

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 6

CZERWIEC 1954



Treść

	Str.		Str.
K. Kałandyk i W. Gumulka — Rozwój produkcji polskiego przemysłu farmaceutycznego w okresie pierwszego dziesięciolecia Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej	277	Z. Czerwiński i A. Narebska — Krystalizacja solanek przygotowanych jonitami	299
J. Wojciechowski i J. Wolf — Z zagadnień syntezy pochodnych metylowych ksantyny	281	Z. Kotula — Wyodrębnianie streptomycyny z brzezki pofermentacyjnej i jej oczyszczanie	302
S. Mokrzycki — W sprawie upowszechnienia i udoskonalenia planowania wewnątrzzakładowego	285	Z. Buczkowski — Lek przeciwalergiczny „Alergan A”	304
E. Barwiński — Normalizacja aparatów i urządzeń przemysłu chemicznego	288	D. Augustyn — Badania laboratoryjne nad ekstrakcją krajowych węgla brunatnych	307
J. Liwowski — Normalizacja w przemyśle włókien sztucznych	292	B. Kalinowski i A. Grossman — Techniczna przeróbka smoły generatorowej w komorach koksowniczych	316
S. Bretsznajder i W. Augustyn — Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego IV	295	W. Hennel — Nowe rozwiązania wyciągów laboratoryjnych	320
		ZE SWIATA	324
		KRONIKA	327
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	

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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		P.
К. Каландык и В. Гумулка — Развитие продукции польской фармацевтической промышленности в период первого десятилетия Польской Демократической Республики	277	Development of Polish Pharmaceutical Industry during the First Ten Years of Democratic Poland — by K. Kalandyk and W. Gumulka	277
Я. Войцеховский и Г. Вольф — Синтез метиловых производных ксантина	281	From the Problems of the Synthesis of Methyl Derivatives of Xanthine — by J. Wojciechowski and J. Wolf	281
С. Мокжицкий — Распространение и усовершенствование внутривзаводского планирования	285	Popularization and Improvement of Internal Planning in Chemical Industry — by S. Mokrzycki	285
Е. Барвинский — Нормализация аппаратов и оборудования химической промышленности	288	Standardization of Apparatus in Chemical Industry — by E. Barwiński	288
Я. Ливовский — Нормализация в промышленности искусственных волокон	292	Standardization in Synthetic Fibres Industry — by J. Liwowski	292
С. Брэтснэйдэр и В. Аугустын — Абсорбция двуокиси серы в растворах основного сернокислого алюминия IV	295	Absorption of Sulphur Dioxide in Solutions of Basic Aluminium Sulphate, Part IV — by S. Bretsznajder and W. Augustyn	295
З. Червинский и А. Нарэмбская — Кристаллизация соляных растворов приготовленных ионитами	299	Crystallization of Brine Treated with Ion Exchangers — by Z. Czerwiński and A. Nareńska	299
З. Котуля — Выделение стрептомицина из послеферментационного сусла и его очистка	302	Isolation of Streptomycin from Fermentation Broth and Its Purification — by Z. Kotula	302
З. Бучковский — Противаллергическое средство „Алерган А”	304	Antiallergic Product „Alergan A” — by Z. Buczkowski	304
Д. Аугустын — Лабораторные исследования по экстракции местных бурых углей	307	Laboratory Investigation of Extraction of Polish Brown Coal — by D. Augustyn	307
В. Калиновский и А. Гроссман — Термическая переработка генераторной смолы в коксовых камерах	316	Treatment of Generator Tar in Coke Chambers — by A. Kalinowski and A. Grossman	316
В. Хеннель — Новый проект лабораторных вытяжных шкафов	320	New Solution of Laboratory Fume — Cupboard — by W. Hennel	320
ЗА РУБЕЖОМ	324	FROM THE WORLD	324
ХРОНИКА	327	CHRONICLE	327

БИБЛИОГРАФИЯ

BIBLIOGRAPHY

WARUNKI PRENUMERATY

	Prenumerata normalna	Prenumerata ulgowa (1/2 ceny prenum. norm.)
Квартална	27,—	
Пółroczna	54,—	
Roczna	108,—	

Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze miejsc i miejscy. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Pojedyncze zeszyty „Przemysłu Chemicznego” można nabywać jedynie w Wydziale Zbytu Czasopism Technicznych NOT W-wa, Czackiego 3/5. Zakupu można dokonać osobiście względnie przesyłką pocztową po uprzednim wpłaceniu należności (za zeszyt i koszty przesyłki) na konto PKO W-wa, I-21338/113. z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedynczego numeru zł. 9,— porto zł. 0,45.

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 3.150 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122. Odd. do skład. 23.IV.54. Podp. do druku 28.VI.54.
Druk. ukończ. 30.VI.54. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 531c/54, 5-B-16462.

Rozwój produkcji polskiego przemysłu farmaceutycznego w okresie pierwszego dziesięciolecia Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

615.45 (438)

K. Kałandyk i W. Gumułka

Poważny wkład w dzieło budowy socjalistycznego przemysłu chemicznego, któremu plan 6-letni wyznaczył wielką i odpowiedzialną rolę w całokształcie naszego życia gospodarczego i politycznego, wniósł przemysł farmaceutyczny.

Aby należycie zrozumieć i ocenić istotę przemian i osiągnięć, jakie zaszły w tym przemyśle w okresie pierwszego 10-lecia, musimy przypomnieć sobie stan tego przemysłu do czasu zakończenia drugiej wojny światowej.

Przemysł farmaceutyczny zaczął rozwijać się w Polsce z dość dużym opóźnieniem w stosunku do innych krajów europejskich, gdyż dopiero w kilka lat po zakończeniu pierwszej wojny światowej.

Początkowe nieśmiałe kroki krajowej produkcji ograniczały się niemal wyłącznie do sporządzania leków galenowych oraz fabrykacji gotowych form leków, jak tabletki, drażetki, ampułki, czopki, plastry itp., do których surowiec sprowadzany był z zagranicy. Nie istniała żadna poważniejsza synteza, gdyż nie było półproduktów krajowych, które przemysł ograniczony rozpoczął produkować dopiero na parę lat przed drugą wojną światową.

Równocześnie przemysł zagraniczny omijając bariery celne zakładał w tym czasie w Polsce swoje filje, które zajmowały się nie produkcją, lecz konfekcjonowaniem wyrobów przysyłanych przez macierzyste placówki.

Terenowo przemysł farmaceutyczny skupił się głównie w Warszawie i okolicy a także w niektórych większych miastach Polski, gdzie oprócz kilkudziesięciu większych placówek (w przedwojennym tego słowa znaczeniu) istniał szereg drobnych warsztatów pracy o charakterze laboratoriów. W roku 1939 posiadaliśmy w kraju około 40 firm przemysłowych (w tym 7 większych mieszczących się na terenie Warszawy) zatrudniających blisko 2000 pracowników fizycznych i 500 umysłowych).

Cały ten przemysł był w posiadaniu prywatnych polskich przemysłowców a także obcego kapitału.

W Państwowym Zakładzie Higieny produkowano na niewielką skalę insulinę i preparaty wątrobowe.

Okres ten cechował brak ogólnego planu produkcyjnego i specjalizacji poszczególnych fabryk, które nastawiały wytwórczość swoją na zaopatrzenie aptek w pełny asortyment leków. Istniały ponadto znaczne trudności zaopatrzenia w krajowe półprodukty organiczne i aparaturę specjalną, emaliowaną, kwaso- i ługoodporną, kamionkową. Potrzeby zaspakajano dzięki importowi z Niemiec i Francji.

Profile poszczególnych placówek przemysłowych były przypadkowe, uwzględniały jedynie motywy konkurencji i osobistego dochodu właściciela i nie bazowały na potrzebach społeczeństwa. Kilka firm produkowało równocześnie w niewielkiej skali pod różnymi nazwami takie leki masowego zużycia jak: inozyto sześciofosforany, dwuetyloamid kwasu nikotynowego, preparaty bizmutowe, proste sole farmakopealne.

Oprócz leków firmy te zajmowały się produkcją kosmetyków, wód orzeźwiających, preparatyką galenową, odżywkami i nawet sprzedają wszelkiego rodzaju artykułów gospodarstwa domowego.

Masowej produkcji leków — tej istotnej cechy przemysłu — było brak, raczej była to drobna i różnorodna produkcja ręczna bez maszyn i aparatury.

Wojna, a zwłaszcza zburzenie i spalenie Warszawy, zniszczyła praktycznie cały przedwojenny przemysł farmaceutyczny. Straty w budynkach, urządzeniach technicznych, maszynach i aparaturze wyniosły ok. 80%. Do tego należy dodać niepowetowane straty osobowe.

Na oswobodzonych od okupanta niemieckiego ziemiach polskich zniszczony przemysł farmaceutyczny rozpoczął energiczną odbudowę swych placówek.

Straty poniesione na ziemiach centralnych nie zostały zrównoważone 6 małymi fabryczkami na Ziemiach Zachodnich. Produkcja ich była nieznana na polskim rynku i niesharmonizowana z potrzebami kraju, ograniczała się wyłącznie do preparatów galenowych.

Obraz się zmieniał, gdy nowym czynnikiem odbudowującym i budującym przemysł staje się Państwo.

Rozpoczyna się gwałtowny okres odbudowy przemysłu w 3 sektorach: państwowym, spółdzielczym i prywatnym. Powstaje 11 wytwórni państwowych i blisko 140 drobnych chałupniczych warsztatów spółdzielczych i prywatnych.

Niewiele jest przemysłów w Polsce, które na swej drodze rozwojowej uległy tak olbrzymim zmianom organizacyjnym, jak to miało miejsce w przemyśle farmaceutycznym.

W wyniku tej polityki w zakresie organizacji przemysłu, opartej o twardą zasadę sprofilowania kluczowych przedsiębiorstw na bazie więzi technologicznej, już w pierwszych latach planu 6-letniego stworzono właściwe podstawy ekonomiczne dla dalszego rozwoju i rozbudowy przemysłu farmaceutycznego.

Centralny Zarząd Przemysłu Farmaceutycznego (powstały z byłych Zjednoczonych Zakładów Przemysłu Farmaceutycznego) skomasował część przejętych zakładów, część produkcji nefarmaceutycznej przekazał właściwym re-



sortom, po przeniesieniu produkcji farmaceutyków do swych zakładów celem przygotowania tych ostatnich do budowy podstaw przemysłu — wielkiej syntezy leków, bez której nie byłby możliwy dalszy rozwój tego przemysłu.

W ten sposób od roku 1952 jedynym producentem leków w kraju staje się przemysł kluczowy podległy następującym resortom: Min. Przem. Chem. (C.Z.P. Farm.), Min. Przem. Rolnego i Spożywczego (Zarząd Zielarski), Min. Zdrowia (Zarząd Surowic i Szczepionek) oraz w minimalnym stopniu zakładom podległym Min. Przem. Drobego i Rzemiosła.

Przemysł farmaceutyczny podległy MPChem liczy dziś kilkanaście większych zakładów zatrudniających kilka tysięcy pracowników.

Realizując nakreślone przez plan 6-letni zadania zbudowaliśmy fundamenty wielkiej syntezy farmaceutycznej jako podstawy przyszłego potężnego państwowego przemysłu farmaceutycznego, zmniejszamy z roku na rok import drogich medykamentów, wyeliminowaliśmy niemal całkowicie sektor prywatny.

Dla lepszego zobrazowania dynamiki wzrostu i tempa rozwoju przemysłu farmaceutycznego w okresie minionego dziesięciolecia wystarczy zanalizować kilka zasadniczych wskaźników.

Jeżeli więc wartość produkcji leków wg cen niezmiennych przyjąć w roku 1938 za 100, to wskaźnik ten przedstawia się w sposób następujący:

w r. 1949 — 170

„ „ 1953 — 700

„ „ 1955 — 900

Gdy przyjmiemy produkcję roku 1949 za 100, wówczas okaże się, że produkcja przemysłu farmaceutycznego w 1950 r. wzrosła prawie dwukrotnie osiągając z kolei w r. 1953 wskaźnik 411,5 i w ostatnim roku planu 6-letniego 530.

Wartość produkcji farmaceutycznej na głowę ludności w 1938 r. wynosiła 1,50 zł, w 1949 — 3,40 zł (bez przemysłu prywatnego) w 1953 — 14,00 zł, w roku 1954 — 16,60 zł, a w roku 1955 wyniesie ca 18,00 zł.

Produkcja penicyliny w stosunku do roku 1950 wzrosła na głowę ludności w roku 1953 prawie 17-krotnie, w roku 1954 — przeszło 22-krotnie, a w roku 1955 — przeszło 28-krotnie.

Wartość sulfonamidów na głowę ludności wynosząca w roku 1950 — 0,50 zł wzrosła w końcu planu 6-letniego do 3,00 zł.

Gdy przyjmiemy wskaźnik produkcji leków ampułkowych z roku 1950 za 100, to w roku 1954 wyrazi się on cyfrą 266, a pod koniec planu 6-letniego dojdzie do 300.

Dziś przemysł farmaceutyczny w kilku dobrze zorganizowanych ampułczarniach produkuje przeszło 100 milionów ampułek, a w kilku rozbudowanych tabletkarniach blisko 1,5 miliarda tabletek i drażetek. Te wielkie jak na nasz młody przemysł liczby zostaną w okresie najbliższej 5-latki kilkakrotnie powiększone.

Tak szybkie tempo rozwoju produkcji przemysłu dyktowały wzrastające potrzeby społeczeństwa w dziedzinie wzmoczonej ochrony zdrowia oraz konieczność systematycznego zmniejszenia importu leków, a tym samym uniezależnienia się do rynków zagranicznych.

Osiągnięcia takie były możliwe dzięki uspołecznieniu środków produkcji, wydatnej pomocy Związku Radzieckiego i współpracy z krajami demokracji ludowej oraz dzięki socjalistycznemu ustosunkowaniu się do pracy naszych załóg fabrycznych i młodych kadr technicznych, którym należy się uznanie za pokonywanie trudności w kierowaniu i budowaniu nieznanych w Polsce procesów technologicznych.

Osiągnięcia te przemysł uzyskał nie tylko drogą rozszerzenia zdolności produkcyjnej poprzez inwestycje, ale również dzięki pracom Instytutu Farmaceutycznego (zorganizowanego w początkach 1952 r.) nad usprawnieniem procesów produkcyjnych, ulepszaniem starych i wprowadzaniem nowych metod produkcji lub nowych środków leczniczych.

Na odcinku produkcji penicyliny średnia wydajność w procesie fermentacji wzrosła więc z 270 jednostek w 1 ml brzojki fermentacyjnej do 1400 jednostek/ml. Ostatnie wyniki prac badawczych Instytutu Farmaceutycznego, który w Tarchomińskich Zakładach Farmaceutycznych kieruje stroną naukową produkcji, pozwalają przypuszczać, że osiągnięcie jeszcze wyższych wyników notowanych w literaturze światowej leży w granicach naszych możliwości. Zwiększono trzykrotnie produkcję sulfatiazolu, podwojono produkcję polopiryny, fenacetyny, alkaloidów makuwca (morfiny, kodeiny) utropiny i wielu innych.

Zadaniem przemysłu farmaceutycznego, poza systematycznym zwiększaniem asortymentu leków jak i ich masy towarowej, stała się budowa wielkiej syntezy środków leczniczych, a głównie takich jego zasadniczych grup, jak: salicylanów, sulfonamidów, antybiotyków, barbituranów, pirazonów, witamin, hormonów syntetycznych, leków nasercowych, środków przeciwgruźliczych (P A S i Hydrzyd), leków antyalergiczných.

Jako uzupełnienie tych podstawowych produkcji przemysł farmaceutyczny dał w tym okresie ponadto bogaty asortyment innych leków, wśród których w pierwszym rzędzie należy wymienić jeszcze takie grupy jak: organopreparaty, leki przeciwreumatyczne (A C T H, butazolidyna w rozruchu), alkaloidy i glikozydy, środki znieczulające, dezynfekcyjne i inne.

Cały ten wyżej wymieniony asortyment leków oparty został o przerób surowców krajowych i półproduktów dostarczanych z przemysłu chemicznego oraz częściowo z własnej produkcji.

Na skutek nienadążania przemysłu chemicznego za potrzebami przemysłu farmaceutycznego w zakresie niezbędnych półproduktów organicznych, musiał przemysł farmaceutyczny w tym okresie, pokonując znaczne trudności technologiczne, aparaturowe, kadrowe, a także terenowe, zbudować własną bazę półproduktów, bez których nie byłaby możliwa jakakolwiek rozbudowa syntezy leków. Uruchomiliśmy dla potrzeb produkcji chloromycetyny produkcję alkoholu izopropylowego, kwasu izowalerianowego metodą kontaktową dla bromuralu, kwasu fenylooctowego i jego amidu dla potrzeb produkcji penicyliny i innych przemysłów, kwasu nitrobenzoesowego i jego estrów dla produkcji środków znieczulających — polokainy (nowokainy) i anestety, dwuetyloaminoetanolu, siarczanu hydrazyny,

kwasów — nikotynowego i izonikotynowego z pirydyny oraz pikolin, alkilowych estrów kwasu malonowego, acetyloacetanu, metyloacetamidu itd.

Uzupełniają je półprodukty otrzymywane z Ministerstwa Przemysłu Chemicznego i innych resortów.

W okresie minionego 10-lecia już w roku 1950 przemysł farmaceutyczny uruchomił na skalę techniczną w oparciu o krajowy fenol wielką produkcję kwasu salicylowego technicznego używanego zarówno dla potrzeb własnych jak również w przemyśle barwników.

W oparciu o ten półprodukt stało się możliwe uruchomienie produkcji kwasu salicylowego sublimowanego, salicylanu sodu, salicylanu fenylu, salicylanu metylu, kwasu acetylo-salicylowego, które to produkty nie tylko zaspokoiły potrzeby rynku krajowego, ale pozwoliły także wyeksportować niewielkie ich nadwyżki. Te osiągnięcia zostaną w najbliższej przyszłości jeszcze znacznie powiększone na drodze rozbudowy i modernizacji istniejących działów, jak również uruchomienia na wielką skalę nieznanej w Polsce produkcji nowego typu leku przeciwo-rączkowego — amidu kwasu salicylowego stosowanego już zagranicą.

W zakresie sulfonamidów ma przemysł farmaceutyczny do zanotowania nie mniejsze osiągnięcia.

Rozbudowując i powiększając stale uruchomioną w latach 1947 — 1948 produkcję pabiamidu (sulfaniloamid) jednego z głównych dziś leków eksportowych, uruchomiliśmy na skalę przemysłową produkcję sulfatiazolu, sulfadiny, sulfoguanidyny, salazopiryny, a ostatnio dzięki pracom Instytutu Farmaceutycznego produkcję sulfameta-zyny na skalę półtechniczną, która jeszcze do końca planu 6-letniego zostanie rozbudowana do skali przemysłowej.

Opracowane również zostały i przygotowane do uruchomienia przy współpracy Instytutu Farmaceutycznego i zakładów przemysłowych półtechniki doświadczalne szeregu innych leków sulfonamidowych.

W ostatnim roku 10-lecia uruchomiona zostanie od szeregu lat przygotowywana produkcja pirazonów i barbituranów.

W dalszej rozbudowie tej ostatniej grupy związków przewiduje się produkcję: prominalu, fanodormu, ewipamu, amytalu, pentotalu.

W roku 1953 uruchomiono produkcję bromuralu, a rozruch przemysłowy produkcji adaliny został dokonany w pierwszym kwartale r.b.

Dopiero ostatni rok mijającej dziesięciołki przyniesie krajowi poważne osiągnięcia na odcinku produkcji witamin syntetycznych.

Pierwsze próby w tym zakresie to uruchomienie w poprzednich latach własnej syntezy witaminy PP, witaminy K i witaminy D₂.

Rok 1954 przynosi nam rozruch produkcji witaminy C w skali przemysłowej i półtechniczną produkcję jednej z najtrudniejszych syntez leków, jaką jest bezspornie synteza witaminy B₁.

Produkcja witamin jest być może w stosunku do potrzeb kraju nieco opóźniona, ale perspektywy szybkiego rozszerzenia jej asortymentów, jak: witamina B₁₂, E, B₆, pantotenian wapnia i sodu oraz kwas foliowy dzięki pracom naszych młodych naukowców, zarówno Instytutu Farmaceutycznego, jak i zakładów fabrycznych, są zapewnione.

Jednym z największych osiągnięć przemysłu farmaceutycznego jest bezspornie uruchomienie w Polsce produkcji przemysłowej antybiotyków: penicyliny i chloromycetyny.

Podstawowy antybiotyk penicylina, produkowana początkowo w formie bezpostaciowej, od roku 1952 wypuszcza-na jest na rynek krajowy a także eksportowana jako penicylina krystaliczna (sól potasowa) i prokaïnowa w fiolkach do zastrzyków i w tabletkach o 1000 jednostek do użytku wewnętrznego.

Wydajność procesu rośnie, koszty produkcji obniżają się i dalsze nowe formy tego leku są już w przygotowaniu.

Jedyną słabą stroną produkcji penicyliny jest brak wyjściowego surowca, jakim jest importowany namok kukurydziany. W tym zakresie przemysł farmaceutyczny oczekuje szybkiej pomocy ze strony Min. P.G.R., które winno przyspieszyć uruchomienie tej produkcji. To samo dotyczy również laktozy.

Obraz tych poważnych osiągnięć przemysłu farmaceutycznego w zakresie budowy syntezy leków nie byłby kompletny, gdyby nie wspomnieć o uruchomieniu produkcji hormonów syntetycznych, produkcja których jest systematycznie powiększana i proces technologiczny opanowywany.

Prace nad hormonami syntetycznymi prowadzą zakłady współpracujące na tym odcinku z katedrami wyższych uczelni.

Ale nie tylko na odcinku tych zasadniczych grup leków przemysł ma wiele do zanotowania.

Przemysł farmaceutyczny to przede wszystkim przemysł wielu asortymentów najrozmaitszych leków ze wszystkich grup związków organicznych i nieorganicznych ciągle zmieniających się zależnie od potrzeb lecznictwa.

Produkujemy na drodze syntezy środki znieczulające: anestetykę i nowokainę; leki nasercowe: kardiamid w oparciu o kwas nikotynowy z pikolin, kardiazol; wiele pochodnych 8-hydroksychinoliny; hydrazyd kwasu izonikotynowego z pirydyny, względnie pikolin; PAS; adrenalinę syntetyczną (racemat i lewoskrętną z odpadków nadnerczy przy produkcji kortyny); histydyne z krwi, decholine z żółci, preparat przeciwrumatyczny ACTH z przedniego płata przysadki mózgowej oraz w skali półtechnicznej środki antyalergiczne: benardyl, pirybenzaminę i antystynę.

Na dynamiczny rozwój syntezy leków a także eliminację importu wskazuje szybki wzrost wskaźnika syntezy własnej, który:

w roku 1949	wynosił	12,5%
„ „ 1950	„	34,3%
„ „ 1951	„	41,1%
„ „ 1952	„	49,6%
„ „ 1953	„	60,0%
„ „ 1954 osiągnie	„	73,0%
„ „ 1955 zaplanowano	„	85,0%

Omówienie osiągnięć przemysłu farmaceutycznego w okresie lat 1944 — 1954 byłoby niekompletne, gdyby nie wspomnieć o eksporcie naszych leków.

Zapoczątkowany w 1951 r. eksport leków rozwinął się w roku 1952, przy czym wartość eksportowanych produktów wzrosła przeszło trzykrotnie.

W roku 1953 leki produkcji naszego przemysłu farmaceutycznego po raz pierwszy w szerszym asortymencie (29 artykułów) znalazły się na rynkach zagranicznych zarówno krajów demokracji ludowej (Czechosłowacja, Rumunia, Bułgaria, Chiny, Albania, NRD) jak i krajów kapitalistycznych (Egipt, Finlandia, Turcja, Belgia, Anglia, Brazylia, Iran, Holandia, Szwajcaria, Szwecja, Indonezja.)

W planie eksportu znajdowały się artykuły, które jeszcze w roku 1952 były importowane celem pokrycia potrzeb krajowych.

Wartość tych leków była 8 razy wyższa w roku 1953 w stosunku do roku 1952 i stanowiła blisko 10% ogólnej wartości leków wyprodukowanych w roku 1953.

Wzrost zdolności produkcyjnych i uruchomienie własnej syntezy spowodowały spadek importu półfabrykatów przy poważnym wzroście produkcji i zapotrzebowania rynku, jednocześnie bardzo poważnie spadł import gotowych leków.

W 1950 r. udział procentowy półproduktów pochodzenia zagranicznego w zaopatrzeniu naszego przemysłu wynosił 72%, w roku 1953 spadł do 38%.

Jednocześnie zmalał też import półfabrykatów na korzyść surowców do syntezy farmaceutycznej.

* * *

Oceniając osiągnięcia produkcyjne przemysłu farmaceutycznego w okresie 10 lat istnienia naszego Państwa Ludowego, nie można nie wspomnieć jeszcze o znacznej poprawie jakości leków w tym okresie.

Przez wprowadzenie nowych procesów technologicznych, względnie przez usprawnienie tych procesów poprawiliśmy jakość penicyliny, nici chirurgicznych, polopiryny, kardiamidu, anestyny, polokainy, nowarsanu, witaminy K, witaminy D₂ oraz wielu innych.

Jakość wszystkich produktów eksportowych przystosowano do wymagań importera.

We wszystkich zakładach zorganizowano i przystosowano odpowiednio służbę kontroli technicznej, wprowadzono ostrą dyscyplinę przestrzegania reżimów technologicznych i instrukcji ruchowych, prowadzi się systematyczne szkolenie personelu produkcyjnego w zakresie technologii i higieny produkcji.

Celem zabezpieczenia wysokiej jakości leków ampułkowych przebudowano 2 stare i zbudowano 2 nowe ampułczarnie odpowiadające wymogom aseptycznej pracy. Wprowadza się mechanizację i automatyzację produkcji.

W zakresie poprawy jakości opakowań przeprowadzono akcję likwidacji opakowań zastępczych, znormalizowano szkło, etykiety, i opakowania tekturowe.

Wiele jest jeszcze do zrobienia na tym odcinku, jednak poprawa jest wyraźna.

Naszkicowany w niniejszym artykule poważny rozwój produkcji środków leczniczych odbywał się wielkim szarmonizowanym wysiłkiem zespołów pracowników przemysłu, Instytutu Farmaceutycznego oraz administracji przemysłowej w pokonywaniu różnorodnych trudności, którym dalszą drogę postępowania wytyczył II Zjazd Polskiej Zjednoczonej Partii Robotniczej.

Komunikat

Nowy półmikroebuliometr do oznaczania ciężaru cząsteczkowego

B. Bobrański

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego metodą ebullioskopową napotykało na trudności, gdy chodziło o związki trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach łatwo lotnych, jak eter, aceton, chloroform, alkohol metylowy lub benzen. Konstrukcja znanych półmikroebuliometrów i mikroebuliometrów nie gwarantuje stałości temperatury wrzenia, jeśli używa się rozpuszczalników wrzących powyżej 100°. Również półebuliometr E. Suchardy i B. Bobrańskiego [Przem. Chem. 11, 371 (1927)] nie nadaje się do wykonania pomiaru w takim rozpuszczalniku, jak np. kwas octowy. Obecnie udało się zbudować ebuliometr, który umożliwia wykonanie oznaczenia w wyżej wrzących rozpuszczalnikach, jak kwas octowy, anilina itp. Aparat ten mieści w sobie około 6 ml rozpuszczalnika i wymaga do jednego oznaczenia ok. 0,03 — 0,05 g substancji.

Artykuły referatowe

Z zagadnień syntezy pochodnych metylowych ksantyny

J. Wojciechowski i J. Wolf

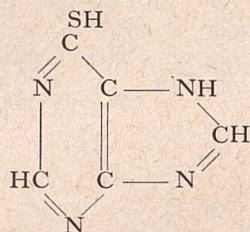
547.857.4.07

Instytut Farmaceutyczny — Zakład Syntezy II

Od przeprowadzenia pierwszej syntezy kofeiny przez E. Fischera i Acha¹⁾ minęło już 59 lat. Mimo to zagadnienie syntezy kofeiny i pokrewnych zasad purynowych — teofiliny i teobrominy — do dzisiaj jest tematem wielu prac i patentów.

Zagadnienie puryn ma szereg aspektów, zarówno o znaczeniu praktycznym jak i teoretycznym.

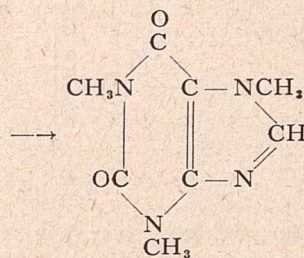
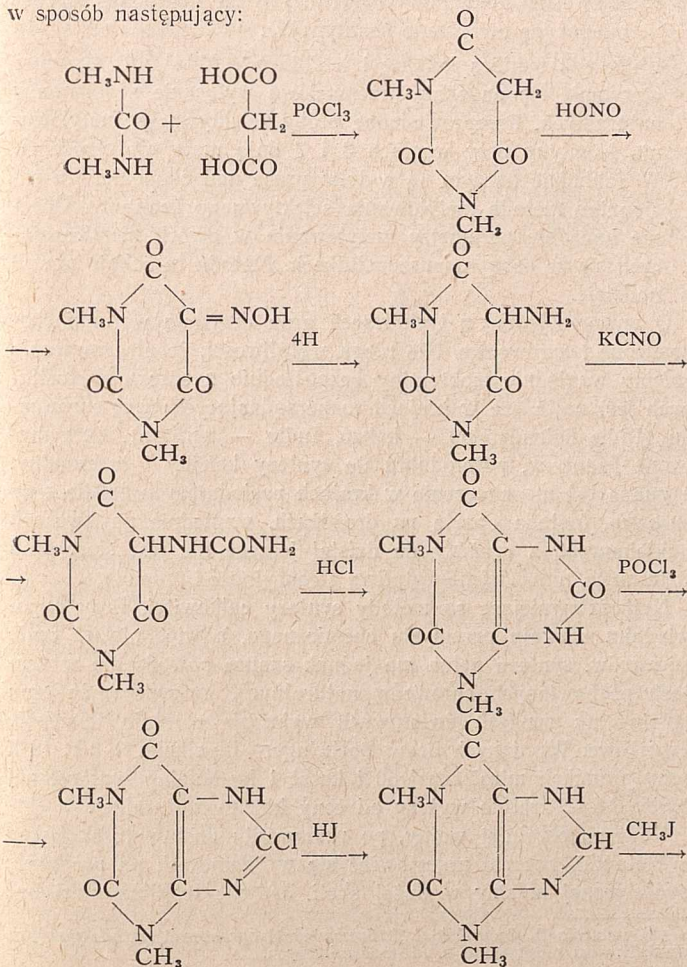
Zainteresowanie purynami stale wzrasta, ponieważ związki wchodzące w skład szeregu enzymów, stanowią część składową kwasów nukleinowych, podstawowego składnika komórki żywej. Istnieją hipotezy wiążące kwasy nukleinowe z genezą nowotworów złośliwych. Istnieją dalej prace — zajmujące się stosowaniem 6-merkaptopuryny przy leukemii:



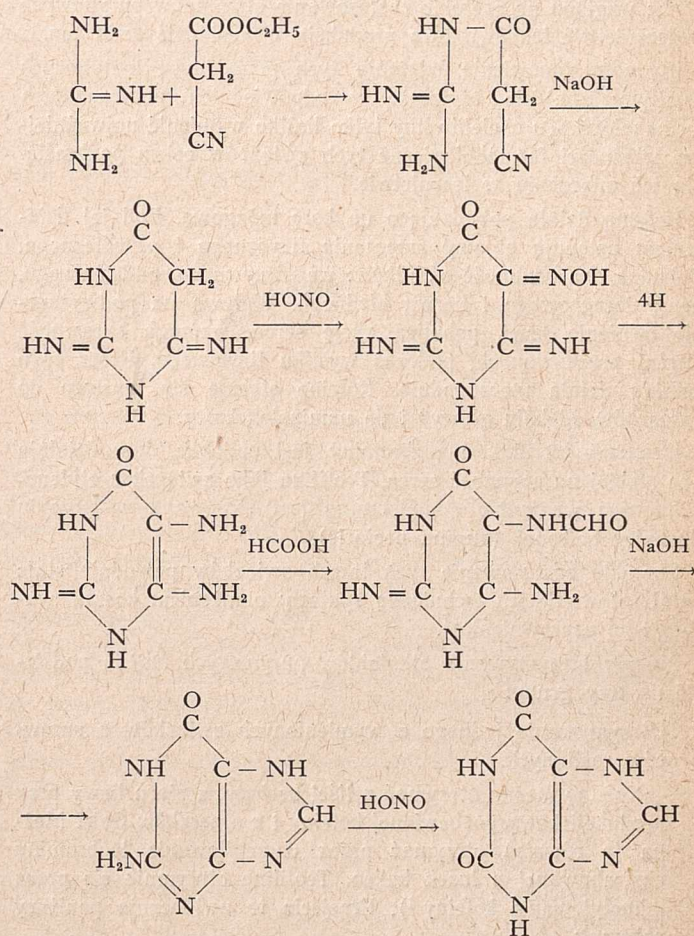
6-merkaptopuryna

Synteza w skali przemysłowej kofeiny, teofiliny i teobrominy wysuwa się u nas w tej chwili na czoło zagadnień związanych z purynami.

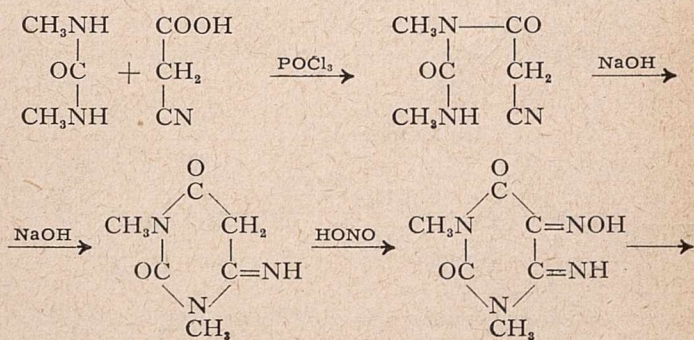
Jak już powiedziano pierwszą syntezę kofeiny przeprowadził E. Fischer¹⁾ w 1895 roku. Schematycznie przedstawia się ona w sposób następujący:

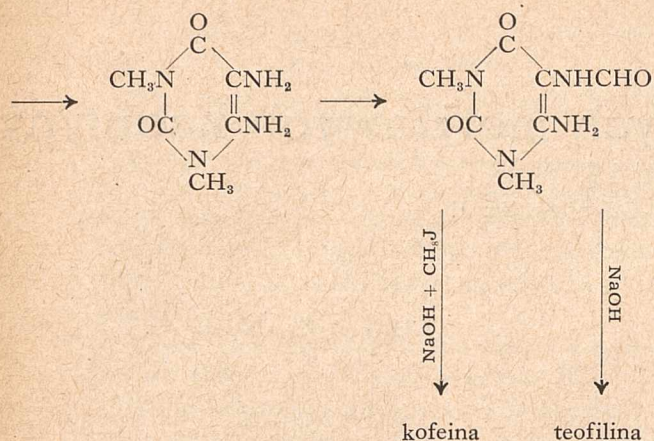


Niezależnie od Fischera w 1900 roku Traube³⁾ opracował syntezę ksantyny:



Druga synteza Traubego stała się podstawą stosowanych dzisiaj metod otrzymywania kofeiny i teofiliny:





Budowę teobrominy, wykrytej przez Woskresenskigo w kakao, ustalili Traube w roku 1882. W roku 1888 Kossel wykrył teofilinę w herbacie i wykazał, że jej metylowanie prowadzi do kofeiny.

Ze względu na szerokie zastosowanie alkaloidów purynowych w lecznictwie ich światowa produkcja wynosi dziś setki ton.

Dokładne omówienie działania tych pochodnych metylowych ksantyny znajdzie czytelnik w odpowiednich podręcznikach farmakologii. Tu chcielibyśmy tylko krótko wymienić najważniejsze własności farmakologiczne tych związków celem podkreślenia ich znaczenia w lecznictwie.

Kofeina działa pobudzająco na korę mózgową. Pod jej działaniem ustępują objawy zmęczenia fizycznego i psychicznego. Pobudza ona czynność ośrodków: wegetatywnego, oddechowego, naczynioruchowego i nerwu błędnego. Wpływa na podwyższenie ciśnienia krwi, pobudza akcję serca, wzmacnia sprawność mięśni prężowanych, podczas wysiłku fizycznego. Prócz tego kofeina działa moczopędnie. Kofeinę stosuje się masowo do „prószków od bólu głowy“ i do namiastek kawy.

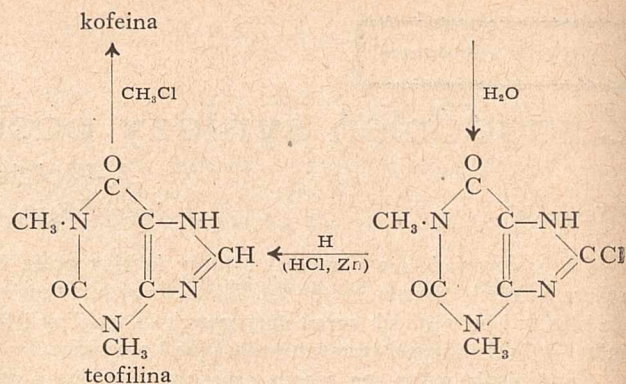
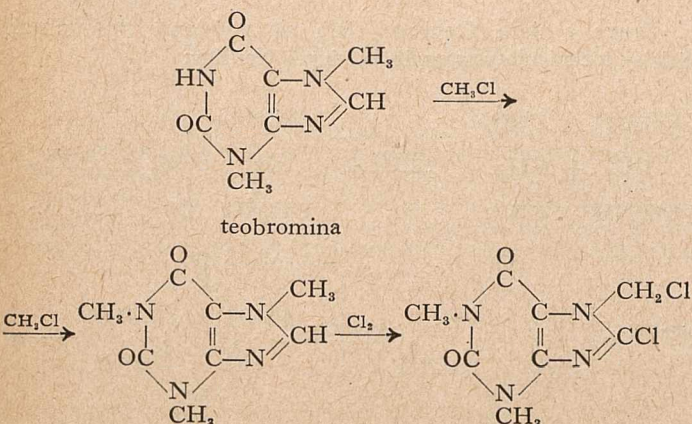
Działanie teofiliny i teobrominy jest podobne, lecz działają one słabiej na czynność serca. Teofilina jako związek z etylenodwuaminą względnie etanolaminą jest stosowana w leczeniu dusznicy bolesnej (angina pectoris).

Szerokie zastosowanie tych trzech związków powoduje stałe zainteresowanie ich techniczną syntezą: obniżeniem kosztu syntezy i jej usprawnieniem.

Metody otrzymywania alkaloidów purynowych można podzielić na trzy grupy:

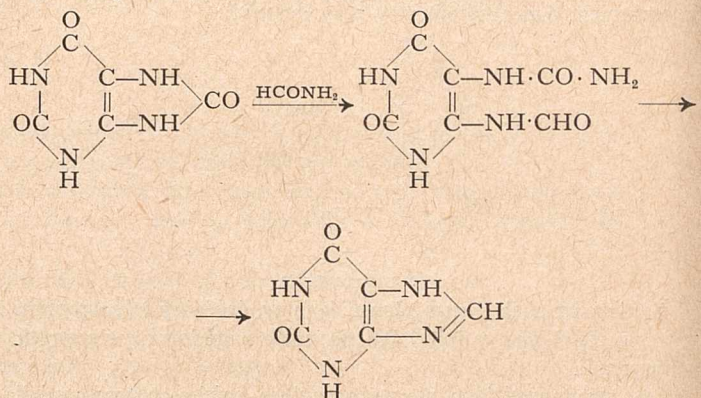
1. Otrzymywanie jednego z wymienionych związków z surowców roślinnych.

Kofeinę można otrzymać z liści herbaty, z ziarn kawy przy produkcji kawy pozbawionej kofeiny i z orzeszków Cola. Można ją również otrzymać przez dometylowanie teobrominy ekstrahowanej z łusek kakao. Teofilinę otrzymuje się przez odmetylowanie kofeiny⁴⁾. Przejścia te uwidocznia poniższy schemat:



2. Otrzymywanie półproduktów do syntezy z surowców naturalnych:

- a. Z guana względnie z ekskrementów węża⁴⁾ można otrzymać kwas moczowy z wydajnością około 70% licząc na surowiec wyjściowy. Z kwasu tego przechodzi się do ksantyny^{5, 6, 7) *}.



- b. Z kwasów nukleinowych drożdży przez hydrolizę, poprzez guanozynę otrzymano ksantynę^{5, 8)}.

3. Całkowita synteza kofeiny i teofiliny^{1, 3, 4, 9, 10, 11)}. Teobrominę otrzymuje się na skalę przemysłową wyłącznie z surowców naturalnych. Przeprowadzone próby selektywnego metylowania ksantyny przy węglach 3 i 7 dają małe wydajności⁵⁾. W zakładzie naszym są w toku prace nad ekonomicznie racjonalną metodą metylowania selektywnego ksantyny. Obecnie bada się parametry metylowania w dwóch niemieszających się ze sobą rozpuszczalnikach. Metodą tą rokuje pewne nadzieje.

O wyborze jednej z tych trzech grup decydują warunki ekonomiczne i surowcowe. Nie ulega wątpliwości, że otrzymywanie kofeiny względnie teobrominy bezpośrednio z surowców roślinnych jest najtańsze w krajach rozporządzających tymi surowcami (Indie holenderskie — kakao, Indie — herbata). Otrzymywanie ksantyny, półproduktu do syntezy kofeiny i teobrominy, z guana też ma znaczenie w krajach posiadających źródło tego surowca. Metoda oparta na drożdżach, względnie na kwasach nukleinowych z drożdży do dzisiaj jeszcze nie jest stosowana w technice, mimo jej niewątpliwą atrakcyjność i prostotę.

