wynika, że wynosi ona 0,17 m/sek.

Całość urządzenia składa się z wymienników ciepła, taśm granulacyjnych i zbiorników do magazynowania paku granulowanego w wypadku braku wagonów.

Wymienniki ciepła mają za zadanie ochłodzić pak otrzymany z destylacji o temperaturze 250 — 300° do 120 — 150°.

Obsada urządzenia wynosi 3 osoby na zmianę.

Koszt własny produkcji 1 t paku przedstawia się w sposób następujący (dane orientacyjne):

a) koszt urządzenia i amortyzacja	0,16 zł/t
b) prąd	0,45 „
c) woda (do wymienników i do zraszania)	0,06 „
d) robocizna	4,00 „
e) smary, materiały ruchome i inne	0,20 „
f) koszty ogólne	0,63 „

razem: 5,50 zł/t

Koszt ten jest bardzo niski; jeżeli porówna się koszty produkcji (łącznie z kosztami oddziałowymi) 1 tony paku płynnego i 1 tony paku w blokach to koszt tego ostatniego jest wyższy o około 75 zł.

Literatura

1. K. A. Bielov, Piererabotka chemiczeskich produktow koksowanija, Moskwa 1949
2. A. Z. Gomielski, Apparaczki koksochimiczeskich proizvodstw, Charkow — Moskwa 1949
3. H. J. V. Winkler, Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung — Essen 1951

polimeryzowanych w wysokim stopniu rozproszenia roztworami wodnymi barwników organicznych. Szybkość i równomierność zabarwienia zależy przy tym od stopnia dyspersji barwionej żywicy syntetycznej. Szczególnie uwidacznia się to w wypadku stosowania żywicy w postaci lateksów, przy czym twarde cząstki żywicy po zabarwieniu i koagulacji można również częściowo wykorzystać jako proszki do barwienia np. szkła organicznego lub jako nowy typ pigmentów organicznych. Selektowna adsorpcja wodnych roztworów barwników zasadowych jest być może uwarunkowana obecnością w łańcuchach żywicy syntetycznych grup tlenowych, które wykazują powinowactwo chemiczne do barwników zasadowych. Bez uwzględnienia tego powinowactwa nie można wybrać właściwego barwnika dla żywicy syntetycznych. Powinowactwo chemiczne między barwnikiem zasadowym i chlorkiem poliwinylu wskazuje poza tym na obecność w cząsteczkach polimeru grup funkcyjnych, których ilość i pochodzenie jeszcze nie zostały ustalone. Przeprowadzone badania wykazały, że polichlorek winylu stosowany w postaci lateksu w wysokim stopniu rozproszenia adsorbuje całkowicie

i z łatwością (od 1 do 3% na wagę suchej żywicy) barwniki zasadowe z ich wodnych roztworów. Barwa jest trwała i nie wymywa się nawet po dłuższym gotowaniu. Przy barwieniu suchych żywic poliwinylowych w postaci proszku adsorpcja selektywna występowała bardzo wyraźnie jedynie w wypadku stosowania barwników zasadowych. W powyższych próbach brano 0,1–0,01% roztwór organicznych barwników w wodzie, przy czym na 100 g suchej żywicy używano 75 cm³ 0,1%, lub 35,5 cm³ 0,2% roztworu barwnika. W tym wypadku zachodzą procesy chemiczne, przy czym powstają związki nierozpuszczalne w wodzie i alkoholu i rozpuszczalne w chlorowanych węglowodorach. Zasada barwnika jest w tym wypadku kationem, żywica — anionem. W wypadku stosowania np. barwników kwaśnych nie ma takiego powinowactwa chemicznego, nie następuje barwienie i koagulacja lateksów. Adsorpcja zasadowych barwników przez żywice polichlorowinyłowe jest procesem nieodwracalnym. Polimery zabarwione zasadowymi barwnikami wykazują zwiększoną odporność na działanie światła, kwasów i alkali.

OZNACZANIE MAŁYCH IŁOŚCI NAFTOLI METODĄ LUMINISCENCJI

D. N. Waskiewicz, *Z. prikl. Chim.*, 26, 1213, (1953)

Ze względu na duże zastosowanie naftoli i ich toksyczność okazało się konieczne opracowanie metody oznaczania niewielkich ilości tych substancji. Opisana w literaturze luminiscencja naftoli i niektórych ich pochodnych pod działaniem promieniowania ultrafioletowego nie znalazła zastosowania w analizie. Celem pracy niniejszej było oznaczanie wykrywanego minimum i również warunków, w których możliwe jest ilościowe oznaczanie małych stężeń naftoli. W przeprowadzonych doświadczeniach stosowano przekrystalizowane α -naftol o temperaturze topnienia 96°C i β -naftol o temperaturze topnienia 122°C, przy czym sprawdzono, czy alkohol, roztwór amoniaku i ług sodowy stosowane w doświadczeniach nie wykazują własnej luminiscencji. Do doświadczenia brano 1,5 ml roztworu naftolu w 50% alkoholu i dodawano 0,5 ml 0,1 n roztworu NaOH. Serię próbek standardowych (o kolejnej zawartości naftoli w μ g 0, 0,5, 1,0, 3,0, 5,0, 8,0, 10,0 w 3 ml roztworu) przygotowywano w sposób podobny. Lampa emitująca promienie ultrafioletowe posiadała filtr z czarnego szkła niklowego. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wyciągnięto następujące wnioski: (1) Intensywność luminiscencji niektórych dwu- i trójpierścieniowych fenoli w alkalicznym środowisku wodno-alkoholowym jest 5 razy większa niż w środowisku alkoholowym, wykrywane minimum jest więc odpowiednio 5 razy mniejsze. (2) Luminiscencja o różnym zabarwieniu w środowisku wodnym i w alkalicznym środowisku wodno-alkoholowym powodowana jest przez tworzenie się jonów, których barwa luminiscencji jest charakterystyczna dla każdego fenolu. (3) Pod działaniem promieniowania ultrafioletowego alkaliczny roztwór α -naftalu daje zielononiebieską luminiscencję, a alkaliczny roztwór β -naftolu — intensywną fioletową. Wykrywane minimum wynosi dla obydwu naftoli 0,2 μ g w 2 ml roztworu; ilościowe oznaczanie jest możliwe począwszy od 0,5 μ g naftoli w tejże objętości. Dokładność metody jest taka, jaka bywa normalnie dla metody wizualnego porównania intensywności zabarwienia przy oznaczaniu małych stężeń sposobem serii standardowych. Dokładność opracowanej metody została sprawdzona przy pomocy serii doświadczeń, w których tę samą ilość naftolu oznaczano równolegle kolorymetryczną metodą i metodą luminiscencji. Wyniki okazały się zgodne.

ROZDZIELANIE WĘGLOWODORÓW IZOMERYCZNYCH

P. W. Sherwood, *Chim. Ind.*, 71, 81, (1954)

Opisano rozdzielanie izomerycznych węglowodorów parafinowych metodą tzw. „krystalizacji ekstrakcyjnej”. Metoda opiera się na zdolności mocznika do tworzenia krystalicznych związków addycyjnych z przedstawicielami normalnymi tego szeregu homologicznego oraz na wykazywaniu przez mocznik podobnej zdolności w stosunku do izomerycznych węglowodorów parafinowych. Udowodniono powstawanie związków addycyjnych z mocznikiem dla węglowodorów nasyconych normalnych od C₆ do C₅₀. Metanol i inne rozpuszczalniki zawierające tlen wpływają aktywująco na powstawanie tych związków. Inhibującą działają tu zanieczyszczenia, jak siarka, nadtlarki — należy je więc usuwać za pomocą żelu krzemionkowego. Tworzenie związków addycyjnych jest reakcją egzotermiczną. W obecności rozpuszczalnika zachodzi równowaga: kompleks mocznika—alkan