Najkosztowniejsze są metody syntezy całkowitej. Przy odpowiednim rozwoju przemysłu chemicznego, a więc niskiej cenie surowców, synteza pełna ma jednak szanse powodzenia w krajach pozbawionych surowców naturalnych, zwłaszcza, że cena kofeiny na rynkach światowych wykazuje ostatnio tendencję zwyżkowe. Wg danych firmy Boehringer—Ingelheim⁴⁾ z r. 1942 przy produkcji miesięcznej 50 t koszt 1 kg kofeiny syntetycznej byłby 2,5—3-krotnie wyższy od ceny kofeiny naturalnej.

Podczas ostatniej wojny, po przerwaniu dostaw łusek kakao z Holandii, zaczęto przestawiać się w Niemczech na produkcję syntetycznej kofeiny w dużej skali. Jedynie teofilina musi być

*) Ostatnio B. Bobrański i Z. Synowiedzki opracowali metodę otrzymywania kwasu moczowego z odchodów kurzych.

otrzymywana syntetycznie bądźto przez odmetylowanie kofeiny, bądź też przy pomocy syntezy zupełnej.

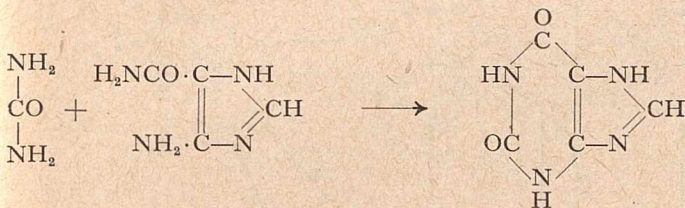
Metod otrzymywania kofeiny i teobrominy z surowców naturalnych nie będziemy omawiali, gdyż, jak to już powiedziano, w Polsce nie mają one zastosowania.

Przy stosowaniu kwasu moczowego przez działanie formamidem otrzymuje się ksantynę z niższą wydajnością niż w metodach poprzednich.

Przy stosowaniu jako produktu wyjściowego drożdży sposób postępowania według Brederecka⁸⁾ wygląda następująco. Przez hydrolizę rozcieńczonym kwasem siarkowym kwasu nukleinowego z drożdży otrzymuje się prócz kwasu rybozofosforowego guaninę adeninę i kwasy: cytydylowy i urydylowy. Nie wydzielając z hydrolizatu poszczególnych związków, przeprowadza się odaminowanie przez dodanie azotynu sodu do kwaśnego roztworu. W ten sposób otrzymuje się ksantynę z dobrą wydajnością.

Przypatrzmy się teraz zasadniczym metodom syntezy trzech omówionych związków.

Istnieją metody syntezy polegające na dobudowaniu do pierścienia pirymidynowego pierścienia imidazolowego^{1,3,4,5,9,10,11)} względnie do pierścienia imidazolowego pierścienia pirymidynowego^{12,13)}.

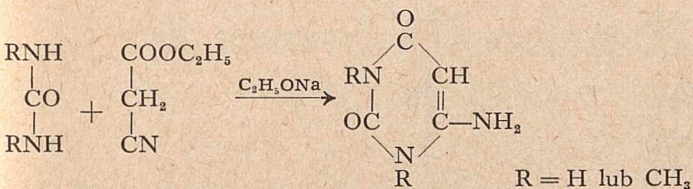


Ta ostatnia metoda ma znaczenie tylko teoretyczne.

Jako surowiec wyjściowy do syntezy kofeiny stosuje się najczęściej mocznik, a poza tym metylomocznik względnie sym. N,N-dwumetylomocznik.

Metodę pozwalającą na stosowanie mocznika zamiast jego metylowych pochodnych w reakcji z estrem etylowym kwasu cyanooctowego wobec bezwodnika octowego opracowali Bobrański i Synowiedzki¹⁰⁾.

Drugim substratem syntezy jest kwas lub eter cyanooctowy. Pierwsze stadium syntezy kofeiny polega na kondensacji mocznika względnie jego pochodnych metylowych z kwasem lub estrem cyanooctowym.



Istnieją dwa zasadnicze sposoby przeprowadzenia tej reakcji

1. Kondensacja kwasu cyanooctowego z mocznikiem w środowisku bezwodnika octowego działającego odwadniająco^{9,10)}.

2. Kondensacja estru kwasu cyanooctowego z mocznikiem w środowisku alkoholowego roztworu etoksylanu sodu^{4,11,14,15,17)} lub butoksylanu sodu¹⁶⁾.

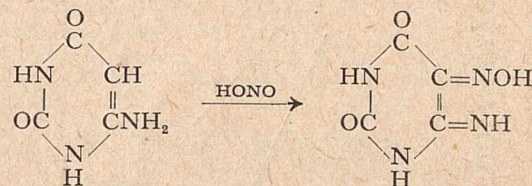
Trzecia metoda w której kondensuje się kwas cyanooctowy z mocznikiem w obecności tlenochlorku fosforu nie ma w tej chwili już znaczenia praktycznego.

Wadą pierwszej metody jest stosowanie kosztownego bezwodnika octowego, którego nie można już regenerować. Zaletą zaś jest większe bezpieczeństwo pracy w porównaniu z drugą metodą, jeżeli założymy, że alkohol otrzymywany jest przez bezpośrednią reakcję sodu z bezwodnym alkoholem. Drugą wadą tej metody jest jej dwustopniowość. Otrzymany w pierwszej fazie cyanoacetylomocznik ulega cyklizacji dopiero pod wpły-

wem stężonego roztworu ługu sodowego. W metodzie alkoholowej cyklizacja następuje równocześnie z kondensacją. Niebezpieczeństwo połączone ze stosowaniem sodu metalicznego można wyeliminować stosując do otrzymania alkoholu metodę polegającą na azeotropowym usuwaniu wody reakcyjnej z roztworem wodorotlenku sodu w alkoholu etylowym, zawierającym benzen jako czynnik azeotropujący. Stosowanie wyższych alkoholi nie mieszających się z wodą¹⁶⁾ upraszcza znacznie to zagadnienie, pozwalając na stosowanie mniej sprawnych kolumn rektyfikacyjnych. Poza tym zaletą tej metody jest łatwość regeneracji alkoholu.

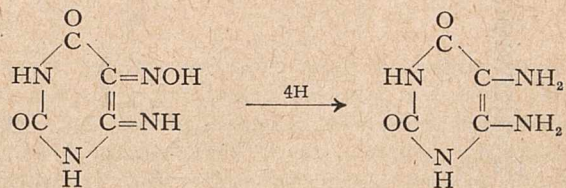
Przeprowadziliśmy badania nad zastosowaniem alkoholu amylnego do tej kondensacji i stwierdziliśmy, że wydajność osiąga 80%, przy czym regeneracja alkoholu amylnego wynosi ok. 98%. Stosowanie alkoholu amylnego jest wyjątkowo korzystne ze względu na to, że azeotrop alkohol amylny — woda zawiera 50,4% wody, co pozwala na skrócenie otrzymywania amylnego sodu z alkoholu amylnego i wodorotlenku sodu metodą odwadniania azeotropowego. Prócz tego znaczna różnica między temperaturą wrzenia czystego alkoholu i azeotropu (330°C) pozwala na stosowanie mniej sprawnej kolumny. Podobne wyniki osiągnięto stosując alkohol n-butylny chociaż daje on mniej korzystny azeotrop.

Otrzymany 6-aminouracyl (4-amino-2,6-dwuhydrokso-sześciopirymidyna) w następnym stadium syntezy nitruje się kwasem azotowym in statu nascendi, wytworzonym z azotynu sodu i kwasu octowego, względnie siarkowego.

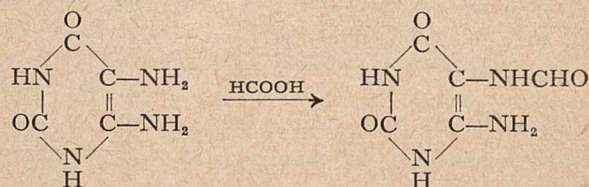


Stosowanie kwasu octowego jest racjonalne jedynie przy kondensacji kwasu cyanooctowego z mocznikiem wobec bezwodnika octowego, ponieważ otrzymuje się przy niej niskoprocentowy odpadowy kwas octowy. W wyniku reakcji otrzymuje się kwas iminowoliurowy (2,6-dwuhydrokso-4-imino-5-hydroksyimino-sześciopirymidyna) wzgl. jego sól sodową. Opublikowano także metodę stosującą tylko katalityczne ilości kwasu¹⁸⁾. Wydajności tej metody, jak stwierdziliśmy, są dobre.

Począwszy od kwasu iminowoliurowego istnieją w dalszej metodzie syntezy znaczne różnice. Starsze metody podają redukcję kwasu iminowoliurowego do dwuaminouracylu^{1,3,4,10)} cynkiem względnie żelazem¹²⁾ w obecności kwasu siarkowego, siarczkiem sodu lub amonu w środowisku alkalicznym^{3,16)}, hydrosiarczkiem²⁰⁾ lub elektrolitycznie.

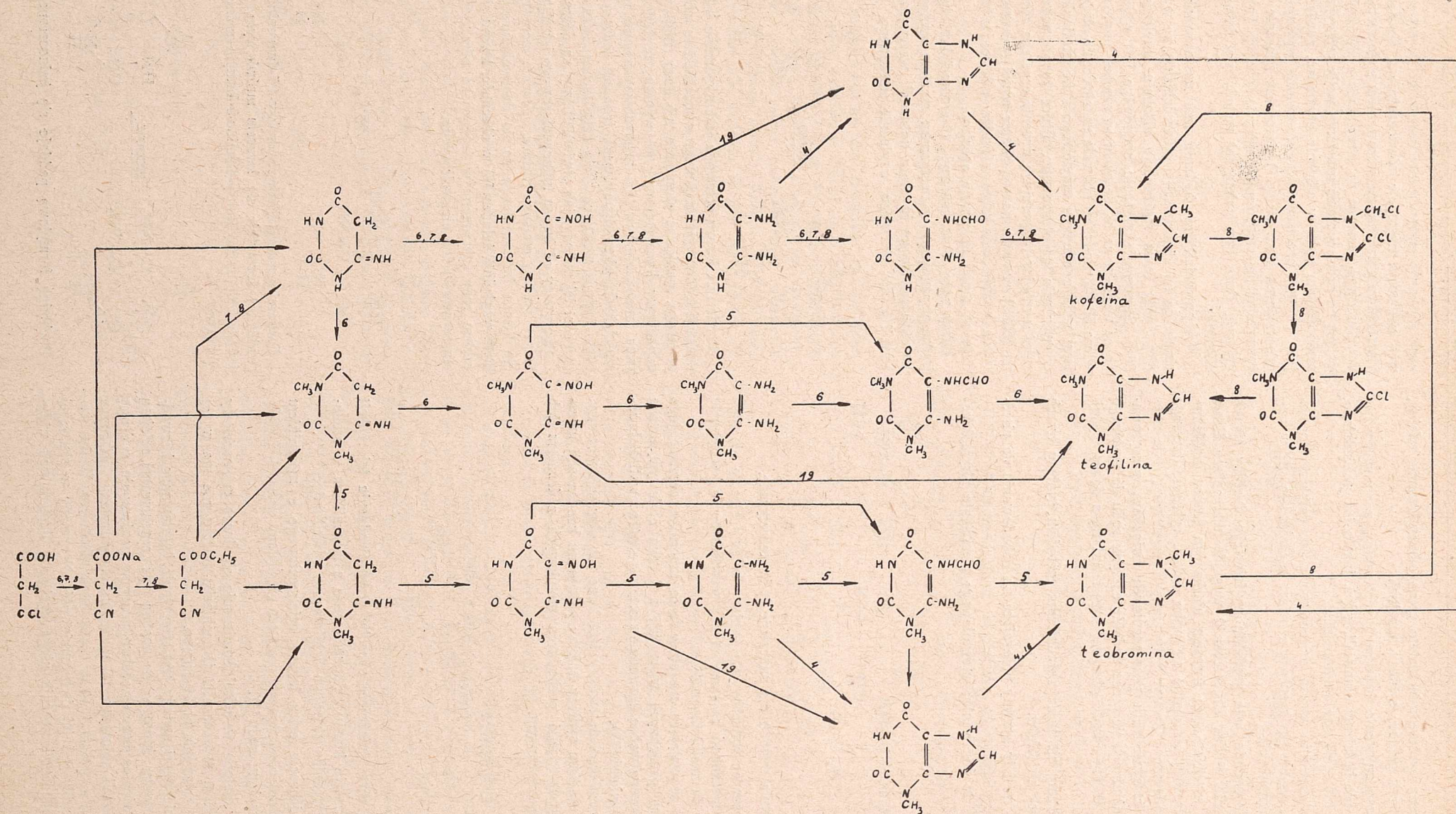


Dwuaminouracyl (2,6-dwuhydrokso-4,5-dwuamino-czterohidropirymidyna) formuluje się kwasem mrówkowym, przy czym powstaje 2,6-dwuhydrokso-4-amino-5-formylo-amino-czterohidropirymidyna:



Pochodną formylową poddaje się jednoczesnemu zamknięciu

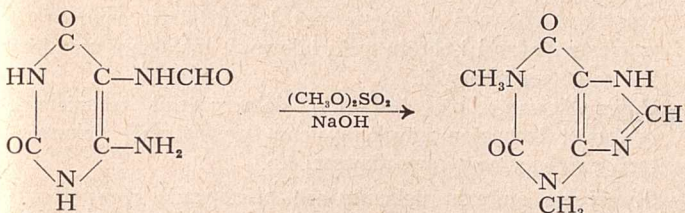
Zestawienie syntez pochodnych metylowych ksantyny



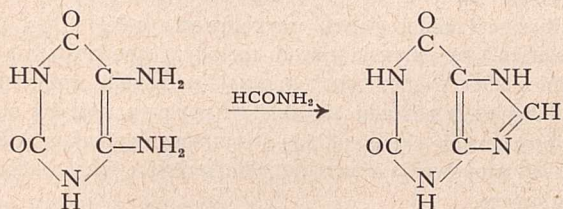
Na strzałkach podano numery odnośnej literatury

pierścienia imidazolowego i metylowaniu do otrzymania kofeiny.

Przy syntezie teofiliny metyluje się aminouracyl¹⁰⁾, względnie wychodzi z dwumetylomocznika i postępuje dalej jak podano powyżej. Otrzymaną teofilinę można dometylować do kofeiny, uzyskując w ten sposób w jednym ciągu produkcyjnym teofilinę i kofeinę. Według opatentowanej metody J. Zawadzkiego²¹⁾, opracowanej w naszym Zakładzie, metyluje się formylową pochodną dwuaminouracylu z dobrą wydajnością. Zamknięcie pierścienia następuje pod wpływem stężonego ługu sodowego.



Nowszą metodą, której podstawy dał Bredereck⁵⁾, modyfikuje zasadniczo dotychczasowy sposób postępowania. Na siarczan dwuaminouracylu względnie wolną zasadę działa się formamidem i otrzymuje ksantynę z wydajnością teoretyczną:



Z tego produktu przez metylowanie przechodzi się do kofeiny. Bredereck opisał również syntezę teobrominy, polegającą na selektywnym metylowaniu ksantyny w metoksyłanie i acetonie^{5,22)}. Niestety przy stosowaniu większych ilości ksantyny wydajności bardzo spadają. Niektóre metody przemysłowe przewidują stosowanie do metylowania chlorku metylu zamiast siarczanu dwumetylu^{4,11)}.

Dalszym uproszczeniem syntezy kofeiny, teofiliny i teobrominy przy zastosowaniu formamidu jest jednoczesna redukcja grupy izonitrozowej ($-\text{NOH}$) i następne zamknięcie pierścienia do ksantyny względnie teofiliny, przy użyciu kwasu dwuetylo-

iminowiolurowego. Stosuje się w tym przypadku formamid, hydrosiarczyn i katalityczne ilości kwasu mrówkowego⁶⁾. Otrzymaną ksantynę metyluje się siarczanem dwumetylu i w zależności od pH i warunków metylowania otrzymuje się kofeinę, względnie teobrominę.

Przedstawione powyżej w znacznym skrócie najważniejsze aktualne dzisiaj metody syntezy zasad purynowych o znaczeniu praktycznym pozwalają na zorientowanie się w zagadnieniu zarówno pod względem chemicznym jak technologicznym i gospodarczym. Innym, nieporusżonym tu zagadnieniem, są półprodukty jak np. cyjanooctan etylu. Przy opracowaniu syntezy tego związku należy pamiętać o powiązaniu produkcji puryn np. z barbituranami, gdzie ester cyjanooctowy jest również jednym z produktów wyjściowych.

Prace prowadzone już od dłuższego czasu w Instytucie Farmaceutycznym nad syntezą kofeiny, teofiliny i teobrominy pozwoliły (w oparciu wyłącznie o surowce krajowe) na uproszczenie szeregu przejść i na opracowanie metod syntezy odpowiadających naszym możliwościom surowcowym.

Otrzymano 13.II.54.

Literatura

1. E. Fischer, A. Ach, Ber. 28, 3135, (1895)
2. W. Lührs, Chem. Techn., 5, 509, (1953)
3. W. Traube, Ber., 33, 1371, 3015, (1900)
4. BIOS Final Report Nr 306
5. H. Bredereck, H. G. Schuh, A. Martini, Ber., 83, 201, (1950)
6. C. H. Boehringer, DBP 834105 (1949)
7. C. H. Boehringer, DBP 836803 (1952)
8. H. Bredereck, DBP 870259 (1953)
9. B. Hepner, L. Krebs, Z. obszcz. Chim., 16, 179, (1946)
10. B. Bobrański, Z. Synowiedzi, J. Am. Pharm. Assoc., 37, 62, (1948)
11. FIAT final Report Nr 885
12. E. Shaw, J. biol. Chem., 185, 439, (1950)
13. F. G. Mann, J. W. G. Porter, J. Chem. Soc., (1945), 751
14. E. Merck, DRP 170657 (1906)
15. E. Merck, DRP 165562 (1905)
16. E. S. Golowchimska, N. N. Urjupina, Z. prikl. Chim., 19, 1340, (1946)
17. J. Rutting, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 65, 751, (1946)
18. C. H. Boehringer, DRP 749148 (1942)
19. E. Merck, DRP 161493 (1904)
20. M. T. Bogert, D. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 55, 1667, (1933)
21. J. Zawadzki, Pat. pol. 36570 (1953)
22. H. Bredereck, J. Hennig, Ber., 86, 333, (1953)

W sprawie upowszechnienia i udoskonalenia planowania wewnątrzzakładowego

S. Mokrzycki

657.31

IX Plenum Komitetu Centralnego PZPR postawiło jako jeden z głównych warunków czynnego współdziałania załóg fabrycznych w rozwiązywaniu podstawowych tez — urealnienie walki o obniżkę kosztów własnych produkcji i polepszenie techniczno-ekonomicznych wyników działalności zakładów produkcyjnych.

Na II Zjeździe PZPR Bolesław Bierut, omawiając w referacie sprawozdawczym osiągnięcia gospodarcze Polski Ludowej i przebieg realizacji planu 6-letniego w dziedzinie przemysłu, powiedział: „A więc zadanie, które wynika z analizy pracy przemysłu polskiego w ciągu 4 lat planu 6-letniego, musi brzmieć jako kategoryczny i nieodwołalny nakaz partyjny: skoncentrować całą uwagę na jakościowych i ekonomiczno-finansowych wskaźnikach produkcji i traktować lekceważący i niedbały stosunek do tych spraw jako wręcz karygodną i antypartyjną praktykę”.

Wykonanie tego doniosłego zadania będzie możliwe, jeśli administracja gospodarcza potrafi lepiej organizować pracę na-

szych fabryk, jeśli zorganizujemy załogi do walki o wzrost wydajności pracy, o oszczędność surowców i materiałów, jeśli we wszystkich dziedzinach naszej pracy wykazywać będziemy większą staranność, gospodarność i troskę o interesy gospodarki socjalistycznej. „Dotychczasowe osiągnięcia naszego przemysłu stały się możliwe dzięki zastosowaniu w naszym budownictwie socjalistycznym wzorów wielkich osiągnięć nauk i praktyki ZSRR w zakresie stosowania i opanowywania nowej techniki, socjalistycznej organizacji pracy” — stwierdza uchwała Ogólnokrajowej Konferencji poświęconej planowaniu wewnątrzzakładowemu i rozrachunkowi gospodarczemu, zorganizowana przez Komitet Nauk Ekonomicznych Polskiej Akademii Nauk i PKPG w grudniu 1953 r.

„Sukcesy te — głosi dalej uchwała — zawdzięczamy wysiłkowi ofiarnej pracy klasy robotniczej i poważnym osiągnięciom naszej inteligencji pracującej. Zawdzięczamy je zwłaszcza tym, którzy wprowadzają i rozpowszechniają przodującą technikę i organizację procesu produkcyjnego, przodujące metody

pracy. Jednakże obecnie, gdy przed narodem zostały postawione konkretne zadania poprawy warunków materialnych, kulturalnych i socjalnych wszystkich ludzi pracy, konieczne jest znaczne wzmocnienie wysiłków dla zwiększenia produkcji przemysłowej i rolniczej dla podnoszenia jej jakości, dla obniżenia kosztów własnych“.

„Osiągnięciu powyższych celów służy między innymi pogłębienie socjalistycznych metod kierowania przedsiębiorstwem, wzmocnienie i rozszerzenie wewnątrzzakładowego planowania i rozrachunku gospodarczego.“

System planowania wewnątrzzakładowego pogłębiony rozrachunkiem wydziałowym jest nową, wyższą formą kierowania socjalistycznym przedsiębiorstwem przemysłowym i ma na celu stworzenie dla kierownictwa i szeregowych robotników warunków największego zainteresowania i pełnej współodpowiedzialności za wykonanie i przekroczenie planu przy uzyskaniu najlepszych wskaźników techniczno-ekonomicznych.

Do tego niezbędne jest przede wszystkim pogłębienie i szczegółowe opracowanie zadań planowych wszystkich ogniw produkcyjnych podlegających planowaniu wewnątrzzakładowemu, a następnie wprowadzenie metody określania ekonomicznych wyników działalności w obrębie poszczególnych komórek organizacyjnych przedsiębiorstwa poprzez rozrachunek wydziałowy.

Wprowadzenie w ramach systemu planowania wewnątrzzakładowego wskaźników techniczno-ekonomicznych do programu produkcyjnego niższych jednostek organizacyjnych przedsiębiorstw skłania wykonawców do szukania najlepszych i najbardziej oszczędnych sposobów rozwiązywania technicznych i ekonomicznych zagadnień w toku procesu produkcyjnego, przez co walka o obniżenie kosztów własnych staje się realna i konkretna.

Dobra konstrukcja planowania wewnątrzzakładowego w znacznym stopniu umożliwia systematyczną walkę o zabezpieczenie równomiernej i rytmicznej produkcji, stwarza najpewniejszą drogę do możliwie pełnego wykorzystania mocy produkcyjnej aparatury, maszyn i urządzeń, zwiększenia wydajności pracy każdego robotnika oraz harmonijnego współdziałania podstawowych i pomocniczych ogniw produkcyjnych zakładu.

Układ wzorów planowo-gospodarczych, dostosowanych do warunków konkretnego zakładu o odrębnym profilu i specyfice produkcyjnej, o odrębnych właściwościach organizacyjnych, wymagających indywidualnego potraktowania — winien wprowadzać przejrzystość i precyzyjność w ujmowaniu zadań planowych dla ogniw produkcyjnych zakładu w przekroju miejsca i czasu. Dane zawarte w tych wzorach winny pozwolić nie tylko na skonkretyzowanie zadań i wyników w zakresie produkcji, zatrudnienia, plac, zużycia materiałowego, kosztów bezpośrednich, lecz także umożliwiać przeprowadzenie wszechstronnej analizy działalności gospodarczej komórki produkcyjnej w celu ustalenia konkretnych przyczyn złej lub dobrej pracy. Dane te winny w sposób niewątpliwie wskazywać dzięki czemu uzyskano takie czy inne osiągnięcia i jakie błędy, niedopatrzienia lub niedbalstwo wpłynęły na złe wyniki pracy tego lub innego oddziału.

W taki sposób dokumentacja planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego jest dla kierownictwa i aparatu nadzoru produkcji, a w szczególności dla służby dyspozytorskiej zakładu, źródłem dokładnej znajomości sytuacji na odcinku realizacji zadań planowych i pozwala stosować najwłaściwsze doraźne i długofalowe środki zaradcze celem niedopuszczenia do poważniejszych zahamowań w procesie produkcyjnym oraz niepożądanego kształtowania się wskaźników techniczno-ekonomicznych.

Stworzenie właściwej metody i ustalenie właściwych zasad dla rozwiązania koncepcji planowania wewnątrzzakładowego w konkretnym zakładzie wytwórczym wymaga konstruktywnych wysiłków i systematycznej pracy ze strony administracji gospodarczej oraz organizacji partyjnych i zawodowych. Główne ogniwą złożonego łańcucha, na który składają się poszczególne etapy

prac przy konstruowaniu systemu planowania wewnątrzzakładowego w dostosowaniu oczywiście do warunków i struktury produkcyjnej zakładu, stanowią:

- Stworzenie trwałej podstawy dla planowania wewnątrzzakładowego drogą uporządkowania systemu norm i normatywów. Jedynie bowiem na podstawie progresywnego normowania można stworzyć bodźce do walki o oszczędzanie, o ulepszanie i usprawnianie procesu produkcji.
- Przeprowadzenie całego szeregu takich przedsięwzięć organizacyjnych, jak np. organizacja służby planowania wewnątrzzakładowego w wydziałach i oddziałach, uporządkowanie gospodarki i obrotu materiałowego, instalacja urządzeń kontrolno-pomiarowych.
- Uporządkowanie pierwotnej dokumentacji technicznej, instrukcji technologicznych, systemu wewnętrznej dokumentacji ewidencyjno-sprawozdawczej itp.
- Stworzenie systemu dokumentacji planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego oraz schematu jej obiegu.
- Wprowadzenie metody kontroli wyników działalności gospodarczej wydziałów i oddziałów oraz ustalenie wzajemnych stosunków między komórkami na rozrachunku.
- Polityczne i ekonomiczne przygotowanie całej załogi przedsiębiorstwa w zakresie nowej metody gospodarowania oraz podniesienie wiedzy ekonomicznej personelu inżyniersko-produkcyjnego zakładu do takiego poziomu, któryby umożliwił zrozumienie całego układu stosunków wynikających z konstrukcji planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego.

System ten wymaga z jednej strony konkretyzowania zadań planowych i ścisłego przestrzegania zasady odpowiedzialności za wyniki działalności gospodarczej każdego ogniw produkcyjnego przedsiębiorstwa z osobna — z drugiej zaś strony stworzenia bodźców, któreby sprzyjały pogłębieniu walki o uzyskanie lepszych wyników pracy.

Operatywne kierownictwo aparatu nadzoru produkcji w ramach systemu planowania wewnątrzzakładowego oraz wytrwały systematyczny wysiłek organizacji partyjnych i związkowych i administracji zakładu w kierunku rytmicznego wykonywania planu produkcji, realizacji zaplanowanych wskaźników, ujawnienia i pełnego wykorzystania wszystkich rezerw produkcyjnych — to droga do przezwyciężenia trudności, ogromna siła napędowa do walki o lepszą organizację pracy.

Planowanie wewnątrzzakładowe stało się tymbardziej sprawą specjalnie aktualną i nagłą, gdy w związku z gwałtownym tempem rozwoju przemysłu zaczęły się zarysowywać pierwsze trudności wzrostu, gdy coraz to większe i bardziej skomplikowane zadania planowe zaczęły wymagać nowych metod kierownictwa oraz pogłębienia i udoskonalenia form planowania socjalistycznego.

Przed przemysłem chemicznym, drugim co do wielkości zadań, narodowym przemysłem polskim, staje pilne zadanie opracowania i wprowadzenia bodaj we wszystkich większych zakładach dobrze funkcjonującego planowania i rozrachunku wewnątrzzakładowego, tzn. stworzenia załogom fabrycznym warunków, które pozwolą im nie tylko wywiązać się ze swoich planowych zobowiązań lecz wykonywać je z nadwyżką.

Sprawa ta nabiera specjalnego znaczenia, ponieważ u źródeł niecałkowitego wykonania zadań planowych przez przemysł chemiczny w 1953 r. leży przede wszystkim niedostateczna mobilizacja załóg niektórych zakładów przemysłowych do walki o przezwyciężenie występujących trudności w dziedzinie regularnego wykonywania planów. Nie wszędzie dostateczne były wysiłki nad podniesieniem kierownictwa gospodarką przedsiębiorstw przemysłowych na wyższy poziom, a w wielu zakładach zabrakło umiejętności kierowania po nowemu i umiejętności wykorzystywania w pełni istniejących możliwości.

Przewycięzenie tych słabych stron, mobilizacja załóg fabrycznych do systematycznej pracy, do takiego zorganizowania całokształtu działalności, które zabezpieczy równomierne wykonywanie codziennych zadań planowych — zależy w dużej mierze od upowszechnienia i ugruntowania w przemyśle chemicznym planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wewnątrzzakładowego.

Z inicjatywy Ministerstwa Przemysłu Chemicznego opracowano w 1951 r. instrukcje branżowe w sprawie planowania wewnątrzzakładowego wraz z wzorami planów i sprawozdań. Zostały one opracowane kolektywnie w warunkach konkretnych zakładów przemysłowych w danej gałęzi przemysłu. Nie rozwiązały jednakowoż całkowicie zagadnienia. Stanowiły one pierwsze próby w tej dziedzinie, jeśli chodzi o przemysł chemiczny, lecz nie zostały dotąd ani uzupełnione, ani przerobione w oparciu o doświadczenia blisko trzech lat.

Rozwiązania te podejmowane w przemysłach syntezy chemicznej, barwników, gumowym, włókien sztucznych i sodowym na ogół nie zdały dotąd egzaminu. Tworzą bowiem albo system fragmentaryczny, sprowadzający się co najwyżej do metodyki ustalania zadań planowych dla niższych ogniw produkcyjnych zakładów w bardzo wąskim zakresie, albo też wprowadzają zbyt skomplikowaną dokumentację planowania i sprawozdawczości, co pociąga za sobą nadmierne, zniechęcające obciążenie służby planowania wykonawczego wszystkich szczebli zmniejszając przez to operatywność systemu. Rozwiązania te są ponadto pozbawione elementów pozwalających na obliczenie wyników ekonomiczno-finansowych i nie zapewniają możliwości dokonywania oceny pracy każdej komórki bez obciążenia jej niedociągnięciami działalności innej komórki.

Stosunkowo najlepiej przebiega planowanie wewnątrzzakładowe w zakładach przemysłu włókien sztucznych i gumowego, a zwłaszcza w Tomaszowskich Zakładach Włókien Sztucznych i Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego. Jednak zbyt wąski zakres planowania i brak metody stałego określania efektów ekonomiczno-technicznych działalności poszczególnych wydziałów (oddziałów) sprawiają, że system ten nie spełnia swej roli w należytych stopniu.

Zasadniczy przełom w zakresie planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego w przemyśle chemicznym został dokonany przez opracowanie tego systemu dla Zakładów Azotowych im. Pawła Findera w Chorzowie. Rozwiązanie to opracował zespół pracowników Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu przy współpracy pracowników Zakładów Azotowych w wyniku blisko dwuletnich prac badawczych i przygotowawczych.

Praca zespołu zrodziła się na płaszczyźnie stałego kontaktu nauki z konkretnym przedsiębiorstwem i cechuje ją jedność teorii i praktyki.

Rozwiązanie opracowane dla Chorzowskich Zakładów Azotowych stanowi skończoną i zamkniętą całość obejmującą system planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego, system dokumentacji i sprawozdawczości dla podstawowych wydziałów produkcyjnych, system służby dyspozytorskiej oraz pełny system dla centralnych warsztatów mechanicznych.

Ponadto zespół uznał za konieczne ze względu na szczególną wagę zagadnienia walki o obniżkę kosztów własnych opracowania również zasad i form gospodarki materiałowej w tych Zakładach Azotowych. Zespół wychodził bowiem z słusznego założenia, że wprowadzenie możliwie dokładnej kontroli wielkości zużycia surowców i materiałów oraz objęcie obrotu materiałowego ścisłym systemem dokumentacji ma pierwszorzędne znaczenie dla sposobu kształtowania się wyników działalności przedsiębiorstwa i jego poszczególnych wydziałów na rozrachunku. System planowania wewnątrzzakładowego dla Zakładów Azotowych w Chorzowie opracowany został w ścisłym dostosowaniu do technologii podstawowej produkcji i specyficz-

nego charakteru struktury organizacyjnej cykli produkcyjnych zakładu i jego wydziałów.

W okresie prac przygotowawczych zespół podzielił się na grupy

- technologiczną
- obsługi technicznej
- zatrudnienia i płacy
- gospodarki materiałowej
- rozrachunku wydziałowego
- organizacji systemu planowania i rozrachunku

i po zakończeniu prac wstępnych opracował metodyczne rozwiązanie. Zawarte jest ono w obszernej pracy, obejmującej opis przebiegu i metody prac zespołu, szczegółową charakterystykę procesów produkcyjnych Zakładów Azotowych, asortymentu jego wyrobów i zużycia podstawowych surowców, charakterystykę organizacji i warunków pracy zakładu na tle jego węzłowych zagadnień osiągnięć i trudności — a następnie właściwy system i organizację planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego wraz z systemem wzorów.

Wzory te zostały tak skonstruowane, że na tym samym formularzu odnotowywane są wskaźniki planowe i liczby sprawozdawcze z wykonania planu.

Rozwiązanie chorzowskie przewiduje cztery podstawowe wzory w zakresie planowania wewnątrzzakładowego i dwa w zakresie rozrachunku wydziałowego, a mianowicie:

Wzór PW — 1 planowo-sprawozdawcze zestawienie produkcji,

Wzór PW — 2 planowo-sprawozdawcze zestawienie zatrudnienia i płac,

Wzór PW — 3 planowo-sprawozdawcze zestawienie zużycia surowców i materiałów,

Wzór PW — 4 planowo-sprawozdawcze zestawienie mocy produkcyjnych i wykorzystania czasu pracy aparatury i urządzeń,

Wzór R — 1 planowo-sprawozdawcze zestawienie kosztów własnych produkcji,

Wzór R — 2 wydziałowy (oddziałowy) rachunek wyników.

Rozwiązanie to wyczerpuje wszystkie zagadnienia systemu planowania wewnątrzzakładowego, rozpatruje ponadto w sposób szczegółowy zasady i metodę organizacji systemu w wydziałach i oddziałach oraz stwarza podstawę i kierunek rozwiązania tych zagadnień nie tylko na użytek Zakładów Azotowych w Chorzowie, ale również na użytek innych przedsiębiorstw przemysłu chemicznego o podobnym lub zbliżonym profilu produkcyjnym.

Rozwiązanie chorzowskie po jego opublikowaniu powinno uzupełnić w pierwszym rzędzie dotkliwie odczuwany brak dobrego podręcznika problemowo-instrukcyjnego z zakresu planowania wewnątrzzakładowego i rozrachunku wydziałowego w przemyśle chemicznym, następnie zaś będąc ściśle związane z problematyką konkretnego zakładu produkcyjnego, pozwoli korzystać z doświadczeń uzyskanych w toku funkcjonowania tego systemu w wydziałach i oddziałach Zakładów Azotowych w Chorzowie w codziennej, praktycznej i operatywnej działalności.

Upowszechnienie teoretycznych uogólnień i doświadczeń rozwiązania chorzowskiego nie wystarczy, by przewyciężyć i usunąć ujawniające się na tym odcinku błędy i niedociągnięcia w przemyśle chemicznym. Należy je szczegółowo przeanalizować i opracować plan działania zmierzający do radykalnej poprawy istniejącego stanu rzeczy. Plan taki winien koordynować konstruktywne wysiłki instytutów naukowych, Ministerstwa, centralnych zarządów i aktywno przedsiębiorstw, winien uwzględnić zagadnienia planowania, rozrachunku, zarządzania i organizacji pracy.

Nie wolno dopuścić, by zabiegi te przybrały charakter jakiegś doraźnej akcji, po której znowu nastąpi długa bezczynna przerwa. Trzeba, by to była kierowana według planu uporczywa praca ideologiczna i organizacyjna.

Czyż nie jest wobec tego jasne, że trzeba w pierw stworzyć sprzyjające warunki dla takiej pracy, dla systematycznego rozwoju i ugruntowania metod planowania wewnątrzzakładowego w przemyśle chemicznym?

Nie można mówić o planowej pracy organizacyjnej w tym zakresie, gdy w stosunku do zakładów borykających się z metodologicznymi i organizacyjnymi trudnościami na tym odcinku zaniechano na ogół wszelkiego współdziałania i pomocy ze strony władz zwierzchnich, gdy nie udostępnia się zakładom doświadczeń innych przemysłów, gdy nie dostarcza się materiałów naukowych i instrukcyjnych.

Ażeby ten stan rzeczy mógł ulec radykalnej zmianie, trzeba utworzyć w resorcie międzydepartamentowy ośrodek metodologiczny, który by całą akcję planowania wewnątrzzakładowego otoczył opieką organizacyjną i naukową, opracowywał materiały instrukcyjne, kierował wymianą doświadczeń, inicjował szkolenie kadr planistów i kierował pracą analogicznych zespołów w centralnych zarządach.

Trzeba uporządkować pierwiastkową dokumentację techniczną przedsiębiorstwa z punktu widzenia potrzeb planowania wewnątrzzakładowego oraz sprawozdawczość wewnętrzną eliminując obieg zbędnych i dublujących się dokumentów.

Trzeba opracować i zastosować w wydziałach i oddziałach w ramach planowania wewnątrzzakładowego system premiowania za obniżkę kosztów. Taki system wpłynie niewątpliwie na polepszenie techniczno-ekonomicznych wyników pracy przedsiębiorstwa.

Trzeba w polityce etatowej uwzględnić potrzeby aparatu planowania wewnątrzzakładowego i zapewnić mu odpowiedni dobór kadr. Do służby planowania wewnątrzzakładowego powinno się w pierwszym rzędzie kierować absolwentów szkół technicznych i ekonomicznych, gdzie będą mieli najlepszą sposobność dokładnego zapoznania się z problematyką zakładu i całokształtu jego działalności.

Trzeba poprzez pracę uświadamiającą i szkoleniową wzbudzić większe zainteresowanie i czynniejszy współdział w systemie planowania wewnątrzzakładowego inżynierów i techników, majstrów i brygadzystów, powołanych do operatywnego nadzoru i regulowania toku produkcji oraz kontroli jej przebiegu.

Trzeba wprowadzać we wszystkich większych zakładach taki system, gdzie organizacji planowania wewnątrzzakładowego towarzyszyć będzie na wszystkich szczeblach organizacja rozrachunku wewnątrzzakładowego, w mniej lub więcej ograniczo-

nym zakresie, w zależności od wielkości zakładu. System udoskonalonego planowania wewnątrzzakładowego organicznie powiązany z elementami rozrachunku wydziałowego winien być systemem formułującym zrozumiałe i jednoznaczne zadania dla wykonawców poszczególnych ogniw produkcyjnych a zarazem ustalającym zakres odpowiedzialności za wykonawstwo i stwarzającym możliwość systematycznej obserwacji wyników pracy każdej komórki na rozrachunku.

Równocześnie trzeba też zdać sobie sprawę, że byłoby błędem mechaniczne wprowadzenie do obranego systemu klasycznych form rozrachunku wewnątrzzakładowego — znanych z praktyki i literatury radzieckiej, a nadających się raczej do olbrzymich kombinatów i fabryk — gigantów, zatrudniających wiele tysięcy robotników. W naszych warunkach formy te przeważnie nie mogą mieć na razie zastosowania, a przenoszone bezkrytycznie do przedsiębiorstw małych lub średnich z góry skazane są na niepowodzenia. W przemyśle chemicznym będzie najwłaściwsze wprowadzenie tylko niektórych, najistotniejszych elementów rozrachunku wewnątrzzakładowego, doprowadzonych tylko do wydziałów i oddziałów.

Obrany system powinien być w każdym wypadku konstrukcją logiczną i żywą, zdolną do spełnienia w przedsiębiorstwie socjalistycznym funkcji, do których został powołany.

Planowanie wewnątrzzakładowe ma przy ogromnej skali przemysłu chemicznego istotne znaczenie. Sukces tego systemu planowania zależy nie tylko od jego dobrej konstrukcji, od aktywności i inicjatywy służby planowania wewnątrzzakładowego, lecz także od dobrej pracy centralnych zarządów i kierownictwa zakładów, obowiązkiem których jest prawidłowe organizowanie procesów produkcyjnych.

Partia i Rząd wymagają od kierownictwa gospodarczego nieustannej troski o prawidłowość organizacji pracy, o umocnienie dyscypliny finansowej, o poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych. Droga do tego prowadzi także przez usprawnienie i upowszechnienie metody planowania wewnątrzzakładowego. Konsekwentne stosowanie tego systemu wymaga wysokiego poziomu uświadomienia politycznego i znajomości zagadnień technicznych i ekonomicznych. Wymaga umiejętności wprowadzania zasad postępowej organizacji całego procesu produkcyjnego odpowiadającej wymogom nauki i doświadczeń przodujących robotników. Zagadnienia te powinny znaleźć się w centrum uwagi dyrektorów i rad zakładowych, inżynierów i techników, ekonomistów i majstrów, przodowników pracy i aktywistów.

Normalizacja aparatów i urządzeń przemysłu chemicznego

E. Barwiński

Biprochem, Gliwice

66.023:389

Znaczenie normalizacji

Ogromne zadania, jakie stoją przed naszą gospodarką, byłyby niewykonalne, gdybyśmy nie szukali stale nowych dróg rozwiązania i nie wprowadzali nowych metod, które pozwalają na przyspieszenie prac na wszystkich odcinkach, począwszy od szkiców nowych koncepcji aż do ostatecznych czynności uruchamiania nowych potężnych zakładów przemysłowych.

Jedną z takich metod, poważnie przyspieszających prace budowy naszego przemysłu, jest normalizacja, i to normalizacja obejmująca wszystkie kolejne czynności począwszy od projektowania, poprzez normalizację aparatury i jej elementów, normalizację czynności budowlano-montażowych i czynności odbioru urządzeń przed uruchomieniem, aż po normalizację procesów produkcyjnych, jakości produktów i sposobów opakowania.