$\rightleftharpoons$ mocznik + alkan. Równowaga ta zależy od rozpuszczalnika i temperatury. Najkorzystniejsze warunki krystalizacji otrzymuje się dla węglowodorów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Rozkład związku addycyjnego następuje w odpowied-

nim rozpuszczalniku. Substancje rozpuszczające oba składniki (mocznik i alkan) lub specyficzne rozpuszczalniki organiczne części związku addycyjnego są tu mniej odpowiednie. Najwłaściwszym rozpuszczalnikiem jest tutaj taki, który rozpuszcza tylko mocznik, np. woda. Przy zastosowaniu procesu na skalę półtechniczną stwierdzono, że z punktu widzenia szybkości reakcji i budowy kryształów najodpowiedniejszymi rozpuszczalnikami dla badanych frakcji węglowodorów są pochodne ketonów o niskich ciężarach cząsteczkowych. Wybór odpowiedniego ketonu zależy od charakterystyki mieszaniny rozdzielanych węglowodorów. Produkt rozdzielany oraz rozpuszczalnik wprowadzane są do reaktora, po czym dodaje się roztwór wodny mocznika o temperaturze wyższej od pożądanej dla reakcji, aby zapewnić temu roztworowi stan bliski nasycenia. Intensywne mieszanie zawartości reaktora i dobre warunki wymiany ciepła (ze względu na egzotermiczność reakcji) są niezbędnymi warunkami procesu. Kryształy związku addycyjnego odsączają się i przemycia rozpuszczalnikiem, roztwory odpadowe są zawracane do reaktora. W otrzymanej fazie ciekłej warstwa organiczna zawiera węglowodory, które nie przereagowały z mocznikiem i większą część ketonu-rozpuszczalnika. Usuwa się z niej mocznik przez przemycie wodą i oddestylowuje keton. Z warstwy wodnej wymywa się za pomocą ketonu lub nafty pozostałe węglowodory, po czym sączy się i podnosi się jej temperaturę do wyższej o 20–40° od końcowej temperatury reaktora. W tych warunkach następuje rozpad związku addycyjnego mocznik-alkany i parafiny normalne tworzą warstwę oleistą. Otrzymany roztwór wodny mocznika jest zawracany do reaktora. Temperatura reakcji zależy od rodzaju produktów rozdzielanych. Dla węglowodorów frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 200–260°C typową temperaturę stanowi 10°C (maksimum). Dla paliw płynnych o zawartości 12% parafin normalnych otrzymano związki addycyjne z mocznikiem w temperaturze 26°C (końcowa temperatura reaktora), dysocjacja związku addycyjnego następowała w temperaturze 60°C. Stosunek objętościowy roztworu mocznika do roztworu mieszaniny rozdzielanej wynosił 3:1. Na 1 litr mieszaniny przypadało 0,7 litra ketonu. Czas przebywania w reaktorze 12 minut. Zresztą zarówno szybkość reakcji jak wielkość kryształów są ściśle zależne od intensywności mieszania. Otrzymywano w ten sposób bieżąco normalne parafiny o stopniu czystości 95%, a można otrzymać produkt o stopniu czystości 98–99%. Zawartość parafin o normalnych łańcuchach w pozostałości jest niższa od 1%.

OZNACZANIE CZTEROETYLKU OŁOWIU W BENZYNIE

A. Grünwald, *Erdöl Kohle*, 6, 550, (1953)

Podano nieskomplikowaną metodę oznaczania czteroetylku ołowiu w benzynie: 20–50 ml badanej benzyny odpipetowuje się do kolby Erlenmayera o pojemności 500 ml i zadaje roztworem bromu aż do wywołania trwałego zabarwienia brunatnego. Następnie dodaje się do roztworu alkoholu etylowego lub metyloвого aż do zaniknięcia drugiej fazy i kompletnego sklarowania brunatnego (skutkiem nadmiaru bromu) roztworu. Jednorodny brunatny roztwór ogrzewa się do wrzenia i zadaje małym nadmiarem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego. Po dodaniu 100–200 ml wody gotuje się przez 5 minut pod małym deplematorem (przegrzanie! perelki!). Jeżeli po zagotowaniu ciecz reaguje kwaśno wobec czerwieni metylowej, należy dodać do roztworu alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i gotować dalej. Po zobojętnieniu zadaje się całość nadmiarem (zwykle 20 ml) kompleksu III (soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczworoowego), zakwasza rozcieńczonym kwasem siarkowym i znowu zobojętnia wobec czerwieni metylowej. Na koniec dodaje się 10 ml roztworu buforowego, małą ilość wskaźnika do wywołania zabarwienia zielono-niebieskiego i odmiareczkuje nadmiar kompleksu roztworem siarczanu cynku aż do wywołania zabarwienia fioletowego. Dla B ml benzyny przy użyciu K ml kompleksu i Z ml roztworu siarczanu cynku obliczamy zawartość czteroetylku ołowiu w benzynie z równania: $3,489 \cdot \frac{K - Z}{B}$ ml/l benzyny. Alkohole, benzen, związki nienasycone oraz metyloanilina nie przeszkadzają w wykonaniu oznaczenia. Czas trwania oznaczenia — do 20 minut.

A. D.

PRZEWODNOŚĆ WŁAŚCIWA WULKANIZATÓW KAUCZUK-SADZA

B. B. Boonstra, E. M. Dannenberg, *Ind. Engng. Chem.*, 46, 218, (1954)

Badano czynniki wpływające na oporność właściwą mieszanek kauczuk—sadza oraz zachowanie się w tych mieszaninach nie-

których typów ostatnio otrzymywanych dobrze przewodzących sadzy piecowej z olejów mineralnych. Oporność właściwa wulkanizatów kauczuk-sadza maleje szybko, gdy obciążenie sadzą wzrasta od 10 do 50% objętościowych. Powyżej 50% sadzy oporność nie zmienia się przy dalszym obciążaniu. Jednym z najważniejszych wymagań stawianych wulkanizatom jest zachowanie dobrej przewodności po odkształceniu; własność ta jest przede wszystkim funkcją stosowanego typu sadzy. Przez zastosowanie specjalnie drobnej sadzy piecowej z olejów mineralnych można otrzymać mieszanki o oporności właściwej 20 om/cm. Zasadniczo dla wszystkich mieszanek oporność właściwa mierzona przy rozciąganiu w kierunku przepływu prądu przechodzi przez maksimum przy wydłużeniu około 50–75%. Można otrzymać dobrze przewodzące mieszanki sadzy z kauczukiem naturalnym, GR-S i neoprenem. Wulkanizaty te poza dobrą przewodnością odznaczają się znaczną wytrzymałością i zachowują doskonale przewodność podczas i po odkształceniu. Poza procentową zawartością sadzy w mieszanke zaobserwowano zdecydowany wpływ szeregu innych czynników na oporność właściwą tych mieszanek. Powyżej określonego minimum przemieszczenia sadzy z kauczukiem oporność właściwa rośnie w miarę wzrostu stopnia przemieszczenia. Bardziej miękkie polimery, które mogą dawać niższy stopień przemieszczenia, dają lepiej przewodzące mieszanki, jednakże przewodności tej mogą nie zachować po odkształceniu. W pierwszych stadiach wulkanizacji oporność właściwa wykazuje bardzo gwałtowny wzrost, po czym — po osiągnięciu optimum wulkanizacji — utrzymuje się na stałym poziomie. Na ostateczną oporność właściwą wulkanizatu wpływa również rodzaj stosowanych przyspieszaczy, ilość siarki i inne stosowane dodatki do mieszanek. Mały wymiar cząstek sadzy sprzyja obniżeniu oporności właściwej. Mniejsze cząstki układają się łatwiej w łańcuchy niż cząstki większe. Dla tego samego rodzaju sadzy, np. sadzy kanałowej, oporność właściwa maleje ze wzrostem powierzchni właściwej. Oczywiście trudno jest tu ściśle rozdzielić wpływ wielkości powierzchni od wpływu rozmiaru cząstek. Spheron N o powierzchni właściwej 400 m²/g nie tylko odznacza się lepszą przewodnością niż Spheron C, którego powierzchnia właściwa wynosi 250 m²/g, ale także lepiej utrzymuje przewodność przy odkształceniu. Z kolei Spheron C posiada lepsze własności w tym względzie od Spheronu 4 i 6, których powierzchnia właściwa leży w granicach 120–140 m²/g. Wpływ ten można wytłumaczyć przez rolę, jaką odgrywają w przewodzeniu prądu zespoły typu kondensatorowego. Powiększenie powierzchni właściwej może być wywołane bądź przez wewnętrzną porowatość powierzchni, bądź przez powierzchniową chropowatość cząsteczek sadzy. Przewodność właściwa mieszanek kauczuku i sadzy acetylenowej tłumaczy się wysokim stopniem rozwinięcia struktury kauczuku naturalnego. Struktura ta ulega jednak łatwo uszkodzeniu tak, że nie zostaje zachowany odpowiedni stopień przewodności. W bardziej krzepkich polimerach, jak polimeryzowany w niskich temperaturach kauczuk GR-S, struktura jest już częściowo zniszczona podczas normalnego procesu mieszania, odznacza się on więc znacznie wyższą opornością właściwą niż kauczuki naturalne. Grafityzacja lub obróbka termiczna, które w wypadku sadzy kanałowej zmniejszają zawartość substancji lotnych, obniżają znacznie oporność właściwą suchej sadzy, ale w znaczniejszym jeszcze stopniu obniżają oporność właściwą mieszanek kauczuk-sadza. Stwierdzono to na zasadzie obróbki termicznej Sphero-

nu 4, która w mieszanke z naturalnym kauczukiem (50% obj. sadzy) wywołała obniżenie oporności właściwej o 3 000 om/cm, podczas gdy oporność właściwa suchej sadzy obniżyła się tylko o 30 om/cm. Zwykle mamy tu jednocześnie oddziaływanie dwóch lub więcej takich czynników tak, że trudne jest ściśle ustalenie stosunków ilościowych. Zagadnienie mechanizmu przewodności właściwej w kauczukach wymaga jeszcze dalszych badań dla ostatecznego wyjaśnienia.

WŁASNOŚCI CHEMICZNE I FIZYCZNE FOSFORANÓW ALKILO-ARYLOWYCH

H. R. Gamrath, R. E. Hatton, W. E. Weesner, *Ind. Engng.*, 46, 208, (1954)

Znaczenie estrów organicznych kwasu ortofosforowego wzrosło w ostatnich czasach. Stosowane są one jako plastyfikatory, środki lecznicze, środki przeciw pienieniu, jako dodatki do paliw do silników spalinowych, składniki olejów smarowych, płynów hydraulicznych, pestycydów itd. Otrzymano szereg estrów alkilo-dwuarylowych a także dwualkilo-arylowych, zbadano ich własności i porównano je z własnościami estrów trójalkilowych i trójarylowych. Zbadano trwałość termiczną tych związków, ich reakcję na czynniki hydrolizujące i własności fizyczne, jak: współczynnik załamania, gęstość, lepkość, zapalność, rozpuszczalność, zachowanie w niskich temperaturach. Przeważnie stosowana metoda syntezy estrów fosforowych alkilo-arylowych polega na otrzymywaniu dwuchloru alkilofosorylu przez działanie na alkohol pierwszorzędowy tlenochlorkiem fosforowym i na następnym poddaniu tego dwuchloru reakcji z solą sodową odpowiedniego alkoholu aromatycznego. Fosforany alkilo-dwuarylowe są cennymi plastyfikatorami, zwłaszcza fosforan 2-etyloheksylo-dwufenylowy. Nadaje się on do stosowania z większością podstawowych żywic syntetycznych, specjalnie jednak efektywnym plastyfikatorem okazał się dla polichloru winylu i jego kopolimerów oraz dla kauczuków syntetycznych typu Buny N. Wpływa dodatnio na zginanie wielokrotne w niskich temperaturach, krzepkość, odporność na płomień, oleje, wilgoć i ścieranie. Należy spodziewać się, że fosforany alkilo-arylowe o niższym ciężarze cząsteczkowym będą łatwiej ułatwiać się z uplastycznionych mieszanek niż także estry o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Estry fosforowe alkilo-dwutolylowe okazały się mniej lotne od odpowiednich związków alkilo-dwufenylowych. Fosforany alkilo-dwutolylowe nadają uplastycznianym mieszanom lepszą trwałość cieplną niż estry fosforowe alkilo-dwufenylowe. Jeśli chodzi o zachowanie się uplastycznionych mieszanek w niskich temperaturach, alkilo-dwufenylofosforany są lepszymi plastyfikatorami od alkilo-dwutolylfosforanów, na ogół najskuteczniej jednak działają tu pochodne n-alkanów. Porównanie własności ortofosforanów alkilo-dwuarylowych z ortofosforanami trójalkilowymi i trójarylowymi (o znanej już użyteczności przemysłowej) sugerują podobne zastosowania. Jeśli wziąć pod uwagę, że są one estrami kwasu nieorganicznego, to trzeba stwierdzić, że wykazują one wyjątkową stabilność w porównaniu z estrami w ogólności. Chemicznie fosforany alkilo-dwuarylowe są związkami pośrednimi między fosforanami trójalkilowymi i trójarylowymi. Fosforany dwualkilo-arylowe są bardziej zbliżone pod względem własności do estrów trójalkilofosforowych.

Zarząd Główny Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zawiadamia, iż z przyczyn technicznych Konferencja na temat „Nawozy Sztuczne” została z końca maja przełożona na czerwiec.

W końcu czerwca również odbędzie się Konferencja pt. „Środki Ochrony Roślin, Zdrowia i Zabytków”.

Po zaproszenia proszę zgłaszać się do Stowarzyszenia (NOT, ul. Czackiego 3/5).

Szczegóły dotyczące terminu odbycia powyższych konferencji i ich programów podane będą w zaproszeniach.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

149 W 541.135 25-5,54

Lorienc A. K. (Nauczno-issledowatielskij akumulatornyj Institut, Leningrad): **O zależności nadnapięcia wodoru od metalu katody.** „O zavisimosti pierienapriazhenija wodoroda ot prirody metalla katoda”. Z. fiz., Chim., t. 27, Nr 3, marz. 53, s. 317; B5, 4 str., 1 rys. 1 tabl., 16 poz. bibl. — Autor wyprowadził równanie: $a = A - \frac{B}{\sqrt{\beta}}$, uzależniające wartość nadnapięcia wodoru podczas elektrolizy (a) od metalu katody i wyjaśnił znaczenie fizyczne stałych A i B (β (beta) — ściśliwość metalu katody). Głównym czynnikiem określającym wielkość nadnapięcia jest chemiczny potencjał gazu elektronowego w metalu katody.

Usołcewa W. A., Klimowa O. M., Zasławskij I. I. (Iwanowskijskij chimikotiechnologiczeskij Institut): **Szczególne punkty na krzywych ciężaru właściwego w układzie kwas azotowy — oleum.** „Zamieczatielnyje toczki na kriwych udielnowo wiesia w sistemie azotnaja kislota-oleum”. Z. prikl. Chim., t. 25, Nr 12, grud. 52, s. 1309; B5, 2 str., 1 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Doświadczalnie wyznaczono ciężary właściwe (w 20°C) mieszanin kwasu azotowego i oleum o różnych stężeniach. Stwierdzono, iż na odcińkach krzywych ciężaru właściwego, odpowiadających składom z największą ilością cząsteczek, o budowie $x(\text{NO}_2)\text{HS}_2\text{O}_7$, występują ostro zaznaczone przegięcia krzywej.

150 W 541.12.012:661.251:661.56:531.756 25-5,54

Walker P. L., Wright C. C. (Pennsylvania State College): **Badania adsorpcji i desorpcji azotu, argonu i dwutlenku węgla na prętach węglowych.** Adsorption — desorption studies of nitrogen, argon and carbon dioxide on carbon rods. Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 8, sierp. 53 s. 1715; A4, 5,5 str., 10 wyk., 17 poz. bibl. — Wyniki oznaczeń powierzchni węgla metodą adsorpcji gazów w niskich temperaturach są zależne nie tylko od rodzaju węgla, lecz i od rodzaju gazu. Dla zbadania, czy wyniki oznaczeń w temp. niskich można stosować w przypadku adsorpcji w temp. umiarkowanych lub wysokich, oznaczono powierzchnie wewnętrzne próbek węglowych, stosowanych w poprzednich doświadczeniach do oznaczania szybkości zgazowania koksu naftowego i sztucznego grafitu w wysokich temperaturach (por. l. c. str. 1703). Otrzymane izoterm adsorpcji i desorpcji wskazują, że powierzchnia węgla, dostępna dla obojętnej cząsteczki gazu w temperaturach wysokich jest większa od tejże powierzchni w temp. niskich. W niskich temperaturach zaadsorbowany azot lub argon przenika głęboko w porowatą masę węgla i do jego desorpcji konieczny jest długi okres czasu (do 24 godzin), podczas gdy CO_2 desorbowany jest po kilku minutach. Metoda adsorpcyjna oznaczania powierzchni węgla posiada ograniczone zastosowanie do oceny charakterystyki procesu zgazowania węgla w wysokich temperaturach.

151 W 661.183.2:546.293:546.264:546.17 25-5,54

Szujkin N. I., Nowikow S. S.: **Kontaktowa izomeryzacja etylocyklopentanu w fazie gazowej.** „Kontaktная изомеризация этилциклопентана в паровой фазе”. Izv. Akad. Nauk SSSR, Nr 2, marz.-kw. 53, s. 278; B5, 4 str., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Przeprowadzono izomeryzację etylocyklopentanu na metylocykloheksan w fazie gazowej na kontakcie: AlCl_3 na węglu aktywnym. Uzyskano 92% wydajności. Użycie, jako produktu wyjściowego, czystego etylocyklopentanu wzgl. frakcji ropy naftowej, bogatej w etylocyklopentan, nie ma wpływu na bieg procesu izomeryzacji. Suchy HCl wpływa w tej reakcji dodatnio na katalityczne własności chlorku glinu na węglu aktywnym.

152 W 542.952.1:547.514.71:547.592.2 25-5,54

153 W 535.343.9:547.536.4-042.03 25-5,54

Illuminati G., Proctor J. S. (Roma, Istituto di chimica generale dell Università): **Empiryczna reguła, określająca zależności między intensywnością absorpcji w nadfiolecie i budowa cząsteczki**

wielopodstawionych benzenów typu $\text{C}_6\text{H}_m\text{X}_n$. „Una regola empirica sulle relazioni tra intensita di assorbimento u.v.e. struttura molecolare nei benzeni polisostituiti del tipo $\text{C}_6\text{H}_m\text{X}_n$ ”. Gazz. chim. ital., t. 83, Nr 7—8, lip.-sierp. 53, s. 579; B5, 3,5 str., 10 poz. bibl. — Badania nad intensywnością absorpcji w nadfiolecie duren, izoduren i prehnitenu potwierdziły teorię Sklar'a. Stwierdzono, że: 1) w związkach typu $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ intensywność izomeru 1,4 przewyższa intensywność izomerów 1, 2 i 1, 3; 2) intensywność izomeru 1, 2, 4 w związkach typu $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$ przewyższa intensywność izomerów 1, 2, 3 i 1, 3, 5; 3) intensywność izomeru 1, 2, 4, 5 w związkach typu $\text{C}_6\text{H}_2\text{X}_4$ przewyższa intensywność izomerów 1, 2, 3, 4 i 1, 2, 3, 5.