Jakkolwiek normalizacja ogranicza w pewnej mierze swobo-

dę doboru urządzeń, daje jednak ogromne ułatwienia w tym doborze, ograniczając go do pewnej skończonej ilości rozwiązań dopuszczalnych i wypróbowanych i eliminując błędzenie pośród niemal nieskończonej ilości możliwych rozwiązań, z których pewna ilość niewątpliwie będzie zła lub co najmniej nie sprawdzona w praktyce.

Jakkolwiek dążenie do normalizowania na wielu odcinkach produkcji przemysłowej wydaje się zupełnie oczywiste, można jednak jeszcze spotkać objawy pewnej niechęci do tworzenia i stosowania norm, zwłaszcza wśród tych techników, dla których zagadnienia ekonomiczne stanowią dziedzinę dość obcą, którzy często nieświadomie oderwani są od zagadnień gospodarczych obejmujących jako jedno z bardzo ważnych ogniw gospodarkę przemysłową.

Należy bowiem pamiętać, że normalizacja jest niczym innym jak wprowadzeniem czynnika ekonomicznego do rozwiązań tech-

nicznych, które muszą przestać być „sztuką dla sztuki“, gdyż stanowią podstawę produkcji przemysłowej.

Z drugiej strony — przy opracowywaniu i wprowadzeniu nowych norm — nie należy nigdy zapominać o znaczeniu ekonomicznym normalizacji: nie wprowadzać ich w takim zakresie i tam, gdzie nie ma to istotnego uzasadnienia ekonomicznego.

Inicjujący opracowania i opracowujący nowe normy muszą mieć stale na oku jasno określony gospodarczo uzasadniony cel, jakiemu ma służyć wprowadzenie nowej normy.

Stan normalizacji aparatury i urządzeń chemicznych

Obserwując stan rozwoju pewnej gałęzi techniki i ilości wydanych dla niej norm można stwierdzić pewien prosty stosunek ilości wydanych norm do stopnia rozwoju danej gałęzi przemysłu.

Powszechnie wiadomo, że produkcja aparatury chemicznej w Polsce w okresie międzywojennym była znikoma, a obecny rozwój tej produkcji, jakkolwiek znacznie przekracza poziom przedwojenny, pozostawia jeszcze wiele do życzenia i nie zaspokaja potrzeb gwałtownie rozwijającego się przemysłu chemicznego. Produkcja aparatury chemicznej na skalę wielkoprzemysłową de facto wciąż jeszcze nie istnieje i próby podjęcia tej produkcji są dopiero w początkach. Większość aparatury była i niestety jest nadal produkowana niejako ubocznie przez zakłady przemysłu maszynowego na podstawie zamówień przeważnie narzucanych tym zakładom odgórnie dla zaspokojenia najpilniejszych potrzeb inwestycyjnych przemysłu chemicznego.

Stan ten znajduje swe odzwierciedlenie w wydanych dotąd normach z zakresu aparatury chemicznej.

Wśród Polskich Norm znajdujemy jedynie ostatnio wydaną normę C — 60016 Aparaty chemiczne. Nominalne średnice, objętości i długości. Norma ta zresztą opracowana jest bardzo nie-szczęśliwie i nie uwzględnia sprzeczności, jakie zostały wniesione przy ankiętowaniu.

Poza tym istnieją normy:

C — 60002 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Pierścienie Raschiga.

C — 60022 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Pierścienie Raschiga. Warunki techniczne.

C — 60020 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Warunki techniczne.

Normy te są w zasadzie stosowane bez zastrzeżeń.

Wreszcie jest kilka norm na turyłe kamionkowe, a mianowicie:

C — 60006 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Pokrywa turyli.

C — 60007 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Turyłe.

C — 60003 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Turyłe absorpcyjne.

C — 60004 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Turyłe magazynowe.

C — 60005 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Turyłe transportowe.

Te ostatnie normy są przestarzałe tak pod względem materiału jak i rodzaju urządzeń, gdyż istnieją dziś tworzywa i metody produkcji eliminujące turyłe jako element nowoczesnej aparatury chemicznej.

Istotnie więc dysponujemy tylko trzema normami aparatury chemicznej posiadającymi znaczenie praktyczne.

W roku ubiegłym zostało opracowane kilkadziesiąt norm resortowych przemysłu chemicznego, elementów aparatury chemicznej. Normy te rozpatrzone przez Komisję Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego zostały zatwierdzone przez Ministra Przemysłu Chemicznego jako obowiązujące w ramach resortu. Opracowanie tych norm wynikało z konieczności uproszczenia, ułatwienia i przyspieszenia pracy projektantów aparatury chemicznej. Zostały one opracowane na

podstawie Normalii Radzieckich aparatury chemicznej oraz dostosowane do Polskich Norm i polskich warunków produkcyjnych.

Normami resortowymi zostały objęte następujące podstawowe elementy aparatury chemicznej i aparaty:*)

Wzierniki i cieczowskazy	6 norm
Płaszczki i dna aparatury chemicznej	5 norm
Łapy aparatów chemicznych	3 normy
Kołnierze aparatów chemicznych	6 norm
Dławiki dla rur i wałków	6 norm
Płaszczki grzejne aparatów chemicznych	7 norm
Wyprowadzenie rur z aparatów	4 normy
Króćce aparatów chemicznych	4 normy
Mieszadła aparatów chemicznych	10 norm
Włazy aparatów chemicznych	7 norm
Wymienniki ciepła płaszczowo-rurkowe	8 norm
Wyparki	2 normy
Razem	68 norm.

Są to pierwsze i jedyne normy aparatury i urządzeń chemicznych.

Podjęta pionierska niemal akcja została jednak zahamowana, ponieważ okazało się, że nie była ona formalnie w porządku. Opracowano bowiem normy w ramach akcji wydawania normatywów projektowania, koordynowanej przez Główną Komisję Oceny Projektów Inwestycyjnych przy Państwowej Komisji Planowania Gospodarczego, a nie w ramach akcji, która powinna być prowadzona przez Polski Komitet Normalizacyjny.

Polski Komitet Normalizacyjny po stwierdzeniu, że wydaje się normy w ramach akcji opracowywania normatywów projektowania, zawarł porozumienie z Główną Komisją Oceny Projektów Inwestycyjnych w dniu 9 lipca 1953 r. mocą którego:

„przy ustalaniu okresowych planów prac resortów w zakresie normatywów technicznych projektowania budownictwa będą wykreślane w porozumieniu z Polskim Komitetem Normalizacyjnym tematy mające charakter norm w rozumieniu Polskiego Komitetu Normalizacyjnego“.

Sprawa została więc uporządkowana, nie ma wzajemnego wchodzenia w kompetencje i w rezultacie rozpoczęta praca wydawania norm elementów aparatury chemicznej utknęła na martwym punkcie.

Braki na odcinku normalizacji aparatury i urządzeń chemicznych są niewątpliwie bardzo duże. Brak jeszcze wielu norm elementów aparatury znajdującej szersze zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu chemicznego, nie mówiąc o brakach w zakresie norm elementów aparatury bardziej specjalnej.

Można by pomyśleć o znormalizowaniu całych aparatów dość szeroko stosowanych dla produkcji wielu artykułów chemicznych, zwłaszcza w przemyśle organicznym i farmaceutycznym, jak autoklawy, krystalizatory, cedzidła, suszarki i inne. Zagadnienie to wymaga jednak bardzo wnikliwego rozważenia i starannego przedyskutowania i nadto dużej ostrożności ze względu na szybki rozwój tej dziedziny przemysłu chemicznego. Wydanie zbyt pośpiesznie niedostatecznie przemyślanych norm całych aparatów może spowodować zahamowanie rozwoju lub też prowadzić do zaniechania stosowania norm. Obu tych ewentualności należy starannie unikać.

Bardzo ważną a zupełnie zaniedbaną u nas dziedziną są normy odbioru aparatów i urządzeń przemysłu chemicznego. Normy te powinny ustalić jakie części urządzeń mają podlegać określonym badaniom, jakie parametry ruchowe należy sprawdzać oraz równocześnie powinny wskazywać metody ich pomiaru a nadto podawać dozwolone odstępstwa stwierdzonych wielkości parametrów od wielkości założonych dla danego urządzenia. Należałoby opracować zasady odbioru podstawowych aparatów, jak wyparki, wymienniki ciepła, suszarki, krystalizatory, filtry i inne. Opracowanie tych zasad wprowadzi ład w

*) Szczegółowy wykaz norm zatwierdzonych podano w „Przemysle Chemicznym“, (31)9, 539 (1953) i (32)10, 107 (1954).

zagadnienie odbioru technicznego urządzeń, wyeliminuje dowolności oceny i spory stąd wynikające a nadto będzie czynnikiem dydaktycznym dla personelu technicznego posiadającego niedostateczną znajomość urządzeń i podstawowych warunków ich pracy.

Zagadnienie to jest dużej wagi, gdyż normy odbioru stanowią mogą również podstawę dla odbioru urządzeń przyjmowanych po remoncie a nadto umożliwią należyta i miarodajną okresową kontrolę stanu urządzeń będących w ruchu.

Nie można tu nie wspomnieć o tym, że do urządzeń chemicznych mają zastosowanie również normy opracowane dla innych gałęzi przemysłu, zwłaszcza normy urządzeń transportowych i elektrycznych. Przemysł chemiczny jest zainteresowany normami z tych dziedzin, jednak nie wydaje się uzasadnione, by normy takie były opracowywane przez przemysł chemiczny, chyba że będzie konieczne wprowadzenie do tych norm pewnych zmian lub uzupełnień specyficznych dla tej gałęzi przemysłu. Ten odcinek zagadnienia wymaga starannej koordynacji na najwyższym szczeblu, by zapobiec opracowywaniu niemal identycznych norm w kilku resortach oraz zapewnić normom wydawanym przez jeden z przemysłów spełnienie postulatów ważnych dla innych resortów.

Straty gospodarcze wynikające z braku norm dla aparatów i urządzeń przemysłu chemicznego są niewątpliwie duże. Brak norm zmusza bowiem do indywidualnego projektowania wszystkich elementów aparatury i w rezultacie prowadzi do ogromnej ilości konstrukcji, spośród których liczne różnią się tylko nieznacznie od siebie. W wyniku indywidualnego projektowania zachodzi potrzeba wykonywania wciąż nowych modeli odlewów form na części kute itp. W rezultacie wykonanie aparatów nie jest seryjne lecz jednostkowe, a więc kosztowniejsze i bardziej długotrwałe. Poza tym stosowanie konstrukcji indywidualnych sprzyja powstawaniu błędów projektowania i wykonania, czego można w znacznym stopniu uniknąć przez stosowanie urządzeń znormalizowanych a więc wypróbowanych.

Wielkość strat nie da się dokładnie określić liczbowo wobec braku danych statystycznych i porównawczych z zakresu produkcji urządzeń dla przemysłu chemicznego. Uwzględniając koszty indywidualnego projektowania, wykonywania modeli oraz produkcji indywidualnej zamiast seryjnej, można straty wynikające z braku norm ocenić na 10 do 30% kosztów produkowanej aparatury chemicznej.

Organizacja prac normalizacyjnych

Zorganizowanie prac normalizacyjnych na odcinku aparatury i urządzeń dla przemysłu chemicznego jest zagadnieniem dość skomplikowanym. Norma, która ma spełnić swe zadanie, jest wynikiem porozumienia między użytkownikiem a producentem, a więc w danym przypadku między przemysłem chemicznym (i pokrewnymi, zainteresowanymi aparaturą chemiczną) a przemysłem maszynowym.

Opracowanie norm urządzeń dla przemysłu chemicznego wymaga w pierwszym rzędzie ustalenia potrzeb i opracowania projektów norm zaspakajających te potrzeby. Już w trakcie opracowywania projektu normy konieczne jest przeprowadzenie konsultacji z właściwymi zakładami przemysłu maszynowego wytypowanymi na producentów tej aparatury.

Tematem konsultacji będzie w pierwszej fazie orientacyjne przedyskutowanie możliwości wykonawczych.

Opracowany projekt normy powinien być skoreferowany i to w zasadzie przez dwu koreferentów, z których jeden powinien być fachowcem z zakresu aparatury chemicznej zorientowanym najdokładniej w wymaganiach i potrzebach przemysłu, dla którego norma będzie przede wszystkim przeznaczona, drugim zaś koreferentem powinien być doświadczony fachowiec z dziedziny produkcji aparatury najlepiej z wytwórni, która będzie prawdopodobnie głównym producentem przedmiotu normy.

Projekt normy wraz z koreferatami powinien następnie być przedłożony komisji powołanej przez resort dla rozpatrzenia projektów norm. Komisja powinna rozpatrywać normę przynajmniej dwukrotnie, przy czym na drugim posiedzeniu powinien być przedstawiony projekt normy poprawiony zgodnie z zaleceniami pierwszego posiedzenia komisji. W skład komisji powinien z zasady wchodzić również fachowiec z przemysłu maszynowego dobrze zorientowany w możliwościach wykonawczych tego przemysłu.

Projekt normy dwukrotnie rozpatrzony przez komisję należy następnie przesłać bezpośrednio do przewidzianych użytkowników i wykonawców do zaopiniowania. Czas faktyczny na zaopiniowanie nie powinien być krótszy niż 6 tygodni, należy bowiem zawsze doliczać czas na przesyłkę i wszystkie związane z tym czynności. Jeżeli przesyłanie odbywa się za pośrednictwem instytucji nadrzędnych, to zdarza się niestety często, że instytucja właściwa ma do dyspozycji zaledwie kilka dni na rozpatrzenie normy i sformułowanie swej opinii, reszta zaś czasu pochłonięta jest przez formalności przekazywania do opiniowania i przedkładania opinii instancjom wyższych szczebli.

Należałoby ponadto wprowadzić zasadę, że w opinii powinno być podane nazwisko i stanowisko służbowe faktycznego opiniodawcy. Zdarza się bowiem, że opinie bywają bardzo pobieżne lub posiadają formułkę „nie wnosi się zastrzeżeń” w przekonaniu, że inni opiniodawcy wniosą jakieś zastrzeżenia, a potem nie można dojść kto właściwie załatwił sprawę bez poczucia jakiegokolwiek odpowiedzialności. Oczywiście opinia powinna być również zaopatrzona w podpis kierownika technicznego instytucji opiniującej.

Wymaganie dołączania protokołu konferencji w instytucji powołanej do zaopiniowania projektu normy powinno być ograniczone do norm najważniejszych posiadających znaczenie zasadnicze. Nie można bowiem zapominać o przeciążeniu pracowników sprawami bieżącymi, posiadającymi dla nich największą wagę, skutkiem czego kolektywne zatwierdzanie opinii ograniczać się będzie — zwłaszcza przy większej ilości takich opinii — do mniej lub więcej uważnego wysłuchania referatu faktycznego opiniodawcy i do podpisania protokołu konferencji. Prowadzić to będzie do kolektywnej, a więc jak wiadomo, bardzo problematycznej odpowiedzialności.

Po otrzymaniu odpowiedzi z opiniami należy bardzo starannie opracować wyniki ankiety i zwołać posiedzenie z udziałem tych wszystkich, którzy wnieśli zastrzeżenia. Na posiedzeniu komisji wszystkie opinie powinny być uzgodnione i nie wolno dopuścić do wydania normy niekompletnie uzgodnionej.

Wydanie normy niezgodnionej prowadzić musi do jej nie stosowania, a więc włożony wysiłek idzie na marne a co gorsza zostaje podważane zaufanie do normy, która ma być dokumentem technicznym najwyższej wartości.

Normy aparatury i urządzeń chemicznych powinny być opracowywane przez biura projektowo-konstrukcyjne przemysłu chemicznego lub też przez biura konstrukcyjne przemysłu maszynowego produkującego te urządzenia. W obu przypadkach musi być uzyskane wzajemne porozumienie użytkowników i producentów, co zostało już obszernie omówione.

Akcja normalizacyjna musi być planowana, przez co należy rozumieć jej programowanie a nie planowanie w rozumieniu takim jak np. planowanie produkcji przemysłowej. Opracowanie norm jest pracą typu zdecydowanie koncepcyjnego, a nawet często naukowego. Nie można więc tu narzucać ścisłych terminów i rygorystycznie wymagać bezwzględności ich dotrzymywania. Jeżeli w pracach normalizacyjnych będzie się rygorystycznie wymagać dotrzymywania terminów, to w większości przypadków, zwłaszcza dla norm bardziej zasadniczych i trudniejszych, podawane opracowania będą posiadały bardzo mierną wartość, będzie wiele zagadnień opracowanych bardzo pobieżnie

lub nawet błędnie. Nigdy nie można zapominać, że norma zła jest nieskończenie gorsza od braku normy.

Jeżeli zachodzi konieczność przyspieszenia pewnych prac normalizacyjnych, to należy rozłożyć opiekę nad ich autorem, a gdy wystąpią trudności rozwiązania, zorganizować pomoc lub ewentualnie zapewnić mu współpracę innych fachowców.

Teoretycznie możliwe jest opracowywanie norm przez odpowiednie komórki organizacyjne instytucji przemysłowych. Praktycznie wymaga to:

1. Istotnego zrozumienia ważności zagadnienia przez kierownictwo instytucji.
2. Wysokokwalifikowanego, bardzo doświadczonego fachowca jako kierownika komórki normalizacyjnej.
3. Zapewnienia najszerzej współpracy ze strony personelu technicznego danej instytucji.
4. Nieobciążania kierownika komórki normalizacyjnej innymi zadaniami, zwłaszcza terminowymi, wymagającymi przerwania prac normalizacyjnych będących w toku.

Realizacja tych wymagań jest praktycznie dość trudna. Kierownictwo instytucji z reguły zajęte całkowicie wykonaniem planowych zadań produkcyjnych zwykle nie wykazuje zainteresowania zagadnieniami nie mającymi bezpośredniego i szybkiego wpływu na produkcyjne wyniki zakładu.

Należałoby tu poruszyć jeszcze dwa ogromnej wagi zagadnienia dotyczące organizacji prac normalizacyjnych.

Nie wolno wydawać norm urządzeń niewypróbowanych w tych wszystkich przypadkach, gdy może zachodzić najdrobniejsza bodaj wątpliwość poprawności i właściwości rozwiązania. Jeżeli przy przyjmowaniu projektu normy przez komisję były wysuwane jakieś zastrzeżenia, których słuszności nie można było całkowicie obalić, należy podjąć próbną produkcję przedmiotu normy i dopiero po praktycznym stwierdzeniu jej bezbłędności i przydatności można wydać normę jako zatwierdzoną do użytku. Należy pamiętać, że norma jest dużym udogodnieniem dla projektanta i dla wykonawcy, a więc po jej ukazaniu się jest zwykle natychmiast stosowana. Jednak wprowadzenie normy błędnej może spowodować nieobliczalne szkody i straty.

Drugim ważnym zagadnieniem jest niedopuszczalność publikowania normy na urządzenia, dla których nie ma wykonawcy, lub istnieją poważne przeszkody wykonania przedmiotu normy. Najbardziej typowym przykładem tego jest Polska Norma „na kołnierze przyspawane z szyszką”. Kołnierze te są technicznie najbardziej uzasadnione, zwłaszcza dla wyższych ciśnień i należałoby je stosować jak najszerzej. Konstruktorzy, praktycznie mało doświadczeni i niedostatecznie obeznani z warunkami dostaw, z reguły wprowadzają do projektów kołnierze według cytowanej normy i mają techniczne racje. I tu następują kłopoty. Inwestorzy nie mogą nigdzie nabyć tych kołnierzy i zwracają się o zmiany projektów, najczęściej jeszcze z dość krytycznymi uwagami o praktycznej wartości otrzymanego projektu. Norma taka jest gorsza od żadnej, a niestety nie jest ona jedyną tego rodzaju.

Przytoczony przykład świadczy najdobitniej o tym, że nie można publikować normy nawet najbardziej uzasadnionej technicznie, jeżeli nie ma możliwości praktycznego jej stosowania. Należy zwracać na to uwagę również przy normach, które mają być wydawane na podstawie prac badawczych. Bez sprawdzenia przydatności normy na instalacjach przemysłowych norma nie powinna być zatwierdzona i może być opublikowana ewentualnie jedynie jako „Projekt normy”.

Wszystkie uwagi przytoczone w niniejszym rozdziale wskazują, że zagadnienie opracowania normy, która by odpowiadała praktycznym wymaganiom i spełniała warunki stawiane dobrej normie, jest zagadnieniem bardzo ważnym i wymaga pracy wysokokwalifikowanych fachowców.

Brakoróbstwo w zakresie norm jest najgorszym i najkosztowniejszym rodzajem brakoróbstwa.

Oparcie akcji normalizacyjnej o doświadczenia Związku Radzieckiego

Zagadnienie to jest w zasadzie tak jasne i oczywiste, że nie wymaga szerszego uzasadnienia.

Polska korzysta bardzo szeroko z pomocy Związku Radzieckiego a gospodarka obu krajów jest bardzo ściśle ze sobą powiązana i więzy te stale się zacieśniają.

W tych warunkach normy, będące ekonomicznym ujęciem zagadnień technicznych muszą we wspólnej gospodarce odgrywać bardzo poważną rolę, zwłaszcza jeżeli chodzi o zamienność i warunki pracy urządzeń będących obiektem wymiany handlowej. Produkcja przemysłowa Związku Radzieckiego jest ogromnie rozwinięta a więc i ilość norm stosowanych w przemyśle radzieckim jest bardzo duża.

Z norm tych powinniśmy jak najszerzej korzystać, przez co ułatwimy sobie bardzo pracę i poważnie ją przyspieszymy.

W dziedzinie aparatury chemicznej zostały wydane w Związku Radzieckim przez przemysł budowy urządzeń chemicznych normy resortowe.

Jak już podałem, normy resortowe Ministerstwa Przemysłu Chemicznego zostały opracowane na podstawie tych norm radzieckich. Rozpoczęta praca powinna być kontynuowana i sądzę, że trudności kompetencyjne, kto ma prowadzić te prace, powinny zostać przełamane, jako może najmniej istotne dla tej sprawy.

Istnieje natomiast trudność, której nie można było dotąd pokonać, a jest nią trudność otrzymania opublikowanych norm radzieckich w ilościach potrzebnych dla przemysłu. Stworzenie podstaw organizacyjnych dla stałego otrzymywania norm i normalii radzieckich w ilościach potrzebnych dla naszego przemysłu jest więc zagadnieniem istotnym. Sądzę, że sprawa ta może być wdzięcznym polem działania dla Polskiego Komitetu Normalizacyjnego. Jeżeli mamy w Polsce naprawę korzystać z doświadczeń radzieckich na odcinku normalizacji i dostosować nasze normy dla osiągnięcia pełnych korzyści ze współpracy gospodarczej, to normy i normalie radzieckie powinny być w Polsce co najmniej równie łatwe do nabycia jak Polskie Normy.

Poza tym Polski Komitet Normalizacyjny powinien być w jak najbliższym kontakcie z „Uprawnieniem po Standaryzacji” i mieć dokładne informacje o zamierzeniach normalizacyjnych w Związku Radzieckim, aby nie mogło się zdarzyć, że będziemy opracowywali lub wydaliśmy normy oparte na takich normach radzieckich, które mają zostać zmienione. Musimy bowiem uwzględnić, że prace normalizacyjne w Związku Radzieckim postępują bardzo szybko naprzód, i przy realizowanym tam postępie technicznym muszą zachodzić zmiany norm.

Zasadnicze kierunki prac normalizacyjnych

Zagadnienie normalizacji elementów aparatury chemicznej i całych aparatów zostało omówione dostatecznie szeroko w poprzednich rozdziałach. Należałoby tu tylko jeszcze raz wskazać na konieczność usunięcia trudności natury kompetencyjnej i po ustaleniu instytucji właściwej i warunków opracowywania tych norm pchnąć prace zapoczątkowane przez Komisję Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego energicznie naprzód.

Dziedziną kompletnie zaniedbaną w zakresie normalizacji są tworzywa tzw. sztuczne produkowane w kraju na coraz szerszą skalę. Stosowanie tych tworzyw do aparatury chemicznej napotyka na poważną trudność, jaką jest brak danych odnośnie właściwości produkowanych tworzyw. Brak ten praktycznie uniemożliwia stosowanie nowych tworzyw do budowy aparatury chemicznej.

Jak najszybsze opracowanie norm produkowanych gatunków tworzyw sztucznych jest konieczne. Normy te powinny zawierać gwarantowane przez producentów wartości wytrzymało-

ści mechanicznych i odporności korozyjnej. Muszę tu podkreślić, że najwymyślniejsza propaganda ani też żadne nakazy stosowania nie przyczynią się tak do rozpowszechnienia tych tworzyw, jak wydanie norm dla tworzyw produkowanych, to jest tych, które istotnie będzie można nabyć w wytwórniach krajowych. Sądzę, że nie trzeba tu jeszcze raz uzasadniać, że należy zaniechać wydania norm dla tworzyw, których produkcja nie wyszła jeszcze z okresu prób i o których wiadomo, że są bardzo dobre ale praktycznie nieosiągalne w ilościach wystarczających dla zaspokojenia najpilniejszych potrzeb przemysłu budowy aparatury chemicznej.

Bardzo ważnym zagadnieniem jest właściwe skoordynowanie prac normalizacyjnych. Wobec zarysowujących się bardzo słusznym tendencji wzmożenia prac normalizacyjnych zachodzi obawa, by akcja ta nie przybrała form tzw. radosnej twórczości, w wyniku której ta sama norma byłaby opracowywana przez kilka resortów lub nawet przez kilka zakładów tego samego resortu. Sprawa ta wymaga przemyslenia, by został osiągnięty zamierzony cel uporządkowania akcji bez nadmiernych czynności administracyjnych i ogromnych wykazów, w których większość rubryk pozostaje niewypełniona, jak to się niestety zdarza w bardzo wielu przypadkach.

Normalizacja w przemyśle włókien sztucznych

389:677.46/47

J. Liwowski

Wstęp

Przemysł nowoczesny bazuje na ściśle opracowanym procesie technologicznym, elementami którego są dokładnie zdefiniowane materiały wchodzące do produkcji, fazy przejściowe w cyklu produkcyjnym, wreszcie efekt końcowy procesu — produkt jest też dokładnie określony. Ścisłe określenie materiałów do produkcji, półproduktów i produktów to są właśnie normy, normy dla surowców i materiałów pomocniczych, normy dla półproduktów, normy dla produktów końcowych.

Procesy wytwarzania włókien sztucznych, tak z polimerów naturalnych (celuloza, białko) jak i z polimerów syntetycznych, są złożone, liczne z nich są nieodwracalne, cykl produkcyjny jest długi. Czynniki te więc wpłynęły na konieczność bardzo ścisłego opracowania procesu technologicznego, dokładnego określenia poszczególnych parametrów procesu, ścisłego określenia granic, tj. dopuszczalnych odchyleń dla poszczególnego parametru, ażeby można było otrzymywać reprodukuje się wyniki końcowe.

Potrzeby procesu produkcyjnego przyczyniły się do ścisłego sprecyzowania wymogów stawianych surowcom podstawowym do produkcji włókien jako też dla szeregu materiałów pomocniczych i artykułów technicznych.

Wymogi zmusiły wytwórców tych materiałów do uwzględnienia potrzeb przemysłu włókien sztucznych dając podstawę do norm takich materiałów, jak celuloza, ług sodowy, kwas siarkowy, dwusiareczek węgla i inne.

Zarys historyczny prac normalizacyjnych w przemyśle włókien sztucznych

W początkowej fazie rozwoju przemysłu każdy zakład produkcyjny, przy zawieraniu transakcji kupna—sprzedaży z nowym odbiorcą, podawał najbardziej charakterystyczne cechy swojego produktu, uzupełniając podane warunki techniczne wzorami — próbami.

Kiedy produkcja światowa włókien sztucznych wzrosła do około 200 000 ton rocznie (co nastąpiło w r. 1928), a włókno sztuczne w tym czasie stało się przedmiotem ożywionego handlu międzynarodowego, zaistniała konieczność pewnego uporządkowa-

Niewątpliwie ważna jest sprawa formy normy. Posiadamy na to normę dość jasno określającą jak powinna wyglądać norma i jaki powinien być układ treści. Można by może wprowadzić pewne ulepszenie tej normy, lecz osobiście uważam, że nie powinna ona być zmieniana, gdyż zmiany wpłyną tylko na pewien czas na utrudnienie prac przy nowych normach, a nie przyczynią się do ułatwienia w korzystaniu z norm.

Na zakończenie pragnę jeszcze poruszyć zagadnienie dystrybucji norm. Wiele ważnych i potrzebnych norm dla bieżących prac jest nie do nabycia i instytucja rozprowadzająca zbywa zamówienia oświadczeniem, że norma jest wyczerpana.

Normy wyczerpane powinny być bieżąco drukowane ponownie i nie można tu stosować bezkrytycznie kalkulacji kupieckiej, gdyż brak jedynej normy może łatwo spowodować straty wielokrotnie większe niż koszt kilku jej nakładów.

W każdym razie powinna być w kraju bodaj jedna składnica posiadająca komplet wszystkich ważnych norm, a do obowiązków Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, powinno należeć czuwanie nad tym, aby wszystkie normy były powszechnie osiągalne, gdyż bez tego niemożliwa jest realizacja podstawowego zadania normalizacji — stosowania wydanych norm.

nia i usystematyzowania podstawowych cech sztucznego włókna i ujednolicenia metod badania.

W r. 1928 przedstawiciele szeregu europejskich wytwórni sztucznego jedwabiu założyli międzynarodowe biuro dla standaryzacji sztucznego włókna (Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles) tzw. Bisfa z siedzibą w Bazylei.

W r. 1932 Bisfa wydała pierwsze przepisy dla sztucznego jedwabiu, drugie wydanie przepisów Bisfy dla sztucznego jedwabiu wyszło w roku 1938, trzecie i ostatnie przepisy dostawy i badania sztucznego jedwabiu Bisfa wydała w 1950 r. Przepisy dla włókna ciętego wydane były w latach 1948—1953; przepisy dla jedwabiu kordowego oraz przepisy dla włókien syntetycznych ciągłych poliamidowych wydane zostały w r. 1953.

Normalizacja włókna sztucznego w Polsce

Przepisy międzynarodowe Bisfy nie zastępują norm sztucznego włókna; służą one jako podstawa przy zawieraniu transakcji w handlu zagranicznym włóknami sztucznymi, są materiałem dla opiniowania w wypadkach spornych i mogą być materiałem pomocniczym przy opracowywaniu właściwych norm.

Pierwsze polskie normy dla sztucznego jedwabiu opracowane były w r. 1946 przez komisję powołaną przez ówczesną Dyрекcję Przemysłu Włókien Sztucznych, będącą branżową komórką Centralnego Zarządu Przemysłu Włókienniczego. Właściwa planowa praca normalizacyjna w przemyśle włókien sztucznych rozpoczęła się w r. 1953.

Opracowano w tym czasie szereg norm dla produktów wytwarzanych przez ten przemysł i rozpoczęto ich opracowanie dla dalszych produktów. Prace te będą kontynuowane w r. 1954, co zostało pomieszczone w planie postępu technicznego na ten rok. W r. 1953 opracowane zostały normy dla następujących produktów:

1. Sól glauberska krystaliczna — produkt uboczny przy produkcji włókna wiskozowego.
2. Dwusiareczek węgla — produkt wytwarzany przez przemysł włókien sztucznych dla potrzeb własnych i dla innych przemysłów.

3. Włókno cięte typu bawełnianego — Tekstra
4. Włókno cięte typu wełnianego — Argona
5. Folia celulozowa — Tomofan

Następnie opracowane zostały jako normy zakładowe dla półproduktów:

6. Cykloheksanol rektyfikowany
7. Kaprolaktan

W opracowaniu, względnie w uzgadnianiu z zainteresowanymi przemysłami, są normy dla następujących produktów:

1. Włókno kazeinowe — Wipolan,
2. Jedwab wiskozowy,
2-a Jedwab wiskozowy kordowy,
2-b „ „ krep,
3. Włókna ciągłe syntetyczne — Steelon,
4. Żyłka steelonowa,
5. Szczecina steelonowa
i dla półproduktów,
6. Cykloheksanon rektyfikowany,
7. Płatki polimeru,
8. Przędza surowa.

Przy opracowywaniu posilkowano się jako materiałem pomocniczym GOST-ami, przepisami Bisfy, głównie zaś opierano się o materiały z własnych zakładów wytwórczych.

Prócz opracowań norm dla produktów i półproduktów oraz współpracy przy opracowywaniu norm dla materiałów stosowanych jako surowce w przemyśle włókien sztucznych (celuloza, kwas siarkowy, ług sodowy, kazeina, fenol) pod koniec 1953 r. rozpoczęto opracowywać resortowe normatywy projektowania. Na skutek mylnego pojmowania celu i zadań normatywów projektowania akcja ta uległa pewnemu zahamowaniu i rozwinię się dopiero w r. 1954.

Niedociągnięcia w pracy normalizacyjnej, które wpływają hamująco na samą pracę

W pracach normalizacyjnych stwierdzamy pewną dwutorowość i brak ujednoliconej metody opracowań.

Dwutorowość występuje np. w tym, że branżowe komórki PKN, tzw. zakłady (np. Zakładów Włókiennictwa), opracowują normy cząstkowe (normy związane) jak klasyfikacja, znakowanie, warunki odbioru itp. dla włókien sztucznych i powinno być opracowywane przez wytwórcę tj. przez przemysł włókien sztucznych, a nie przez Zakład Włókiennictwa, który reprezentuje odbiorców włókna sztucznego. Brak ujednolicenia opracowań polega na tym, że każdy przemysł inaczej opracowuje normy. Pełna norma zdaniem naszym powinna składać się ze wstępu, określeń specyficznych dla danej gałęzi przemysłu, wymogów technicznych, kryteriów klasyfikacyjnych, metod badania, warunków odbioru, znakowania i opakowania.

Niektóre przemysły, jak np. przemysł papierniczy, każde oznaczenie cechy charakteryzującej produkt (w tym wypadku celulozę) traktują jako odrębną normę związaną. Brak jednolitości opracowań norm wprowadza pewien chaos. Następnie brak jest obowiązujących przepisów, kiedy norma zakładowa może stać się normą resortową i jakie muszą być wypełnione warunki, żeby norma resortowa stała się polską normą PN, wreszcie czy kolejność: ZN → RN → PN jest obowiązującą zawsze, względnie w jakich wypadkach obowiązuje.

Nie ulega wątpliwości, że normalizacja materiałów do produkcji, produktów, narzędzi pracy, metod itp. staje się nieodzowna, gdyż wprowadza usystematyzowanie, ujednolicenie — z chaosu powstaje układ usystematyzowany. Korzyści takich usystematyzowanych układów są bezsporne i nie wymagają uzasadnienia.

Nie można jednak przejść do porządku nad poruszonymi już wyżej zagadnieniami, jak wielotorowość, dowolność układu normy, brak wyraźnych przepisów odnośnie kwalifikowania normy

(ZN, RN, PN), brak określenia czasu, w ciągu którego resort winien zatwierdzić normę na wniosek przemysłu. Brak jasności nie przyczynia się bynajmniej do postępu prac w dziedzinie normalizacji.

Skutki produkcji towaru nie odpowiadającego normie

Jeszcze jeden moment wydaje się na tyle ważny, że należałoby go poruszyć i wszechstronnie omówić.

Normę dla produktu, będącego przedmiotem kupna—sprzedaży, opracowuje wytwórca produktu w oparciu o realne wyniki osiągane i dyskontujące planowany postęp techniczny na najbliższy okres. Opracowana norma jest uzgadniania z użytkownikiem (odbiorcą, przetwórcą, konsumentem) danego produktu. Punkty nie uzgodnione na poziomie centralnego zarządu są przedkładane resortom do rozstrzygnięcia. O ile resort w danym czasie nie może przyznać słuszności żadnej ze stron, ustalony zostaje „modus vivendi“ na określony czas, tzn. po upływie którego wytwórca obowiązany jest zmienić daną cechę do poziomu wymogów odbiorcy.

Powyższe jest jasne i nie wymaga komentarza.

Sprawa komplikuje się, gdy zakład wytwórczy wytwarza produkt, który nie odpowiada normie uzgodnionej z odbiorcą lub zatwierdzonej przez resort, czy wydanej przez PKN.

Typowy sposób postępowania zakładu, który wytwarza produkt nie odpowiedniej jakości jest następujący.

Zakład wstrzymuje wysyłki nie wykonując dostaw materiału wg ustalonego rozdzielnika; zainteresowany przez odbiorcę stwierdza, że wytwarzany przez niego produkt wg jakości nie jest zgodny z obowiązującą normą, zaznaczając, że gdy odbiorca zaakceptuje jakość niższą, tj. taką jaką produkt posiada, wówczas zakład wznowi wysyłki. Niekiedy dostawca żąda akceptacji niższej od obowiązującej normy jakości produktu przez władzę zwierzchnią odbiorcy tj. przez odpowiedni centralny zarząd. Stawiając odbiorcę, tj. w danym wypadku zakład włókien sztucznych, w położeniu bez wyjścia, zmusza się go do wybrania mniejszego zła. Dla uniknięcia awarii i przerwy w produkcji grożącej nieobliczalnymi wprost stratami bezpośrednimi i pośrednimi, zakład godzi się na odbieranie produktu nie odpowiadającego obowiązującej normie.

Gdyby opisany wypadek był poszczególnym wynikiem jakiejś awarii, można byłoby przejść nad nim do porządku, lecz gdy sytuacja taka powtarza się stale i staje się nieomal regułą, przestaje być ona zagadnieniem obchodzącym tylko dwa zakłady, wychodzi nawet poza orbitę zainteresowań dwóch przemysłów, a staje się już problemem w skali gospodarki państwowej, gdyż niższa jakość użytego do produkcji materiału nie tylko powoduje wzrost zużycia tego materiału, lecz również stratę innych materiałów użytych do produkcji, wzrost odpadków i pogorszenie jakości produktu końcowego. Następstwem rzekomo „dobrowolnej“ zgody przyjęcia materiału do produkcji o jakości niższej od tej, jakiej wymaga proces technologiczny wytwarzania włókna sztucznego (a która uwidoczniła się w uzgodnionej, względnie zatwierdzonej normie), są zakłócenia w procesie wytwarzania włókna sztucznego, zwiększone zużycie surowców i obniżenie jakości produktu końcowego.

Dostawca (wytwórca materiałów do produkcji) uważa, że spełnił wszystko to co do niego należało, ponieważ uprzedził odbiorcę, że produkt przez niego wytwarzany nie odpowiada obowiązującej jakości i że taki produkt został wysłany na żądanie odbiorcy, któremu wiadome jest, że jego jakość nie jest zgodna z obowiązującą normą. W oparciu o powyższe dostawca nie uznaje nawet reklamacji zgłaszanych przez kontrolę techniczną zakładu odbierającego reklamowany produkt.

Tego rodzaju niefrasobliwe podejście wytwórcy do problemu jakości nie jest właściwe, gdyż wyrażenie zgody przez odbiorcę na przyjęcie towaru nie odpowiadającego jakości określonej obowiązującą normą nie może chronić wytwórcy od skutków prawnych związanych z dostarczeniem produktu nieodpowied

niej jakości. Upředzenie odbiorcy, że wytwarzany produkt jest niższej jakości i nie odpowiada normie może chronić kierownictwo i kontrolę techniczną zakładu wytwórczego przed osobistą odpowiedzialnością za wypuszczenie towaru nieodpowiedniej jakości, lecz nie może asekurować zakładu przed odszkodowaniami za straty poniesione przez odbiorcę.

Poruszone sprawy mają olbrzymie znaczenie dla dalszego rozwoju gospodarki przemysłowej i dla postępu technicznego i wymagają spieszego rozwiązania. Spory między dostawcą a odbiorcą powinny być szybko załatwiane i to nie tylko pod względem formalnym (decyzja Komisji Arbitrażowych), lecz również rzeczowo z uwzględnieniem czynnika technicznego. O ile zagadnienie poruszone nie znajdzie właściwego rozwiązania, prace normalizacyjne będą zawieszane w powietrzu, nie będą mieć silnej podstawy.

Zrozumiałe jest, że dla właściwego rozwiązania tak „delikatnego” problemu, jak zastosowanie sankcji wobec wytwórcy produktu nie odpowiadającego obowiązującej normie, wymagana jest duża ostrożność.

Pobłażliwość prowadzić będzie do zaniku postępu technicznego w procesie wytwarzania, zbyt zaś surowe miary zastosowane przy przekroczeniach na odcinku jakości (oczywiście w dół) prowadzić będą do asekurowania się w samej normie, tj. zakłady będą dążyć do obniżenia cech jakościowych charakteryzujących dany produkt, przytaczając na potwierdzenie słuszności swojego stanowiska nieograniczoną ilość dowodów, faktów natury ogólnej i specyficznej dla poszczególnego zakładu.

Nie wymaga dowodzenia, że tego rodzaju „asekurowane” normy też nie sprzyjają postępowi technicznemu.

Wnioski

Wydaje się, że środki prowadzące do celu, tj. do poprawy jakości wytwarzanego produktu, będą następujące:

1. Wymogi jakościowe stawiane produktom powinny być mocno mobilizujące w tym rozumieniu, że przy obecnym stanie techniki są one osiągalne przy dobrej i dobrze zorganizowanej pracy całego zespołu.

Produkt spełniający wszelkie wymagania należałoby oznaczyć jako gatunek I; odchylenia od poszczególnych cech charakteryzujących jakość produktu kwalifikują produkt do II względnie III gatunku, a w niektórych wypadkach nawet do IV, przy czym muszą być ściśle definicje dla każdego gatunku określające granice odchyleń dla poszczególnych cech każdego z nich.

2. Różnice cen między gatunkami powinny być dostatecznie duże, ażeby niedość dobra pod względem jakości praca zakładu nie mogła być z łatwością zrównoważona niewielkim prze-

kroczeniem produkcji ilościowej, jak to ma miejsce obecnie. W ten sposób osiągnięty zostanie czynnik mobilizujący zakład produkcyjny do podnoszenia jakości produktów wytwarzanych, zaś odbiorca produktów w gatunku niższym otrzyma rekompensatę za utrudnienia w produkcji przez zastosowanie w niej niepełnowartościowego materiału i zachętę do takich usprawnień, które by niwelowały wpływ gorszej jakości użytego do produkcji materiału na jakość produktu końcowego. W większości wypadków obecne różnice cen między I a następnymi gatunkami mają charakter raczej symboliczny, a w żadnym wypadku nie odzwierciedlają istotnej wartości produktu.