154 W 546.41-39:546.42-39:546.431-39:541.536.66 25-5,54

Wiedieniejew A. W., Kazarnowskaja L. I., Kazarnowskij I. A. (Fizikochimiczeskij Institut im. L. Ja. Karpowa, Moskwa): **Ciepła tworzenia nadtlenków baru, strontu i wapnia oraz powinowactwo cząsteczki tlenu do dwóch elektronów.** „Tieploty obrazowanija pieriekisiej barja, stroneja i kalcja i srodstwo molekuly kislorda k dwum elektronam”. Z. fiz. Chim., t. 26, Nr 12, grud. 52, s. 1808; B5, 5,5 str., 8 tabl., 17 poz. bibl. — Oznaczono ciepło rozpuszczania chlorków i nadtlenków baru, strontu i wapnia w roztworach rozcieńczonego kwasu solnego, oraz ciepła tworzenia nadtlenków tych metali. Ciepła te wynoszą w kcal na mol: dla BaO_2 — $151,89 \pm 0,25$; dla SrO_2 — $150,80 \pm 0,15$; dla CaO_2 — $155,77 \pm 0,16$. Opierając się na tych wartościach, obliczono wielkość powinowactwa cząsteczki tlenu do dwóch elektronów $\text{E}_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{2-}}$ które wynosi — $175 \pm \text{kcal/mol}$.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

155 W 669.14:532.73-3 25-5,54

Kapustin A. P., Fomina M. A. (Institut kristallograffii Akad. Nauk SSSR): **Rozpuszczanie stali w kwasie siarkowym pod wpływem ultradźwięku.** „Rastworenie stali w sieroij kislotie pod wlijanijem ultrazvuka”. Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 83, Nr 6, kw. 52, s. 847; B5, 2 str., 2 wyk., 3 tabl. 1 poz. bibl. — Na podstawie danych doświadczalnych stwierdzono pewną zależność ilości rozpuszczonej stali od intensywności ultradźwięku. Zależność tę przedstawiono na wykresach.

III. CHEMIA ORGANICZNA

156 W 541.64:542.952.6:547.412 25-5,54

Korszak W. W., Matwiejewa N. G.: **Z badań nad związkami wielkocząsteczkowymi.** „Iz oblasti vysokomolekularnych sojedinenij”. Izv. Akad. Nauk SSSR, Nr 2, marz.-kw. 53, s. 344; B5, 6 str., 1 tabl., 24 poz. bibl. — Badano zdolność do tworzenia polimerów u szeregu chlorowcopochodnych etylenu na przykładzie dwu- i czterochlorowcoetylenów. Stwierdzono, że zdolność do polimeryzacji zależy od liczby i rozmiarów atomów związanych z atomami węgla, połączonymi podwójnym wiązaniem. Niesymetryczne dwuchlorowcopochodne etylenu posiadają zdolność do polimeryzacji bez względu na rodzaj chlorowca. Stwierdzono, że czterochloro-, czterobromo- i czterojodoetylen nie polimeryzują. Badano także polimeryzację bromku winilidenu.

157 W 547.379.1 25-5,54

Szostakowski M. F., Prileżajewa Je. N., Szapiro E. S.: **Synteza substancji siarkowych na bazie eterów winylowych i acetylenu.** „Sintez siernistych wieszczestw na osnowie winilowych eterow i acetilena”. Izv. Akad. Nauk SSSR, Nr 2, marz. kw. 53, s. 357; A4, 10 str., 5 tabl., 15 poz. bibl. — Opracowano metodę syntezy z prostych winylowych eterów i merkaptanów dwóch szeregów pochodnych, a mianowicie: typu $\text{R}'\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$ i typu

OR

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot$ Stwierdzono, że reakcja przyłączania merkaptanów do

SR

prostych winylowych eterów w myśl reguły Markownikowa zachodzi w nieobecności katalizatorów z b. małą szybkością. Wprowadzenie katalizatora (np. śladów SO_2) przyspiesza tę reakcję.

Przylączanie merkaptanów w kierunku niezgodnym z regułą Markownikowa łatwo można osiągnąć, prowadząc reakcję w zatopionej ampule pod próżnią. Reakcja zachodzi szybko w podwyższonej temperaturze i w obecności śladów tlenu. W obecności tlenu powietrza reakcja zachodzi z utworzeniem produktów obu wzmiankowych typów, których stosunek ilościowy zależy od rodzaju użytego eteru i merkaptanu. Produkty utleniania powietrzem eterów winylowych i merkaptanów zwalniają szybkość reakcji przylączania w kierunku niezgodnym z regułą Markownikowa, co jest sprzeczne z teorią Kharascha.

158 W 547.563.162-I 25-5,54

Royer R. (Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium): **O pewnych nowych pochodnych tymolu.** „Sur quelques nouveaux dérivés du thymol.“ Bull. Soc. chim. Fr., Nr 4, kw. 53, s. 412; A4, 5 str., 19 poz. bibl. — Podano syntezę, oparte o 2-metylo-4-metoksy-5-izopropyl-acetofenon. Otrzymano 2-metylo-4-metoksy-5-izopropyl-acetofenon z eteru metylowego tymolu; jako produkt uboczny otrzymano 2-metylo-4-hydroksy-5-izopropyl-acetofenon. Z reakcji związku pierwszego z aldehydami otrzymano szereg chalkonów. Z otrzymanej m. in. 2-metylo-4-metoksy-5-izopropyl-aniliny otrzymano działaniem aldehydów, wzgl. ketonów, pirole. Przez działanie na powyższą pochodną aniliny α -naftolem otrzymano odpowiednią naftyloaminę, z której przez ogrzewanie z trójtłorkiem arsenu otrzymano odpowiednią fenarsazynę. Z tej samej pochodnej aniliny działaniem β -naftolu i trójoksymetyleny otrzymano odpowiednią pochodną akrydynową. Podano syntezę dwóch pochodnych pirolu, dwóch pochodnych fenarsazyny i trzech pochodnych akrydyny.

159-W 547.592.1 25-5,54

Fürst H., Lang J., Rammelt P. P.: **Badania nad podniesieniem zawartości gammeksanu w surowym sześcioclorocykloheksanie.** II. „Untersuchungen zur Steigerung des Gammexangehalts im Hexachlorcyklohexan-Rohwirkstoff. II.“ Chem. Techn., t. 5, Nr 7, lip. 53, s. 359; A4, 4 str., 1 rys., 1 wyk., 7 tabl., 8 poz. bibl. — Zbadano działanie katalityczne szeregu związków nieorganicznych przy procesie przylączania chloru do benzenu. Nie osiągnięto zamierzonego celu podwyższenia zawartości gammeksanu w surowym sześcioclorocykloheksanie. Stwierdzono powstawanie przy chlorowaniu nieznanego dotąd produktu ubocznego, czterochlorocykloheksanu, który daje się wyodrębnić.

160 W 661.723.64-16:621.892 25-5,54

Arend A. G.: **Rozwój w chemii fluorków węgla.** „Developments with fluocarbons.“ Chem. Prod. chem. News, t. 16, Nr 8, sierp. 53, s. 303; A4, 1,5 str. — Fluorki węgla otrzymuje się na drodze bezpośredniego działania fluoru na odp. węglowodory lub za pośrednictwem CoF_3 , przechodzącego w CoF_2 . Omówiono własności i zastosowania fluorków (smary odporne na podwyższoną temperaturę, „Teflon“ — produkt polimeryzacji czterofluoroetyleny). Dalsze możliwości rozwojowe (fluorooctan jako trucizna na szczury, sześciofluorek siarki w walce przeciwpożarowej i w chłodnictwie) oraz otrzymywanie fluoru gazowego na drodze elektrolizy.

161 W 661.718.5 25-5,54

Weist M. (VEB Silikonchemie, Radebeul): **O silikonach. XVI. Przyczynek do bezpośredniego otrzymywania trójmetylosilanolu.** „Über Silikone. XVI. Beitrag zur unmittelbaren Darstellung von Trimethylsilanol.“ Chem. Techn., t. 5, Nr 6, czerw. 53, s. 303; A4, 2,5 str., 2 tabl., 5 poz. bibl. — Przez ostrożną hydrolizę trójmetylochlosilanu w niskiej temp. i dużym rozcieńczeniu, przy pomocy wodorotlenku sodu otrzymuje się najprostszy alkohol krzemooorganiczny — trójmetylosilanol obok dającego się oddzielić, sześciometylodwusiloksanu.