Za przykład może posłużyć kazeina włókiennicza. Różni się tylko 2 gatunki kazeiny: I i II. Wprawdzie gatunek II jest określony pewnymi parametrami, ale w praktyce zapewne wszystko co nie jest gatunkiem I zaliczane jest do gatunku II. Cena za kg gatunku I wynosi zł 26.—, za gatunek II — zł 22.—. Różnica jest tu tak minimalna, że absolutnie nie odzwierciedla istotnej wartości i nie dziwnego, że ilość wytwarzanego gatunku I jest minimalna (wynosi nie więcej niż 20%), ponieważ wytwórca nie jest zainteresowany w polepszaniu jakości.

Rzeczywista zaś wartość dostarczanego II gatunku kazeiny w stosunku do gatunku I waha się między 80 a 50%.

3. Współzawodnictwo między zakładami powinno uwzględniać przede wszystkim jakość wytwarzanych produktów, przy czym jako miara jakości nie wystarczy procent I gatunku, lecz jeszcze powinna być brana pod uwagę opinia co do jakości wydana przez głównych odbiorców produktu.

Poruszone zagadnienia nie wyczerpują bardzo trudnego określenia jaka powinna być norma jakościowa produktu, jeśli ma mobilizować wytwórcę do podnoszenia w sposób ciągły jakości produktu i być motorem postępu technicznego.

Z drugiej strony nie możemy pominąć również i tej okoliczności, że odbiorca bardzo często stawia dostarczalnemu materiałowi niezmiernie wysokie wymagania, które w danym etapie produkcji są nieosiągalne i ma skłonność przypisywania otrzymywanemu do produkcji materiałowi nadmierny — nierzeczywisty wpływ na jakość produktu końcowego.

Uchwycenie właściwego złotego środka między dążeniami wytwórcy do przełomowania takiej normy dla produktu, która asekurowałaby go przed reklamacjami, a wysiłkami odbiorcy do wywindowania normy na nieosiągalny na danym etapie poziom w celu wytłumaczenia własnej złej pracy przez niską jakość surowca, jest sprawą niejednokrotnie bardzo trudną.

Trudności te wpływają niewątpliwie hamująco na prace normalizacyjne.

Komunikat

Podgrzewanie i odparowywanie roztworów za pomocą palnika nurnikowego o bezpłomiennym spalaniu

L. Leśniewicz

W związku z pracami dotyczącymi procesów spalania i zgazowania przystosowano palnik bezpłomiennego spalania do podgrzewania i zateżania roztworów przez spalanie gazu opałowego pod powierzchnią cieczy. Zbudowano ćwierćtechniczną aparaturę składającą się z wyparki, palnika nurnikowego oraz instalacji sprężającej i kontrolno-pomiarowej. Wykonano próby zateżenia roztworów soli kuchennej, siarczanu sodu, chlorku wapnia, kwaśnych roztworów z galwanicznej obróbki metali oraz wywaru gorzelnianego. Przy zastosowaniu gazu miejskiego o wartości opałowej ok. 3 400 kcal/Nm³ uzyskano współczynnik sprawności odparowania do 91% przy cieplnym obciążeniu powierzchni przekroju palnika 2,5·10⁶ kcal/m²/godz. Zastosowanie bezpłomiennego spalania powoduje bardzo równomierne działanie palnika nurnikowego, stabilizuje strefę spalania nawet przy nagłych zmianach przeciwcisnienia oraz umożliwia spalanie przy współczynniku nadmiaru powietrza 1,0 — 1,05. Doświadczenia wykazały, że wytrącenie kryształów z roztworu nie powoduje pogorszenia sprawności odparowania, gdyż ciepło oddawane jest głównie nie przez powierzchnię grzejną (jak w aparacie wyparnym o ogrzewaniu przeponowym), lecz przez gorące gazy spalinowe. Nie istnieje więc możliwość zarastania powierzchni grzejnej. Stwierdzono, że zależnie od własności cieczy i warunków procesu palnik może być wykonany ze stali miękkiej, stali chromowo-niklowej, ołowiu lub materiałów chemicznych. Istotną cechą urządzenia jest możliwość odparowania cieczy w naczyniach otwartych takich, jak zbiornik metalowy, wanna ceramiczna, zbiornik betonowy, kadz drewniana. W ramach współpracy Zakładu Projektowania Technologicznego Politechniki Warszawskiej z Instytutem Chemii Ogólnej aparaturę do odparowania za pomocą palnika nurnikowego, opracowaną i wykonaną przez ten Zakład na Politechnice, wykorzystano w badaniach półtechnicznych IChO do zateżenia silnie korodujących roztworów z hydrolizy, zawierających wolny kwas siarkowy.

Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego

IV. Zależność szybkości reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki od temperatury i obecności katalizatora^{1,2,3)}

66.074.378.1:546.623.226--81.09

S. Bretsznajder i W. Augustyn

Badano wpływ temperatury i obecności katalizatorów na szybkość reakcji między tlenem a dwutlenkiem siarki zaabsorbowanym w roztworze zasadowego siarczanu glinowego. Obliczono wartości średnie pozornej energii aktywacji, które wynoszą dla reakcji w atmosferze powietrza $A = 7160$ cal/mol, w atmosferze 98% tlenu $A = 8750$ cal/mol. Współczynnik temperaturowy badanej reakcji jest równy przeciętnie $1,5 \div 1,6$; w warunkach w których reakcja przebiega bardzo szybko (w atmosferze 98% tlenu w wysokiej temperaturze lub w roztworach rozcieńczonych), wartość tego współczynnika maleje do $1,16 \div 1,2$. Stwierdzono, że obecność jonów Fe^{+++} , Mn^{+++} lub małych ilości związków utleniających (jak H_2O_2 , $NaNO_2$) przyspiesza katalitycznie badaną reakcję. Działanie światła słonecznego przyspiesza reakcję, jeżeli istnieją warunki sprzyjające szybkiemu przebiegowi procesu.

Исследовано влияние температуры и присутствия катализаторов на скорость реакции кислорода с двуокисью серы, абсорбированной в растворе основного сернокислого алюминия. Вычислены средние значения кажущейся энергии активации, равные для реакции в воздушной среде $A = 7160$ кал/мол, в среде 98% кислорода — $A = 8750$ кал/мол. Температурный коэффициент исследуемой реакции равен в среднем $1,5 \div 1,6$; в условиях, в которых реакция протекает с большой скоростью (в среде 98% кислорода, при повышенной температуре или в разбавленных растворах). Констатируется, что исследуемая реакция ускоряется каталитическим действием ионов Fe^{+++} , Mn^{+++} или небольших количеств окисляющих соединений, как H_2O_2 , $NaNO_2$. Действие солнечного света ускоряет реакцию при наличии условий способствующих протеканию процесса с большой скоростью.

The influence of temperature and of the presence of catalysts on the velocity of reaction between oxygen and sulphur dioxide absorbed in solution of basic aluminium sulphate has been investigated. The average values of apparent energy of activation (for the reaction in atmosphere of air: $A = 7160$ cal/mol, in the atmosphere of 98% of oxygen: $A = 8750$ cal/mol) have been calculated. The coefficient of temperature of the reaction investigated equals on average $1.5 \div 1.6$; in conditions in which the reaction is very fast (in atmosphere of 98% of oxygen, at high temperature, or in diluted solutions) the value of coefficient falls to $1.16 \div 1.2$. It has been established that the presence of ions Fe^{+++} , Mn^{+++} , or of small quantities of oxidizing substances (as H_2O_2 , $NaNO_2$) accelerates catalytically the reaction investigated. The action of solar light accelerates the reaction in conditions which favour a fast course of the process.

W trzeciej części naszej pracy omówiliśmy wpływ takich czynników, jak stopień przemiany, stężenia substratów i związku absorbującego oraz stopień zasadowości na szybkość reakcji utleniania tlenem dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego.

Szybkość badanej reakcji w dużym stopniu zależy od temperatury i od obecności substancji katalizujących proces. Zbadaniu wpływu tych czynników na szybkość reakcji jest poświęcona niniejsza praca.

Omawiane tu doświadczenia były wykonane sposobem opisanym w poprzedniej części pracy³⁾. Do doświadczeń używaliśmy roztworu zasadowego siarczanu glinowego, zawierającego 100 g Al_2O_3 i od 80 do 100 g SO_2 w 1 litrze o stopniu zasadowości wyrażonym stosunkiem molowym $(SO_3)/(Al_2O_3)$ w roztworze $n_A = 2,50$. Sposób sporządzania roztworu absorbującego podaliśmy w pierwszej części pracy¹⁾.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki

Wykonaliśmy kilka serii doświadczeń nad utlenianiem dwutlenku siarki, zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego tlenem czystym oraz powietrzem. Doświadczenia te miały na celu znalezienie zależności szybkości reakcji utleniania od temperatury.

Przytoczymy tu wyniki dwóch serii pomiarów, w jednej z nich czynnikiem utleniającym było powietrze (tablica I), w drugiej — mieszanina zawierająca 98% tlenu i 2% azotu (tablica II).

Roztwór użyty w tych doświadczeniach zawierał 100 g Al_2O_3/l , $n_A = 2,50$.

Podobnie jak w poprzedniej pracy³⁾ w tablicach podaliśmy: czas od chwili rozpoczęcia reakcji, stężenia dwutlenku siarki C_{SO_2} , który w danej chwili jeszcze nie uległ utlenieniu, stopień przemiany x wyrażony w %, ilość dwutlenku siarki ulegająca utlenieniu w jednostce czasu tzn. bezwzględną szybkość reakcji

v_1 oraz względną szybkość reakcji v_2 , wyrażaną jako przyrost stopnia przemiany w jednostce czasu.

Tablica I

Utlenianie powietrzem (21% O_2)

I temperatura + 50°C

5 ml = 89,0 mg SO_2

Czas (min)	0	350	740	775
$C_{SO_2} \left(\frac{mg}{ml} \right)$	17,80	15,95	13,72	13,38
$x(\%)$	0	10,4	23,0	25,2
$v_1 \left(\frac{mg}{min} \right)$	0,0265	0,0308		
$v_2 \left(\frac{\%}{min} \right)$	0,030	0,0347		

II temperatura + 20°C

5 ml = 89,0 mg SO_2

Czas (min)	0	185	330	455	785	955
$C_{SO_2} \left(\frac{mg}{ml} \right)$	17,80	15,95	14,52	12,68	9,17	6,66
$x(\%)$	0	10,4	18,7	28,7	48,6	63,0
$v_1 \left(\frac{mg}{min} \right)$	0,0552			0,0610		
$v_2 \left(\frac{\%}{min} \right)$	0,0630			0,0685		

III temperatura + 40°C

5 ml = 89,0 mg SO₂

Czas (min)	0	150	345	525	720
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	17,80	14,66	9,78	5,97	1,61
$\alpha(\%)$	0	17,6	45,0	66,6	91,0
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,116		0,111		
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,131		0,123		

III temperatura + 55°C

5 ml = 92,9 mg SO₂

Czas (min)	0	20	50	75	90
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	18,58	14,14	8,31	3,72	3,2
$\alpha(\%)$	0	24,2	55,1	80,0	96,2
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	1,022		0,957		
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	1,103		1,028		

IV temperatura + 50°C

5 ml = 89,0 mg SO₂

Czas (min)	0	183	280	758
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	17,80	11,75	8,20	2,32
$\alpha(\%)$	0	34,2	54,0	87,1
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,171		0,0608	
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,193		0,0695	

IV temperatura + 70°C

5 ml = 92,9 mg SO₂

Czas (min)	0	15	20	35	40	50
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	18,58	11,43	9,54	4,74	4,17	1,60
$\alpha(\%)$	0	38,6	48,5	74,2	77,4	95,2
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	2,260		1,539			
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	2,425		1,586			

V temperatura + 80°C

5 ml = 92,9 mg SO₂

Czas (min)	0	20	25	30	35
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	18,58	8,07	6,09	2,83	1,41
$\alpha(\%)$	0	56,4	67,0	84,4	92,1
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	2,62		2,22		
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	2,82		2,39		

Tablica II

Utlenianie mieszaniną 98% O₂

I temperatura + 20°C

5 ml = 83,1 mg SO₂

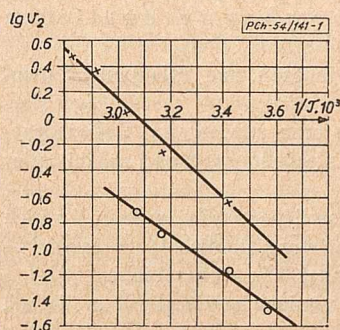
Czas (min)	0	150	240	350	440
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	16,62	10,21	7,22	4,53	1,41
$\alpha(\%)$	0	37,2	56,5	72,1	91,5
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,196		0,146		
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,235		0,175		

II temperatura + 40°C

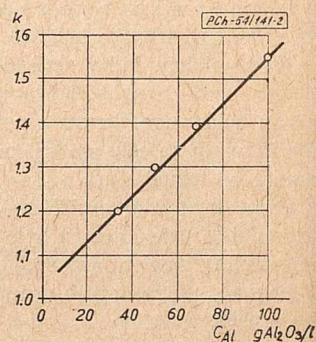
5 ml = 99,2 mg SO₂

Czas (min)	0	69	129	179
$C_{\text{SO}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right)$	19,8	12,16	5,07	0,45
$\alpha(\%)$	0	38,0	74,4	97,5
$v_1 \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right)$	0,547		0,538	
$v_2 \left(\frac{\%}{\text{min}} \right)$	0,55		0,54	

Z wyników pomiarów zestawionych w tablicach I i II wyznaczyliśmy za pomocą interpolacji graficznej średnie wartości względnej szybkości reakcji v_2 dla pierwszego okresu reakcji:



Rys. 1



Rys. 2

(do chwili osiągnięcia stopnia przemiany ok. $\alpha = 50\%$). Wartości te jak również ich logarytmy oraz temperatury bezwzględne pomiarów zestawiliśmy w tablicy III.

Tablica III

A. Utlenianie powietrzem (21% O₂)

Temperatura °C	5°	20°	40°	50°
Temperatura °K	278°	293°	313°	323°
v_2	0,032	0,065	0,130	0,193
$\lg v_2$ (dośw.)	-1,496	-1,187	-0,886	-0,716
$\lg v_2$ (obl.)	-1,49	-1,20	-0,88	-0,72

B. Utlenianie mieszaniną 98% O₂

Temperatura °C	20°	40°	55°	70°	80°
Temperatura °K	293°	313°	328°	343°	353°
v_2	0,22	0,55	1,10	2,42	2,82
$\lg v_2$ (dośw.)	-0,658	-0,260	0,041	0,384	0,450
$\lg v_2$ (obl.)	-0,66	-0,25	0,03	0,28	0,45

Na wykresie 1 są przedstawione zależności logarytmów względnych szybkości reakcji od odwrotności temperatur bezwzględnych. Są to linie proste odpowiadające równaniom dla procesu utleniania powietrzem:

$$\lg v_2 = -\frac{1500}{T} + 3,89 \quad (1)$$

dla procesu utleniania 98% tlenem

$$\lg v_2 = -\frac{1920}{T} + 5,87 \quad (2)$$

Obliczone za pomocą tych równań logarytmy szybkości reakcji dobrze zgadzają się ze znalezionymi doświadczalnie; wartości te są podane w ostatnich wierszach części A i B tablicy III.

Pozorna energia aktywacji reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego powietrzem może być obliczona ze wzoru

$$A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \quad (3)$$

W rozpatrywanym przypadku (reakcja rzędu zerowego) zamiast stosunku stałych szybkości reakcji można wprowadzić stosunek tych szybkości.

Dla zakresu temperatur 5° ÷ 50°C, gdy reakcja przebiega w atmosferze powietrza, mamy obliczoną za pomocą wzoru (3) wartość pozornej energii aktywacji $A_{21} = 7160 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$. Podobnie dla reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki 98% tlenem w zakresie temperatur 20° ÷ 80°C wartość pozornej energii aktywacji $A_{98} = 8750 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$.

Podane wyżej wzory (1) i (2) można zatem przedstawić w postaci równań:

$$\text{Wzór (1):} \quad \lg v_2 = -\frac{7160}{4,58 T} + 3,89 \quad (4)$$

$$\text{Wzór (2):} \quad \lg v_2 = -\frac{8750}{4,58 T} + 5,87 \quad (5)$$

Współczynnik temperatury reakcji k , równy stosunkowi szybkości reakcji dla dwóch temperatur różniących się o 10°C, został obliczony przez nas dla wartości szybkości reakcji interpolowanych z wykresu 1 i zakresu temperatur 20 ÷ 30°C.

W przypadku reakcji utleniania powietrzem

$$k_{21} = \frac{0,0888}{0,0584} = 1,52$$

Dla reakcji utleniania 98% tlenu

$$k_{98} = \frac{0,352}{0,220} = 1,60$$

Współczynnik temperaturowy reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki czystym tlenem jest wyższy od współczynnika dla reakcji utleniania powietrzem, zgodnie z wyższą wartością energii aktywacji pierwszego procesu.

Na uwagę zasługuje fakt, że współczynnik temperaturowy k nie zachowuje stałej wartości w całym zbadanym zakresie temperatur. Zjawisko to staje się szczególnie wyraźne w obszarze, w którym reakcja przebiega ze znaczną szybkością, więc w przypadku utleniania tlenem w 70 ÷ 80°C. Wartość współczynnika temperaturowego reakcji w tym zakresie jest równa tylko

$$k_{98}^{70^\circ} = \frac{2,82}{2,42} = 1,16$$

jest więc znacznie niższa od wartości współczynnika temperaturowego dla obszaru 20 ÷ 30°C, wynoszącej $k_{98}^{20^\circ} = 1,60$ (p.w.) lub 60 ÷ 70°C, równej

$$k_{98}^{60^\circ} = \frac{2,42}{1,38} = 1,75$$

Zauważyliśmy, że wartość współczynnika temperaturowego reakcji zależy również w dużym stopniu od stężenia roztworu absorbującego. Mianowicie obliczyliśmy następujące wartości współczynnika temperaturowego reakcji k w granicach temperatur od 20° do 40°C dla różnych stężeń zasadowego siarczanu glinowego w roztworze (obok są podane szybkości względne reakcji v_2 w temperaturze 40°C)

$$\begin{array}{lll} C_{Al} = 33 \text{ mg Al}_2\text{O}_3/\text{ml} & v_2 = 15,7 & k_{33} = 1,2 \\ C_{Al} = 50 \text{ mg Al}_2\text{O}_3/\text{ml} & v_2 = 4,0 & k_{50} = 1,3 \\ C_{Al} = 67 \text{ mg Al}_2\text{O}_3/\text{ml} & - & k_{67} = 1,38 \\ C_{Al} = 100 \text{ mg Al}_2\text{O}_3/\text{ml} & v_2 = 0,6 & k_{100} = 1,55 \end{array}$$

Wartości tu podane odpowiadają na wykresie (w układzie k jako funkcja C_{Al}) punktom leżącym prawie dokładnie na linii prostej (rys. 2). Z wzoru (3) wynika, że pozorna energia aktywacji reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego również zależy od stężenia zasadowego siarczanu w roztworze.

Porównując liczby podanego tu zestawienia widzimy, że istnieje związek między szybkością reakcji w układzie a wielkością współczynnika temperaturowego reakcji: im szybciej reakcja przebiega, tym jest niższa wartość współczynnika k , obserwujemy tu zatem zjawisko podobne, jak w przypadku zależności wielkości współczynnika temperaturowego reakcji od temperatury.

Należy zauważyć, że znalezione przez nas zależności (1), (2), (4) i (5) oraz wartości energii aktywacji i współczynników temperaturowych szybkości reakcji dotyczą szybkości reakcji bezpośrednio obserwowanych w warunkach naszych doświadczeń. Porównanie tak zrobione nie jest ścisłe: szybkości mierzone w różnych temperaturach odpowiadały różnym stężeniom tlenu rozpuszczonego w roztworze, rozpuszczalność bowiem tlenu w roztworze zasadowego siarczanu glinowego zmienia się dość znacznie wraz ze zmianą temperatury.

W pracy wykonanej wspólnie z K. Marczewską⁶⁾ znaleźliśmy, że roztwór zasadowego siarczanu glinowego o zasadowości $n_A = 2,50$, zawierający 100 g Al₂O₃/l rozpuszcza następujące ilości tlenu (ciśnienie 1 At O₂):

temp. °C	20°	40°	55°	70°	80°
cm ³ O ₂ (zreduk. do 0°C, 760 mm Hg) w 1 l roztworu.	6,57	4,86	4,47	4,12	3,97

Na tej podstawie obliczyliśmy poprawione wartości współczynnika temperaturowego k^1 dla reakcji w atmosferze 98% tlenu:

$$\begin{array}{ll} \text{w granicach temperatur 20—30°C} & k_{20}^1 = 1,83 \\ \text{w granicach temperatur 60—70°C} & k_{60}^1 = 1,86 \\ \text{w granicach temperatur 70—80°C} & k_{70}^1 = 1,20 \end{array}$$

Dla roztworu zawierającego 33,3 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ obliczyliśmy za pomocą interpolacji graficznej, że poprawiona wartość współczynnika temperaturowego reakcji $k_{33}^1 = 1,41$.

Wpływ obecności katalizatorów na szybkość reakcji utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego.

Z licznych wzmianek w literaturze wiemy, że pewne substancje przyspieszają katalitycznie w roztworze reakcję między dwutlenkiem siarki lub siarczynami i tlenem⁵⁾. Katalizatorami takimi są np. jony niektórych metali ciężkich, w szczególności miedzi, żelaza i manganu, oraz pewne związki o własnościach silnie utleniających, jak np. woda utleniona.

Wykonane przez nas doświadczenia miały na celu sprawdzenie, czy wspomniane związki przyspieszają również katalitycznie reakcję utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworach zasadowego siarczanu glinowego. Doświadczenia o charakterze prób jakościowych przeprowadziliśmy stosując dodatki związków utleniających — nadtlenku wodoru i azotynu sodowego oraz jonów żelaza, miedzi i manganu.

W pierwszych doświadczeniach nad działaniem katalitycznym związków utleniających stosowaliśmy roztwór zasadowego siarczanu glinowego o stężeniu 100 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$, 88,4 mg SO_2/ml i zasadowości $n_A = 2,5$. Jak zwykle do pomiaru brano próbki po 5 ml roztworu. Reakcję prowadzono w atmosferze powietrza w ciągu 8 godzin. Do dwóch próbek dodaliśmy po 0,020 g azotynu sodowego i po zakończeniu pomiaru znaleźliśmy, że utleniło się w jednej z nich 92%, w drugiej 78% całej ilości dwutlenku siarki. Do jednej próbki dodaliśmy 0,0012 g H_2O_2 i stwierdziliśmy po zakończeniu pomiaru 44% utlenienia SO_2 . W czwartej próbce, do której nie dodaliśmy substancji utleniającej, przereagowało 27% dwutlenku siarki.

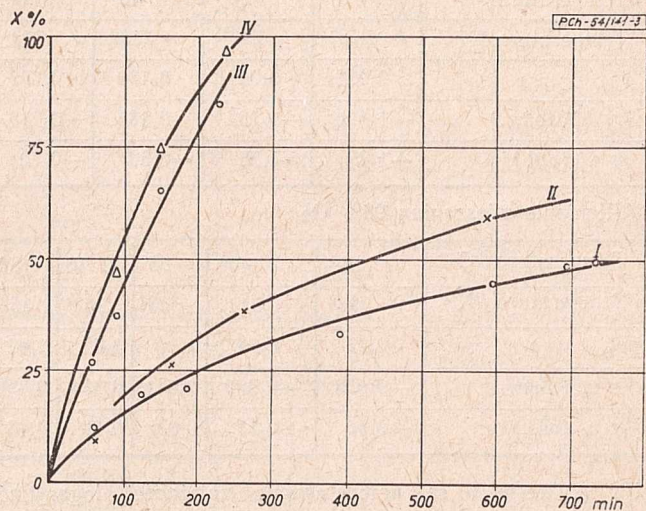
Ponieważ dodatek 0,020 g azotynu sodowego wystarczał do bezpośredniego utlenienia 9,8% SO_2 zawartego w próbce, a przereagowało SO_2 o 65% lub 51% więcej niż w próbce bez katalizatora, zdaje się nie ulegać wątpliwości, że azotyn sodowy katalitycznie przyspiesza reakcję. Użyty dodatek 0,0012 g H_2O_2 wystarczał, aby utlenić 2,3% SO_2 zawartego w próbce, utleniło się w obecności H_2O_2 o 17% więcej SO_2 niż w próbce bez dodatku H_2O_2 , zatem wpływ katalityczny dodanej wody utlenionej był również dość wyraźny.

Następne 4 próbki przygotowano w ten sposób, że do pierwszej dodano 0,01 g azotynu sodowego, do drugiej 0,005 g, pozostałe zaś dwie próbki utleniano bez dodatku katalizatora. Doświadczenie trwało 6 godzin. Po zakończeniu pomiaru stopień utlenienia SO_2 w próbce pierwszej wynosił 70%, w próbce drugiej 58%, w trzeciej 20%, w czwartej 23%. Również w tym doświadczeniu działanie katalityczne dodanego azotynu sodowego było zupełnie wyraźne. Dla porównania wykonaliśmy również doświadczenie stosując dodatek azotanu sodowego, ale nie stwierdziliśmy katalitycznego działania tego związku.

W dalszych doświadczeniach nad działaniem katalitycznym azotynu sodowego zauważyliśmy, że działanie to zależy od temperatury prowadzenia procesu: gdy w temperaturze $+20^\circ\text{C}$ pewien dodatek azotynu sodowego przyspiesza reakcję dwukrotnie, w temperaturze $+200^\circ\text{C}$ szybkość reakcji w obecności takiej samej ilości katalizatora wzrasta o 1/5, natomiast w temperaturze 300°C działania katalitycznego już nie stwierdziliśmy.

Badanie wpływu katalitycznego jonów metali ciężkich było utrudnione z tego względu, że siarczan glinowy używany w laboratoriach zawsze zawiera bardzo małe ilości związków żelaza. Do doświadczeń nad działaniem katalitycznym jonów metali ciężkich przygotowaliśmy siarczan glinowy wolny od żelaza przez przekształcanie czystego siarczanu glinu z roztworu zakwaszonego kwasem siarkowym w sposób opisany przez jednego z nas⁴⁾. Otrzymany produkt nie dawał dostroczalnego zabarwienia z rodankiem amonu. Z tak przygotowanego siarcza-

nu glinowego sporządziliśmy roztwór zasadowego siarczanu glinu o stopniu zasadowości $n_A = 2,78$. Doświadczenia nad utlenianiem dwutlenku siarki zaabsorbowanego w tym roztworze



Rys. 3

proceedziliśmy w temperaturze 40°C . Wykonaliśmy 4 serie doświadczeń, których przebieg jest przedstawiony na rys. 3.

I seria — utlenianie bez dodatku katalizatora

II seria — do roztworu dodano siarczanu miedziowego. Stosunek molowy miedzi do glinu w roztworze $\text{Cu}^{++}/\text{Al}^{+++} = 1/500$

III seria — do roztworu dodano siarczanu żelazowego. Stosunek molowy żelaza do glinu w roztworze $\text{Fe}^{+++}/\text{Al}^{+++} = 1/440$

IV seria — do roztworu dodano siarczanu manganowego w takiej ilości, by stosunek molowy $\text{Mn}^{++}/\text{Al}^{+++} = 400$.

Jak widać z wykresu, dodatek jonów miedzi przyspiesza nieznacznie reakcję utleniania dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego.

W obecności jonów żelaza i manganu szybkość reakcji bardzo znacznie wzrasta, przy tym mangan działa nieco silniej katalitycznie od żelaza.

Jak wykazały dalsze doświadczenia, działanie katalityczne jonu manganowego jest tym wyraźniejsze, im bardziej jest rozcieńczony roztwór. Doświadczenia te przeprowadziliśmy, stosując roztwór zasadowego siarczanu glinowego przygotowany w sposób opisany w poprzedniej części pracy, a więc nie oczyszczony szczególnie dokładnie od żelaza. Roztwór ten zawierał 100 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$ i stopień jego zasadowości był równy $n_A = 2,5$. Znaleźliśmy, że jeżeli przez dodanie pewnej ilości siarczanu manganowego zwiększa się w tym roztworze szybkość reakcji utleniania SO_2 o 20%, to dodanie tej samej ilości katalizatora do roztworu rozcieńczonego w stosunku 1:1 zwiększa szybkość reakcji o 100% w stosunku do szybkości reakcji niekatalizowanej.

W jednym doświadczeniu dodaliśmy do utlenionej próbki zamiast katalizatora 0,20 g mannitu. Nie zauważyliśmy, by dodatek ten wpłynął na szybkość badanej reakcji, wbrew obserwacjom niektórych autorów, którzy stwierdzili: ujemny wpływ dodatku mannitu na szybkość reakcji utleniania siarczynów tlenem.

Wpływ światła na szybkość reakcji

Kilku autorów zauważyło, że szybkość reakcji w roztworach wodnych między siarczynami i rozpuszczonym tlenem wzrasta pod działaniem światła.

W naszych doświadczeniach wielokrotnie sprawdzaliśmy, czy istnieje wyraźny wpływ światła na szybkość badanej reakcji, jednak zazwyczaj wpływ ten nie występował. Gdy w danym doświadczeniu stosowano część butelek (użytych jako naczynia

reakcyjne) z białego szkła, niektóre zaś butelki były z ciemnego szkła, nie dostrzegano różnic w przebiegu reakcji. Wpływ ten jednak wystąpił dość wyraźnie w kilku doświadczeniach, w których utleniano dwutlenek siarki zaabsorbowany w rozcieńczonych roztworach zasadowego siarczanu glinowego. Doświadczenia wykonano w ten sposób, że do próbek po 5 ml roztworu zasadowego siarczanu glinowego o zasadowości $n_A = 2,5$, zawierający w 1 ml 20,5 mg SO_2 i 100 mg Al_2O_3 , dodawano po 5 ml H_2O (rozcieńczenie 1:1) lub po 10 ml H_2O (rozcieńczenie 1:2).

Część próbek zamykaliśmy w butelkach z białego szkła, część zaś próbek znajdowała się w butelkach z ciemnego szkła.

W przypadku utleniania 98% tlenem znaleźliśmy:

Rozcieńczenie 1:1

Butelka z białego szkła — po 30 min. utlenienie 90,2%

Butelka z ciemnego szkła — po 33 min. utlenienie 87,4%

Rozcieńczenie 1:2

Butelka z białego szkła — po 23 min. utlenienie 97,0%

Butelka z ciemnego szkła — po 25 min. utlenienie 77,4%

Widać, że wyraźne różnice między szybkościami reakcji w środowisku naświetlanym i nienaświetlanym występują w przy-

padku roztworów rozcieńczonych, w których reakcja zachodzi szybko. W przypadku reakcji powolnej różnice zacierają się, np. utleniając dwie próbki (naświetlaną i nienaświetlaną) w atmosferze powietrza (gdy reakcja przebiega wolniej) zauważyliśmy, że układ naświetlony osiągnął stopień przemiany 89,2% po upływie 73 min, natomiast układ reagujący w ciemności po 83 minutach osiągnął ten sam stopień przemiany. Wyjaśnienie omawianego zagadnienia wymaga dalszych, systematycznych badań.

Otrzymano 20.III.54.

Literatura

1. Bretsnaider S., Augystyn W., Przem. Chem., (33)10, 135 (1954)
2. Bretsnaider S., Przem. Chem., (33)10, 183, (1954)
3. Bretsnaider S., Augystyn W., Przem. Chem., (33)10, 250, (1954)
4. Bretsnaider S., Zeszyty Naukowe Politechniki Warszawskiej. Chemia — Zeszyt Nr 1 (w druku)
5. Bretsnaider S., Przem. Chem., (31)8, 276, (1952)
6. Bretsnaider S., Marczeńska K., praca nie opublikowana

Krystalizacja solanek przygotowanych jonitami

Z. Czerwiński i A. Narebska

661.426.2:66.065.511:661.183.38

Zakład Chemii Fizycznej Uniw. M. Kopernika w Toruniu

Solanka surowa podczas krystalizacji pokrywa się krystaliczną powłoką — „kożuchem” hamującym szybkość krystalizacji solanek. Po przepuszczeniu przez kolumny wypełnione kationitem i anionitem solanka wykazuje korzystne własności i jest pozbawiona $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, który powoduje powstawanie „kożucha”. Solanka przygotowana do krystalizacji za pomocą jonitów krystalizuje cztery razy szybciej niż solanka surowa.

Сырой соляной раствор покрывается во время кристаллизации кристаллическим покровом, „кожухом”, тормозящим скорость кристаллизации рассолов. Соляной раствор, проведенный через колонны наполненные анионитами и катионитами, проявляет хорошие свойства, причем отсутствие $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ препятствует возникновению „кожуха”. Соляной раствор, приготовленный к кристаллизации при помощи ионитов, кристаллизуется 4 раза скорее сырого соляного раствора.

During crystallization on the surface of crude brine a crystalline crust is formed which checks the speed of the process. After passing through anion and cation exchanger columns the brine showed good qualities and did not contain $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ which causes the formation of crystalline crust. The brine treated with ion exchangers crystallizes four times quicker than the crude brine.

Wstęp

Chlorek sodu, otrzymywany z solanek jest podstawowym produktem naszych warzelní. Podczas krystalizacji żupy solne napotyka się na kłopotliwe zjawisko powstawania powłoki krystalicznej (zwanej „kożuchem”) na powierzchni parowania solanek. Tworząca się powłoka, utrzymująca się na granicy fazy gazowej i ciekłej, zmniejsza szybkość krystalizacji solanek przy solankach dobrze krystalizujących niekiedy do 30%.

Tematem uprzednich naszych prac (1, 2, 3, 4.) było opracowanie metod usuwających szkodliwe działanie „kożucha”. Jedną z tych metod jest obecnie stosowana z bardzo dobrym skutkiem przez żupę solną w Inowrocławiu.

W przeprowadzonych badaniach ustaliliśmy, że główną przyczyną powstawania powłoki krystalicznej jest kwaśny węglan wapniowy występujący stale w roztworach solanek, gdyż jest doprowadzany z wodą używaną do ługowania soli kamiennej. Potwierdzone to zostało na drodze eksperymentalnej podczas parowania sztucznie przygotowanych solanek o składzie odpowiadającym solankom naturalnym. Następnie wykazaliśmy (2), że powłoka krystaliczna nie występuje, gdy zmniejszymy napięcie powierzchniowe przez dodanie do solanki ciał powierzchniowo czynnych. Podobnie zachowuje się solanka przy zmianie wartości pH od 8 do 3 — 4.

Wartość pH obniżaliśmy przez dodanie silnych kwasów, ta-

kich jak HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , a także słabych, jak octowy, winowy, cytrynowy i inne. Zwróciliśmy również uwagę, że obecność w solance sorbentów (2) takich jak węgiel aktywowany, żel kwasu krzemowego, permutyt i kationit (uprzednio przepłukany kwasem solnym) wpływa na zmianę stężenia jonów wodorowych, przesuwając wartość pH do obszaru kwaśnego.

W roztworze kwaśnym następuje przekształcenie kwaśnego węglanu wapniowego przez reakcję podwójnej wymiany w chlorek wapniowy. Obecnie solanka powinna krystalizować dobrze, gdyż została usunięta główna przyczyna tworzenia się powłoki krystalicznej.

Roztwór kwaśny możemy otrzymać przepuszczając solankę przez kolumnę wypełnioną kationitem. Wobec tego przystąpiliśmy do szczegółowego zbadania działania kationitu na zmianę stężenia jonów wodorowych oraz wpływu pH na szybkość krystalizacji solanek.

Żupa solna w Inowrocławiu paruje solanki w panewkach żelaznych, w których kwaśna solanka powoduje korozję wywołującą zabarwienie solanki i wykrywalizowanej soli na kolor brunatno-zielony. Dla zapobieżenia temu należało zmienić odczyn solanki na obojętny przepuszczając ją przez kolumnę wypełnioną anionitem.

Tak przygotowaną solankę użyliśmy do przeprowadzenia prób na szybkość krystalizacji w porównaniu z surową solanką nieoczyszczoną od $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Część doświadczalna

A. Analiza ilościowa solanki

Solankę surową umieściliśmy w balonie szklanym objętości 50 l i poddaliśmy analizie ilościowej dla ustalenia składu chemicznego (tablica 1 i 2)

Tablica 1
Analiza ilościowa solanki

Kationy	Ilość		Aniony	Ilość	
	gramów w litrze	gramorównoważników w litrze		gramów w litrze	gramorównoważników w litrze
Na ⁺	122,9762	5,34749	Cl ⁻	191,3958	5,39751
K ⁺	1,9529	0,04995	SO ₄ ²⁻	2,1706	0,04500
Ca ⁺⁺	0,5857	0,02922	HCO ₃ ⁻	0,0767	0,00125
Mg ⁺⁺	0,2222	0,01827	J ⁻	0,0004	0,00000
Razem	125,7370	5,44493		193,6435	5,44374

Tablica 2
Skład chemiczny solanki

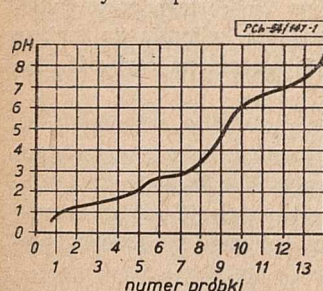
Wzór chemiczny	Ilość		Zawartość w % obliczona w stosunku do suchej pozostałości
	gramorównoważników w litrze	gramów w litrze	
NaCl	5,34749	312,5821	97,86
KCl	0,04995	3,7239	1,16
MgCl ₂	0,00124	0,0590	0,02
MgSO ₄	0,01703	1,0246	0,32
CaSO ₄	0,02797	1,9034	0,59
Ca(HCO ₃) ₂	0,00125	0,1012	0,03
KJ	0,00000	0,0005	0,00
Razem	5,44493	319,3947	99,98

B. Krystalizacja solanek po przepuszczeniu przez sorbenty

1. Solanka po przepływie przez kationit.

Aby przygotować solankę do krystalizacji zastosowaliśmy metodę dynamiczną ciągłą, polegającą na przepływie roztworu przez określoną masę kationitu umieszczonego w kolumnie szklanej. Kolumnę wykonaliśmy ze szkła jenajskiego w kształcie rury o długości 500 mm i o średnicy 24 mm. W pionowej kolumnie umieściliśmy kationit produkcji krajowej Escarbo o ziarnie 0,5—1 mm. Solankę wprowadzano od dołu węzem gumowym ze zbiornika umieszczonego na wyższym poziomie. Solanka przepływała z szybkością 5 ml na minutę, a przesącz zbierano kolejno w cylindrach szklanych o pojemności 150 ml. Kolumnę wypełniliśmy kationitem (52,3 g) o pojemności (6) około 1 mililiter. Po użyciu kationitu przeprowadziliśmy regenerację przepuszczając przez kolumnę 10% roztwór HCl i płuczając ją następnie wodą do zaniku reakcji na jony wodorowe.

Zmiany zachodzące w solance po jej przepływie przez kationit badaliśmy potencjometrem duńskiej firmy „Radiometr” typ PHM3i z dokładnością do 0,1 mV, oznaczając stężenie jonów wodorowych w pH.



Rys. 1. Zależność pH od kolejności próbek średniej solanki

reczkowanie nadmanganianem potasowym.

Dziesięć kolejnych próbek po 150 ml zlewaliśmy (po uprzednim zmierzeniu wartości pH) do flaszki jenajskiej i po wymieszaniu mierzyliśmy w otrzymanym w ten sposób roztworze stężenie jonów wodorowych oraz oznaczaliśmy ilość jonów Ca⁺⁺ i Mg⁺⁺. Magnez oznaczaliśmy metodą kolorymetryczną za pomocą 8-oksychinolinyl fotometrem Pulfricha, a wapń przez miareczkowanie nadmanganianem potasowym.

Ze względu na małą ilość posiadanego octanu uranylocynkowego dokonaliśmy oznaczenia sodu w podanych w tablicy 3 próbkach: średniej początkowej (1—10) i średniej końcowej (130—140).

Tablica 3
Średnie wartości pH oraz zawartość Ca, Mg i Na

Kolejność próbek	Wartość pH z 10 próbek	Zawartość w gramojonach na litr		
		Ca	Mg	Na
0	7,220	0,5857	0,2222	122,9762
1 — 10	0,793	0,5739	0,1873	
10 — 20	1,234	0,5807	0,2001	
20 — 30	1,410	0,5811	0,2221	
30 — 40	1,702	0,5842	0,2193	
40 — 50	2,000	0,5807	0,1993	
50 — 60	2,437	0,5839	0,2044	
60 — 70	2,501	0,5842	0,2043	
70 — 80	3,079	0,5856	0,2006	
80 — 90	4,463	0,5852	0,2148	
90 — 100	6,091	0,5811	0,2149	
100 — 110	6,374	0,5826	0,2192	
110 — 120	6,638	0,5847	0,2149	
120 — 130	6,808	0,5852	0,2121	
130 — 140	7,201	0,5854	0,2150	122,5482

Wyniki umieszczone w tablicy 3 wykazują, że wartość pH solanki maleje w stadium początkowym od 7,22 do 0,793. W dalszych kolejnych próbkach pH wzrasta zbliżając się do wartości stanu wyjściowego solanki 7,22. W pierwszym momencie mamy do czynienia z odczynem kwaśnym, a stopniowo zbliżamy się do roztworu obojętnego (patrz rys.1).

Zawartość wapnia i magnezu prawie nie ulega zmianie, natomiast zmienia się nieznacznie zawartość sodu. Po zakończonej operacji przepuszczania solanki przez kationit przeprowadzono analizę roztworu na zawartość kationów (tablica 4).