162 W 541.8:547.458.82 25-5,54

Kozłowski P. W., Szerman F. S.: **O rozpuszczalności acetylcelulozy w acetonie.** „O rastvorimosti acetylcellulozy w acetone.“ Z. prikl. Chim., t. 25, Nr 4, kw. 52, s. 384; B5, 7 str., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Przy badaniu rozpuszczalności w acetonie acetylcelulozy, o zawartości 52–58% związanego kwasu octowego, otrzymanych w jednorodnych i niejednorodnych warunkach acetylowania i zmieszania, wykazano, iż rozpuszczalność w acetonie takich produktów określa się ciężarem cząsteczkowym, tj. stopniem polimeryzacji substancji.

163 W 542.92:542.951/952:547.215.09 25-5,54

Topczijewa W., Pauszkin Ja. M., Kriencel B. A.: **Przemiana pentanu w cieple węglowodory i gaz przy 250–360 atm. i 400–5000°.** „Prewraszczenie pientana w žydkije uglewodorody i gaz pri 250–360 atm i 400–5000°.“ Izv. Akad. Nauk. SSSR, Nr 2,

marz.–kw. 53, s. 260; B5, 8 str., 4 wyk., 8 tabl., 6 poz. bibl. — Badano procesy przemiany n-pentanu w cieple węglowodory i gaz przy użyciu katalizatorów i bez katalizatorów. W procesach, prowadzonych w nieobecności katalizatora, najwyższe wydajności ciekłych produktów reakcji otrzymano przy stosowaniu 300–350 atm i temp. 450–4600. Optymalny czas reakcji — 2 godz. Skład otrzymanych produktów świadczy, że zachodzą reakcje: destrukcyjne alkilowania, cyklizacji, krakowania i polimeryzacji. Stwierdzono, że użycie katalizatorów nie wpływa na obniżenie temperatury reakcji, ale powoduje powstawanie produktów o innym składzie (węglowodory rozgałęzione i cykloparafiny).

164 547.298.11:547.572 25-5,54

Mousseron M., Jacquier R., Zagdonu R. (Institut de l'University de Montpellier): **Badania w szeregu związków alicyklicznych (39 kom.) Nowe wyniki badań nad reakcją Leuckart-Wallach'a.** „Recherche en serie alicyclique (39 memoire). Nouveaux resultats dans l'etude de la reaction de Leuckart-Wallach.“ Bull. Soc. chim. Fr., Nr 10, paźdz. 53, s. 974; A4, 7,5 str., 2 tabl., 64 poz. bibl. — Badano mechanizm reakcji Leuckart-Wallach'a. Badano wpływ katalizatorów niklowych na przebieg redukcyjnej reakcji i rolę kwasu mrozkowego. Przebadano działanie N-dwualkiloformamidów na aldehydy aromatyczne, działanie formamidu i N-dwumetyloformamidu na cykloheksanon działanie tych samych związków na cyklopentanon, 2-cykloheksen-1-on, 1-metylo-1-cykloheksen-3-on, aldehyd cynamonowy, aldehyd krotonowy, 1-acetylo-1-cykloheksen wzgl. cykloheksan, 2-cykloheksanol-1-on. Badano przebieg reakcji pochodnych formamidu z 2-chlorocykloheksanem.

165 W 547.576:547.571:547.232.1 25-5,54

Boileau J. (École Normale Supérieure): **Otrzymywanie nitroalkoholi z aldehydów i nitroparafin.** (I). „Préparation de nitroalcools a partir d'aldehydes et de nitroparaffines. (I).“ Bull. Soc. chim. Fr. Nr 10, paźdz. 53, s. 1007; A4, 2 str., 18 poz. bibl. — Opracowano nową metodę syntezy nitroalkoholi, polegającą na otrzymaniu pochodnej sodowej utworzonego nitroalkoholu, nierozpuszczalnej w środowisku reakcyjnym, i na zobojętnieniu pochodnej sodowej w środowisku bezwodnym, pozbawionym rozpuszczalników, posiadających grupy wodorotlenowe. Stosowano następujące aldehydy i nitrometan: piperonal, p-dwumetyloaminobenzaldehyd, benzaldehyd, nitrobenzaldehyd, p-bromobenzaldehyd, aldehyd weratrowy, aldehydy: trzec. butylobenzoesowy, kuminowy i cynamonowy. Badano reakcję z nitroetanem, nitro-1-propanem i nitro-2-propanem.

166 W 66.066.8:661.718.5 25-5,54

Reuther H., Sliwiński S. (VEB Silikonchemie, Radebeul): **O silikonach XVII. Walka z pienieniem przez dodatek silikonów.** „Über Silikone. XVII. Schaumbekämpfung durch den Einsatz von Silikon.“ Chem. Techn., t. 5, Nr 6, czerw. 53, s. 306; A4, 2 str., 1 fot., 13 poz. bibl. — Występujące często w technice chemicznej problemy pienienia można zadowalająco rozwiązać, stosując pewne mieszanki polisiloksanowe. Do tego celu nadają się szczególnie rozmaite chlorowcosilany w mieszaninie z olejami metylosilikonowymi o niedużej lepkości. Dawki tych środków przeciwpiennych leżą w granicach: 1 na 100 000 do 1 na 1 000 000.

167 W 547.831.7:547.551.42 25-5,54

Colonge J., Chambard R. (Ecole de Chimie Industrielle, Lyon): **Badania nad izomeryzacją aryliidów kwasów α -etylenowych.** „Etude sur l'isomerisation des arylides d'acides α -ethyleniques.“ Bull. Soc. chim. Fr., Nr 10, paźdz. 53, s. 982; A4, 2 str., 5 poz. bibl. — Stwierdzono, że aryliidy kwasu dwumetyloakrylowego pod wpływem chlorku glinu ulegają cyklizacji, tworząc dwuhydrokarbostyryle. Otrzymano dwumetyloakryloanilid, dwumetyloakrylo-*o*-toluidyd i *p*-toluidyd. Przez cyklizację otrzymano 4,4-dwumetylo-, 4,4,8-trójmetylo- i 4,4,6-trójmetylodwuhydrokarbostyryle. Anilid i toluidyd kwasu cynamonowego, poddane cyklizacji dają karbostyryle, przy czym następuje odświeżenie benzenu.

168 W 547.298.71:547.1582.5 25-5,54

Caronna G., Maggio F. (Palermo, Istituto di Chimica generale dell' Università.): **O przegrupowaniu kwasów hydroksamowych.** „Sulla transposizione degli acidi idrossammici.“ Gazz. chim. ital., t. 83, Nr 7–8, lip.–sierp. 53, s. 527; B5, 5 str., 7 poz. bibl. — Stwierdzono, że kwasy hydroksamowe i dwuhydroksamowe, ogrzewane w środowisku obojętnym i bezwodnym, przekształcają się w dwupodstawione symetryczne pochodne mocznika. Otrzymano z kwasu benzohydroksamowego i benzochinonu symetryczny N,N'-dwufenylo-mocznik; ten sam związek otrzymano, ogrzewając kwas benzohydroksamowy wzgl. kwas dwubenzohydroksamowy w bezwodnym dwuoksanie. Z kwasu 3-nitrobenzohydroksa-

owego otrzymano N,N'-bis(3-nitrofenilo)mocznik; z kwasu 3,3'-dwunitrodwubenzohydroksamowego — związek poprzedni; z kwasu 4-chlorobenzohydroksamowego wzgl. z kwasu 4,4'-dwuchlorodwubenzohydroksamowego — N,N'-bis(4-chlorofenilo)mocznik. Przedyskutowano mechanizm reakcji.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA.

169 W 545.73:546.11.04:547.211.04 25-5,54

Nikolajew S. W.: Nowe wzory do obliczania zawartości wodoru i metanu w przypadku ich jednoczesnego spalania. „Nowyje formuly dla wycislenia sodierżanija wodoroda i mietana pri ich sowmiestnom sziganiji. „Zawod. Łab. t. 14, Nr 4, kw. 48, s. 499; B5, 0,5 str. — W celu usunięcia błędów w obliczaniu zawartości metanu i wodoru w przypadku ich jednoczesnego spalania, spowodowanych nieprawidłowym pomiarem objętości powstającego CO₂ [(b) częściowe rozpuszczanie CO₂ w płynie zamykającym i w parze wody, powstającej przy spalaniu wodoru i metanu] i zmniejszeniem objętości gazu po spalaniu (c), zastosowano wzór stosowany przy jednoczesnym spalaniu tlenku węgla,

wodoru i metanu: $CH_4 = A \left(a - \frac{b+c}{3} \right)$, gdzie A — objętość gazu, użytego do spalania, a — objętość zużytego na spalanie tlenku. Na podstawie powyższego wzoru wyprowadzono wzór do obliczania wodoru: $H_2 = 2A \left(a - 2 \frac{b+c}{3} \right)$. Niezbędnym warunkiem

prawidłowości obliczania wg podanych wzorów jest wyłączenie trafiań do objętości spalanego gazu tlenku węglowego i węglowodorów ciężkich.