Tablica 4
Ilość kationów zaadsorbowanych przez kationit

Kationy	Ilość kationów w gramach na litr			Strata kationu w %
	w solance surowej	pozostała w solance po kationicie	zaabsorbowana po kationicie	
Na ⁺	122,9762	122,5482	0,4280	0,34
K ⁺	1,9529	1,9529	0,0000	0,00
Ca ⁺⁺	0,5857	0,5806	0,0051	0,87
Mg ⁺⁺	0,2222	0,2210	0,0012	0,54
Razem	125,7370	125,3027	0,4343	

Jak widzimy z tablicy 4 zawartość Na⁺ maleje o 0,4280 g na litr. Jest to ta ilość, która została związana przez kationit, w zamian otrzymaliśmy równoważną ilość jonów wodorowych obniżających pH solanki.

W roztworze kwaśnym węglan wapniowy przechodzi w chlorek wapniowy z wydzieleniem CO₂. Solanka pozbawiona zostaje składnika utrudniającego jej parowanie.

2. Zestawienie wyników po przepływie solanki przez kolumnę z anionitem.

Solankę otrzymaną po przejściu przez kationit przepuszczaliśmy przez podobną kolumnę wypełnioną anionitem (43,75 g). Anionit otrzymano przez kondensację metafenylenodwuaminy z formaldehydem. Po umieszczeniu w kolumnie zaprawiono go roztworem NaOH, a następnie płukano wodą do zaniku jonów wodorotlenowych.

Do przygotowanej w ten sposób kolumny doprowadzano solankę utrzymując szybkość przepływu i zachowując kolejność odbieranych porcji po 150 ml, podobnie jak przy kationicie.

Dla wykonania analizy ilościowej na zawartość anionów przygotowywano z 10 próbek odebranych próbki średnie, w których dokonano oznaczenia SO_4^{--} i Cl^- , (tablica 5).

T a b l i c a 5

Średnia wartość pH, oraz ilość SO_4^{--} i Cl^- w solance po anionie

Kolejność próbek	Wartość pH z 10 próbek	Zawartość anionów w g na litr	
		SO_4^{--}	Cl^-
1 — 10	6,340	2,1706	191,3958
10 — 20	6,355	2,1233	„
20 — 30	6,380	2,1089	„
30 — 40	6,560	2,1315	„
40 — 50	6,610	2,1398	„
50 — 60	6,700	2,1377	„
60 — 70	6,845	2,1459	„
70 — 80	6,950	2,1500	„
80 — 90	7,030	2,1480	„
90 — 100	7,090	2,1356	„
100 — 110	7,138	2,1377	„
110 — 120	7,178	2,1289	„
120 — 130	7,212	2,1243	„
130 — 140	7,256	2,1211	„

Jak widzimy w tablicy 5 wartość pH solanki, która po przepływie przez kationit miała odczyn kwaśny, po przejściu przez anionit wzrasta aż do pH = 7,2, tj. do wartości wykładnika wodorowego solanki surowej w stadium wyjściowym. Widzimy również, że zmieniła się ilość jonów SO_4^{--} , natomiast ilość jonów Cl^- zachowała wartość niezmienną (patrz rys. 2). Tablica 6 ilustruje całkowitą zmianę zawartości anionów w porównaniu z ich zawartością w solance surowej.

T a b l i c a 6

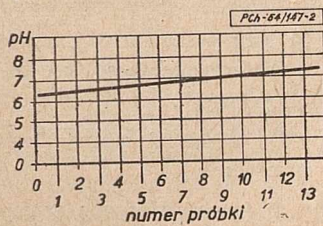
Ilość anionów zaadsorbowanych przez anionit

Aniony	Ilość anionów w g na litr			Strata anionu w %
	w solance surowej	pozostało w solance po anionie	zaabsorbowana po anionie	
Cl^-	191,3958	191,3958	0,0000	0,00
SO_4^{--}	2,1706	2,1211	0,0495	2,02
HCO_3^-	0,0767	0,0000	0,0767	100,00
J^-	0,0004	0,0004	0,0000	0,00
Razem	193,6435	193,5173	0,1262	

Jak widać z tablicy 6 ilość jonów SO_4^{--} w litrze solanki zmalała o 0,0495 gramojonów, jony zaś HCO_3^- znikły całkowicie. Jony siarczanowe zostały częściowo pochłonięte przez anionit, a węglanowe zniszczone przez kwaśny odczyn solanki po kationicie. Występujący tu wzrost pH aż do wartości 7—8 jest pożądany ze względu na korozję metalowych panwi.

3. Krystalizacja solanek po przepuszczeniu przez kationit i anionit

Dodatni wpływ zastosowania kationitu i anionitu na szybkość krystalizacji i na zanik powłoki krystalicznej w solance potwierdziliśmy przez przeprowadzenie następującego doświadczenia. Do zlewka 250 ml wprowadziliśmy po 100 ml solanki w ten sposób, że do pierwszej wprowadziliśmy solankę surową, a do pozostałych — solanki po kationicie i anionie. Napelnione zlewki z naklejonymi na nich papierkami milimetrowymi z zaznaczonym poziomem cieczy umieszczono na łaźni wodnej i ogrzewano.



Rys. 2. Krzywa absorpcji związku.

Po pojawieniu się na powierzchni pierwszych kryształów zanotowaliśmy czas początku krystalizacji i wysokości poziomów cieczy w zlewkach. Od tej chwili prowadziliśmy krystalizację przez dwie godziny, notując poziom parującego roztworu co 30 minut. Następnie krystalizację przerywano i porównywano ubytki wysokości słupów odparowanych solanek z wysokością słupa solanki surowej. Wartości pH stosowanych przez nas do krystalizacji solanek leżały w pobliżu 7 (tablica 7).

T a b l i c a 7

Porównanie szybkości parowania solanek

Nr zlewka	pH solanek	Ubytek wysokości słupa solanek po 2 godzinach
0	7,220	0,3 cm
1	6,620	1,1 „
2	6,786	1,1 „
3	6,945	0,9 „
4	7,030	1,2 „
5	7,046	1,1 „
6	7,156	1,2 „

Wyniki tablicy 7 wskazują, że parowanie solanki przepuszczonej przez jonity jest prawie cztery razy szybsze niż solanki surowej, jak to możemy stwierdzić na zasadzie stosunku ubytku wysokości słupa solanki oczyszczonej do surowej.

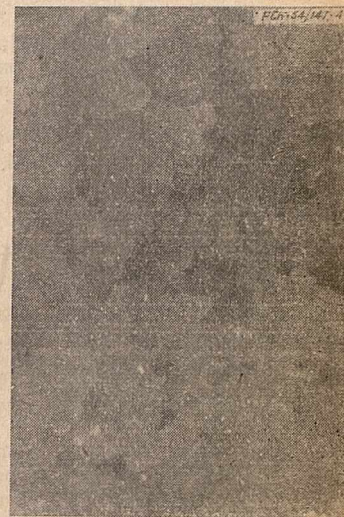
Zestawienie otrzymanych wyników

Badania nad przygotowaniem solanek do krystalizacji prowadziliśmy w celu sprawdzenia wpływu sorbentów na zwalczanie powstającej powłoki krystalicznej.

Wskutek przepływu solanki przez kolumnę z kationitem wartość pH początkowo maleje, a w końcu przepływu zbliża się do pH = 7,2, tj. do pH solanki surowej. Ze względu na obecność kwaśnych węglanów wapniowych w solance (1, 2), będących główną przyczyną powstawania powłoki krystalicznej, obniżenie pH ma wpływ dodatni. Ogólna strata zaadsorbowanych kationów odnosi się głównie do jonów sodu. Jony wapnia i magnezu praktycznie nie ulegają adsorpcji przez kationit.



Fot. 1. Powłoka krystaliczna — „kożuch”.



Fot. 2. Kryształy soli po kationicie.

Strata jonów sodu jest wynikiem ich wymiany z kationitem na jony wodorowe obniżające pH. Próby krystalizacji wykazały, że solanka po przejściu przez kationit nabiera cech solanki dobrej, gdyż kożuch (fot. 1) nie powstaje (fot. 2).

Po przepuszczeniu tej samej ilości solanki przez kolumnę z anionitem następuje wzrost pH do wartości 7,22, jak w solance surowej. W procesach krystalizacji solanek odczyn obojętny jest szczególnie pożądany, gdyż dzięki niemu unika się korozji

żelaznych panwi i barwienia soli na kolor brunatny. Z tablicy 6 widzimy, że strata zawartości jonów SO_4^{--} wynosi 2,02% zaś jonów HCO_3^- — 100%.

Solanka została pozbawiona najszkodliwszych jonów HCO_3^- powodujących powstawanie „kożucha“ oraz jonów SO_4^{--} tworzących warstwę pokrywającą dno panwi (CaSO_4).



Fot. 3. Kryształy soli po kationicie i anionicie.

Krystalizacja solanki przepuszczonej przez jonity przebiega cztery razy szybciej niż solanki surowej. Kryształy soli mają kształt sześciątów (fot. 3).

Opisany sposób przygotowania solanek do krystalizacji powinien wytrzymać próby praktycznego wykorzystania, gdyż nie wymaga dodatkowego wprowadzania innych soli. Strata jonów Na^+ przy zakwaszaniu solanki jest znikoma. Przy odkwaszaniu na anionicie następuje strata jonów SO_4^{--} , które i tak stanowią szkodliwe zanieczyszczenie.

Otrzymano 17. II. 54.

Literatura

1. A. Basiński, Z. Czerwiński, Przegl. Gór. 6, 269, (1950)
2. Z. Czerwiński, Badania nad szybkością krystalizacji chlorku sodowego, Warszawa 1950
3. Z. Czerwiński, Przegl. Gór., 8, 28, (1952)
4. Z. Czerwiński, L. Nowosielska, Przegl. Gór. 9, 146, (1953)
5. W. Świętosławski, Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, Warszawa 1950
6. A. Basiński, Wiad. chem., 5, 133, (1951)
7. Z. Błaszowska, H. Tatur, Przem. Chem. 6(29), 423 (1950)
8. J. J. Tilmans, Z. obszcz. Chim. 16, 3, (1946); 18, 10, (1948)
9. Z. Błaszowska, J. Kucharski, Przem. Chem., 8(31), 418, (1952)
10. W. Nowakowski, Przem. Chem., 8(31), 300, (1952)

Wyodrębnianie streptomycyny z breczki pofermentacyjnej i jej oczyszczanie

Z. Kotula

615.779.931

Instytut Farmaceutyczny w Warszawie

Przeprowadzono doświadczenia nad wyodrębnianiem i oczyszczaniem streptomycyny z breczki otrzymanej na drodze fermentacji głębinowej. Do wyodrębnienia streptomycyny z breczki stosowano wymiennicz jonowy Amberlit IR-C 50. Otrzymano siarczan streptomycyny o mocy 630—730 j. wg oznaczenia biologicznego.

Проведены исследовательские работы по выделению и очистке стрептомицина из сусла полученного путем нижней ферментации. Для выделения стрептомицина из сусла применялся ионообменник IR-C50. Получен сульфат стрептомицина мощности 630 — 730 ед/мг на основании биологического определения.

Experiments of isolating and purifying streptomycin from the broth obtained from the deep fermentation have been described. The ion exchanger Amberlit IRC 50 has been used for isolating streptomycin. Streptomycin sulphate of the yielding power of 630—730 units has been obtained.

Streptomycyna jest, jak wiadomo, antybiotykiem otrzymywanym na drodze fermentacyjnej.

Po raz pierwszy otrzymali ją w r. 1944 Schatz, Bugie i Waksman (1) przy użyciu dwóch szczepów promieniowca *Streptomyces griseus*.

Od tego czasu ukazały się liczne prace, które pozwoliły na dokładne zapoznanie się z otrzymywaniem różnych pochodnych streptomycyny i ich własnościami.

W wyniku fermentacji tworzą się dwa rodzaje streptomycyny: streptomycyna A i streptomycyna B (mannozydostreptomycyna).

Pod względem chemicznym streptomycyna B różni się od streptomycyny A obecnością w cząsteczce czwartej grupy, a mianowicie d-mannozy. Pod względem biologicznym streptomycyna B jest pięciokrotnie mniej aktywna od streptomycyny A (2, 3).

Po zakończeniu fermentacji brzeczkę zakwasza się i oddziela od grzybni przy równoczesnym odbiałczaniu, a następnie poddaje dalszej przeróbce według jednej z następujących metod:

- a) adsorpcji na węglu aktywnym,
- b) ekstrakcji,
- c) adsorpcji na wymienniczych jonowych.

1) Pierwsza metoda polega na adsorpcji streptomycyny z breczki na węglu aktywnym w środowisku obojętnym (1). Węgiel po oddzieleniu od roztworu przemyna się wodą i następnie traktuje rozcieńczonym kwasem siarkowym otrzymując roztwór siarczanu streptomycyny. Z roztworu tego wytrąca się acetonem siarczan streptomycyny.

2) W drugiej metodzie (4, 5) streptomycynę ekstrahuje się z breczki alkoholem butylowym lub amyłowym (przy pH 5,5—8,0) w obecności kwasów tłuszczowych o zawartości 5—18 węgli. Następnie ekstrahuje się streptomycynę z fazy rozpuszczalnika organicznego zbuforowanym wodnym roztworem kwasu solnego o pH = 2,1. Otrzymany w ten sposób roztwór wodny chlorowodoru streptomycyny zagęszcza się, dodaje metanol i wytrąca surowy chlorowodorek streptomycyny nadmiarem acetonu.

3) Najnowszą metodą wyodrębniania streptomycyny z breczki pofermentacyjnej jest metoda adsorpcji na wymienniczych jonowych.

Do adsorpcji można stosować dwa rodzaje wymienniczy jonowych:

- a) żywice z czynną grupą sulfonową (6)
- b) żywice z czynną grupą karboksylową (7)

Żywiec z grupą sulfonową dają z antybiotykami sole bardzo trwałe, wobec czego do elucji należy użyć kwasów o dużym stężeniu, co pociąga za sobą częściowy rozkład streptomycyny i zanieczyszczenie roztworu produktami rozpadu.

Sole streptomycyny ze słabymi kwasami, jakimi są między innymi żywice z grupą karboksylową, można eluować rozcieńczonymi kwasami.

Najlepiej nadają się do wyodrębnienia streptomycyny wymieniacze jonowe będące kopolimerami kwasu akrylowego lub metakrylowego z p-dwuwinylbenzenem, jak Amberlit IR — C 50 względnie Wofatyt CP.

W doświadczeniach przeprowadzonych w Instytucie Farmaceutycznym nad oczyszczaniem streptomycyny opracowano zastosowanie wymieniacza jonowego Amberlit IR-C50 (26).

Stosowanie powyższego wymieniacza jonowego pozwala na osiągnięcie większych wydajności. W metodzie adsorpcji na węglu wydajność waha się w granicach 40—77% (licząc od brzezki do eluatu), w metodzie ekstrakcji wydajność wynosi około 65%, a przy użyciu Amberlitu IR-C50 90—100%.

W pierwszych dwóch metodach otrzymuje się w eluacie stężenie streptomycyny dochodzące do kilku tysięcy jednostek/ml, podczas gdy zastosowanie wymieniacza jonowego pozwala na uzyskanie stężenia dochodzącego do kilkudziesięciu tysięcy jednostek/ml. Większe stężenie eluatu pozwala na mniejsze zużycie energii i czasu przy jego podgłaszczaniu i na zwiększenie wydajności podczas dalszego oczyszczania.

Surowe sole streptomycyny otrzymane w metodzie pierwszej i drugiej mają słabszą moc od analogicznych soli uzyskanych przy zastosowaniu wymieniacza jonowego. Oczyszczanie surowych soli o wyższej mocy jest łatwiejsze, przy czym uzyskuje się większe wydajności.

Amberlit IR-C50 nie adsorbuje na swojej powierzchni związków histaminowych; wobec czego przy jego zastosowaniu nie trzeba usuwać z gotowego produktu histaminy i jej pochodnych. Sole streptomycyny otrzymane w metodzie ekstrakcyjnej względnie adsorpcji na węglu zawierają pochodne histaminy i muszą być poddane dodatkowemu oczyszczaniu.

Do regeneracji wymieniacza jonowego nie jest wymagana żadna dodatkowa aparatura. Wielokrotna regeneracja nie zmniejszała praktycznie aktywności wymieniacza, natomiast regeneracja węgla aktywnego i rozpuszczalników wymaga zastosowania dodatkowej aparatury i powoduje straty w jakości surowców.

Działanie Amberlitu IR-C50 polega na wymianie kationu wodorowego grupy karboksylowej na kation streptomycyny. Celem zwiększenia szybkości wymiany kation wodorowy zastąpiono kationem sodowym, który jest bardziej ruchliwy od kationu wodorowego. Wymiana między kationem sodowym, a kationem streptomycyny zachodzi w środowisku obojętnym. Kation sodowy może być także wymieniony przez kationy metali dwu i trójwartościowych, które są dodawane do fermentacji w formie pożywki, względnie przechodzą do roztworu z tworzyw tanków fermentacyjnych jak np. żelazo (26).

1 g Amberlitu IR-C50 w formie kwasowej i bezwodnej można zobojętnić 10 ml 1 n NaOH. Teoretycznie 1 g Amberlitu może zaadsorbować ok. 2 g streptomycyny, albo ok. 0,2 g kationów wapniowych. Kationy dwu lub trójwartościowe są bardziej ruchliwe od kationu streptomycyny, wobec czego szybciej wymienia się z kationem sodowym i zajmą miejsce przeznaczone dla streptomycyny.

Streptomycynę zaadsorbowaną na wymieniaczu jonowym eluowano rozcieńczonym kwasem solnym (8, 9). Streptomycyna przechodzi do roztworu, a jej miejsce zajmuje kation wodorowy.

Surowy chlorowodorek streptomycyny oczyszczano przez przeprowadzenie go w podwójną sól z chlorkiem wapniowym. Tylko streptomycyna A tworzy sól podwójną, natomiast streptomycyna B pozostaje w roztworze (11, 12, 13).

Dalsze oczyszczenie produktu uzyskano przez:

- a) rekryształizację soli wapniowej z metanolu,
- b) otrzymanie siarczanu streptomycyny przy pomocy siarczanu trójetyleaminy.

Opis postępowania

Brzeczkę pofermentacyjną o zawartości 250—1350 j/ml zakwaszono do pH 2—2,5 i ogrzano do 60°C celem wytrącenia białka. Do zakwaszenia używano kwasu szczawowego względnie fosforowego. Po szybkim oziębieniu sączone przez worek z gęstego płótna. Grzybnię przemyto wodą destylowaną. Klarowny przesącz zobojętniono 5 n NaOH i odwirowano na wirówce typu „Sharples“.

Wymieniacz jonowy Amberlit IR-C50 (7) o ϕ 0,25—0,75 mm umieszczono w kolumnie szklanej z wtopionym dnem ze szkła piankowego G1 lub G2. Klarowną brzeczkę, otrzymaną po wirowaniu, wprowadzono na kolumnę pod ciśnieniem hydrostatycznym. Kontrolowano prędkość przepływu brzezki i oznaczono (metodą biologiczną) ilość jednostek streptomycyny pozostałych w płynie wypływającym z kolumny. Po zakończeniu adsorpcji wymieniacz jonowy przemywano wodą destylowaną i poddawano działaniu 1,5 n kwasu solnego. Kontrolowano szybkość przepływu oraz zawartość jednostek streptomycyny (przy pomocy oznaczenia maltolowego). Od chwili pojawienia się w przesączu pierwszych ilości streptomycyny kontrolowano stale wartość pH. Początkowo eluat był obojętny. Z chwilą obniżenia się wartości pH rozwór zobojętniano 2 n NaOH. Elucję skończono w momencie otrzymania ujemnego oznaczenia maltolu.

Otrzymany roztwór wodny chlorowodoru streptomycyny podgłaszczano w próżni w temp. do 35°. Pozostałość rozpuszczono w metanolu i odsączono przez lejek Schotta G3. Do przesączu wkraplano, stale mieszając aceton w ilości kilkakrotnie większej od roztworu chlorowodoru streptomycyny. Uzyskany osad chlorowodoru streptomycyny odsączono, przemywano acetonem i suszono w próżni nad pięciotlenkiem fosforu względnie chlorkiem wapniowym (28, 30, 31).

Celem dalszego oczyszczenia rozpuszczono surowy chlorowodorek streptomycyny w metanolu i mieszając dodawano bezwodnego chlorku wapniowego, który stopniowo rozpuszczał się. Po 48 godzinach otrzymano osad krystalicznej podwójnej soli wapniowej streptomycyny, który odsączono na lejku Schotta G4, przemyto 10% roztworem chlorku wapniowego w metanolu i suszono w próżni w temperaturze do 50°C (10,29).

Dalsze oczyszczenie soli wapniowej uzyskano przez rozpuszczenie jej w metanolu, podgłaszczanie w próżni do połowy objętości i ochłodzenie do temperatury —10°. Krystaliczny osad odsączono, przemyto 10% roztworem chlorku wapnia w metanolu i bezwodnym alkoholem etylowym. Suszono w próżni w temp. do 80°C. Siarczan streptomycyny otrzymano w oparciu o patent brytyjski (27) wychodząc z podwójnej soli wapniowej (jeden raz krystalizowanej). Sól wapniową rozpuszczono w wodzie destylowanej i dodano roztwór wodny siarczanu trójetyleaminy o pH 7. Następnie do uzyskanej mieszaniny dodawano metanol, w takiej ilości, aby roztwór zawierał 50% metanolu i sączone do wytrąconego siarczanu wapnia. Osad przemywano 50% roztworem metanolu. Z przesączu wytrącono metanolem siarczan streptomycyny. Osad odsączono na lejku Schotta G4, przemyto 99% metanolem i suszono w próżni nad chlorkiem wapniowym.

Do oznaczania mocy metodą chemiczną stosowano reakcję maltolową (15, 19, 21, 22, 23, 24, 25). Zabarwienie określono przy pomocy kolorymetru Pulfricha.

Wnioski

Powyższe doświadczenia były częściowo oparte o dane z patentów, które nie dokładnie określały parametry procesu.

Zbadano zdolność adsorpcyjną wymieniacza jonowego w za-

leżności od stężenia streptomycyny w brzeczce pofermentacyjnej. Wyniki badań wykazały, że im większe stężenie, tym mniejsza ilość soli nieorganicznych zostaje zaadsorbowana z brzeczki przez kationit. Jednocześnie ze wzrostem stężenia streptomycyny w brzeczce należy zmniejszyć prędkość przepuszczania jej przez kolumnę z wymiennicem. W miarę nasycania się wymiennicza jonowego streptomycyną zmniejszano prędkość przepływu. Prędkość uregulowano w ten sposób, że próby przesączu dawane co kilka godzin na oznaczenie biologiczne, zawierały 0–10 j streptomycyny/ml.

W procesie elucji przeprowadzono badania nad otrzymaniem największego stężenia streptomycyny w eluacie. Uzyskano eluaty o stężeniu 7–48 tys. j/ml. Zbadano, że stężenie streptomycyny w eluacie zależy od stopnia nasycenia wymiennicza jonowego streptomycyną i od prędkości elucji. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że dla danej ilości wymiennicza jonowego i jednakowej prędkości elucji stężenie streptomycyny w eluacie zależy przede wszystkim od stopnia nasycenia streptomycyną wymiennicza jonowego. Duże stężenie streptomycyny w eluacie zmniejsza straty przy podgęszczaniu roztworu.

Przy otrzymywaniu surowego chlorowodoru streptomycyny zbadano wpływ stężenia streptomycyny w metanolu. Zbyt wielkie stężenie roztworu metanolowego powoduje wypadnięcie chlorowodoru streptomycyny w postaci ciasta, co utrudnia przemysłowe i suszenie produktu. Otrzymane surowe produkty miały moc 212–530 j/mg i zawierały ok. 40–80% streptomycyny A. Okazało się, że moc produktu zależy przede wszystkim od stężenia streptomycyny w brzeczce pofermentacyjnej. Doświadczenia wykazały, że można zastosować mniejszą ilość acetonu niż 10-krotny nadmiar, przy czym wydajność i moc produktów nie ulega zmianie.

Podczas doświadczeń nad otrzymywaniem podwójnej soli wapniowej okazało się, że najważniejszym parametrem jest odpowiedni stosunek wagowy chlorku wapniowego do streptomycyny. Optymalna wartość tego stosunku leży w granicach 1,5:1 do 2:1. Za niskie lub za wysokie stężenie chlorku wapniowego powoduje spadek wydajności i może być przyczyną niewykrystalizowania soli. Surowych chlorowodorów streptomycyny o mocy niższej od 250 j/mg i o zawartości co najmniej 50% streptomycyny B nie udało się przeprowadzić w sól wapniową.

Otrzymane sole wapniowe miały moc 360–600 j/mg i zawierały 95–100% streptomycyny A.

Przy otrzymywaniu siarczanu streptomycyny zwrócono uwagę na stosowanie odpowiednio dużego nadmiaru metanolu. Celem otrzymania dobrej wydajności i odpowiedniej czystości gotowego produktu należy użyć metanolu w ilości co najmniej 10 razy większej od ilości roztworu wodnego.

Końcowe produkty miały moc 630–730 j/mg i odpowiadały normom farmakopealnym odnośnie toksyczności i pirogenności.

Otrzymano 13. II. 54.

Literatura

1. Walksmann, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **55**, 66, (1944)
2. Plant Cormock, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2264, (1949)
3. Titus, Fried, J. biol. Chem., **174**, 57, (1948)
4. Carter, J. biol. Chem., **160**, 337, (1945)
5. Rhodokamel, Fortune, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5485, (1951)
6. Walksmann, Streptomycin, Baltimore 1949
7. Merck & Co, Brit. Pat. 691786 (1953)
8. Mueller, J. Am. Chem. Soc., **69**, 195, (1947)
9. Van der Brook, M. Wick, J. biol. Chem., **165**, 463, (1946)
10. Peck, Brink, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1866, (1945)
11. Fried, Titus, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3615, (1948)
12. Keefe, Morris, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2452, (1949)
13. Fried, Wintersteiner, Science, **104**, 273, (1946); J. Am. Chem. Soc., **69**, 79, (1947)
14. Kuhl, Peck, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1460, (1946)
15. Schenck, Spielman, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2276, (1945)
16. Demieux, Polglase, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2747, (1946)
17. Hooper, Klemm, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2120, (1946)
18. Michaelis, Douglas, Peck, Brit. Pat. 622564 (1949)
19. Boxer, Jelinek, J. biol. Chem., **169**, 153, (1947); **175**, 367, (1948)
20. Browne, Delres, J. chem. Microbiol., **2**, 40, (1948)
21. Marshall, Blanchard, J. pharm. exptl. Therap., **90**, 367, (1948)
22. Emery, Walker, Nature, **162**, 525, (1948)
23. Eisenman, Bricker, Anal. Chem., **21**, 150, (1949)
24. Doery, Anal. Chem., **22**, 1038, (1950)
25. John, Flick, Anal. Chem., **23**, 1289, (1951)
26. Kunin, Myers, Ion Exchange Resins, New York, 1952
27. Michaelis, Douglas, Brit. Pat. 622564 (1949)
28. Alburn, US Pat. 2505318 (1950)
29. Merck & Co, US Pat. 2466102 (1949)
30. Yonehara, Toyama, Sumiki, J. Antibiot., IV-A, **19**, (1950)
31. Umezawa, Osato, Utahara, J. Antibiot., IV-A, **25**, (1950)

Lek przeciwalergiczny „Alergan A”

[chlorowodorek 2(N-fenilo-N-benzylo-aminometylo)-imidazolinu]

Z. Buczkowski

Instytut Farmaceutyczny

547.781.3:612.017.3

Zreferowano prace dotyczące produkcji i zastosowania preparatu „Alergan A”. W oparciu o dane z literatury i doświadczenia własne przedyskutowano w zarysie metody otrzymywania „Alerganu A” i półproduktów potrzebnych do jego syntezy.

Изложены работы по продукции и применению препарата „Алерган А”. На основании литературных данных и экспериментальных работ автора дан обзор методов получения „Алергана А” и полупродуктов необходимых для его синтеза.

The manufacture and application of „Alergan A” have been described. On the basis of data of the literature and of experiments of the author the methods of obtaining „Alergan A” and of the products necessary for this synthesis have been discussed.

Pojęcie alergii wprowadzone zostało w roku 1906 przez Pirqueta dla zaobserwowanych przez niego reakcji organizmu na zastrzyk surowicy końskiej. Tak sformułowane pojęcie alergii obejmowało szeroki zakres objawów fizjologicznych mających swe źródło w uczuleniu organizmu. W roku 1910 Dale i Laidlaw (1) badając własności farmakologiczne histaminy zaobserwowali objawy podobne do objawów występujących po zastrzyku surowicy końskiej i postawili hipotezę, że histamina odgrywa zasadniczą rolę w przypadłościach alergicznych.

Hipotezę tę potwierdziły liczne późniejsze badania. Obecnie

przyjmujemy, że alergia jest uczuleniem na wprowadzone do organizmu obce antygeny, głównie białkowe.

W tkance organizmu uczulonego pod wpływem działania antygeny uwalnia się znaczna ilość histaminy lub ciał do niej podobnych, które wessane do krwiobiegu wywołują objawy alergiczne (ból, wypryski, obrzmienia skóry i błon śluzowych, skurcze mięśni jelit i oskrzeli itp.).

Od dłuższego czasu prowadzone były badania w celu znalezienia środków zapobiegających lub znoszących objawy alergiczne.

Pierwsze preparaty o działaniu przeciwalergicznym zostały odkryte w roku 1937, ale nie znalazły zastosowania w terapii z powodu znacznej toksyczności (2, 3).

Dopiero w roku 1942 Halpern (4) badając pochodne etylenodwuaminy odkrył „Antergan” (chlorowodorek N'-dwumetylo-N-benzylu-N-fenylu-etylenodwuaminy) i preparatem tym zapoczątkował dużą grupę leków przeciwhistaminowych.

W Szwajcarii w 1946 r. firma Ciba wprowadziła na rynek preparat „Antistin” (chlorowodorek 2(N-fenylu-N-benzylu-aminometylo)-imidazoli (5)).

Należy zaznaczyć, że preparaty przeciwhistaminowe znoszą działanie farmakologiczne histaminy, ale nie leczą przyczyn schorzenia. Są to zatem leki symptomatyczne.

Leki przeciwhistaminowe zajmują poczesne miejsce w środkach współczesnej terapii. Dla przykładu warto podać, że wartość produkcji tych leków w niektórych krajach zachodnich zajmuje trzecie miejsce po antybiotykach i witaminach (6).

Chlorowodorek 2(N-fenylu-N-benzylu-aminometylo)-imidazoli jest lekiem o umiarkowanym działaniu przeciwhistaminowym. Znaczne swoje rozpowszechnienie zawdzięcza stosunkowo małej toksyczności.

Dane z literatury dostarczają bogatego materiału ilustrującego skuteczność leczenia powyższym preparatem takich schorzeń, jak: bóle głowy na tle histaminy, zespół Maniëra, zespół Reitera, choroba posurowicza, Urticaria acuta, zatrucia ciężowe, uczulenie na leki, katar sienny itd. (19, 21).

„Antistina” produkowana jest przez szereg firm za granicą i wypuszczana do handlu pod różnymi nazwami np. Phenazolin, Imidaminum, Antazolin, Histobad.

Lek ten produkowany w kraju znajduje się w handlu pod nazwą „Alergan A”.

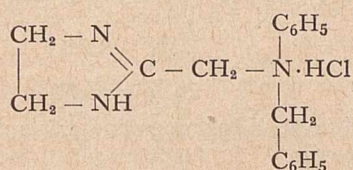
Jest to substancja krystaliczna, biała, o bardzo gorzkim smaku, słabo rozpuszczalna w wodzie.

„Alergan A” bywa stosowany doustnie w postaci tabletek zawierających 0,1 g substancji lub w zastrzykach dożylnych i domięśniowych.

Roztwór „Alerganu A” 0,5% w izotonicznym roztworze chloru sodu znalazł zastosowanie jako krople do oczu i nosa.

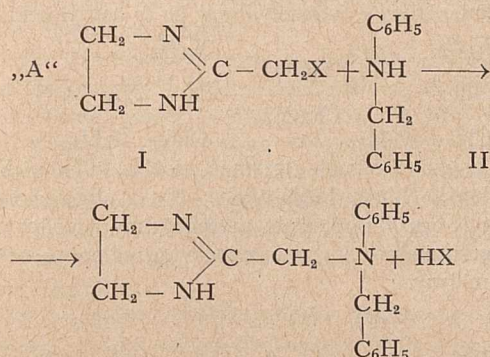
Dzieciom podaje się „Alergan A” w syropach maskujących gorzki smak preparatu.

Budowę Alerganu A przedstawia poniższy wzór strukturalny

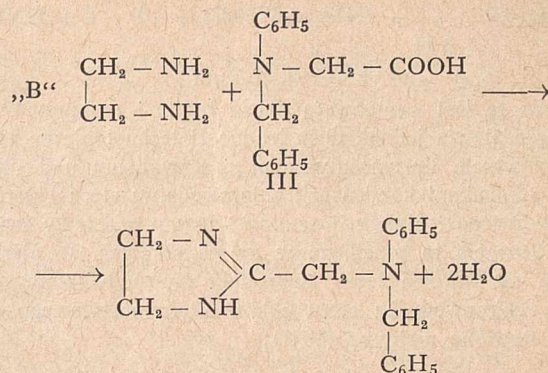


O t r z y m y w a n i e.

Metody otrzymywania „Alerganu A” można usystematyzować w dwie grupy: do pierwszej należeć będzie kondensacja pochodnych 2-metylo-imidazoli (I) z N-benzylaniliną (II) wg schematu:



do drugiej — kondensacja pochodnych glikokolu (III) z etylenodwuaminą

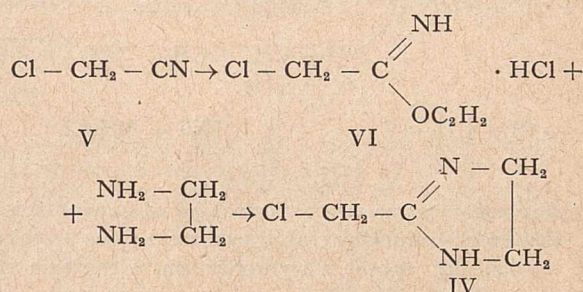


W metodzie drugiej znalazły zastosowanie następujące pochodne glikokolu: nityryl, estry, amid, chlorowodorek amidyny, chlorowodorek iminoeteru i in.

Omawiając syntezę opartą na schemacie „A” należy zaznaczyć, że zagadnieniem jest otrzymywanie odpowiedniej pochodnej 2-metylo-imidazoli, głównie 2-chlorometylo-imidazoli (IV).

N-benzylanilina jest bowiem produktem handlowym lub może być łatwo otrzymana wg metody opisanej w literaturze (7) przez działanie chlorkiem benzylu na nadmiar aniliny.

Otrzymywanie 2-chlorometylo-imidazoli obszernie omówili Klarer i Urech (8). Z opracowanych przez nich syntez najdogodniejszą jest poniższa:



Materiałem wyjściowym jest nityryl kwasu chlorooctowego, który wysycany gazowym chlorowodem z równomolarną ilością bezwodnego etanolu w organicznym rozpuszczalniku daje z dobrą wydajnością chlorowodorek eteru chloroacetoiminoetylowego (VI).

Otrzymany chlorowodorek eteru chloroacetoiminoetylowego kondensuje się z etylenodwuaminą wobec alkoholowego roztworu chlorowodoru w temperaturze ok. 0°C, przy czym otrzymuje się chlorowodorek 2-chlorometyloimidazoli (IV).

Nityryl kwasu chlorooctowego jest stosunkowo trudno dostępnym surowcem i jego otrzymywaniu warto poświęcić kilka uwag.

Najstarsze metody otrzymywania tego związku posługują się klasycznym sposobem odwodnienia amidu kwasu chlorooctowego za pomocą np. P₂O₅ (9).

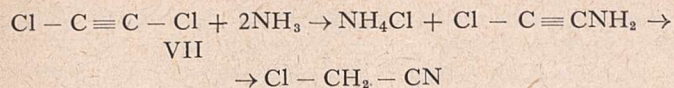
Stosowano też rozpuszczalniki organiczne np. mezytylen celem ułatwienia przebiegu reakcji (10).

Znana jest również metoda otrzymywania nityrylu kwasu chlorooctowego z nityrylu glikolu za pomocą PCl₅, PCl₃, POCl₃, w mezytylenie, pirydynie lub innych rozpuszczalnikach (11).

Bardzo ciekawa jest metoda stosująca jako surowiec acetylen (12). Wg tej metody przepuszcza się acetylen w odpowiednich warunkach przez silnie alkaliczny roztwór podchlorynu sodowego i otrzymuje z wydajnością 60–70% dwuchloroacetylen (VII).

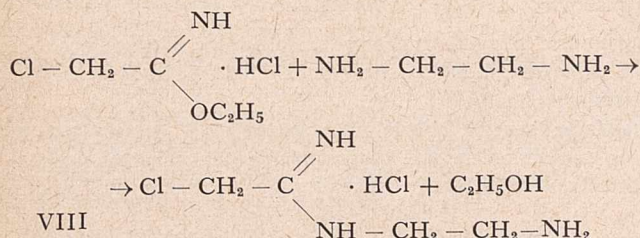
Dwuchloroacetylen można też otrzymać przepuszczając pary tri nad granulowanym ługiem potasowym w temperaturze 130°C. (13).

Dwuchloroacetylen tworzy z eterem etylowym luźne połączenia cząsteczkowe. Przepuszczając przez taki eterowy roztwór gazowy amoniak otrzymuje się NH₄Cl i nityryl kwasu chlorooctowego z dobrą wydajnością.

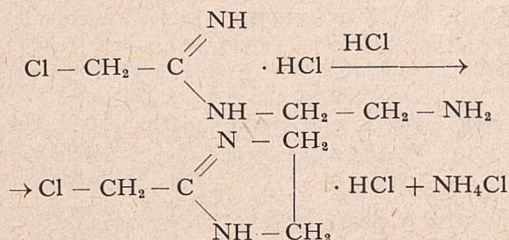


Metoda ta jest zachęcająca dzięki tanim i dostępnym surowcom, przedstawia jednak duże trudności technologiczne (14).

W Instytucie Farmaceutycznym pracowaliśmy nad niektórymi zagadnieniami kondensacji chlorowodoru eteru chloroacetoiminoetylowego i etylenodwuaminy i mamy podstawy twierdzić, że kondensacja ta przebiega w dwóch stadiach. W pierwszym stadium po wprowadzeniu bezwodnej etylenodwuaminy do zawiesiny chlorowodoru eteru chloroacetoiminoetylowego tworzy się podstawiona amidyna (VIII):



W drugim, pod wpływem wprowadzonego alkoholowego roztworu chlorowodoru, podstawiona amidyna ulega cyklizacji z utworzeniem pierścienia imidazolidyny



Nie zakończone jeszcze prace pozwalają na przypuszczenie, że w zależności od warunków reakcji cyklizacja może przebiegać również w odmienny sposób z wytworzeniem pierścienia piperazynowego.

Otrzymaną 2-chlorometylo-imidazolidynę Urech kondensował z N-benzyloaniliną, otrzymując chlorowodorek 2(N-fenilo-N-benzylo-aminometylo)-imidazolidyny. (patrz schemat „A”) (20).

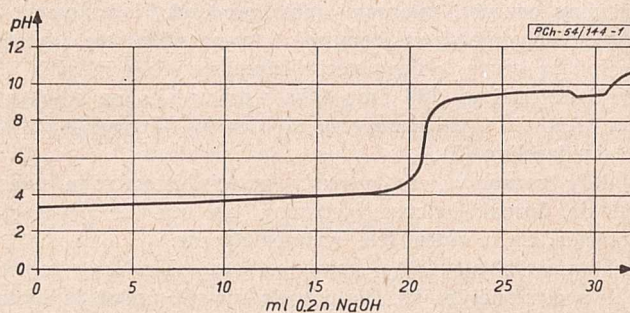
W literaturze nie jest dostatecznie jasno opisane rozdzielanie mieszaniny poreakcyjnej. Na podstawie tych danych należy po odpędzeniu alkoholu, w którym prowadzona jest reakcja, pozostałość zadać wodnym roztworem kwaśnego węgla sodowego.

Nieprzereagowaną N-benzyloanilinę ekstrahuje się następnie benzenem lub eterem etylowym. Pozostały po ekstrakcji wodny roztwór neutralizuje się kwasem solnym. Z roztworu krystalizuje chlorowodorek 2(N-fenilo-N-benzylo-aminometylo)-imidazolidyny.

Interesowały nas warunki, w jakich najkorzystaniej przeprowadzić można wyodrębnienie produktu końcowego.

Jak wynika ze schematu reakcji „A” w mieszaninie poreakcyjnej po odpędzeniu alkoholu znajdują się głównie chlorowodorek 2(N-fenilo-N-benzylo-aminometylo)-imidazolidyny, chlorowodorek N-benzyloaniliny i nadmiar nieprzereagowanej N-benzyloaniliny. Jeśli tę mieszaninę zadamy wodą i ogrzejemy do temperatury wyższej od temperatury topnienia N-benzyloaniliny, otrzymamy dwie warstwy. Jedną stanowi wodny roztwór chlorowodorów, a druga oleista stopiona N-benzyloanilina. Uwolnienie roztworu wodnego od tej ostatniej nie przedstawia trudności (np. ekstrakcja benzenem). Pozostaje jednak otwarte pytanie, jak dalece podany w literaturze kwaśny węgiel sodowy uwalnia roztwór od chlorowodoru N-benzyloaniliny. Przeprowadziliśmy potencjometryczne miareczkowanie wodnego roztworu mieszaniny 2 części chlorowodoru N-benzyloaniliny i jednej części chlorowodoru 2(N-fenilo-N-benzylo-aminometylo)-imidazolidyny. Otrzymane wyniki przedstawione są na poniższym wykresie.

Przebieg miareczkowania pozwala stwierdzić, że wodny roztwór można uwolnić od chlorowodoru N-benzyloaniliny przez doprowadzenie pH roztworu pomiędzy 4 a 8 i ekstrakcję benzenem.



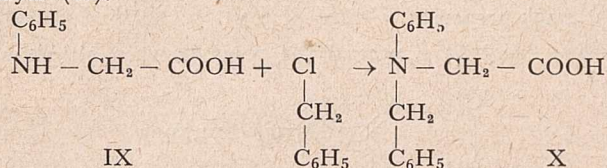
Najlepsze wyniki uzyskaliśmy ekstrahując benzenem lub toluenem wodny roztwór o pH 7–8. Na bliższą uwagę zasługuje fakt dziwnego przebiegu krzywej miareczkowania chlorowodoru 2(N-fenilo-N-benzylo-aminometylo)-imidazolidyny. (wyraźne cofnięcie się pH).

Stwierdziliśmy, że wielkość cofnięcia zależna jest od temperatury, w której prowadziliśmy miareczkowanie.

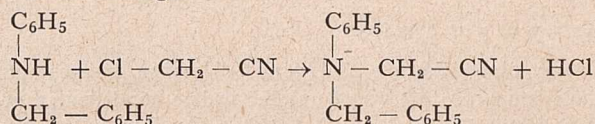
Można przypuszczać, że wspomniane odchylenie od normalnego przebiegu związane jest z trwałością preparatu „Alergan A”.

Prace na ten temat są na ukończeniu i będą tematem osobnej publikacji. W drugiej metodzie syntezy „Alerganu A” używane są jako produkt wyjściowy pochodne N-fenilo-N-benzylo-glikokolu (X). Wśród tych pochodnych znalazły zastosowanie: N-fenilo-N-benzylo-glikokol, jego estry, amid, nitryl, chlorowodorek amidyny, chlorowodorek iminoeteru i in. (15). Tylko niektóre z wymienionych pochodnych są opisane w literaturze. Znacznie obszerniej są omówione pochodne N-fenilo-glikokolu, których otrzymywanie i własności znane są od dawna (16).

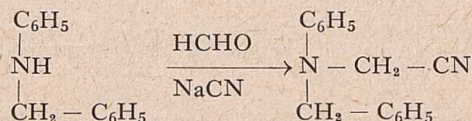
Otrzymanie potrzebnych do syntezy pochodnych N-fenilo-N-benzylo-glikokolu można przeprowadzić dwiema drogami. Surowcem wyjściowym w pierwszym wypadku są znane pochodne N-fenilo-glikokolu, (IX) które kondensuje się z chlorkiem benzyli (17).



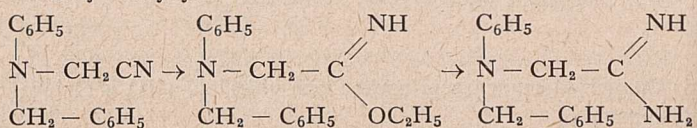
W drugiej metodzie na N-benzyloanilinę działa się pochodnymi kwasu chlorooctowego.



Nitryl N-fenilo-N-benzylo-glikokolu otrzymać można przez wprowadzenie grupy cyjanometylowej do N-benzyloaniliny (18).



Wymienionymi drogami otrzymać można tylko niektóre pochodne N-fenilo-N-benzylo-glikokolu. Np. z otrzymanego nitrylu N-fenilo-N-benzylo-glikokolu przechodzimy do odpowiedniego chlorowodoru iminoeteru a następnie do chlorowodoru odpowiedniej amidyny.



Nasze próby bezpośredniej kondensacji chlorowodoru amidy chlorooctowej z N-benzylolaniliną oraz kondensacji chlorku benzylu z amidyną N-fenyloglikokolu nie dały pomyślnych wyników. Otrzymaną pochodną N-fenilo-N-benzylloglikokolu kondensuje się etylenodwuaminą do 2(N-fenilo-N-benzylaminometylo)-imidazoliny. Reakcja ta nie przebiega z jednakową łatwością dla wszystkich pochodnych. Najlepsze wyniki daje kondensacja etylenodwuaminy z estrem N-fenilo-N-benzylloglikokolu i z nitylem tego kwasu. Reakcja kondensacji przebiega w rozmaitych warunkach w zależności od użytej pochodnej, przy czym może być prowadzona w rozpuszczalniku lub bez. Wymaga użycia wyższych temperatur nawet do 230–240°C i niewielkich ciśnień. Katalizatorem tej reakcji jest H_2S , użycie jego obniża znacznie temperaturę reakcji oraz staje się zbyteczne stosowanie nadciśnienia.

W instytucie Farmaceutycznym została opracowana synteza preparatu „Alergan A” w skali półtechnicznej. Doświadczenia półtechniki dostarczyły potrzebnych danych do uruchomienia produkcji „Alerganu A” w Warszawskich Zakładach Farmaceutycznych.

Otrzymano 13. II. 54.

Literatura

1. Dale H., Laidlaw P., *Physiol.*, **41**, 318, (1910)
2. Ungar G., Parrot J., Bovet D., C. R. Soc. Biol., **124**, 445, (1937)
3. Staub A., Bovet D., C. R. Soc. Biol., **124**, 547, (1937)
4. Halpern W., *Arch. int. Pharmacodyn.*, **68**, 339, (1942)
5. Meier R., Bucher K., *Schweiz. med. Wschr.*, **76**, 294, (1946)
6. Bohmfalk J., *Chem. Engn. News*, **31**, 5006, (1953)
7. *Organic Syntheses*, col. vol. I, 102, New-York, 1947
8. Klarer W., Urech E., *Helv. chim. Acta*, **27**, 1762, (1944)
9. Schol R., *Ber.* **29**, 2515, (1896); W Steinkopf, *Ber.*, **41**, 2540, (1908)
10. Horning E., Reisner D., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3619, (1948)
11. Pat. U. S. 2, 331, 681
12. Ott E., Ottemeyer W., Packendorf K., *Ber.*, **63**, 1873, (1930)
13. Ott E., Packendorf K., *Ber.*, **63**, 1941, (1930)
14. Hoff H. and Hoffman G., „Dichloroacetylen” PB-L-70, 428, Mikro film Reel Fiat E-25 Framus 8038-41, (1944)
15. Pat. U. S. 2, 505, 248
16. Meyer P., *Ber.*, **8**, 1152, (1875)
17. Kurides L., Meyer F., Zienty F., Harvey J., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 745, (1950)
18. Turner R., Djerassi C., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3081, (1950)
19. Loew E., Last M., *Physiol. Revs.*, **27**, 542, (1947)
20. Urech E., Marxer A., Miescher K., *Helv chim. Acta.*, **33**, 1386, (1950)
21. Feinberg S., Malkiel S., Feinberg A., „The Antihistamines”, Chicago, 1950

Badania laboratoryjne nad ekstrakcją krajowych węgla brunatnych

622.332:542.61

D. Augustyn

Zbadano wpływ przygotowania krajowego węgla brunatnego (rozdrabnianie, działanie przegrzaną parą wodną, utwardzanie metodą Fleissnera, działanie kwasem solnym) oraz wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wydajność bituminów i niektóre ich własności. Stwierdzono ścisłą zależność wydajności i jakości bituminów od rodzaju węgla brunatnego, ustalono optymalną wilgotność węgla i wielkość ziarna. Stwierdzono wzrost wydajności bituminów z węgla poddanego działaniu kwasu solnego oraz utwardzonego metodą Fleissnera. Z użytych rozpuszczalników najodpowiedniejszym okazał się benzen (względnie benzol) z dodatkiem etanolu (10–30%).

Исследовано влияние предварительной подготовки бурого угля (размельчение, действие перегретым водным паром, затвердевание по методу Флейсснера, действие соляной кислотой) и также влияние рода растворителя на выход битумов и некоторые их свойства. Констатирована значительная зависимость выхода и качества битумов от рода бурого угля и установлена оптимальная влажность угля и размер зерна. Потверждено повышение выхода битумов из угля подвергнутого действию соляной кислоты и затвердеванию по методу Флейсснера. Из употребленных растворителей наиболее подходящим оказался бензол с прибавкой этанола (10 — 30%).

The influence of preliminary preparation of Polish brown coal (crumbling, treatment with overheated steam, hardening by the Fleissner method, treatment with hydrochloric acid) and of the solvent applied on the yield of bitumens as well as on some of their properties has been investigated. A close dependence of the yield and the quality of bitumens on the type of brown coal applied has been observed and optimum degree of humidity of coal as well as optimum size of particles have been established. The coal treated with hydrochloric acid and hardened by the Fleissner method gave better yield of bitumens. Benzene with addition of ethanol (10–30%) should be considered the best solvent.

Wstęp

Węgle brunatne nadające się do ekstrakcji winny zawierać możliwie jaknajwięcej bituminów, przy czym jako dolną granicę, przy której ekstrakcja jest jeszcze opłacalna przyjmuje się 8%. Oczywiście im większa zawartość bituminów w węglu, tym większa jest rentowność procesu.

Złoża węgla wysokobitumicznych są rzadkością, dlatego światowy przemysł ekstrakcji musi z konieczności stosować węgle bitumiczne średniej jakości, których zapasy są dość ograniczone. Z tych względów podstawową zasadą przemysłu ekstrakcji jest maksymalne wykorzystanie surowców. W pracach licznych autorów stwierdzono, że wydajność bituminów zależy nie tylko od jakości węgla, ale i od innych czynników, jak sposób przygotowania węgla, rodzaj rozpuszczalnika, sposób prowadzenia procesu ekstrakcji.

Jak wiadomo, głównymi składnikami bituminów są żywice i woski. Woski zostały dokładnie zbadane i mają znacznie większe zastosowanie niż żywice. Dlatego więc bituminy o dużej zawartości wosku są cenniejsze niż bituminy zawierające wię-

cej żywic. Aczkolwiek zawartość żywic w bituminach związana jest ściśle z jakością węgla, wynikłą z jego pochodzenia, to jednak przez stosowanie odpowiednich warunków ekstrakcji można w pewnym stopniu wpłynąć na zmniejszenie zawartości żywic w otrzymanych bituminach.

Zarówno sposób przygotowania węgla, jak i sam proces ekstrakcji nie jest jednakowy dla wszystkich węgla bitumicznych.

Jeśli chodzi np. o optymalną zawartość wilgoci w węglu stosowanym do ekstrakcji, to zależy ona od rodzaju węgla i musi być ustalona doświadczalnie dla danego węgla, aby uzyskać maksymalną wydajność procesu.

Jak wiadomo Polska dysponuje węglami przydatnymi do procesu ekstrakcji. Jest to cenny surowiec, którym należy racjonalnie gospodarować. Dla maksymalnego wykorzystania naszych węgla brunatnych dla przemysłu ekstrakcji konieczne jest ustalenie najkorzystniejszego sposobu przygotowania węgla i optymalnych warunków ekstrakcji.

W pracy niniejszej zbadano laboratoryjnie wpływ różnych czynników na wydajność i jakość bituminów z krajowych węgla

brunatnych. W szczególności zwrócono uwagę na wpływ przygotowania węgla do ekstrakcji oraz wpływ rodzaju rozpuszczalnika.

Tablica 1

Charakterystyka surowca stosowanego do doświadczeń

Nr węgla	Wilgoć całkowita $W_c\%$ węgla surowego	Popiół w subst. bezwodnej $A_s\%$	Części lotne w subst. bezw. i bezpopiołu: $V_b\%$	Bituminy w subst. bezw. $B_s\%$ x)
1	53,0	14,27	59,95	16,1
2	56,0	14,00	61,32	15,8
3	58,5	12,30	61,02	15,1
4	60,0	12,90	53,76	10,1
5	61,2	7,23	54,06	7,4
6	55,0	12,19	62,77	15,3
7	58,0	5,52	69,93	24,8
8	56,0	8,68	55,59	9,2
9	56,5	11,92	52,30	13,5
10	51,0	8,06	51,88	6,7
11	56,0	27,86	61,32	11,2
12	59,0	16,53	42,26	5,9
13	55,0	7,13	56,65	6,6
14	56,5	8,55	56,20	8,3

x) Uzyskane przy wyczerpującej ekstrakcji mieszaniną benzen-alkohol etylowy 70:30.

Tablica 2

Wpływ wilgoci węgla na wydajność bituminów i zawartość w nich żywic

Węgiel Nr 1

Wilgoć węgla $W_c\%$	46,0	41,0	39,0	30,0	26,0	23,0	20,0	15,0	9,0
Popiół w węglu bezwodnym $A_s\%$	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27
Bituminy w węglu bezwodnym $B_s\%$	13,7	15,3	15,1	15,2	14,5	14,4	14,7	16,1	14,5
Bituminy w węglu bezwodnym i bezpopiołu. $B_b\%$	16,0	17,8	17,6	17,7	16,9	16,8	17,1	18,8	16,9
Żywice w suchych bituminach $Z_s\%$	39,07	36,52	35,49	35,70	34,75	38,79	39,17	40,01	41,07
Woski w suchych bituminach $W_s\%$	60,93	63,48	64,51	64,30	65,25	61,21	60,83	59,99	58,93

Metoda pracy

Próby węgla brunatnego, pochodzące z krajowych kopalń, rozdrabniano do określonej wielkości ziarna, poddawano wyczerpującej ekstrakcji różnymi rozpuszczalnikami organicznymi w laboratoryjnych aparatach Soxhleta. Ekstrakcję uważano za skończoną w chwili uzyskania bezbarwnego rozpuszczalnika w rurce przelewowej aparatu. Otrzymany ekstrakt poddawano odparowaniu i suszeniu do stałej wagi w celu oznaczenia wydajności bituminów. Jako dopuszczalny błąd pomiaru przyjęto różnicę między dwoma oznaczeniami bituminów w węglu bezwodnym 0,5%. W bituminach tych oznaczano następujące charakterystyczne własności: zawartość żywic metodą Grafego (1), temperaturę mięknięcia metodą Kramer-Sarnowa (2) liczbę kwasową i liczbę zmydlania metodą Pschorra (3). W węglach przed ekstrakcją oznaczono zawartość popiołu (4).

Część doświadczalna

Wpływ zawartości wody w węglu

Węgiel suszono na powietrzu i w miarę suszenia pobierano próby o określonej zawartości wilgoci, rozdrabniano ziarna 1—4 mm i poddawano ekstrakcji mieszaniną benzen-alkohol etylowy (70:30). Po ukończeniu ekstrakcji i oznaczeniu wydajności bituminów oznaczano w nich zawartość żywic. Wyniki zamieszczono w tablicy 2.

Węgiel Nr 2

Wilgoć węgla $W_c\%$	37,0	31,5	27,0	23,0	21,5	13,5	8,0
Popiół w węglu bezwodnym $A_s\%$	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Bituminy w węglu bezwodnym $B_s\%$	16,0	15,9	15,2	16,2	15,7	15,8	15,0
Bituminy w węglu bezw. i bezpop. $B_b\%$	18,6	18,5	17,7	18,8	18,2	18,4	17,4
Żywice w suchych bituminach $Z_s\%$	39,76	40,05	40,35	40,62	44,02	40,83	40,99
Woski w suchych bituminach $W_c\%$	60,24	59,95	59,69	59,38	55,98	59,17	59,01

Węgiel Nr 3

Wilgoć węgla $W_c\%$	42,0	30,0	21,0	11,0	8,5
Popiół w węglu bezwodnym $A_s\%$	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30
Bituminy w węglu bezwodnym $B_s\%$	16,2	16,4	16,1	15,1	14,4
Bituminy w węglu bezw. i bezpop. $B_b\%$	18,5	18,7	18,4	17,2	16,4
Żywice w suchych bituminach $Z_s\%$	41,65	34,18	39,00	42,27	42,00
Woski w suchych bituminach $W_s\%$	58,35	65,82	61,00	57,73	58,00

W celu stwierdzenia wpływu obróbki termicznej na wydajność i jakość bituminów, próbkę węgla 2 dla uzyskania równomiernej temperatury suszono w bloku aluminiowym (retorta Fischera) w temp. 180°C do różnej zawartości wilgoci.

Każdą próbkę ekstrahowano również mieszaniną benzen-alkohol etylowy (70:30) i w bituminach oznaczano zawartość żywic. Wyniki przedstawione są w tablicy 3.

Tablica 3

Wpływ obróbki termicznej na wydajność bituminów i zawartość w nich żywic

Węgiel Nr 2

Wilgoć węgla $W_c\%$	8,0	3,0	2,0	1,0	0,5
Popiół w węglu bezwodnym $A_s\%$	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Bituminy w węglu bezwodnym $B_s\%$	15,0	13,8	13,7	13,2	12,5
Bituminy w węglu bezw. i bezpopiołu. $B_b\%$	17,4	16,1	15,9	15,3	14,5
Żywice w suchych bituminach $Z_s\%$	40,99	42,86	42,01	42,56	43,85
Woski w suchych bituminach $W_s\%$	59,01	57,14	57,99	57,44	56,15

Tablica 4

Wpływ wielkości ziarna na wydajność bituminów i zawartość w nich żywic

Wielkość ziarna mm		0,0 — 0,15	0,15 — 0,5	0,5 — 2,5	2,5 — 4,0	4,0 — 6,0	6,0 — 8,0
Wilgoć węgla W_c %	1	13,2	12,9	12,0	13,0	17,0	17,0
	2	13,0	13,6	13,0	15,9	16,0	16,1
	3	12,0	14,0	14,2	14,0	16,5	18,0
Bituminy w węglu bezwodnym B^s %	1	6,2	8,2	13,5	12,5	11,9	12,1
	2 *)	6,4	6,9	7,4	6,9	6,6	5,7
	3	8,9	9,8	10,5	10,4	9,9	9,5
Żywice w suchych bituminach $\dot{Z}^s$ %	1	40,18	41,30	41,22	40,63	40,22	39,02
	2	54,95	52,16	61,61	61,87	59,43	60,19
	3	59,30	60,82	61,18	58,12	61,72	62,03
Woski w suchych bituminach W^s %	1	59,82	58,70	58,78	59,37	59,78	60,98
	2	45,05	47,84	38,39	38,13	40,57	39,81
	3	40,70	39,18	38,82	41,88	38,28	37,97

*) Węgiel Nr 2 ekstrahowano benzenem.

Tablica 5

Wpływ poddawania węgla działaniu przegrzanej pary wodnej na wydajność i jakość bituminów

Ilość konden- satu ml	Wilgoć węgla W _c %	Popiół w węglu bezwodn. A ^s %	Bituminy w węglu bezwodn. B ^s %	Bituminy w węglu bezw. i bezpop. B ^b %	Żywice w suchych bitum. Ż ^s %	Woski w suchych bitum. W ^s %	Temp, mięk. bituminów °C	Liczba kwa- sowa bitu- minów mg KOH/g	Liczba zmydlenia bituminów mg KOH/g	
Węgiel nie- preparowany	5	14,2	6,85	7,4	8,0	42,64	57,36	83	63,20	—
	6	10,8	12,19	15,3	17,4	45,98	54,02	82,5	51,65	152,20
50	5	8,0	6,85	5,6	6,0	45,00	55,00	86	57,59	169,71
	6	8,0	12,19	14,6	16,6	43,92	56,08	81	43,15	—
200	5	16,0	6,85	6,1	6,6	43,11	56,89	86	61,20	141,95
	6	11,5	12,19	13,0	14,8	41,00	59,00	—	46,41	—

Tablica 6

Wpływ działania HCl na wydajność bituminów i ich niektóre własności

% HCl		0,0	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	2,25	3,0	4,5	6,75
Wilgoć węgla W_c %	6	10,0	—	11,0	—	—	—	13,0	11,2	—	—
	7	12,2	4,0	—	5,0	5,0	3,0	8,7	—	5,8	13,0
	8	8,0	9,0	—	9,0	7,0	7,0	—	7,0	7,0	5,5
Popiół w węglu bezwodnym A^s %	6	12,19	—	11,86	—	—	—	9,79	9,6	—	—
	7	5,52	3,87	—	2,59	2,25	2,02	2,50	—	2,20	2,35
	8	8,46	7,12	—	5,44	4,29	3,90	—	3,66	3,75	3,94
Bituminy w węglu bezwodnym B^s %	6	15,3	—	18,5	—	—	—	18,5	21,7	—	—
	7	24,8	26,0	—	28,3	29,2	29,3	29,2	—	29,0	26,0
	8	9,2	9,6	—	10,8	13,0	12,6	—	11,0	11,9	12,2
Bituminy w węglu bezw. i bezpopiołu. B^b %	6	17,4	—	21,0	—	—	—	20,5	24,0	—	—
	7	26,2	27,0	—	29,1	29,9	29,9	29,9	—	29,7	26,6
	8	10,1	10,3	—	11,4	13,6	13,1	—	11,4	12,4	12,7
Żywice w suchych bituminach $\dot{Z}^s$ %	6	45,98	—	49,15	—	—	—	45,36	44,65	—	—
	7	74,01	57,08	—	56,81	47,80	43,62	66,25	—	67,79	59,34
	8	62,08	56,92	—	52,60	51,65	49,56	—	53,39	51,97	49,59
Woski w suchych bituminach W^s %	6	54,02	—	50,85	—	—	—	54,64	55,35	—	—
	7	25,99	42,92	—	43,19	52,20	56,38	33,75	—	32,21	40,66
	8	37,92	43,08	—	47,00	48,35	50,44	—	46,62	48,03	50,41
Temp. mięknięcia bituminów °C	6	82,5	—	86,5	—	—	—	nietopl.	nietopl.	—	—
	7	77,5	nietopl.	—	nietopl.	nietopl.	nietopl.	nietopl.	—	—	—
	8	78,0	77,5	—	78	79	162	—	nietopl.	nietopl.	nietopl.
Liczba kwasowa bituminów mg KOH/g	6	51,65	—	56,31	—	—	—	54,15	55,31	—	—
	7	38,89	45,20	—	57,36	57,36	56,94	—	—	62,41	51,58
	8	52,39	58,09	—	66,52	76,81	79,91	—	67,22	64,39	70,63
Liczba zmydlenia bituminów mg KOH/g	6	152,20	—	108,69	—	—	—	109,91	108,08	—	—
	7	—	118,53	—	149,17	149,26	152,36	—	—	118,09	134,71
	8	139,23	—	—	173,41	189,9	206,24	—	—	—	—

Tablica 7 Wpływ utwardzania węgla metodą Fleissnera na wydajność i niektóre własności bituminów

	Węgiel suszony na powietrzu				Węgiel suszony metodą Fleissnera			
	9	10	11	12	9	10	11	12
Wilgoć węgla $W_c\%$	20,0	8,0	9,0	15,5	17,0	24,0	6,0	3,0
Popiół w węglu bezwodnym $A^s\%$	11,92	8,06	27,86	16,53	12,22	7,56	28,30	12,87
Bituminy w węglu bezwodnym $B^s\%$	13,5	6,7	11,2	5,9	14,2	9,6	13,2	6,7
Bituminy w węglu bezw. i bezpopiołu. $B^{b\%}$	15,3	7,3	15,5	7,1	16,2	10,4	18,4	7,7
Żywiec w suchych bituminach $Z^s\%$	62,01	64,94	75,75	65,30	65,19	55,89	72,96	63,25
Woski w suchych bituminach $W^s\%$	37,99	35,06	24,25	34,70	34,81	44,11	27,04	36,75
Temperatura mięknięcia bituminów $^{\circ}C$	nietopl.	84	nietopl.	nietopl.	nietopl.	86,5	105	nietopl.

Jak widać z danych liczbowych, wynik ekstrakcji zależy przede wszystkim od rodzaju węgla. Każdemu z badanych węgli odpowiada pewna optymalna zawartość wilgoci, przy której wydajność bituminów jest największa. Dla węgla Nr 1 wynosi ona 15% H_2O , dla węgla Nr 2 — 30% H_2O , dla węgla Nr 3 — 23% H_2O .

Jak podaje literatura (5) w Riebeckschen Montanwerke ekstrahowano węgiel o zawartości maksymalnej 15% H_2O mieszaniną benzen-alkohol.

Najmniej bituminów ekstrahuje się z węgla najbardziej wysuszonego w temperaturze 180°C (patrz tablica 3). Być może jest to spowodowane zbijaniem się cząsteczek bituminów pod wpływem tej temperatury w stopioną masę, która trudno przechodzi do roztworu. Możliwa jest również utrata zdolności rozpuszczania wskutek polimeryzacji. Różnice zawartości żywic w bituminach dochodzą do 8%. Zawartość żywic w bituminach jest odwrotnie proporcjonalna do wydajności ekstrakcji.

Wpływ wielkości ziarna

Badano 6 węgli brunatnych suszonych na powietrzu do zawartości 13—18% wilgoci (węgiel powietrzno-suchy), z których każdy rozdrobniony został w całości do kilku uziarnień o określonej wielkości. Każde uziarnienie było oddzielnie ekstrahowane mieszaniną benzen-etanol (70:30). W bituminach oznaczono zawartość żywic. Wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Dane zawarte w tablicy 4 wykazują, że wydajność bituminów rośnie w znacznym stopniu ze wzrostem uziarnienia w granicach od 0 do 0,5 mm. Uziarnienia od 0,5—8,0 mm nie wykazują większych różnic w wydajności bituminów.

Wpływ działania przegrzaną parą wodną
Działanie pary wodnej na węgiel dla podwyższenia wydajności bituminów stwierdzono już dawniej (6). W Schlichumwerke — AG (7) suszono węgiel surowy parą wodną, lub gorącym powietrzem pod próżnią, albo też pod ciśnieniem normalnym i otrzymano wzrost wydajności bituminów. Celem stwierdzenia tego na naszych węglach węgiel o ziarnie 1—4 mm suszony na powietrzu poddawano działaniu pary wodnej przegrzanej do 180°C. Parę przepuszczano aż do uzyskania kondensatu w ilości 50 ml i 200 ml. Tak przygotowany węgiel ekstrahowano mieszaniną benzen-etanol (70:30).

Jak widać z tablicy 5 przy przepuszczaniu przez węgiel przegrzanej pary wodnej zachodzą w nim pewne zmiany. Wydajność bituminów jednak spada, podobnie jak przy ogrzaniu węgla w bloku aluminiowym, w przeciwieństwie do danych z literatury (6) (7), zmieniają się również nieco ich własności. Zawartość żywic oraz liczba kwasowa zmniejszają się, podwyższa się temperatura mięknięcia. Zmiany te nie są zbyt duże, trudno więc z nich wysnuć praktyczne wnioski, zwłaszcza że zależą one również od rodzaju surowca. Mogą mieć one jedynie znaczenie teoretyczne.

Wpływ działania kwasem solnym

Węgiel rozdrobniony do ziarna 1—4 mm i suszony na powietrzu ogrzewano 90 minut z kwasem solnym o różnym stę-

żeniu w temperaturze wrzenia kwasu. Na 100 g węgla używano 200 ml kwasu. Węgiel odsączano, przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na Cl, następnie suszono na powietrzu i ekstrahowano mieszaniną benzen-etanol (70:30). Ekstrakcja do chwili uzyskania bezbarwnego rozpuszczalnika w rurce przelewowej ekstraktora trwała znacznie dłużej niż przy użyciu węgla, którego nie poddano działaniu kwasu.

W otrzymanych bituminach oznaczono zawartość żywic, temperaturę mięknięcia, liczbę kwasową i liczbę zmydlenia.

W każdej próbie węgla przygotowanej do ekstrakcji oznaczono zawartość popiołu.

Jak widać z tablicy 6 kwas solny powoduje zmiany w węglu i bituminach zależne od gatunku surowca. Obniża się zawartość popiołu w węglu w miarę wzrostu stężenia kwasu. Wydajność bituminów rośnie, wzrost jej jednak nie zależy od stężenia kwasu. Podobne wyniki otrzymał w swoich badaniach J. Warmuziński (8). Większość bituminów nie topi się, pozostałe wykazują wyższą temperaturę mięknięcia niż bituminy otrzymane z węgla niepreparowanego kwasem solnym. Możliwe, że jest to spowodowane polimeryzacją wzgl. kondensacją składników bituminów na związki o wyższej temp. topnienia. Zawartość żywic maleje, hydroliza węgla kwasem solnym wzbogaca ekstrakt w substancje nieżywiczne, być może woski lub kwasy huminowe, co potwierdza wzrost liczby kwasowej.

Podobny wpływ kwasu na ekstrakcję węgla brunatnego stwierdził A. Grün i E. Ulbrich (9), później G. Stadnikow (10) i E. W. Wojtowa (11, 12) oraz H. Hock i O. Engelfried (13). Nie podali oni jednak dostatecznego wyjaśnienia działania kwasu na składniki węglowe. W fabryce barwników Meister Lucius & Brünig (14) ekstrahowano węgiel poddany działaniu HNO_3 lub mieszaniny gazów nitrujących z powietrzem.

Wpływ utwardzania węgla metodą Fleissnera (15)

Do badania użyto pięciu prób węgla utwardzanego metodą Fleissnera. Proces utwardzania parą w autoklawie wykonano pod ciśnieniem 15 atm. w temperaturze 194°C. Do utwardzania stosowano węgiel o ziarnie 5—40 mm, to też średnia próba węgla wzięta przed utwardzaniem do ekstrakcji oraz do oznaczania popiołu nie była dostatecznie dokładna. Z tego też powodu porównanie wyników ekstrakcji jest przybliżone. Węgiel przed ekstrakcją zarówno utwardzony jak i nieutwardzony rozdrobniono do ziarna 1—4 mm i ekstrahowano mieszaniną benzen-etanol (70:30). W oznaczonych ilościowo bituminach oznaczono zawartość żywic i temperaturę mięknięcia.

Przy porównaniu wyników ekstrakcji węgla suszonego na powietrzu oraz metodą Fleissnera widać pewien wpływ rodzaju suszenia zarówno na wydajność jak i na własności. Przy stosowaniu metody Fleissnera następuje wzrost wydajności bituminów oraz zmniejszenie zawartości żywic. Zmiany te jak widać zależne są równocześnie od rodzaju użytego węgla.

Tablica 8

Wpływ dodatku etanolu do benzenu na wydajność bituminów i zawartość w nich żywic

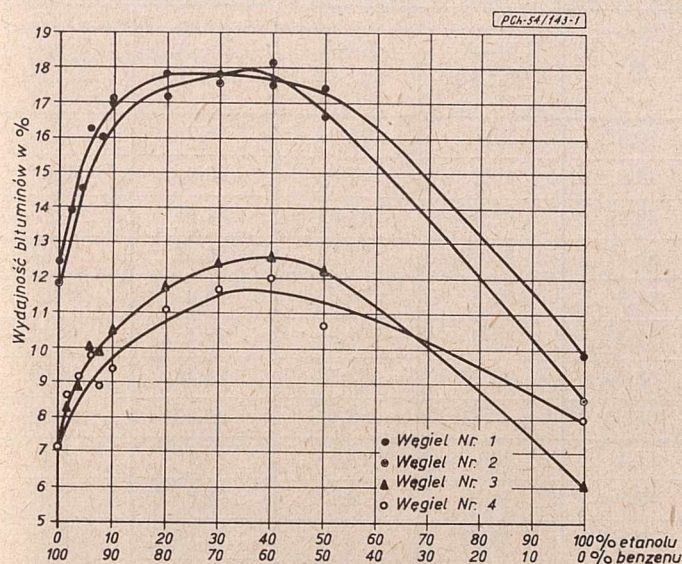
Rozpuszczalnik		B	B+A 98:2	B+A 96:4	B+A 94:6	B+A 92:8	B+A 90:10	B+A 80:20	B+A 70:30	B+A 60:40	B+A 50:50	A
Wilgość węgla $W_c\%$	1	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8
	2	11,5	—	—	—	—	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
	3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1
	4	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
Popiół w węglu bezwodnym $A^s\%$	1	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27
	2	14,00	—	—	—	—	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
	3	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30	12,30
	4	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90
Bituminy w węglu bezwodnym $B^s\%$	1	10,2	11,9	12,4	13,9	13,7	14,5	15,3	15,3	15,0	14,9	8,4
	2	10,7	—	—	—	—	14,7	14,7	15,1	15,6	14,4	7,3
	3	6,4	7,3	7,8	8,8	8,6	9,1	10,4	10,8	11,1	10,7	5,4
	4	6,2	7,5	7,9	8,5	7,8	8,1	9,7	10,1	10,5	9,3	7,0
Bituminy w węglu bezwodnym i bezpop. $B^b\%$	1	11,9	13,9	14,5	16,2	16,0	16,9	17,8	17,8	17,5	17,4	9,8
	2	12,4	—	—	—	—	17,1	17,1	17,6	18,1	16,7	8,5
	3	7,3	8,3	8,9	10,0	9,8	10,4	11,8	12,3	12,6	12,2	6,1
	4	7,1	8,6	9,1	9,7	8,9	9,3	11,1	11,6	12,0	10,7	8,0
Żywice w suchych bituminach $Z^s\%$	1	38,14	38,20	38,75	37,50	38,10	38,51	38,77	40,17	40,24	40,07	69,20
	2	40,36	—	—	—	—	39,66	39,00	38,86	42,27	37,88	68,35
	3	63,36	64,29	65,40	61,61	59,94	61,62	57,64	56,70	55,86	56,52	82,08
	4	66,44	69,18	68,84	68,46	70,30	66,84	66,06	60,25	58,58	61,88	74,84
Woski w suchych bituminach $W^s\%$	1	61,86	61,80	61,25	62,50	61,90	61,49	61,23	59,83	59,76	59,93	30,80
	2	59,64	—	—	—	—	60,34	61,00	61,14	57,73	62,12	31,65
	3	36,64	35,71	34,60	38,39	40,06	38,38	42,36	43,30	44,14	43,48	17,92
	4	33,56	30,82	31,06	31,54	29,70	33,16	33,94	39,75	41,42	38,12	25,16

B — benzen; A — etanol

Wpływ rodzaju rozpuszczalnika

Wydajność bituminów przy ekstrakcji węgla brunatnego, jak stwierdziło już wielu badaczy, w dużym stopniu zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika. Z początku ekstrahowano węgiel brunatny benzyną (16). W celu zwiększenia ilości ekstraktu zastosowano benzol (17). W ciągu następnych lat stosowano toluol, olej antracenyowy (18), aceton (19) (wydajność jak przy benzolu), pirydynę, eter naftowy. Fischer i Gluud (20) prowa-

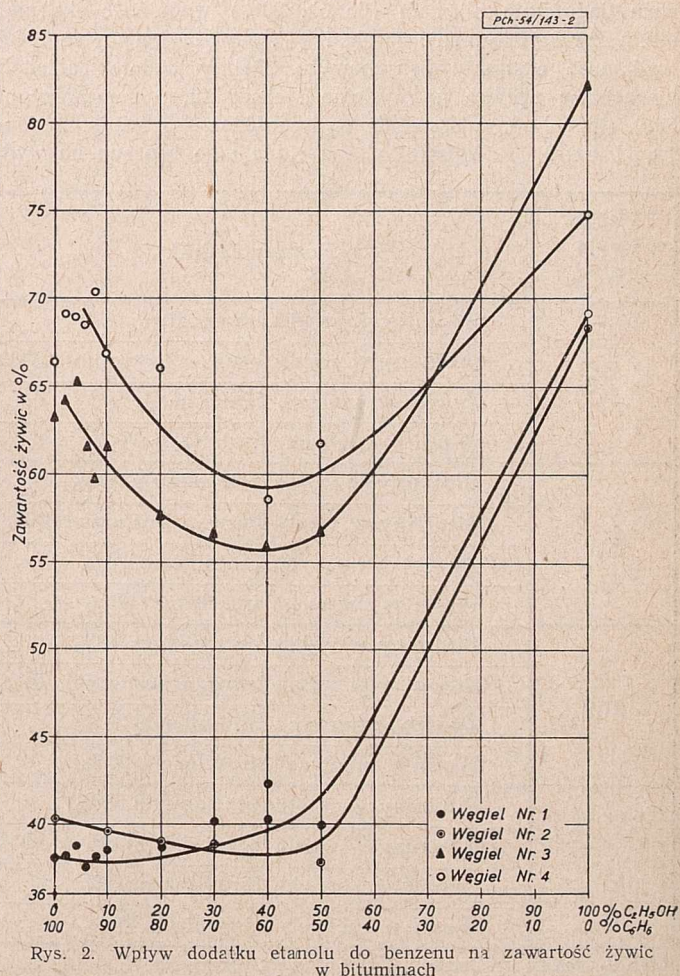
dać do stosowanych źle zwilżających rozpuszczalników, zwilżaczy takich, jak produkty uwodornienia węglowodorów cyklicznych oraz ich pochodne, aminy lub nasycony roztwór amonia-



Rys. 1. Wpływ dodatku etanolu do benzenu na wydajność bituminów

dzięki ekstrakcję benzolem w wysokich temperaturach pod ciśnieniem i otrzymali wyniki znacznie wyższe niż przy ekstrakcji pod normalnym ciśnieniem. Ci sami autorzy (21) ekstrahowali również węgiel płynnym SO_2 i otrzymali typową żywicę.

W miarę rozwoju badań nad ekstrakcją węgla brunatnego stwierdzono, że dla zwiększenia wydajności procesu należy do-



Rys. 2. Wpływ dodatku etanolu do benzenu na zawartość żywicy w bituminach

ku w alkoholu (18), Fr. Fischer (22), Stadnikow (23) i Fuchs (24) polecali mieszaninę benzol-alkohol etylowy (25). Badali oni różne gatunki węgla brunatnych i torfu i wykazali, że alkohol wobec benzolu nie atakuje kwasów huminowych i składników humusowych węgla. E. W. Wojtowa natomiast (26) stwierdziła, że kwasy huminowe dobrze rozpuszczają się w mieszaninie benzol-alkohol.

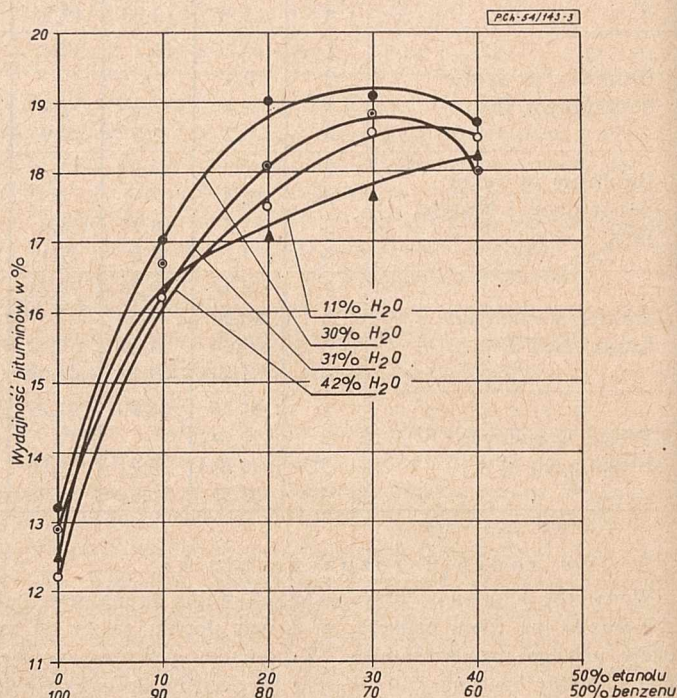
Do ekstrakcji węgla brunatnego stosowano również mieszaniny jak: benzol-aceton (27) wzgl. olej z destylacji drewna — olej acetonowy, benzol-metanol (28), benzol-oleje nierozpuszczalne w wodzie (29). W nowszych czasach proponowano zastosowanie fenoli z prasmolą z innymi rozpuszczalnikami lub bezpośrednio frakcję smołową z odpowiednią zawartością fenoli (18). E. Berl (30) zastosował hydrowane naftaleny w wysokich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem podobnie jak H. Novak (31), który ekstrahował tetralinę. W. Ginth i K. Müller (32) zastosowali alkohole wyższe od propylowego. Otrzymali oni wysokie wydajności bituminów stosując oleje fułowe. F. Jena (33) zastosował z dobrym wynikiem kolejno rozpuszczalniki alifatyczne: alkohol, aceton, olej drzewny itd., a następnie węglowodory aromatyczne. Plauson i Vielle (34) stosowali aceton nasycony SO_2 lub metylo-etyloketon również z SO_2 .

Przeprowadzono szereg ekstrakcji węgla z kilku kopalń polskich różnymi rozpuszczalnikami. Do ekstrakcji używano węgla rozdrobnionego do ziarna 1—4 mm i wysuszonego na powietrzu do ok. 15% wilgoci. Jako rozpuszczalnik stosowano najpierw benzen, etanol i ich mieszaniny w różnych stosunkach. Po oznaczeniu wydajności bituminów oznaczono w nich zawartość żywic. Wyniki umieszczono w tablicy 8 i na rys. 1, 2.

Jak widać z danych wszystkie cztery węgle przy mniej więcej stałej zawartości wilgoci wykazują dużą zależność między wydajnością bituminów a ilością alkoholu w rozpuszczalniku. Ilość alkoholu wpływa również znacznie na zawartość żywic w bituminach uzyskanych w procesie ekstrakcji. Przy stopniowym dodawaniu alkoholu (do ok. 20%) wydajność ekstraktu bituminów szybko rośnie do ok. 150%, gdy przyjmiemy za 100% wydajność ekstraktu benzenowego. Dalszy dodatek alkoholu nieznacznie wpływa na wydajność ekstraktu, a począwszy od 60% alkoholu w mieszaninie wydajność szybko spada. Zmiany

zawartości żywic w bituminach wykazują również pewną prawidłowość. Widać to wyraźnie na rys. 2. Krzywe wykazują minima zawartości żywic, które odpowiadają maksymalnej wydajności bituminów za wyjątkiem węgla 1. Czysty alkohol ekstrahuje najwięcej żywic. Równocześnie widać wyraźnie, że wyniki ekstrakcji, podobnie jak we wszystkich poprzednich wypadkach, zależą od rodzaju węgla.