170 W 545.372:543.7 25-5,54

Lalikow Ju. S., Karmazin W. I. (Kriworożskij gornorurnyj Institut): Zastosowanie stałej „maczanej“ elektrody do analizy substancji w stanie stopionym. „Primenienie twiordowo makajuszczewosia elektroda k analizu rasplawow.“ Zawod. Łab., t. 14, Nr 2, luty 48, s. 144; B5, 5 str., 1 rys., 9 wyk., 1 poz. bibl. — Zbadano zastosowanie stałej „maczanej“ elektrody do analizy substancji w stanie stopionym. Stwierdzono możliwość polarografowania substancji stopionych i zbadania kinetyki rozkładu niektórych soli w substancjach stopionych. Stwierdzono zmniejszenie niektórych fal przy dodawaniu do substancji stopionej jonów, dających z polarografowanym jonem mało zdysocjowane, nierozpuszczalne w substancji stopionej osady [Ba₃(PO₄)₂ w KNO₃]. Stwierdzono małą rozpuszczalność niektórych soli i tlenków w roztworze podstawowym i nieobecność w nim jonów tych soli przy nasycaniu nimi substancji stopionej (TiCl₃, CuO, NiO w KNO₃). Ustalono możliwość braku dysocjacji na jony, przy dobrej rozpuszczalności soli w roztworze podstawowym (CuSO₄ i NiSO₄ w K₂S₂O₇).

171 W 545.33 25-5,54

Kriukowa T. A. (Institut fiziceskoj chimii Akademii Nauk SSSR): Maksimum polarograficzne drugiego rzędu i sposoby jego zastosowania w chemii analitycznej. Cz. II. Stłumienie maksimum substancjami powierzchniowo czynnymi i powstawanie fałszywych. „Polarograficeskij maksimum wtorowo roda i puti jiewo primienienija w analiticeskoj chimii. Cz. II. Podawlenije maksimum powierzchnostno-aktywnymi wieszczestwami i obrazowanije lożnych woln.“ Zawod. Łab., t. 14, Nr 6, czerw. 48, s. 639; B5, 6,5 str., 11 wyk., 5 poz. bibl. — Powierzchniowo-czynne substancje absorbujące się na granicy rtęć-roztwór, hamują ruchy powierzchni kropli rtęci, wyciekającej z kapilary, w tym obszarze potencjałów, w którym ulegają adsorpcji. W pozostałych obszarach potencjałów ruchu zachodzą bez przeszkód. W związku z tym zmienia się siła prądu maksimum i na krzywej polarograficznej powstają fałszywe fale, analogiczne do fał odleniania licznych kationów, imitujące stopniowe odlenianie itp. W warunkach polarografii praktycznej powstawanie fał fałszywych zachodzi na skutek trafiań do roztworu substancji powierzchniowo-czynnych ze zwykłej wody destylowanej nieprzeżarzonej soli, korków gumowych, sączków z bibuły filtracyjnej itp.

172 W 545.33:546.56.04 25-5,54

Muchina Z. S. (Wsiesojuznyj institut awiacyjnych materialow): Polarograficzne oznaczanie miedzi w stopach lekkich. „Polarograficeskoje opriedielenie miedi w logkich spławach.“ Zawod. Łab. t. 14, Nr 2, luty 48, s. 153; B5, 2,5 str., 5 tabl., 3 poz. bibl. — Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metoda oznaczania miedzi w amoniakalnym roztworze podstawowym może być stosowana w przypadku analiz masowych i arbitrażowych. Metoda Kolthoffa pozwala otrzymywać b. dokładne rezultaty zawartości miedzi, przy czym czas trwania oznaczenia zbliżony jest do metod przyspieszonych. Podczas wykonywania

analiz arbitrażowych, przy zawartości miedzi od 0,05 do 0,1%, należy stosować metody bez oddzielania miedzi od innych pierwiastków. W tych przypadkach można stosować amoniakalny roztwór podstawowy z dodatkiem cytrynianów i winianów, metodę Kolthoffa i podobną do niej metodę Rida i Gammingsa. Przeprowadzenie dwóch ostatnich metod wymaga przedmuchiwania wodoru lub azotu przez roztwór oraz specjalnego sprawdzenia roztworu podstawowego na obecność ubocznych pierwiastków i wprowadzenia odpowiedniej poprawki na prąd szczątkowy.

173 W 545.82:546.28.04:546.72.04 25-5,54

Druckaja L. W. (Uralskij aluminjewyj zawod): Oznaczenie krzemu i żelaza w siluminie metodą spektralną. „Opriedielenie kriemija i želaza w siluminie spektralnym mietodom.“ Zawod. Łab., t. 14, Nr 2, luty 48, s. 248; B5, 1,5 str., 2 tabl. — Oznaczanie żelaza w siluminie metodą spektralną stosuje się stosunkowo dawno, oznaczanie krzemu przeprowadzano jednak metodą chemiczną. Za zasadniczą przeszkodę w spektralno-analitycznym ilościowym oznaczaniu krzemu poczytywano ewentualną niejednorodność prób z zawartością krzemu 10–14%. Badania szlifów próbek wzorcowych i fabrycznych wykazały całkowitą jednorodność i bardzo drobną strukturę. Przeważającą część składową stanowi eutektyk ze stałego roztworu glinu i krzemu w postaci delikatnej siatki (wymiary oczek siatki od 0,01 do 0,02 mm). Czasami zjawiające się w stałym roztworze glinu z krzemem kryształy krzemu posiadają wymiary nie przekraczające 0,01–0,02 mm, a odległość między nimi wynosi 0,1–0,2 mm. Spektralne badania potwierdziły całkowitą jednorodność i zadowalającą odtwarzalność wyników. Zastosowano metodę trzech wzorców z trzykrotnym zdjęciem wzorców i próbek na każdej płytce. Zbadano zależność różnic potęgnięcia linii porównywanych $\Delta S = \lg I_{Al} - \lg I_{Si}$ od różnych parametrów. Najlepsze wyniki dla oznaczania krzemu daje para linii: Al 2575, Si 2528; ze względu jednak na otrzymywanie zbyt słabych linii żelaza przyjęto linię Si 2435. Dla analizy żelaza przyjęto linię 2749 i porównywano ją z tążę linią glinu.

174 W 545.222:547.458.6:545.37-3 25-5,54

Lambert J. L. (Kansas State College, Manhattan, Kan.): Trwały i czuły roztwór wskaźnika skrobiowego dla jodometrii. „Stable, sensitive linear starch indicator solution for iodimetry.“ Anal. Chem. t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 984; A4, 0,5 str., 8 poz. bibl. — Stwierdzono, że roztwór skrobi zawierających 10% kwasu octowego jest bardzo czułym wskaźnikiem w jodometrii. Trwałość roztworu przekracza 1 rok. Podano sposób sporządzania roztworu.

175 W 545.82:547.562.04 25-5,54

Caulfield P. H., Robinson R. J. (University of Washington, Seattle 5, Wash.): Spektrofotometryczne oznaczanie o-fenylofenolu za pomocą siarczanu tytanu. „Spectrophotometric determination of o-phenyl-phenol with titanium sulfate.“ Anal. Chem. t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 982; A4, 1,5 str., 2 wyk., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Tytan (IV) daje w środowisku kwasu siarkowego barwne reakcje z różnymi fenolami. Związek z o-fenylofenolem wykazuje maksimum absorpcji przy 450 mμ i własność tę wykorzystano do spektrofotometrycznego oznaczania o-fenylofenolu. Zbadano widmo absorpcyjne kompleksu, wpływ czasu na powstawanie zabarwienia, spełnianie prawa Beer'a i skład kompleksu. Podano sposób wykonania oznaczenia. Podano obszary maksymalnej absorpcji i ekstynkcję właściwą kompleksów tytanu z 27 innymi fenolami. Wysunięto sugestię zastosowania odczynnika tytanowego do oznaczania tych fenoli.