Dla zbadania wpływu zawartości wilgoci w węglu na wydajność bituminów przy zastosowaniu mieszaniny benzen-alkohol w różnych stosunkach przeprowadzono dodatkowe badania dla węgla Nr 1, których wyniki znajdują się w tablicy 9 i na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ dodatku etanolu do benzenu na wydajność bituminów z węgla o różnej zawartości wilgoci

Wilgoć węgla Wc%	Rozpuszczalnik	B	B+A 90 : 10	B+A 80 : 20	B+A 70 : 30	B+A 60 : 40
2,0	Bituminy w węglu bezw. B ^s %	10,5	13,9	15,0	16,2	15,9
	Bituminy w węglu bezw. i bezpopioł. B ^b %	12,2	16,2	17,5	18,9	18,5
	Żywice w suchych bituminach Ż ^s %	43,59	43,40	42,88	41,65	42,16
	Woski w suchych bituminach W ^s %	56,41	56,60	57,12	58,35	57,84
30,0	Bituminy w węglu bezwodnym B ^s %	11,3	14,6	16,3	16,4	16,0
	Bituminy w węglu bezw. i bezpopioł B ^s %	13,2	17,0	19,0	19,1	18,7
	Żywice w suchych bituminach Ż ^s %	35,48	33,37	34,38	34,18	39,60
	Woski w suchych bituminach W ^s %	64,52	66,63	65,62	65,82	60,40
21,0	Bituminy w węglu bezwodnym B ^s %	11,1	14,4	15,5	16,1	15,4
	Bituminy w węglu bezw. i bezpopioł. B ^b %	12,9	16,7	18,1	18,8	18,0
	Żywice w suchych bituminach Ż ^s %	38,60	38,52	37,47	39,00	38,81
	Woski w suchych bituminach W ^s %	61,40	61,48	62,53	61,00	61,19
11,0	Bituminy w węglu bezwodnym B ^s %	10,7	14,6	14,7	15,1	15,6
	Bituminy w węglu bezw. i bezpopioł. B ^b %	12,5	17,0	17,1	17,6	18,2
	Żywice w suchych bituminach Ż ^s %	40,36	39,66	39,86	42,27	37,88
	Woski w suchych bituminach W ^s %	59,64	60,34	60,14	57,73	62,12

B — benzen; A — etanol; Popiół w węglu bezwodnym A = 14,27%

Tablica 10

Węgiel Nr 13

Rozpuszczalnik	Stosunek składników rozpuszczalnika	Wilgoć węgla W _c %	Popiół w węglu bezwodn. A ^s %	Bituminy w węglu bezwod. B ^s %	Bituminy w węglu bezwod. i bezpop. B ^b %	Żywice w suchych bituminiach Z ^s %	Woski w suchych bituminiach W ^s %	Temp. mięknięcia bituminów °C	Liczba kwasowa bituminów mg KOH/g	Liczba zmydlania bituminów mg KOH/g
Benzen + alkohol etylowy	70 : 30	16,5	7,13	6,6	7,1	48,49	51,59	85	53,08	—
Benzen ch. cz.		16,5	7,13	4,4	4,7	62,15	37,85	76	—	—
Benzol		16,5	7,13	4,5	4,9	61,80	38,20	76	—	—
Benzen + alkohol metylowy	70 : 30	16,5	7,13	8,1	8,7	66,20	33,80	86	—	—
Benzen + pirydyna	95 : 5	16,5	7,13	5,2	5,5	68,10	31,90	80,5	—	—
Benzen + pirydyna	80 : 20	19,0	7,13	6,7	7,2	68,02	31,98	80,0	—	—
Benzen + aceton	90 : 10	19,0	7,13	6,4	6,8	44,04	55,96	83	35,38	—
Benzen + alkohol etylowy + czterochlorek węgla	70 : 30 : 10	19,0	7,13	7,2	7,8	47,83	52,17	nietopl.	51,19	—
Benzen + alkohol etylowy + chloroform	70 : 30 : 10	16,5	7,13	6,7	7,2	56,81	43,19	121	52,57	—
Benzen + alkohol etylowy + trójchloroetylen	70 : 30 : 10	16,5	7,13	7,4	8,0	61,66	38,34	115	59,77	—
Benzen + alkohol etylowy + aceton	70 : 30 : 10	19,0	7,13	7,5	7,7	48,42	51,58	99	56,34	165,16
Toluen + alkohol etylowy	70 : 30	19,0	7,13	7,3	7,9	50,87	49,13	nietopl.	56,47	—
Toluen + alkohol metylowy	70 : 30	19,0	7,13	6,4	6,9	47,36	52,64	83	53,78	305,83
Toluen + alkohol etylowy + aceton	70 : 30 : 10	20,0	7,13	6,8	7,3	60,21	62,53	nietopl.	51,48	—
Toluen + alkohol etylowy + trójchloroetylen	70 : 30 : 10	20,0	7,13	7,6	8,2	56,05	43,95	nietopl.	57,55	—

Tablica 11

Węgiel Nr 14

Rozpuszczalnik	Stosunek składników rozpuszczalnika	Wilgoć węgla W _c %	Popiół w węglu bezwodnym A ^s %	Bituminy w węglu bezwodnym B ^s %	Bituminy w węglu bezw. i bezpop. B ^b %	Żywice w suchych bituminiach Z ^s %	Woski w suchych bituminiach W ^s %	Temp. mięknięcia bituminów °C	Liczba kwasowa bituminów mg KOH/g	Liczba zmydlania bituminów mg KOH/g
Benzen + alkohol etylowy	70:30	15,0	8,55	8,3	9,1	51,87	48,13	78	50,45	128,26
Benzen ch. cz.	—	21,0	8,55	6,7	7,3	48,12	51,88	73	49,41	101,52
Benzol	—	15,5	8,55	6,5	7,1	48,82	51,18	77	41,82	127,07
Benzen + alkohol metylowy	70:30	21,0	8,55	9,1	10,0	49,90	50,10	78	—	—
Benzen + pirydyna	95:5	21,0	8,55	7,1	7,3	54,10	45,90	76,5	—	—
Benzen + pirydyna	80:20	21,0	8,55	8,1	8,8	52,90	47,10	77	—	—
Benzen + aceton	90:10	14,5	8,55	6,3	6,8	55,56	44,44	75	48,25	128,36
Benzen + alkohol etylowy + czterochlorek węgla	70:30:10	21,0	8,55	8,6	9,4	48,92	51,08	79	49,81	—
Benzen + alkohol etylowy + chloroform	70:30:10	21,0	8,55	8,3	9,1	52,22	47,78	78	54,72	—
Benzen + alkohol etylowy + trójchloroetylen	70:30:10	21,0	8,55	9,9	10,9	55,02	44,98	81	49,01	—
Toluen + alkohol etylowy	70:30	14,5	8,55	7,3	7,9	53,67	46,33	76,5	38,05	134,06
Toluen + alkohol metylowy	70:30	14,5	8,55	9,0	9,8	51,75	48,25	77	—	—
Toluen + alkohol etylowy + aceton	70:30:10	21,0	8,55	8,6	9,5	68,80	31,20	nietop:	—	—
Toluen + alkohol etylowy + trójchloroetylen	70:30:10	21,0	8,55	9,7	10,6	50,12	49,88	83,5	43,78	—

Tablica 12

Węgiel Nr 7

Rozpuszczalnik	Stosunek składników rozpuszczalnika	Wilgotność węgla W _c %	Popiół w węglu bezwodnym A _s %	Bituminy w węglu bezwodnym B _s %	Bituminy w węglu bezw. i bezpop. B _b %	Żywiec w suchych bituminach Z _s %	Woski w suchych bituminach W _s %	Temp. mięknięcia bituminów °C	Liczba kwasowa bituminów mg KOH/g	Liczba zmydlenia bituminów mg KOH/g
Benzen + alkohol etylowy	70:30	7,5	5,52	24,8	26,2	74,01	25,99	121	38,89	108,88
Benzen		7,5	5,52	17,6	18,6	74,64	25,36	77,5	29,70	111,16
Benzen + alkohol metylowy	70:30	7,5	5,52	25,7	27,2	69,41	31,59	133	36,15	116,34
Benzen + alkohol etylowy + czterochlorek węgla	70:30:10	7,5	5,52	27,4	29,0	71,52	28,48	123	32,21	112,60
Benzen + alkohol etylowy + chloroform	70:30:10	7,5	5,52	24,9	26,4	73,29	26,71	111,5	33,17	110,82
Benzen + alkohol etylowy + aceton	70:30:10	7,5	5,52	24,2	25,6	77,04	22,95	120	32,46	103,40
Benzen + alkohol propylowy	70:30	7,5	5,52	25,0	26,5	71,14	28,86	115	30,26	103,28
Toluen + alkohol etylowy	70:30	5,0	5,52	25,0	26,5	65,95	34,05	123	35,75	103,34
Dekalina		5,0	5,52	17,5	18,5	68,44	31,56	77	22,04	—

Tablica 13

Węgiel Nr 6

Rozpuszczalnik	Stosunek składników rozpuszczalnika	Wilgoć węgla W _c %	Popiół w węglu bezwodnym A _s %	Bituminy w węglu bezwodnym B _s %	Bituminy w węglu bezw. i bezpop. B _b %	Żywiec w suchych bituminach Z _s %	Woski w suchych bituminach W _s %	Temp. mięknięcia bituminów °C	Liczba kwasowa bituminów mg KOH/g	Liczba zmydlenia bituminów mg KOH/g
Benzen + alkohol etylowy	70:30	10,0	12,19	15,3	17,4	45,98	54,02	88,5	51,65	152,20
Benzen		10,0	12,19	10,1	11,5	38,59	61,41	74	23,66	149,37
Benzen + alkohol metylowy	70:30	10,0	12,19	15,4	17,5	51,67	48,33	84,5	52,13	152,43
Benzen + alkohol etylowy + chloroform	70:30:10	10,0	12,19	14,6	16,7	47,85	52,15	89	51,83	141,65
Benzen + alkohol etylowy + trójchloroetylen	70:30:10	12,4	12,19	14,6	16,9	41,77	58,23	82	41,27	152,45
Benzen + alkohol etylowy + aceton	70:30:10	12,4	12,19	14,7	16,7	37,10	62,90	82	52,72	164,90
Benzen + alkohol metylowy + chloroform	70:30:10	12,4	12,19	15,3	17,6	50,62	49,38	90	57,64	143,50
Benzen + alkohol metylowy + aceton	70:30:10	12,4	12,19	13,0	14,8	44,21	55,79	85	49,68	176,02
Alkohol etylowy ¹⁾ Benzen		12,4	12,19	6,5 6,8 } 13,3	7,4 7,7 } 15,1	37,37	62,63	84	—	—

¹⁾ Węgiel poddawano kolejno ekstrakcji: najpierw alkoholem etylowym a następnie benzenem.

Przy ekstrakcji węgla Nr 1 rozpuszczalnikiem zawierającym 0—10% etanolu wpływ zawartości wody w węglu w granicach (11—45% W_c) na wydajność bituminów jest mały. Obserwuje się w tym wypadku (podobnie jak przy węglach z tab. 8) jedynie silny wzrost samej wydajności bituminów ze wzrostem zawartości etanolu w mieszaninie ekstrakcyjnej. Przy większej zawartości alkoholu (10—30%) widać większe odchylenia w różnicy między wydajnościami bituminów przy różnych wilgocach w węglu. Maksimum odchylenia osiąga ta różnica przy zawartości 20% etanolu w mieszaninie ekstrakcyjnej. Począwszy od zawartości 30% alkoholu w mieszaninie różnica w wydajności bituminów z węgla o różnej wilgoci spada, tak, że przy 40% etanolu wynosi ona 0,6%. Sama natomiast wydajność bituminów zmienia się podobnie jak poprzednio (patrz rys. 1). Z kolei

przeprowadzono ekstrakcję węgla innymi mieszaninami rozpuszczalników organicznych. Cztery próbki węgla z różnych kopalń przygotowane jak poprzednio (ziarno 1—4 mm, suszone na powietrzu) ekstrahowano różnymi mieszaninami rozpuszczalników zawierających: benzen ch.cz., benzol techniczny, toluen, metanol, etanol, propanol, aceton, chloroform, trójchloroetylen, pirydyna, czterochlorek węgla, dekalina. W ekstraktach oznaczono zawartość żywca, temperaturę mięknięcia, liczbę kwasową i liczbę zmydlenia.

Wyniki podane w tablicach: 10, 11, 12, 13 porównano z wynikami uzyskanymi przy ekstrakcji węgla brunatnych za pomocą mieszaniny benzen-alkohol (70:30). Ekstrakcja bowiem węgla brunatnych tą mieszaniną rozpuszczalników jest stosowana przez większość autorów oraz w naszym laboratorium do cha-

rakterystyki węgla brunatnych i daje stosunkowo duże wydajności ekstraktu.

1. Ekstrakcja za pomocą benzenu daje dla wszystkich badanych węgla mniejsze wydajności bituminów o 1,6—7,2% B^s o najniższej temperaturze mięknięcia. W przypadku typowego węgla ekstrakcyjnego 8 obserwuje się jedną z najmniejszych zawartości ekstrahowanych żywic (38,59% Z^s), ma to miejsce również przy węglu 16.

2. Ekstrakcja za pomocą benzolu daje podobne wyniki.

3. Jedną z najwyższych wydajności bituminów daje ekstrakcja za pomocą mieszaniny benzen-metanol (70:30). Zawartość żywicy (Z^s) jest z reguły duża, zazwyczaj jedna z największych wśród używanych rozpuszczalników za wyjątkiem węgla 16.

4. Dodatek pirydyny do benzenu powoduje wzrost wydajności bituminów w porównaniu z ekstrakcją za pomocą samego benzenu. Nie osiąga się jednak wyższych wydajności niż za pomocą mieszaniny benzen-etanol. Ze wzrostem dodatku pirydyny rośnie wydajność ekstraktu. Zawartość żywicy w bituminach jest podwyższona, szczególnie przy węglu 15 (o 19,61%).

5. Mieszanina benzen-aceton (90:10) daje mniejsze wydajności bituminów o niższej temperaturze mięknięcia. Zawartość żywicy zmienia się nieregularnie.

6. Dodatek czterochlorku węgla do mieszaniny benzen-etanol powoduje wzrost wydajności bituminów. Zawartość żywicy spada, temperatura mięknięcia bituminów wzrasta.

7. Chloroform zawarty w mieszaninie benzen-etanol nie powoduje w czasie ekstrakcji zbyt dużych zmian w wydajności bituminów. Zawartość żywicy mało się zmienia za wyjątkiem węgla 15.

8. Mieszanina benzen-etanol-tróchloroetylen powoduje wzrost wydajności ekstraktu za wyjątkiem węgla ekstrakcyjnego 8, gdzie obserwuje się spadek wydajności bituminów. Temperatura mięknięcia bituminów przeważnie rośnie.

9. Dodatek acetonu do mieszaniny benzen-etanol powoduje zmniejszenie wydajności ekstraktu za wyjątkiem węgla 15. Temp. mięknięcia bituminów jest ta sama za wyjątkiem węgla 15.

10. Mieszanina toluen-etanol (70:30) nie powoduje zbyt dużych zmian w wydajności bituminów. Zawartość żywicy rośnie o ok. 2% (Z^s) za wyjątkiem węgla piropisytywego.

11. Przy ekstrakcji mieszaniną toluen-metanol nie obserwuje się znaczniejszych zmian w wydajności i jakości bituminów. Jedynie temp. mięknięcia spada o 20°C.

12. Dodatek acetonu do mieszaniny toluen-etanol nie powoduje zbyt dużych zmian w wydajności bituminów. Zmieniają się jednak znacznie ich własności: bituminy są nietopliwe, zawartość żywicy rośnie.

13. Mieszanina toluen-etanol-tróchloroetylen daje przy ekstrakcji jedną z wyższych wydajności bituminów. Temperatura mięknięcia bituminów wzrasta.

14. Ekstrakcja mieszaninami: benzen-metanol-chloroform, benzen-metanol-aceton i benzen-propanol nie powoduje zbyt dużych zmian w wydajności bituminów, a zmiany ich własności nie są charakterystyczne.

15. Dekalina daje najmniej ekstraktu (mniej niż benzen) o jednej z mniejszych zawartości żywicy i temperaturze mięknięcia najniższej.

16. Liczby kwasowe i zmydlenia bituminów nie wykazują żadnych prawidłowości w przypadku wszystkich zbadanych węgla i rozpuszczalników.

17. Biorąc pod uwagę podawane w literaturze działania odwadniające alkoholu przeprowadzono najpierw ekstrakcję alkoholem etylowym a następnie benzenem. Spodziewano się, że pierwotna ekstrakcja alkoholem usunie możliwie całkowicie wodę, tak, że następna ekstrakcja benzenem da w sumie wyższe wydajności ekstraktu. Jak widać z wyników w tablicy 12 nie otrzymuje się wyższej wydajności ekstraktu niż przy ekstrakcji równoczesnej za pomocą mieszaniny benzen-etanol. Zawartość żywicy natomiast zmniejsza się.

Wnioski

- 1) Wynik ekstrakcji węgla brunatnego rozpuszczalnikami organicznymi, a więc wydajność bituminów oraz ich własności zależą przede wszystkim od rodzaju stosowanego węgla.
- 2) Optymalna zawartość wilgoci dla przebadanych węgla zmienia się w granicach 15—30% H₂O zależnie od rodzaju węgla.
- 3) Optymalna wielkość ziarna dla przebadanych węgla wynosi 0,5—2,5 mm. Uziarnienie to mniejsze od podanej granicy daje znacznie mniejsze wydajności, natomiast uziarnienie większe do 8 mm wykazuje niewielki spadek wydajności bituminów.
- 4) Działanie przegrzaną parą wodną na węgiel przed ekstrakcją nie daje żadnych korzyści.
- 5) Działanie kwasem solnym na węgiel przed ekstrakcją zwiększa wydajność bituminów, które wykazują wyższą temperaturę topnienia niż przy węglu niepreparowanym, albo rozkładają się przed stopieniem. Ekstrakt zawiera mniej żywicy, ale wzbogaca się w inne substancje kwaśne, o czym świadczy znaczny wzrost liczby kwasowej.
- 6) Utwardzanie węgla metodą Fleissnera zwiększa wydajność ekstraktu 0,6—3% przy równoczesnym zmniejszeniu się zawartości żywicy o 2—13%.
- 7) Ekstrakcja benzolem daje takie same wyniki jak benzenem chem. czystym.
- 8) Dodatek alkoholu etylowego do benzenu zwiększa wydajność ekstraktu o 50%. Ilość alkoholu potrzebnego do uzyskania tego efektu waha się w granicach 10—30%. Zawartość żywicy przy ekstrakcji takim rozpuszczalnikiem jest niższa niż przy stosowaniu samego benzenu.
- 9) Zastosowanie innych mieszanin rozpuszczalników jest niecelowe, ze względu na wysoką ich cenę oraz na niezbyt duże korzyści, w porównaniu z mieszaniną benzen-alkohol.

Otrzymano 6. IV. 54.

Literatura

1. Gräfe E., Braunkohlen — und Briquetindustrie, 29, 298, (1921)
2. Krämer-Sarnow, Chem. Industrie, 26, 55, (1903)
3. Pschorr P., Paff J. K., Berndt W., Z. angew. Chem. 34, 334, (1921)
4. Polskie Normy PN/C-04329
5. A. Riebecsche Montanwerke A. G. Halle, DRP 341763 (1919)
6. Erdmann E., Z. angew. Chem. 34, 309 (1921)
7. Schlickum-Werke Hamburg, DRP 378588 (1919)
8. Warmuziński J., Prace Głównego Instytutu Górnictwa, Komunikat Nr 116 (1952)
9. Grün A., Ulbrich E., Chem. Zentralbl. 998, (1921) II
10. Stadnikow G. L., Die Chemie der Kohlen, Stuttgart, 1931
11. Wojtowa E. W., Brennstoffchemie, 16, 21, (1935)
12. Wojtowa E. W., Brennstoffchemie, 17, 201, (1936)
13. Hock E., Engelfried O., Braunkohle, 37, 161 (1938)
14. Fürth A., Braunkohle und ihre chemische Verwertung, Dresden—Leipzig, 1951
15. Klein H., Braunkohle, 29, 1, (1950)
16. E. von Boyen, DRP 101373 (1897)
17. Scheithauer W., Braunkohle, 3, 99, (1904)
18. Weiler, Chem. Ztg. 62, 761, (1938)
19. Donath Ed., Brennstoffchemie, 1, 86, (1920)
20. Fischer Fr., Glud W., Gesammelte Abh. z. Kennth. d. Kohle, 1, 54 (1917)
21. Fischer Fr., Glud W., Gesammelte Abh. z. Kennth. d. Kohle, 1, 67 (1917)
22. Fischer Fr., Brennstoffchemie, 3, 31, (1922)
23. Stadnikow G. L. Proizhozhdenije nefti i uglej, Moskwa — Leningrad 1953
24. Fuchs W., Die Chemie der Kohlen, Berlin 1931
25. A. Riebecsche Montanwerke A. G. Halle, DRP 305349 (1916)
26. Wojtowa E. W., Brennstoffchemie 11, 201, (1936)
27. A. Riebecsche Montanwerke A. G. Halle, DRP 325165 (1919)
28. J. Cropp, G. Knoth, DRP 509813 (1929)
29. A. Riebecsche Montanwerke A. G. Halle, DRP 586435 (1929)
30. E. Berl, DRP 411540 (1925)
31. H. Novak, CSR Pat. 13156
32. Ginth W., Müller K., DRP 385153 (1921)
33. Jena F., DRP 386708 (1921)
34. Plausson, Vielle, Brit. Pat. 156123 (1920)

Termiczna przeróbka smoły generatorowej w komorach koksowniczych

B. Kalinowski i A. Grossman

668.731.3/4

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Opracowano metodę termicznego przerobu smoły generatorowej na smołę koksowniczą wprowadzając ją wraz z wsadem węglowym do komory koksowniczej. Próby przeprowadzono w skali technicznej. Metoda nie wymaga inwestycji, nie jest deficytowa i daje korzyści w sensie wykorzystania surowca i dodatniego wpływu na jakość otrzymanego koksu.

Разработан метод термической переработки генераторной смолы в смолу коксового производства путем введения ее совместно с угольной шихтой в коксовую камеру. Опыты проводились в техническом масштабе. Метод не требует капиталовложения, оказался недефицитным и выгодным в отношении использования сырья и положительного влияния на качество получаемого кокса.

A thermic method of converting generator tar into coke tar by introducing it with coal charge into coke chamber has been worked out. Experiments on technical scale have been described. The method does not require new investments, is economic, and is advantageous from the point of view of utilization of raw materials and of the quality of the coke obtained.

Smoła generatorowa, otrzymywana w temp. około 200 do 300°C niższej od temperatury panującej w komorach koksowniczych, stanowi ogniwo pośrednie między smołą wylewną a smołą koksowniczą. Od smoły koksowniczej różni się zarówno własnościami fizycznymi (nieco niższa gęstość, niższa lepkość, mniejsza zawartość wolnego węgla) jak przede wszystkim własnościami chemicznymi. W porównaniu ze smołą koksowniczą smoła generatorowa zawiera mniej związków aromatycznych, znacznie więcej węglowodorów alifatycznych (w szczególności parafin, których smoła koksownicza jest niemal zupełnie pozbawiona), znacznie więcej składników kwaśnych i prawie wcale nie zawiera naftalenu i antracenu.

Przykładowe wyniki analiz (w % wag.)

	S m o ł a	
	generatorowa otrzym. w 775° C	koksownicza otrzym. w 1000° C
Węglowodory aromatyczne	25,5	27,9
Olefiny	3,7	3,9
Parafiny i nafteny	3,2	0,9
Składniki kwaśne	10,7	3,4
Zasady organiczne	1,7	1,5
Pak	55,2	62,4
R a z e m:	100,0	100,0

Na podkreślenie zasługuje wybitnie kwaśny charakter smoły generatorowej, zbliżonej pod tym względem do smoły wylewnej. Prócz fenolu właściwego (którego smoła generatorowa zawiera średnio 2 razy więcej niż smoła koksownicza) występują liczne krezole, a przede wszystkim ksylenele i fenole wyższego rzędu, wielopierścieniowe. Nawet pak ze smoły generatorowej odznacza się znacznie większą zawartością składników kwaśnych (5%) niż pak ze smoły koksowniczej (1%). Pak ten jest bardziej łamliwy i nie nadaje się do produkcji lepika budowlanego, smół drogowych, smół specjalnych, i dla celów izolacyjnych.

Przerób smół generatorowych przy pomocy metod uwodornienia lub krakowania nie wchodzi obecnie w rachubę ze względów aparaturowych. Racjonalność stosowania tego rodzaju metod do smoły generatorowej może zresztą budzić zastrzeżenia. Przemysł koksochemiczny przerabia zatem smoły generatorowe wyłącznie na drodze destylacyjnej, przy czym w zasadzie istnieją dwa sposoby postępowania:

a) mieszanie smoły generatorowej ze smołą koksowniczą celem ich wspólnego przerobu, b) oddzielny przerób smoły ge-

neratorowej wg odpowiedniego schematu przerobczego w urządzeniach periodycznych lub ciągłych.

Przerób wspólny, aczkolwiek dotychczas stosowany, stanowi bezspornie rozwiązanie zupełnie niewłaściwe i jest skazane na zarzucenie ze względu na bardzo poważne wady, a mianowicie:

- 1) P o g o r s z e n i e j a k o ś c i wszystkich otrzymywanych produktów na skutek zanieczyszczenia ich alifatami, bądź z powodu nadmiernego zakwaszenia, bądź też ze względu na wspomniane już poprzednio ujemne własności paku ze smoły generatorowej.
- 2) T r u d n o ś c i r u c h o w e objawiające się między innymi zmniejszeniem zdolności przerobowej urządzeń oddwadniających i destylacyjnych, spowodowane pienieniem się i tzw. „przerzucaniem” mieszaniny obu rodzajów smoły, oraz trudności przy krystalizacji naftalenu na skutek większego zakwaszenia i rozcieńczenia frakcji oleju naftalenowego.

Z tych względów powinno się w zasadzie brać w rachubę jedynie oddzielny przerób smoły generatorowej z dostosowaniem schematu przerobu do jej własności i zapotrzebowania na poszczególne produkty. Pomijając, jako wykraczające poza omawiany temat, rozważania co do wyboru odpowiedniego układu przerobowego, można niewątpliwie stwierdzić, że istnieje możliwość przerobu smoły generatorowej z uzyskaniem produktów łatwych do zbycia i odpowiadających wymaganiom odbioru, a nawet stanowiących cenne uzupełnienie przerobu smoły koksowniczej ze względu na swoje specjalne własności. Dotyczy to przede wszystkim fenolu, krezoli, oleju impregnacyjnego, opałowego i flotacyjnego oraz smoły opałowej i hutniczej. Należy jednak zaznaczyć, że oddzielny przerób smoły generatorowej wymaga dysponowania oddzielnym parkiem magazynowym na surowce i przynajmniej niektóre produkty i półprodukty (np. ofenolowany benzol surowy pochodzenia generatorowego, który ze względu na zawartość składników alifatycznych nie może być przerabiany razem z benzołem surowym koksowniczym, gdy chodzi o produkty czyste). Przy ruchu ciągłym dysponować należy również oddzielną aparaturą destylacyjną, gdyż jest rzeczą zrozumiałą, że aparatura tego typu, jako wymagająca precyzyjnego uregulowania i dostosowania do własności przerabianego surowca, nie może być użyta do destylowania smoły generatorowej na przemian ze smołą koksowniczą, co jest natomiast możliwe w przypadku posługiwania się aparaturą periodyczną.

Aczkolwiek stwierdzono przed chwilą, że przerób destylacyjny smoły generatorowej (były odbywał się oddzielnie od przerobu smoły koksowniczej) jest możliwy, to jednak trzeba pamiętać, że i w tej dziedzinie, tak jak w każdej innej z za-

Tablica 1

Termiczna przeróbka smoly generatorowej w warunkach laboratoryjnych

Próba Nr Temperatura	Smola wejściowa	1 600°C	2 650°C	3 710°C	4 760°C	5 800°C
		%	%	%	%	%
Otrzymano % smoly		77,5	76,2	56,5	50,6	47,0
benzolu		0,6	0,9	1,0	1,5	2,0
gazu		5,6	9,2	14,1	23,8	24,0
koksu		16,3	13,7	28,4	24,1	27,0
Zawartość wody w smole	7,8	8,2	7,2	7,4	7,7	8,0
Destylacja smoly bezwodnej						
destylat do 170°C %	0,3	0,9	1,2	1,1	3,9	4,2
destylat 170—230°C %	8,6	9,1	16,3	16,9	13,7	13,0
destylat 230—270°C %	13,9	11,0	18,0	8,3	6,3	6,0
destylat 270—T°C %	297%/14,0	320%/18,4	315%/15,9	300%/10,0	315%/10,3	315%/8,0
pał o temp. mięk. 70°C %	62,8	59,8	48,0	63,2	65,5	68,8
straty destyl. %	0,4	0,8	0,6	0,5	0,5	0,6
Zasadnicze składniki smoly						
Składniki kwaśne %	10,9	15,0	15,0	10,5	5,7	4,0
parafina %	2,4	1,5	0,58	0,15	0	0
naftalen sur. such. %	0	0	0	0	1,23	2,5
antracen sur. such. %	0	0	0	0	0,25	1,0
Analiza otrzyman. gazu						
CO ₂ %		1,2	3,4	2,6	1,8	2,8
CnHm %		10,2	9,2	8,8	8,4	6,8
C ₂ %		2,1	0,2	1,0	0,4	0,6
CO %		15,3	16,2	15,7	19,0	19,0
H ₂ %		12,4	23,0	26,8	30,4	34,0
CH ₄ %		43,4	43,8	37,7	39,0	34,8
N ₂ %		15,4	4,2	7,4	1,0	2,0
Gęstość gazu		0,624	0,590	0,602	0,562	0,545

kresu przerobu węglpochodnych, należy liczyć się z wręcz niemożliwymi do przewidzenia wahaniami zapotrzebowania na poszczególne produkty, jak również ze sporadycznymi trudnościami aparatuowymi, magazynowymi i transportowymi. Z tych względów jest sprawą wysoce pożądaną dysponowanie rozmaitymi możliwościami przerobowymi, by móc w sposób łatwy przystosować się do każdej sytuacji.

Bardzo poważne trudności, jakie niedawno zarysowały się przed przemysłem koksowniczym w związku z przerobem smoly generatorowej stały się bodźcem do opracowania przez nas zupełnie odmiennej metody według koncepcji mgr inż. B. Kalinowskiego. Założeniem jej było dążenie do tego, aby bez kosztów inwestycyjnych i w sposób możliwie łatwy i ekonomiczny przerabiać smolę generatorową na typową smolę koksowniczą, stanowiącą niewątpliwie najcenniejszy surowiec przetwórczy. Usunięcie wymienionych na wstępie cech odróżniających smolę generatorową od smoly koksowniczej wymaga oczywiście poddania smoly generatorowej działaniu temperatury, w której wytwarza się smolę koksowniczą. Nasunęła się przeto myśl, aby smolę generatorową wprowadzić wraz z wsadem węglowym do komory koksowniczej i następnie odbierać razem z lotnymi produktami koksowania.

Próby wstępne wykonane w Centralnym Laboratorium Kokschemicznym pod kierunkiem Ob. T. Czecha polegały na przepuszczeniu smoly generatorowej przez warstwę koksu rozżarzonego w piecu elektrycznym do rozmaitych temperatur oraz zanalizowaniu otrzymanych produktów. Wyniki (p. tabl. 1) wskazują, że ze wzrostem temperatury spada oczywiście wy-

dajność otrzymanej smoly (liczona w stosunku do ilości smoly generatorowej użytej do doświadczenia), wzrasta natomiast wydajność benzolu, gazu i koksu, wytworzonych w procesie termicznej przeróbki smoly generatorowej. Stwierdzono również, że w temperaturze około 760°C uzyskuje się w warunkach doświadczalnych (tj. przy wprowadzaniu smoly generatorowej z szybkością około 200 g/godz.) jej całkowitą aromatyzację, wyrażoną zupełnym brakiem parafiny w smole użytkowanej i pojawieniem się naftalenu i antracenu, charakterystycznych dla smoly koksowniczej. Próby te wykazały również, że w temperaturze rzędu 800°C (czyli w temperaturze, jaka panuje w optymalnie uregulowanej przestrzeni podsklepieniowej) wydajność produktów termicznej przeróbki smoly generatorowej wynosi w przybliżeniu:

smoly	47,0%
benzolu	2,0%
gazu	24,0%
koksu	27,0%
	100,0%

W oparciu o te wyniki przystąpiono do prób w skali technicznej przy współpracy mgr inż. T. Niewiadomskiego, mgr M. Bilińskiego i ob. F. Janty. Próby te polegały na dodawaniu w ciągu przeszło miesiąca smoly generatorowej do wsadu jednej baterii koksowniczej, pracującej ruchem ubijanym. Smolę dodawano do mieszanki wsadowej przed dezintegratorem.

Porównano wyniki produkcyjne z miesiąca, kiedy jeszcze nie dodawano smoły generatorowej do wsadu i wyniki z miesiąca, podczas którego do wsadu dodano ogółem 162,5 t smoły generatorowej o zawartości średnio 9,2% wody, czyli 148,3 t smoły bezwodnej. Należy zauważyć że zasadniczo warunki produkcyjne w obu porównywanych okresach nie uległy zmianie pod względem składu mieszanki wsadowej, jej przemian itp.

Tablica 2
Analiza smoły surowej

Nr próbki	A		B	
	1	2	3	4
Zawartość wody %	1,3	0,3	0,3	0,5
W smołę odwodnionej				
Ciepota właściwa przy 20°C	1,210	1,210	1,214	1,214
zawartość części nierozpuszczaln. w benzenie %	14,3	13,0	13,8	14,0
zawartość popiołu %	0,10	0,11	0,13	ślady
Destylacja				
frakcja do 170°C %	0,1	0,1	0,1	0
frakcja 170—230°C %	5,6	3,9	5,4	5,8
frakcja 230—270°C %	11,3	11,8	11,6	12,0
frakcja ponad 270°C %	16,7	18,7	17,8	17,5
pozostałość pak o temp. mięk. 70°C %	66,0	65,0	64,6	64,2
straty destylacyjne %	0,3	0,5	0,5	0,5
	100,0	100,0	100,0	100,0
Zasadnicze składniki smoły				
zawartość składników kwaśnych (we frakcji do 270°C) %	0,8	0,8	0,8	0,8
zawart. naftalenu surow. suchego	8,6	8,2	8,4	7,8
zawart. antracenu surow. suchego	2,8	3,2	2,3	2,8
zawart. parafiny %	0	0	0	0

A próbki pobrane w okresie dodawania 1% smoły gener. do wsadu.

B próbki pobrane w kilka dni po zaprzestaniu dodatku smoły generatorowej.

Uznano przeto, że różnice w uzysku lotnych produktów koksoowania spowodowane zostały tylko dodatkiem smoły generatorowej do wsadu i, przeliczywszy je w stosunku do ilości przerebionej smoły, otrzymano następujące wyniki:

smoły	42,6%
benzolu	1,6%
NH ₃	1,5%
gazu	32,2%
koksu	22,1%

100,0%

Uzysk koksu wytworzonego z rozkładu termicznego smoły generatorowej obliczono z różnicy arytmetycznej, gdyż w warunkach ruchowych ilości tych nie można było uchwycić wagowo.

Jakość smoły surowej otrzymywanej w okresie dodawania smoły generatorowej do wsadu nie wykazała różnic w porównaniu z normalnymi warunkami pracy tej koksowni (tabl. 2).

W jakości koksu nastąpiła lekka poprawa zarówno pod względem wytrzymałości, jak i ścieralności, ponieważ jednak różnice te nie wykraczają poza dopuszczalny błąd oznaczenia, nie należy przywiązywać do nich zbyt dużej wagi. Wyraźny

jest natomiast wzrost wypadu grubych sortymentów, któremu jednak towarzyszy większy procent koksu zdeklasyfikowanego jako koks opałowy, tj. nie odpowiadającego wymaganiom norm koksu hutniczego. Wydaje się, że to pogorszenie równomierności parametrów jakościowych koksu należy przypisać niedostatecznemu wymieszaniu smoły generatorowej z mieszkanką wsadową w okresie wykonywania prób.

Średnie własności koksu

	bez dodatku smoły generatorowej do wsadu	przy dodaniu smoły generatorowej do wsadu
Wskaźnik M40	50,2	51,3
Wskaźnik M10	9,1	8,7
Wypad sortymentów ponad 40 mm %	66,7	75,4
W tym koksu zdeklasyfik. %	0,3	8,4

Początkowo dodawano smołę w ilości 3 — 3,5%, zauważono jednak ujemny wpływ na spoiłość naboju węglowego, powodujący niekiedy jego rozsypywanie się przy wprowadzaniu do komory. Jest to zresztą zgodne z poprzednimi obserwacjami¹⁾ i tłumaczy się niewątpliwie tym, że dodatek smoły obniża napięcie powierzchniowe wody, które jest czynnikiem utrzymującym spoiłość ubitego naboju. Stwierdzono również osadzanie się dużych ilości sadzy w rurach wznoszących i kolanach łączących oraz wydobywanie się uciążliwych dla obsługi dymów z otworów drzwiowych komory podczas jej obsadzania. Wobec tych objawów obniżono dodatek smoły do 2%, a następnie do 1%. Dodatek smoły generatorowej w ilości 1% nie powodował żadnych trudności ruchowych.

Próby wykazały, że termiczna przeróbka smoły generatorowej na smołę koksowniczą jest możliwa pod względem technicznym w proponowany sposób. Ocena gospodarcza takiego postępowania wynika z porównania wartości wprowadzonej smoły generatorowej z wartością otrzymanych produktów. Rzecz zrozumiała, że wydajności uzyskanych w wyniku jednomiesięcznej próby na skalę produkcyjną nie można uważać za ostateczne, gdyż zakłócenia ruchowe, jakie w tym stosunkowo krótkim czasie zachodzą, niewątpliwie wpływają na rezultat próby, mimo, że zasadniczo nie mają z nią nic wspólnego. Ponieważ jednak istnieje prawdopodobieństwo, że w przypadku długotrwałej pracy przy stosowaniu proponowanej metody uzyska się wyniki lepsze, przeto wykorzystano je do obliczenia wyników. Uzyskać wyniki lepsze można będzie przy tym ze względu na mniejszy wpływ zakłóceń i większe możliwości unikania strat jak również przez wzgląd na to, że rezultaty przeprowadzonej próby ruchowej są w zasadzie zgodne ze wstępnymi oznaczeniami laboratoryjnymi.

Z 1 tony smoły generatorowej wartości 110 zł, otrzymuje się (pomijając NH₃ i gaz jako pozycje praktyczne nie wpływające na sumaryczną wartość produkcji):

surowej smoły koksowniczej	126 kg × 180 zł/t...	76,68 zł
benzolu surowego	16 „ × 450 „ ...	7,20 zł
koksu	221 „ × 175 „ ...	38,68 zł

Razem: 122,56 zł

Z powyższego wynika, że nawet przy uwzględnieniu ewentualnych strat produkcyjnych (nie objętych powyższym oblicze-

¹⁾ A. Grossman i B. Kalinowski. Nowe metody laboratoryjnego badania ubicia i spoiłości wsadu węglowego (Komunikat CLK).

Tablica 3

Termiczna przeróbka frakcji smoly generatorowej w warunkach laboratoryjnych

Fracja olejowa Próba Nr Temperatura	170—230°		230—270°		270—300°	
	1 760°C		2 760°C		3 760°C	
	%		%		%	
Otrzymano:						
olej	61,2		60,0		53,3	
benzol	4,0		4,4		3,2	
gaz	25,0		25,8		23,8	
koks	9,8		9,8		19,5	
Przebieg destyl. oleju	olej		olej		olej	
	wejść.	otrzym.	wejść.	otrzym.	wejść.	otrzym.
Początek destyl. oleju °C	190°	93°	203° ₄	92°	210°	93°
5% °C	194°	98°	219°	140°	230°	165°
100° %	—	7,0%	—	—	—	—
150° %	—	14,0%	—	8,0%	—	—
200° %	23,0%	45,0%	—	22,0%	—	8,0%
250° %	91,0%	70,0%	40,0%	50,0%	15,0%	24,0%
300° %	—	76,0%	87,0%	64,0%	58,0%	43,0%
360° %	—	85,0%	—	76,0%	—	68,0%
90% °C	247°	—	310°	—	333°	—
95% °C	260°	—	320°	—	340°	—
Pozostałość	olej	pak	olej	pak	olej	pak
Zasadnicze składniki oleju						
składniki kwaśne %	65,0	39,0	50,0	19,5	20,0	10,0
parafina %	0	0	0	0	2,46	0
naftalen sur. such. %	0	2,7	0	1,85	0	2,60
antracen sur. such. %	0	0,51	0	0,40	0	0,90
Analiza otrzym. gazu						
CO ₂ %	1,4		1,0		1,3	
CnHm %	10,0		11,5		8,2	
O ₂ %	0,6		0,8		0,6	
CO %	21,6		20,0		20,0	
H ₂ %	25,0		35,8		26,2	
CN ₄ %	37,6		29,0		41,0	
N ₂ %	3,8		1,9		2,7	
Gęstość gazu	0,603		0,560		0,580	

niem) termiczna przeróbka smoly generatorowej nie przynosi straty finansowej, mimo, że wydajność smoly koksowniczej wynosi niespełna połowę w stosunku do wsadu smołowego. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wynik ten uzyskuje się bez kosztów inwestycyjnych, albowiem wydatek na zainstalowanie urządzeń do zraszania wsadu smołą generatorową jest tak niewielki, że można go pominąć w rozważaniu. Gdyby zaś praktyka wykazała, że zachodzi istotnie potrzeba stałego zwiększenia załogi o 1 pracownika na każdej zmianie dla dozoru nad datku smoly generatorowej, wówczas nie ulega wątpliwości, że ten stosunkowo nieznaczny koszt będzie pokryty z nadwyżką dzięki korzyściom, które trudno jest wprawdzie wyrazić finansowo, lecz które mają najbardziej zasadnicze znaczenie.

Korzyści są następujące:

- 1) Ujednolicenie surowca smołowego przerabianego w zakładach przetwórczych.
- 2) Związane z tym uproszczenie gospodarki produkcyjnej, magazynowej i transportu.
- 3) Możliwość przerabiania smoly nadmiernie zawadnionej.
- 4) Prawdopodobny dodatni wpływ na jakość otrzymanego koksu.

Należy zaznaczyć, że zwilżanie wsadu smołą generatorową nadaje się przede wszystkim dla koksowni stosujących ruch za-

sypowy, ponieważ w tych warunkach uzyskuje się prócz wyliczonych poprzednio korzyści wzrost gęstości ładunku węglowego, a tym samym zwiększenie przerobu i poprawę jakości koksu. Ponadto przy obsadzaniu komór metodą zasypową nie wystąpią wspomniane poprzednio trudności spowodowane wydzielaniem się uciążliwych dymów.