176 W 545.31:546.72.261.04:546.76.261.04 25-5,54

Popowa N. M., Piatonowa A. F. (Wsiesojuznyj institut awiacyjnych materialow): Oznaczanie węglików chromu i żelaza w austenitowych stalach chromoniklowych. „Opriedielenie karbidow chroma i želaza w austenitnych chromonikielewych stalach.“ Zawod. Łab., t. 14, Nr 6, czerw. 48, s. 658; B5, 3,5 str., 3 tabl. 1 poz. bibl. — Sprawdzono zdolność rozpuszczania próbek stali hartowanej i odpuszczanej w szeregu elektrolitów. Jako elektrolity zastosowano: 1 n KCl z dodatkiem kwasu cytrynowego; 0,3 n, 0,5 n, 1 n i 2 n HCl; roztwór zawierający 3% Fe SO₄, 1% NaCl, 0,5% kwasu cytrynowego; 1 n NaF₂ z dodatkiem kwasu cytrynowego; 2 n HF. Stwierdzono, że w roztworach słabych kwasów i ich soli, jak i w roztworach kwasu siarkowego i ich siarczanów, anoda nie ulega zasadniczo rozpuszczaniu i zachodzi rozłożenie elektrolitu z wydzieleniem gazów na elektrodach. Wada elektrolitu, zawierającego fluorki i chlorki, polega na tym, że w miarę zwiększenia stężenia jonów chloru rozpuszczanie przybiera charakter wewnątrzkrystalicznej korozji i osad zanieczyszcza się cząsteczkami metalu. Otrzymano interesujące rezultaty po zastosowaniu elektrolitu o składzie: 1 n KCl, 0,2 n HCl i 0,5% Na₂S₂O₃. Doła

tek tiosiarczaniu, dającego w czasie elektrolizy aktywny jon siarcz-kowy, powoduje łatwe rozpuszczanie zarówno próbek stali hartowanej, jak i odpuszczanej. Opracowano metodę oznaczania żelaza i chromu, związków w postaci węglików w austenitowych chromoniklowych i chromomanganowych stalach, opartą na zastosowaniu kwaśnego roztworu chlorków z dodatkiem tiosiarcz-anu.

177 W 545.372:546.3—1.04 25-5,54

Tichomirowa N. K. (Wsiesojuznyj institut awiacyjnych materja-łow): **Półilościowa analiza stopów lekkich za pomocą stalosko-pu.** „Półukaliczestwiennyj analiz logkich spalwów na stilosko-pie.” Zawod. Łab. t. 14, Nr 2, luty 48, s. 245; B5, 3 str., 1 wyk., 2 tabl., 1 poz. bibl. — Opracowanie metodyki półilościowej ana-lizy stopów lekkich stanowi dalszy ciąg opublikowanej pracy, dotyczącej sortowania stopów lekkich za pomocą staloskopu w łuku prądu zmiennego. Podany sposób pozwala oznaczać w sto-pach aluminiowych magnez w granicach od 0,1 do 1,5%, miedź od 0,2 do 5,5%, krzem od 3,0 do 10% i mangan od 0,1 do 1,0%. W stopach magnezowych oznacza się cynk od 0,2 do 2%, glin od 5,0 do 12,0% i mangan od 0,1 do 0,7%. Analizę przeprowa-dza się zwykłą metodą staloskopową z pomocą specjalnie dobra-nych par linii. Jako linie porównawcze służą linie żelaza. Kolej-ność w przeprowadzaniu analizy stopów lekkich: 1) ustalenie marki stopu za pomocą elektrody glinowej lub magnezowej; 2) przeprowadzenie oznaczenia ilościowej zawartości pierwia-stków z elektrodą żelazną. Podano kolejność oznaczania pier-wiastków.

178 W 545.33:546:47.04 25-5,54

Zosimowicz D. P., Cimmieregakł W. A., Chajmowicz R. S. (Insti-tut obszczej i nieorganicznej chemii AN USSR): **Polarografi-czne oznaczanie cynku w kadmie, oparte na selektywnym rozpuszczaniu stopów.** „Polarograficeskoje opriedielenie cinka w kadmji, osnowannoje na sielektiwnom rastworieniji splawow.” Zawod. Łab., t. 14, Nr 2, luty 48, s. 149; B5, 4 str., 1 rys., 2 wyk. — Istniejące metody oznaczania zawartości cynku w kadmie są b. długie i uciążliwe, a rozdzielanie metali b. złożone i połą-czone z dużym zużyciem odczynników. Nie posiadająca tych brak-ów, podana metoda selektywnego rozpuszczania stopu polega na traktowaniu jego amalgamatu określoną ilością kalomelu lub sublimatu w środowisku alkalicznym. Cynk przechodzi do roz-tworu w postaci cynkanu; pewna ilość kadmu, również przecho-dząca do roztworu pod działaniem nadmiaru wprowadzonego ka-lomelu, tworzy osad wodorotlenku. Otrzymany roztwór, po od-dzieleniu od amalgamatu kadmu i osadów, zawiera cały cynk, znajdujący się w odważce próbki stopu i nieznaczna ilość kad-mu, odpowiadająca ilościowi rozpuszczalności jego wodorotlen-ku w alkalicznym środowisku. Przeprowadzenie analizy wymaga 1,5—2 godz. Przy odważce 5 g analizowanego kadmu można oznaczyć cynk polarograficznie w ilości do 0,1 mg, co stanowi 0,002%.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA.

179 W 547.396:612.015.3 25-5,54

Bernhard K., Gloor U. (Physiol.-chem. Institut der Univ. Basel): **Biologiczne utlenianie kwasów tłuszczowych o potrójnym wiąza-niu.** „Die biologische Oxydation von Fettsäuren mit Dreifachbin-dung.” Helv. chim. Acta, t. 36, Nr 1, luty 53, s. 296; B5, 3 str., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Wykazano, że przy podawaniu psom kwa-sów tłuszczowych o jednym potrójnym wiązaniu następuje roz-szczepienie potrójnego wiązania, co można stwierdzić przez obecność w moczu odpowiednich produktów odbudowy.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA.

A. Paliwa Naturalne i Syntetyczne. Smary.

180 W 661.718.5:621.527.8 25-5,54

Holland — Merten E. L., Reuther H., Sliwiński S. (Dresden VEB Silikonchemie): **O silikonach. XV. O zastosowaniu oleju silikonowego jako cieczy pędnej do pomp dyfuzyjnych.** „Über Si-likone. XV. Über die Anwendung von Silikonöl als Betriebsflüs-sigkeit für Diffusionspumpen.” Chem. Techn., t. 5, Nr 6, czerw. 53, s. 301; A4, 2 str., 4 fot., 1 rys., 1 wyk., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Ze względu na niskie prężności par i wyjątkową odporność ter-miczną olejów silikonowych zastosowanie pewnych ich gatun-ków do pomp dyfuzyjnych daje doskonałe wyniki. Przy próżni wstępnej 0,01 torra można szybko osiągnąć 10^{-5} do 10^{-6} torra, nawet przy gorącym oleju w pompie. Opisano wyniki badań uży-

cia oleju OE 4018/500, produkcji VEB Silikonchemie, do różnych typów metalowych pomp dyfuzyjnych.

VII. C. Masy Plastyczne. Guma.

181 W 679.564—496 p. 678.66—496:678.652—496 25-5,54

Trzy nowe tworzywa piankowe. „3 new foams.” Mod. Plastics, t. 30, Nr 8, kw. 53, s. 85; A4, 3 str., 8 fot. — Omówiono sposoby otrzymywania, własności oraz zastosowania trzech tworzyw pian-kowych: 1. Armofoam i Lockfoam — na bazie izocyjanianowej, ekspandowane przez wydzielający się w czasie hartowania dwu-tlenek węgla. Zastosowania: w samolotach odrzutowych jako izo-lacja uderzeniowa i cieplna; dla zalewania układów elektrycznych; opakowania dla urządzeń radiowych; pływaki wodne. 2. Coal-foam — na bazie żywicy mocznikowej (ciężar ok. 20 kg/m³) — jako izolator cieplny. Produkowany w postaci bloków, płyt oraz ziaren.

182 W 679.567.1:541.6 p. 678.674.01 25-5,54

Batzer H. (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Che-mie, Freiburg): **Fizyczne własności poliesterów liniowych. 8. Pu-blikacja o poliestrach. 378. Publikacja o związkach wielkoczą-steczkowych.** „Über physikalische Eigenschaften linearer Poly-ester. 8. Mitteilung über Polyester. 378. Mitteilung über makro-molekulare Verbindungen.” Makromol. Chem., t. 10, Nr 1, czerw. 53, s. 13; A5, 17 str., 12 tabl., 28 poz. bibl. — W celu wyjaśnie-nia związku między własnościami fizycznymi a ciężarem cząste-czkowym, budową cząsteczek i ruchliwością łańcuchów polarnych związków wielkocząsteczkowych, porównano własności różnych poliesterów nasyconych, nienasyconych, cyklicznych i podstawio-nych poliesterów liniowych, jak również poliesterów rozgałęzionych oraz poliesterów zdolnych do reakcji podstawiania. Na podstawie zebranego materiału doświadczalnego wyciągnięto wnioski odno-snie warunków, powodujących pojawianie się włóknotwórczych i elastycznych w polimerach polarnych: warunkiem zdolności tworzenia włókien nie jest bezwzględna długość cząsteczek, lecz ilość grup polarnych, względnie mostków wodorowych, między cząsteczkami, jak również zdolność krystalizacji. Własności kau-czukowate mogą posiadać poliestry polarne, które nie są zdolne do krystalizacji.

183 W 677:46.021.923.2:547.491.2 25-5,54

Krässig H. (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Che-mie, Freiburg): **O działaniu sześciometylenodwuizocyjanianu na włókno celulozowe inkludowane benzenem. 377. Publikacja o związkach wielkocząsteczkowych.** „Über die Einwirkung von Hexamethylen-diisocyanat auf benzolinkludierte Zellwolle. 377. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.” Makromol Chem. t. 10, Nr 1, czerw. 53, s. 1; A5, 12 str., 7 tabl., 8 poz. bibl. — Otrzymano uszlachetnione włókno celulozowe, działając sześciometylenodwuizocyjanianem na włókno inkludowane ben-zenem. Stwierdzono, że dwuizocyjanian wchodzi w reakcję z gru-pami wodorotlenowymi celulozy, z utworzeniem mostków dwu-uretanowych. Uszlachetnione włókno odznacza się zmniejszoną zdolnością pęcznienia w wodzie (o 50%), jest odporne na pranie, nie rozpuszcza się w amoniakalnym roztworze tlenku miedzio-wego.

184 W 541.64:541.18.05 25-5,54

Gul' W. E. (Moskowskij inst. tonkoj chim. technologii): **Rola sił cząsteczkowych w mechanizmie pęcznienia związków wielkoczą-steczkowych. II. Kinetyka pęcznienia:** „Rol molekularnych sił w mechanizmie nabuchania wysokopolimierów. II. Kinetika na-buchania.” Kolloid. Z., t. 15, Nr 3, maj-czerw. 53, s. 170; B5, 7 str., 2 rys., 1 tabl., 23 poz. bibl. — Badanie kinetyki pęcznienia i rozpuszczania związków wielkocząsteczkowych może być meto-dą do oznaczania fiz.-chemicznych własności polimeru i rozpuszczalnika; może też dawać dane o zmianach zachodzących w poli-merze, gdyż szybkość pęcznienia jest funkcją charakteru che-micznego i struktury geometrycznej współdziałających składni-ków. Na podstawie rozpatrzenia mechanizmu cząsteczkowego pęcznienia wielkich polimerów o rozwiniętej budowie przestrzennej, wyprowadzono teoretyczne zależności pęcznienia od stopnia pęcznienia i charakterystyk cząsteczkowych współdziałających składników, przy czym rozpatrzono 2 wypadki: gdy najmniejsza jest szybkość trójwymiarowego odkształcenia próbki w procesie pęcznienia i gdy najpowolniejsze jest przenikanie dyfuzyjne roz-puszczalnika (szybkość pęcznienia jest limitowana przez najpo-wolniejszy proces). Stwierdzono, że w obydwóch tych wypadkach szybkość pęcznienia zależy głównie od wielkości energii właściwej kohezji składników działających na siebie.

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 Organicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

1. Dni Oświaty Książki i Prasy upowszechniają czasopisma techniczne w kraju.
2. W Dniach Oświaty, Książki i Prasy zwiększamy jeszcze bardziej zainteresowanie prasą techniczną.
3. W Dniach Oświaty, Książki i Prasy każdy mechanizator rolnictwa zaprenumeruje branżowe czasopismo techniczne.

I Ogólnokrajowa Narada Normalizatorów

Komitet Organizacyjny I Ogólnokrajowej Narady Normalizatorów podaje do wiadomości, że w dniach 12 — 14 czerwca 1954 r. odbędzie się w Warszawie w Domu Technika I Ogólnokrajowa Narada Normalizatorów.

Celem narady jest:

- 1) popularyzacja zagadnień normalizacyjnych
- 2) przeanalizowanie trudności w pracach normalizacyjnych
- 3) ustalenie wytycznych dla głównych kierunków prac normalizacyjnych i jej form organizacyjnych.

W ramach narady wygłoszone zostaną dwa referaty plenarne:

- 1) „Podstawy Normalizacji“ mgr Jarosław Zienkiewicz (referat opracowany przy współudziale Wydziału Studiów PKN).
- 2) „Osiągnięcia i zadania normalizacji polskiej“ — Prof. Janusz Tymowski oraz:
16 referatów sekcyjnych z zakresu normalizacji w: 1) Przemśle Maszynowym, 2) Górnictwie, 3) Hutnictwie, 4) Transporcie i Komunikacji, 5) Przemśle Chemicznym, 6) Przemśle Spożywczym, 7) Budownictwie i Materiałach Budowlanych, 8) Elektryce, 9) Przemśle Sprzętu Medycznego, 10) Bezpieczeństwie i Ochronie Pracy, 11) Rolnictwie, 12) Leśnictwie i Przem. Drzew. i Papierniczym, 13) Przemśle Włókienniczym, 14) Przemśle Poligraficznym, 15) Geodezji i Kartografii, 16) Dokumentacji, Bibliografii i Bibliotekarstwie.

Informacji odnośnie narady udziela Biuro Komitetu Organizacyjnego Narady — Czackiego 3/5, tel. 674-61 wewn. 81.—

LISTY DO REDAKCJI

W sprawie streszczeń 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 wytypowane 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 zwykłe selekcje wśród pracujących dla nas analistów i korektorów. Jeśli mimo to zaszedł wypadek wypuszczenia nieodpowiednio wykonanej analizy, to mamy nadzieję, że jest to wypadek odosobniony 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. Zmaczyński

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- ADAMSKI C., MISIĄG M.: Gazy w metalach nieżelaznych i sposoby ich usuwania. S. 60, zł 5.60
- BUDZYŃSKI S.: Skóry surowe krajowe. S. 277, zł 21.—
- Chemiczna obróbka włókien. Tom II. — Barwienie i drukowanie. Praca zbiorowa. S. 282, zł 33.— (w oprawie)
- DRECKI A.: Żelbetowe słupy oświetleniowe. Typy i wykonanie. S. 108, zł 9.10
- GIERDZIEJEWSKI K.: Zarys dziejów odlewnictwa polskiego. S. 276, zł 25.50
- GLAZER T.: Zakłady koksochemiczne. Wskazówki bezpieczeństwa pracy. S. 114, zł 7.80
- GÓRSKI M.: Suszarstwo zielarskie. S. 74, zł 5.—
- GRUSZCZYŃSKI C.: Farby graficzne. Technologia — stosowanie. Naczelna Organizacja Techniczna. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich. Sekcja Poligrafów. S. 176, zł 7.60
- GRYNBERG H., ŁUGOWSKA M., ZARZYCKI I.: Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym. S. 271, zł 22.— (w oprawie)
- JEGER A.: Technologia druku wypukłego (typograficznego). Część I. — Zasady i elementy druku wypukłego. Naczelna Organizacja Techniczna. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich. Sekcja Poligrafów. S. 109, zł 5.—
- KACEJKO L.: Sieci elektryczne wysokiego napięcia. Wyd. 2. S. 472, zł 17.50. Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- KANCZUCKI AR., KANCZUCKI AL.: Systematyka robót w górnictwie. S. 211, zł 30.— (w oprawie)
- KASATKIN A. G.: Podstawowe procesy i aparatury w technologii chemicznej. Tłum. z ros. zespół. S. 707, zł 84.60
- KLIMEČEK W.: Spektralna analiza przemysłowa. S. 149, zł 12.80
- Mechanik — Poradnik techniczny. Dzieło zbiorowe pod redakcją A. Troskoleńskiego. Tom IV. Część 1. — Silniki. Wyd. 3 całkowicie przerobione. S. 1062, zł 81,50 — (w oprawie)
- MINCZEWSKI J., ŚWIĘTOŚŁAWSKA J.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. S. 143, zł 13.— (w oprawie)
- MOROZ P.: Przemysł obrabiarkowy w Polsce Ludowej. S. 63, zł 5.50
- Organizacja kontroli technicznej w zakładach przemysłu włókienniczego. Praca zbiorowa. Tłum. z ros. L. Młynarczyk. S. 179, zł 14,70
- PIEKARNIAK H.: Stereotypia. Naczelna Organizacja Techniczna. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich. Sekcja Poligrafów. S. 160, zł 6.70
- PIOTROWSKI P.: Obróbka metali pilnikiem. Seria „Będę fachowcem”. S. 87, zł 4.90
- Przepisy bezpieczeństwa pracy w eksploatacji urządzeń elektroenergetycznych elektrowni i stacji. Wyd. 2. S. 95, zł 6.80
- PRZYŁĘCKI H.: Badanie wody, ścieków, osadów i gazów w zakresie techniki sanitarnej. Tom I. — Badania fizyczne i chemiczne. S. 288, zł 30.50
- RAGINIEWICZ Z.: Suszenie owoców i warzyw. S. 75, zł 5.—
- RIEDL W.: Jak mierzymy ciśnienie i temperaturę w przemyśle. S. 50, zł 3.—
- RÓŻYCKI M.: Fotokomórki. S. 96, zł 4.20
- ZOŁĘDZIOWSKI S.: Próby stanu izolacji kabli elektroenergetycznych. S. 44, zł 3.—
- ZÓŁKIEWSKI H.: Maszyny budowlane. Użytkowanie, technika bezpieczeństwa pracy. S. 232, zł 18,30 (w oprawie)

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 i 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.