Powyższe omówienie prowadzi do wniosku, że termiczny przerób smoly generatorowej w komorach koksowniczych umożliwia pełne i celowe wykorzystanie tej smoly we wszystkich przypadkach, gdy jej odrębny przerób na drodze destylacyjnej okazuje się nieekonomiczny, lub niemożliwy.

Tym niemniej, pomimo okazywanej opłacalności, nie należy uważać proponowanej metody za najwłaściwszy, a tym samym jedyny godny zalecenia sposób przerobu smoly generatorowej. O wyborze metody powinny każdorazowo decydować okoliczności gospodarcze i produkcyjne. Należy zresztą zwrócić uwagę na niewątpliwie interesującą możliwość połączenia obu metod, która polega na oddestylowaniu ze smoly generatorowej frakcji lżejszych i wykorzystaniu frakcji cięższej jako dodatku do wsadu. O możliwości tej świadczy wynik przeróbki termicznej poszczególnych frakcji olejowych smoly generatorowej (tabl. 3). Rozwiązanie takie pozwoliło by wydzielić ze smoly generatorowej najcenniejsze fenole i nawet zasady pirydyno-

we zawarte w lżejszych frakcjach z uniknięciem zarazem trudności związanych ze znalezieniem zastosowania dla paku generatorowego.

Warto również zaznaczyć, że termiczna przeróbka nie jest bynajmniej specyficzna dla smoly generatorowej. Można jej

niewątpliwie poddawać również inne produkty chemicznej przeróbki węgla kamiennego, brunatnego, a może nawet drewna. Być może, że po wykonaniu doświadczeń i wprowadzeniu odpowiednich adaptacji praktycznych znajdzie ona zastosowanie do przerobu smoly wylewnej lub jej frakcji.

Dział analityczny

Nowe rozwiązania wyciągów laboratoryjnych

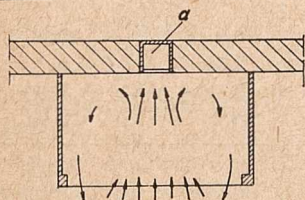
W. Hennel

542.19

Wyciąg jest jednym z najistotniejszych sprzętów w wyposażeniu laboratoriów chemicznych. Od ukształtowania i rozmieszczenia wyciągów zależy w dużym stopniu wygoda pracy, a ich sprawne działanie decyduje w pierwszym rzędzie o warunkach zdrowotnych w laboratorium.

Chociaż wyciąg należy do najdawniejszych akcesoriów laboratoryjnych, rozwiązanie jego do dziś dnia następuje trudności przy projektowaniu i budowie laboratoriów. Toteż na ogół można stwierdzić, zwiedzając różne laboratoria, że większość wyciągów nie spełnia należycie swych zadań. W znacznym stopniu przyczynia się do tego różnorodność tych zadań oraz mylny pogląd, jakoby wyciąg był sprzętem uniwersalnym. Faktycznie dopiero po ustaleniu głównego zastosowania dane-

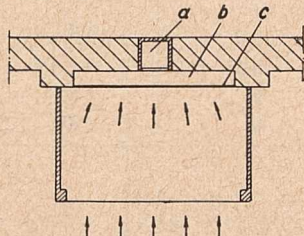
Fig. 54/136-1



Rys. 1. Schemat przepływu powietrza pod wyciągiem z bezpośrednim wlotem do przewodu wyciągowego:

a — przekrój pionowego przewodu wyciągowego

Fig. 54/135-2



Rys. 2. Schemat przepływu powietrza z komorą ssącą

a — przekrój pionowego przewodu wyciągowego,
b — komora ssąca w postaci wnęki w ścianie
c — płyta zaporowa zaopatrzona w poziome szczeliny

go wyciągu można określić, jakie cechy ma on posiadać. Mimo różnych zastosowań i różnych cech konstrukcyjnych, każdy wyciąg służy do tego samego celu — do usuwania powietrza zanieczyszczonego szkodliwymi oparami lub gazami. Cel ten należy osiągnąć przy jak najmniejszej ilości powietrza zasysanego z pracowni przez wyciąg w ciągu jednostki czasu. Nie można uważać, że wyciąg działa właściwie, chociaż usuwa całkowicie wywiązujące się opary i gazy, jeżeli ciągnie tak energicznie, że uniemożliwia posługiwanie się palnikami, a w zimie wyziębia pracownię.

Przy projektowaniu szeregu laboratoriów analitycznych i badawczych i zastanawianiu się nad zadaniami poszczególnych wyciągów, udało się wydzielić trzy następujące zastosowania, które wymagają trzech odmiennych typów budowy:

- 1) Indywidualne prace w aparaturach specjalnie zestawianych, jak np. preparatyka organiczna.
- 2) Klasyczna analiza ilościowa, zwłaszcza wykonywana seryjnie, jak np. w laboratoriach hutniczych.
- 3) Seryjne przeprowadzanie analiz destylacyjnych.

Inne zastosowania stawiają wyciągom wymagania mniej lub więcej podobne do jednego z trzech wymienionych. Wobec czego te trzy typy zastosowane we właściwych przypadkach mogą sprostować większości zadań. Celem niniejszego artykułu jest krótki opis trzech typów wyciągów w oryginalnym rozwiązaniu autora.

Wspólną cechą opisanych poniżej typów jest sposób wyciągania powietrza z wnętrza wyciągu za pomocą płaskich komór ssących połączonych z przestrzenią wyciągową poziomymi szczelinami. Dotychczas przeważnie umieszczano wlot do przewodu ssącego w tylnej ścianie wyciągu lub robiono w niej dwa wloty w jednym pionie. W najbliższym otoczeniu otworu wlotowego zachodzi zbyt intensywne wysysanie powietrza. Gdy otwór roboczy wyciągu jest otwarty, to znaczy, gdy ruchome okienka są podciągnięte do góry, powietrze z pracowni wpada najkrótszą drogą do przewodu ssącego, nie przezywając należycie całego wnętrza wyciągu. Przy tym powstają wiry, które wyrzucają część powietrza zanieczyszczonego z powrotem do pracowni. Układ prądów powietrza w przekroju poziomym wyobraża schematycznie rysunek 1. Aby wyobrazić sobie układ idealny, w którym powietrze wciągane z pracowni przez otwór roboczy przechodzi równomiernie przez całe wnętrze wyciągu, należy przyjąć, że cała tylna ściana digestorium wsysa powietrze, np. że jest ona wykonana z przepuszczalnego porowatego tworzywa, a poza nią panuje podciśnienie. Ten ideał z różnych względów jest nieosiągalny, jednakże stanowi pierwowzór przyjętego tu rozwiązania. Zamiast wymyślonej porowatej płyty tylną ścianę wyciągu stanowią zapory nieprzepuszczalne, np. szyby szklane, lub arkusze plastiku, między którymi pozostawiono poziome szczeliny. Poza zaporami znajduje się płaska komora ssąca ustawiona pionowo, którą może stanowić np. wnęka w ścianie. Jeżeli przekrój komory ssącej jest dostateczny, szczeliny dość wąskie, a wysysanie do przewodu wyciągowego dostatecznie energiczne, w całej komorze ssącej panuje podciśnienie, które wchłania powietrze z przestrzeni wyciągowej przez poziome szczeliny, prawie że równomiernie na całej długości wyciągu. Układ prądów powietrza w takim wyciągu przedstawia schematycznie rysunek 2. Przeważnie wystarczają dwie szczeliny: jedna niewysoko nad stołem, a druga w górnej części wyciągu. Dolna szczelina, która powinna być szersza, wchłania większość oparów bezpośrednio po ich wydzieleniu z naczyń stojących na stole, górna zaś wchłania lekkie gazy i tę część oparów, którą uniosły prądy konwekcyjne. Zastosowanie tego sposobu wyciągania powietrza znacznie zwiększa skuteczność działania wyciągu. Wobec wykluczenia prądów bocznych staje się zbędne dzielenie jego wnętrza ścianami prostopadłymi do ściany frontowej, nawet przy wyciągach znacznej długości. Opisana zasada nie jest nowa, nowość stanowi sposób jej realizacji oraz zastosowanie w kraju.

Drugą wspólną cechą opisanych tu wyciągów jest nowy sposób umieszczania armatury instalacyjnej, a mianowicie na zewnątrz szafy wyciągowej z jednej strony, lub z obu stron z pozostawieniem w bocznych ścianach szafy niewielkich otworów, które pozwalają na wprowadzenie do wnętrza węży gumowych i przewodów elektrycznych.

Znane są różne sposoby umieszczania armatury instalacyjnej, służącej do obsługi wyciągu. Np. można umieścić wszystkie kurki w jego głębi aby jak najmniej przeszkadzały, ale tam podlegają one szczególnie silnej korozji. Często dla uniknięcia

korozji kurków montują je na froncie płyty stołowej, gdzie przepływa świeże powietrze. Jednakże w tym miejscu kurki zawadzają i powodują rozbijanie naczyń szklanych. Istnieje również sposób polegający na umieszczaniu kurków i zaworów pod płytą stołową wyciągu i wprowadzaniu pod wyciąg jedynie końcówek rurociągów. Oddalenie końcówek od kurków była źródłem pomyłek, np. zamiast gazu otwiera się wodę, lub powietrze sprężone z sąsiedniej końcówki. Przyjęte tu nowe rozwiązanie chroni armaturę przed korozją i czyni ją łatwo dostępną do czyszczenia i naprawy. Płyta stołowa wyciągu jest przy tym całkowicie gładka, bo nic z niej nie wystaje. Co prawda przewidziane jest umieszczanie w opisanych wyciągach płyt grzejnych, czyli kuchenek elektrycznych, ale są one wpuszczane tak, iż powierzchnia ich leży w płaszczyźnie płyty stołowej.

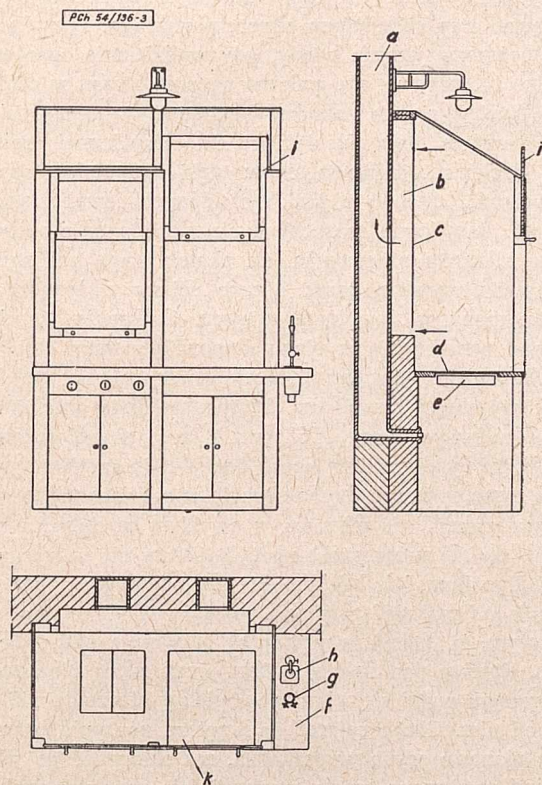
Wyciąg wysoki

Pierwszy typ wyciągu przeznaczony do indywidualnych prac w aparaturach specjalnie zestawianych tak, jak np. przy preparatyce organicznej, omawia się tu pod nazwą wyciągu wysokiego.

Ze względu na pożądaną jak najszybszą wymianę powietrza pod wyciągiem (przy danej ilości powietrza zasysanego w jednostce czasu) należy dążyć do tego, aby pojemność wyciągu była jak najmniejsza. Z dążnością tą trudno pogodzić wymagania, aby pod wyciągiem można było montować aparaturę znacznej wysokości. Obserwacje w różnych laboratoriach doprowa-

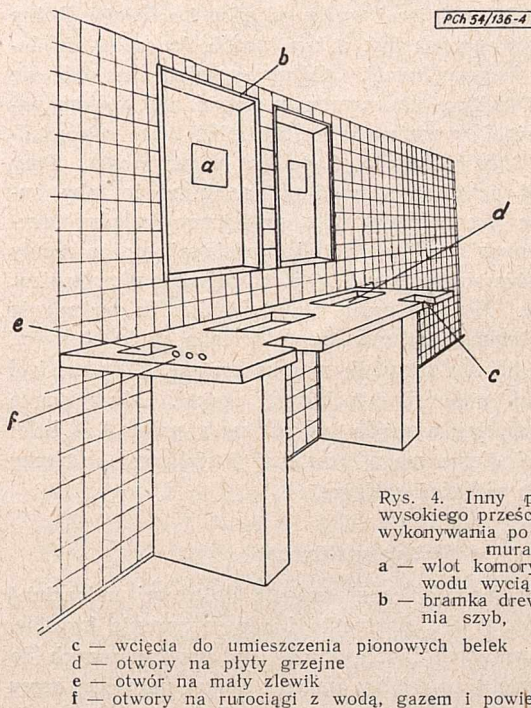
wanie części powierzchni stołowej. W ten sposób umożliwia się montaż aparatury na podłodze, uzyskując dodatkowy odcinek w pionie, odpowiadający wysokości stołu wyciągowego. W tym celu wyciąg posiada płytę stołową złożoną z części stałej i części ruchomej. Tę ostatnią można rozwiązać w najrozmaitszy sposób. Np. w skład płyty stołowej wyciągu wchodzi wyjmowany stolik. W najsolidniejszym i zarazem najdroższym wykonaniu jest to żelazny stolik z betonową płytą, wyłożoną kafelkami, wtaczany na kółkach po szynach, które go wprowadzają w ściśle określone miejsce. Po wtoczeniu stolika i zamknięciu drzwiczek pod płytą stołową stół wyciągowy robi wrażenie jednolitej płyty. W tańszym wykonaniu ruchoma część płyty stołowej umieszczona na zawiasach może być opuszczana w podobny sposób, jak górne miejsce do spania w wagonie sypialnym. W wyciągu posiadającym dwa oddzielnie zamykane otwory robocze, jednemu z nich może odpowiadać ruchoma część stołu. W przypadku wyciągu o trzech otworach roboczych korzystne jest umieszczenie części ruchomej w środku, a dwóch nieruchomych płyt po obu bokach. Opisane tu rozwiązanie posiada i inne zalety poza umożliwieniem stawiania wysokich aparatów. Np. przeprowadzając chlorowanie można pomieścić butlę chlorową pod wyciągiem w części, z której ruchoma płyta została usunięta.

Rysunek 3 przedstawia schematycznie wyciąg z dwoma otworami roboczymi w widoku frontowym, w przekroju płaszczyzn profilu, oraz w przekroju poziomym, wykazującym płytę stołową. Okienka przesuwne w pionie, które służą do zamykania otworów bocznych, nie posiadają powszechnie stosowanych tu przeciwwag. Jak wynika z obserwacji, jedynie w najbardziej pieczołowicie konserwowanych laboratoriach opuszczanie okienek funkcjonuje prawidłowo. Najczęściej można zauważyć



Rys. 3. Przykład wyciągu przyściennego wysokiego

- a — pionowy przewód wyciągowy
- b — komora ssąca
- c — płyta zaporowa złożona z dwóch szyb
- d — płyta grzejna (kuchenska)
- e — grzejniki elektryczne
- f — półeczka instalacyjna umieszczana z obu stron wyciągu lub z jednej strony
- g — kurki gazowe
- h — doprowadzenie wody i zlewik
- i — okienko ruchome w pionie
- k — część płyty stołowej do usuwania



Rys. 4. Inny przykład wyciągu wysokiego prześciennego w trakcie wykonywania po ukończeniu robót murarskich

- a — wlot komory ssącej do przewodu wyciągowego,
- b — bramka drewniana do założenia szyb,

- c — wcięcia do umieszczenia pionowych belek
- d — otwory na płyty grzejne
- e — otwór na mały zlewik
- f — otwory na rurociągi z wodą, gazem i powietrzem sprężonym

okienka przygodnie podparte lub unieruchomione w inny prymitywny sposób. Przeważnie źródłem niedomagań są linki, które albo są za słabe i zrywają się, zwłaszcza gdy ulegną korozji, albo są zbyt sztywne i spadają z rolek przy podnoszeniu okienka. Aby pozbyć się tego kłopotliwego urządzenia należało zastosować okienka jak najlżejsze. W tym celu przede wszystkim zważano je do minimum. Okazało się, że minimum szerokości otworu roboczego stanowi odcinek nieco przekraczający szerokość barków człowieka. Np. otwory o szerokości 65—75 cm całkowicie wystarczają do wygodnego montażu apa-

dzili do wniosku, że otwór montażowy sięgający do wysokości 80 cm nad stołem i sufit szafy wyciągowej w najniższym miejscu na wysokości 110—125 cm nad stołem pozwalają na wygodne ustawianie większości aparatów. Dla wyjątkowych przypadków montażu aparatów znacznie wyższych przewiduje się usu-

ratury, która może zajmować całą długość wyciągu o kilku otworach roboczych. Ponadto okazała się możliwość znacznego zmniejszenia pionowego wymiaru okienek ruchomych, a mianowicie nie jest potrzebne, aby schodziły one do samego dołu, tj. do płyty stołowej. Przeciwnie, dla zachowania racjonalnego przewiewu pod wyciągiem, należy zawsze pozostawiać szczelinę około 15–20 cm ponad płytą stołową. Okienko o zredukowanych w ten sposób wymiarach, zaopatrzone w cienką szybę, waży ok. 2 kg i może być łatwo poruszane w pionie bez przeciwwagi. Aby okienko zatrzymywać na różnych poziomach zastosowano mechanizm zapadkowy, działający z chwilą objęcia dłońmi uchwytów, służących do podnoszenia lub opuszczania okienek. Mechanizm ten niedawno zaproponowany nie zdążył jeszcze zdać egzaminu, natomiast poprzednio zaprojektowane okienka bez przeciwwag zatrzymywane na różnych poziomach przez wkładanie kołka do przewidzianych w tym celu otworów cieszą się większym powodzeniem, niż układy z przeciwwagami. Gdy szkło polimetakrylowe stanie się u nas łatwiej dostępne, będzie można znacznie zredukować ciężar ruchomych okienek, gdyż płyta z tego tworzywa może być stosowana bez ramki i jest znacznie lżejsza od szkła. Wówczas będzie można pozwolić sobie na szersze otwory robocze, tj. front wyciągu dzielić na mniejszą ilość części.

Ściana, o którą oparty jest wyciąg, musi być dość gruba, aby pomieściła nie tylko pionowe przewody wyciągowe, ale i komory ssące. W tym celu zwykła ściana powinna być pogrubiona w miejscu, w którym przewidziany jest wyciąg. Komory ssące przedstawione na rysunkach 3, 4 i 9 są to wnęki w ścianie, zamknięte od frontu szybami szklanymi, w głębi połączone z przewodami wyciągowymi. W celu założenia szyb umieszcza się odpowiednio dostosowane listwy drewniane w kształcie bramki okalającej wnękę od góry i z boków. Dolna szczelina ssąca utworzona jest w ten sposób, że szyba nie dochodzi do dna komory ssącej. Górna szczelina znajduje się między główną szybą a umieszczonym ponad nią wąskim paskiem szkła. Szczeliny można łatwo zmieniać przez odpowiedni dobór szyb. Budowa tego wyciągu jest nader prosta. Przy jego konstrukcji położono szczególny nacisk na to, aby budowa wymagała jak najmniejszej współpracy między rzemieślnikami różnych specjalności, gdyż podlegają oni z reguły różnym przedsiębiorstwom branżowym, co utrudnia scharmonizowanie ich pracy. Murarze przed przystąpieniem do wykonania ściany winni otrzymać gotową ramę żelazną płyty stołowej. Również należy im dostarczyć drewnianą bramkę, która ma być wmurowana przy wykonywaniu komory ssącej. Gdy murarze ukończą pracę, wyciąg wygląda tak, jak na rysunku 4. Z kolei i niezależnie od siebie mogą pracować instalatorzy, stolarze oraz elektrycy, a w końcu szklarze.

Wyciąg analityczny

W klasycznej nieorganicznej analizie ilościowej najczęściej stosowaną operacją jest gotowanie i odparowywanie kwasów. Toteż w przemysłowych laboratoriach (np. przeznaczonych do analizy rud i metali) przeciętny analityk spędza najwięcej czasu przy wyciągu pilnując rozpuszczania próbek, odparowania kwasu, rozpuszczania osadów itp. w serii zlewek umieszczonych na płycie grzejnej. Ogrzewanie pojedynczych zlewek nad palnikiem zachodzi bardzo rzadko. Stąd można wyciągnąć następujące wnioski co do umieszczenia i ukształtowania wyciągu dla tych celów:

1) Nie należy wyciągów grupować razem, np. wzdłuż jednej ściany, lecz należy je rozmieścić równomiernie w całej sali analitycznej włączając po jednym do każdego stoiska analitycznego. Jedynie stoiska z góry przeznaczone do pracy na zimno, np. do miareczkowania, pozostawia się bez digestoriów.

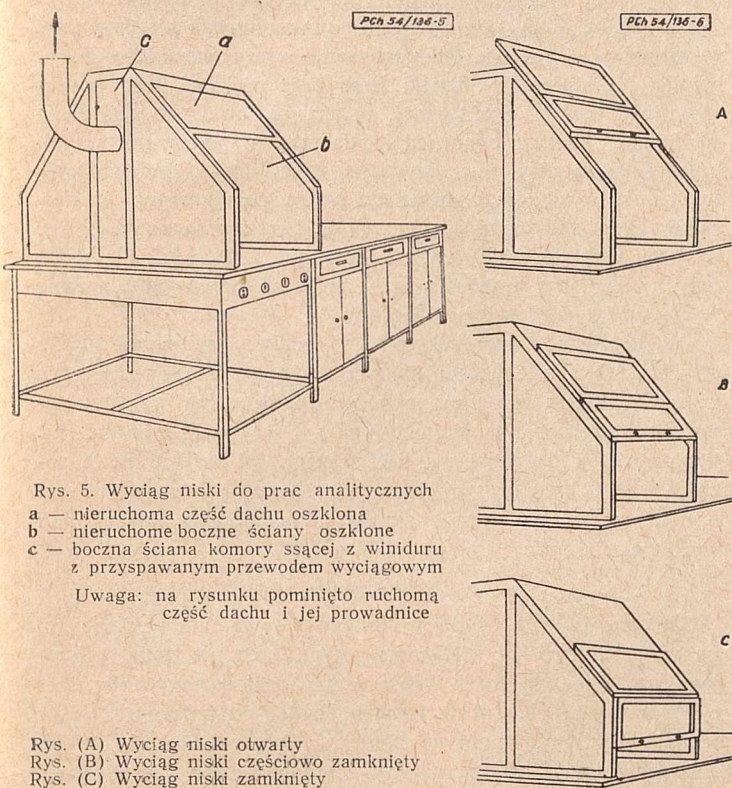
2) Wyciągi analityczne mają być zaopatrzone w płyty grzejne, przeznaczone głównie do ogrzewania cieczy w zlewkach. Równomierne rozrzucone wyciągów po całej sali analitycznej byłoby trudne, gdyby wyciągi miały mieć klasyczną postać wysokich szaf, opartych o ściany lub okna. Jednakże ich przeznaczenie głównie do ogrzewania cieczy w zlewkach na płycie grzejnej pozwala na radykalne zerwanie z przyjętą od dawna postacią.

Nowy wyciąg jest niewysoką oszkloną szafką ustawioną na stole laboratoryjnym. Szafka stoi nad tym miejscem płyty stołowej, w którym znajduje się wpuszczona w stół płyta grzejna. Wielkość powierzchni grzejnej ma być dostosowana do wielkości powierzchni, którą zajmuje w danym laboratorium seria zlewek wymagających równoczesnego ogrzewania w zakresie pracy jednego analityka. Np. wielkość powierzchni grzejnej, składającej się z dwóch grzejników wynosi 40×40 cm, a dostosowana do tej wielkości długość frontu wyciągu 70 cm. Konstrukcja wyciągu pozwala na to, aby po jego całkowitym otwarciu nie pozostawało na frontowym odcinku stołu nic poza bocznymi oszklonymi ścianami. Nawet dach szafy usuwa się wgląd i wobec tego odcinek stołu pod wyciągiem jest równie łatwo dostępny, jak reszta stołu analitycznego. Przy wyłączonych grzejnikach wpuszczonych w stół można wykonywać na tym miejscu wszelkie manipulacje jak na pozostałej części stołu analitycznego. Wsysanie powietrza do komory ssącej przez szczeliny tylnej ściany wyciągu usuwa szkodliwe opary z stołu nawet przy całkowitym otwarciu wyciągu. Zamykanie jego jest pożądane jedynie wtedy, gdy wydzielanie oparów staje się bardzo intensywne, np. podczas wrzenia kwasu w całej serii zlewek. Wyciąg można zamykać stopniowo w miarę potrzeby. Przy całkowitym otwarciu wyciągu na nieruchomej części pochylego dachu znajdującego się w głębi nad stołem spoczywa część ruchoma, złożona z dwóch oszklonych ramek złączonych zawiasami. Zamykanie rozpoczyna się od ściągania ruchomego dachu w kierunku pracownika, na skutek czego ześlizguje się po pochylnej utworzonej przez boczne ściany z tym, że może być zatrzymany w dowolnym miejscu. Całkowite wypełnienie dachu nad przestrzenią wyciągu stanowi pierwszy etap zamknięcia. Pozostaje wówczas pionowy otwór roboczy na froncie wyciągu wysokości ok. 40 cm, który umożliwia wygodną manipulację pod wyciągiem. Pracownik może sięgać rękami pod szybę, stanowiącą przednią część dachu i obserwować wnętrze wyciągu przez tę szybę. Szyba pochyla znacznie mniej przeszkadza w obserwacji, niż pionowa w zwykłym wyciągu, a mianowicie dlatego, że przez szybę pochylą patrzy się w kierunku do niej prostopadłym lub bliskim do prostopadłego, przy czym pracownik ma możliwość przyjęcia pozycji pochylonej nad stołem wyciągowym, tj. takiej pozycji, jaką przyjmuje nad stołem bez wyciągu. Patrząc pod małym kątem przez szybę pionową zwykłego wyciągu widzi się wyraźniej refleksy otoczenia niż przedmioty pod nim. Chcąc zajrzeć do wnętrza naczynia pracownik, któremu pionowa szyba przeszkadza, ma skłonność do włożenia głowy pod wyciąg, co często obserwuje się przy zwykłych urządzeniach wyciągowych. Nowa konstrukcja wyciągu usuwa tę wadę. W wyjątkowych wypadkach silnego wywiązywania się przykrych oparów, można zamykanie wyciągu prowadzić dalej.

Przez dalsze ściąganie ruchomego dachu ku sobie pracownik wyciąga przednią ramkę oszkloną poza prowadnice pochyle, po których zsuwają się obie ramki złączone zawiasami. Na skutek tego ramka opuszcza się i zwisa pionowo na zawiasach. W ten sposób zamyka się znaczną część otworu roboczego, a pozostaje jedynie szczelina nad stołem, potrzebna do wsysania powietrza z sali i przepłukiwania wnętrza wyciągu.

Rysunek 5 przedstawia wyciąg analityczny podwójny, ustawiony na dwustronnym stole analitycznym. Stanowi on jakgdyby dwa wyciągi stykające się ze sobą tylnymi ścianami

i posiadające wspólną komorę ssącą. Na rysunku tym pominięto zsuwane ramki i ich prowadnice, aby pokazać nieruchomą część dachu. Stopniowe zamykanie szafki przedstawiają



rysunki 6, 7 i 8. Wyciąg wykonany jest z cienkich drewnianych listewek i szyb szklanych. Na rysunkach schematycznych trzeba było ze względów graficznych narysować listwy znacznie grubsze niżby tego wymagała proporcja. Jedną z dwóch pionowych bocznych ścian komory ssącej stanowi płyta winidurowa, do której przyspawany jest wlot do winidurowego rurociągu ssącego.

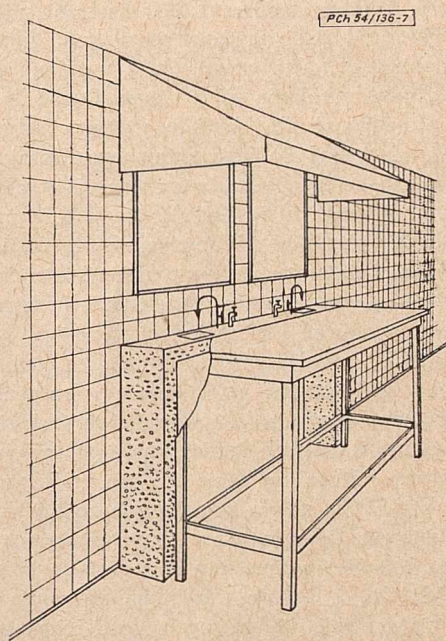
Opisany tu typ wyciągu jest całkowitą nowością. Jego opracowanie, poczynając od drucianego modelu przestrzennego, poprzez różne wykonane prototypy, umożliwił autorowi Instytut Metalurgii im. Stanisława Staszica, a dalszych udoskonaleń, głównie uproszczeń dokonał autor poza tym Instytutem. Autor pragnie w tym miejscu wyrazić wdzięczność Dyrekcji i pracownikom Instytutu, a zwłaszcza dyrektorowi technicznemu mgr inż. Kazimierzowi Markiewiczowi, konstruktorowi mgr inż. Gustawowi Zaborowskiemu i mistrzowi stolarskiemu Adamowi Kupcowi, za okazaną pomoc w realizowaniu pomysłu oraz za cenny wkład do tej pracy.

Okap destylacyjny

Specyficzne zagadnienie masowej analizy destylacyjnej występuje w zakładach wytwarzających produkty naftowe, smołowe, syntetyczne paliwa płynne, rozpuszczalniki itd. Przeważnie destylacje analityczne prowadzi się na stołach bez wyciągów, jednakże aby poprawić warunki zdrowotne należy przenieść całą pracę pod wyciągi. Zazwyczaj na jednego pracownika przypada obsługa równoczesna lub prawie że równoczesna paru zestawów destylacyjnych. Przy masowej pracy nie ma czasu na zasuwanie okienek wyciągowych. Słupki — prowadnice tych okienek stanowią poważną przeszkodę, ponieważ zestawy są różnej długości, a wygoda pracy wymaga możliwie bliskiego ich zestawienia, czemu stoi na przeszkodzie moduł podziału frontu wyciągu na otwory robocze. Jeżeli substancje badane nie są wybitnie trujące, wymagania co do wietrzenia są tu znacznie mniejsze, niż w przypadku odparowywania kwasów, bo przy analizie destylacyjnej chodzi o jak najdokładniejsze wykroplenie badanych substancji, a więc ilość ulatniających się oparów jest minimalna. Z tych wszystkich względów do wymienionego celu nadaje się uproszczony wyciąg, czyli tzw. okap.

Wychodząc z opisanej tu i przedstawionej na rysunkach 3 i 4 konstrukcji wyciągu opartego o ścianę, można drogą uprosz-

czeń dojść do okapu. Przygotowanie ściany, tj. zaopatrzenie jej w komory ssące i pionowe wentylacyjne, nie ulega zmianie. Zamiast masywnej płyty stołowej, na której opiera się ciężka szafa wyciągowa, wystarczy związana ze ścianą wąska półeczka wyposażona w instalacje. Do tej półeczki dosuwa się stół takiej wysokości, aby półeczka stanowiła rozszerzenie płyty stołowej. Przystawność stołu umożliwia w razie potrzeby całkowite jego usunięcie i montaż aparatury na podłodze lub na niskiej ławie, zastąpienie stołu kratownicą, do której przyśrubowuje się kolumny rektyfikacyjne itp. Przy każdej takiej zmianie trwała półeczka instalacyjna znakomicie pełni swoje zadanie, dostarczając wody, gazu itp. i odbierając odpływy. Budka okapu przypominająca górną część szafy wyciągowej jest zawieszona na ścianie. Ze względu na szyby, które są ciężkie, oraz ze względu na to, że ciężar działa na znacznym ramieniu, budka okapu powinna być mocno osadzona na ścianie, a jeśli ściana nie jest dość wytrzymała, muszą być zastosowane dodatkowe podparcia w rogach, co ogranicza przestawność stołu. Idealem dla autora jest tak lekka budka okapu, żeby można było ją powiesić na hakach wbitych w ścianę i w razie potrzeby prze-



Rys. 9. Okap z przystawnym stołem

wieszać na haki wbite wyżej lub niżej. Im niżej wisi budka, tym lepiej zbiera opary, ale wisząc za nisko może uniemożliwić ustawienie aparatury. Lekką budkę można otrzymać przez wykonanie szkieletu z cienkich listewek drewnianych, do których przybija się pluskiewkami folię z plastiku. Jak dotychczas autor nie miał możliwości zrealizować tego. Można się spodziewać, że realizacja jest bliska, bo winidur pojawia się na rynku w coraz szerszym asortymencie, a niewątpliwie ukaże się również polimetakrylan metylu, który jest trwały, odporny chemicznie, bezbarwny, przezroczysty i lekki.

Opisany tu okap przedstawiony jest na rysunku 9. Jak widać z opisu i rysunku okap posiada znaczną przewagę nad wyciągiem, jeżeli chodzi o wygodę pracy, a nawet i estetykę wnętrza. Dlatego też okap winien być stosowany we wszelkich przypadkach, gdy wymagania stawiane wyciągowi co do dokładności usuwania oparów nie są zbyt wysokie. Tego rodzaju okap nadaje się doskonale do badania olejów lub do masowej ekstrakcji za pomocą lotnych rozpuszczalników. Masowa ekstrakcja eterem jest podstawową funkcją laboratoriów przemysłu tłuszczowego. Wprowadzenie tego rodzaju okapów w laboratoria tłuszczowych usunęłoby panującą tam z reguły niezdrową atmosferę przesyconą parami eteru, a równocześnie w wysokim stopniu zwiększyłoby bezpieczeństwo przeciwpożarowe.

Pary eteru są dość ciężkie i jak wiadomo spływają po powierzchni stołu. W rozwiązaniu opisanym powierzchnia stołu przeływana jest powietrzem wciągany do dolnej szczeliny komór ssących. Dlatego można się spodziewać, że przy zastosowaniu danej konstrukcji większość par eteru najkrótszą drogą powędrowałaby do wyciągu przez dolną szczelinę. Reszta tych par wraz z ogrzanym powietrzem znalazłaby się pod okapem i zostałaby wciągnięta przez górną szczelinę.

Uwagi ogólne

Sama konstrukcja wyciągu nie przesądza o jego funkcjonowaniu. Wyciąg jest jednym ze składników systemu wentylacyjnego w budynku laboratoryjnym i jego działanie winno być projektowane i rozpatrywane łącznie z całym systemem wentylacyjnym. Przy zastosowaniu dużej ilości wyciągów praca ich może spowodować parokrotnie większą wymianę powietrza, niż wymagana w pomieszczeniach roboczych. Jeśli wywiewowi przez wyciągi nie towarzyszy nawiew, deficyt powietrza pokrywa się przez wnikanie powietrza z zewnątrz budynku. Przy wielkiej wymianie powietrza pomieszczenie laboratoryjne staje się osadnikiem kurzu, a w zimie trudno je dogrzać do wymaganej temperatury. Dlatego konieczne jest zastosowanie do pomieszczeń laboratoryjnych nawiewu powietrza filtrowanego, a w zimie ogrzanego i nawilżonego. Duża wymiana powietrza jest kosztowna, gdyż pochłania wiele ciepła. Dążąc do oszczędności należy projektować dla każdego wyciągu jedynie minimalny wywiew, niezbędny do jego sprawnego funkcjonowania.

Oszczędność zapewnia opisana tu konstrukcja wyciągu z komorami ssącymi. Wyciągi takie funkcjonują dobrze przy ilości powietrza znacznie niższej od minimum niezbędnego dla wyciągu dawnego typu. Drugim czynnikiem oszczędności jest stosowanie indywidualnego wentylatora dla każdego wyciągu. Mogłoby się pozornie wydawać, że ustawienie jednego wspólnego wentylatora stanowi rozwiązanie oszczędniejsze, jednakże tak nie jest. Pomiary dokonywane przez autora w różnych laboratoriach, przy pomocy anemometru wykazały, że przy zbiorowym systemie wyciągowym, zawsze istnieją wyciągi uprzywilejowane i upośledzone. Chcąc zapewnić dostateczne ssanie nawet w najgorszym przypadku należy projektować ogólny wywiew ze znacznym nadmiarem. Pociąga to za sobą zwiększenie przekrojów przewodów i konieczność ustawienia bardzo dużego centralnego wentylatora, a przede wszystkim wywołuje ogromne straty przez wywiewanie nadmiernych ilości ciepłego powie-

trza. W przypadku wyciągów posiadających indywidualne wentylatorki można wydajność ich dobrać ściśle do minimum wywiewu koniecznego dla dobrego funkcjonowania poszczególnego wyciągu. Wentylatorki dowolnie uruchamiane pracują jedynie wtedy, kiedy pod wyciągiem przeprowadza się czynności wymagające wywiewu. Po ukończeniu pracy wentylatorów powinien być wyłączony. Dzięki temu przy większej ilości wyciągów, np. w sali analitycznej, można stosować do obliczenia ogólnego wywiewu odpowiednio dobrany współczynnik współczesności osiągając przez to dalszą oszczędność. Indywidualne wietrzenie wyciągów pozwala na pracę pojedynczych pracowników poza godzinami pracy zespołu bez uruchamiania całego systemu wentylacji nawiewno-wywiewnej. Z tych jak i z wielu innych względów należy usilnie zwalczać propozycje łączenia wyciągów w jeden sytem lub grupy.

Wentylatory poszczególnych wyciągów umieszcza się na estrachu. Ich silniki włącza się przy pomocy układów zdalnych z przekaźnikiem lub przy pomocy bezpośrednich wyłączników umieszczonych w bliskości wyciągów. O wyborze tego lub innego sposobu decydują warunki lokalne. W każdym razie pożądana jest lampka sygnałowa przypominająca pracownikowi o konieczności wyłączenia silnika po skończeniu pracy pod wyciągiem.

Zakończenie

Opisane tu trzy odmiany wyciągów mogą, jak powiedziano na wstępie, sprostać większości zadań. Tym nie mniej celowe jest rozwijanie dalszych typów ściślej dostosowanych do specyficznych potrzeb. Już w ramach każdego z opisanych typów istnieje możliwość wielu wariantów, różniących się choćby tylko wymiarami. I tak np. wyciąg analityczny, który w podanym powyżej wymiarze (front 70 cm, pow. grzejna 40×40 cm) zadowoli wielu analityków, był na specjalne żądanie zaprojektowany dla pewnego laboratorium w znacznie większych wymiarach, a mianowicie o dwóch szafkach i łącznej długości frontu prawie 2 m na pojedynczy stół analityczny.

Zagadnienia ilościowe wentylacji zostały tu pominięte, jako wykraczające poza specjalność chemików, dla których artykuł jest przeznaczony.

Literatura

1. W. Hennel — *Przem. Chem.*, 6 (30), 79, (1951); 7 (31), 93, (1952).

Ze świata

NOWA METODA OTRZYMYWANIA SODY KAUSTYCZNEJ

W. M. Kakabadze, T. A. Iwanowa. *DAN SSSR*, 94, 733, (1954)

W opisaniej metodzie produktem wyjściowym dla produkcji sody kaustycznej jest naturalny siarczan sodowy, który jak wiadomo pod wpływem prażenia redukcyjnego w temperaturze 850 — 1000° przechodzi w siarczek. Do odsiarczania zastosowano nadtlenkową rudę manganową o wysokiej zawartości MnO_2 . Do reaktora zawierającego roztwór siarczanu sodowego dodawano określoną ilość zmielonej rudy nadtlenkowej i uruchamiano mieszadło. Po reakcji zawartość kolby pozostawiano do odstania. W warunkach laboratoryjnych kompletne osadzenie stałej fazy następowało po 20 minutach. Otrzymany ług analizowano na zawartość Na_2S i innych związków siarki ($Na_2S_2O_3$ + Na_2SO_3) i oznaczano w nim mangan jakościowo. Badano wpływ na reakcję roztworu siarczanu sodowego z rudą nadtlenkową następujących parametrów: temperatury, stosunku $Na_2S:MnO_2$, stężenia roztworu siarczanu sodowego, czasu, grubości przemiatu rudy, mieszania jak również dodawania rudy w małych porcjach. Okazało się, że stopień odsiarczenia jest wyższy w niskich temperaturach. Jako optymalną temperaturę przyjęto 18 — 25°. Znaczący wpływ na proces wywiera stosunek Na_2S do MnO_2 . Przy równocząsteczkowym stosunku tych składników zachodzi następująca reakcja: $2Na_2S + MnO_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaOH + MnS + S$. W tym wypadku siarka występuje nie tylko w osadzie, ale i w roztworze, co jest niepożądane. Dla kompletnego

usunięcia siarki siarczkowej z ługu stosunek $Na_2S:MnO_2$ powinien wynosić 1 : 1,5. Wówczas, przy innych warunkach optymalnych, reakcja będzie przebiegać w sposób następujący: $Na_2S + MnO_2 + H_2O \rightarrow 2NaOH + MnO + S$. Siarka siarczkowa nie występuje tu ani w osadzie, ani w roztworze. Stosunek ten uznano za optymalny. W wyniku współdziałania siarczku sodowego z dwutlenkiem manganu początkowo powstaje siarczek manganu, który pod wpływem nadmiaru dwutlenku manganu jest redukowany do siarki. Na proces kaustyfikacji (odsiarczania) duży wpływ wywiera również stężenie siarczanu sodowego w roztworze, które w opisanych doświadczeniach wahało się w granicach 5 — 15%. Przy stosunkowo niskich stężeniach proces przebiega intensywnie, otrzymuje się jednak rozcieńczony roztwór sody kaustycznej, co nie jest pożądane. Z drugiej strony zbyt stężonych roztworów stosować nie należy, gdyż w reakcji z MnO_2 powstaje już dostatecznie lepki roztwór Na_2S , jeśli więc powstający roztwór $NaOH$ będzie posiadał wysoką lepkość, cząsteczki MnO_2 będą otaczane tym lepkiem roztworem, co utrudni dyfuzję, a więc i kaustyfikację. Dodawanie rudy nadtlenkowej porcjami podwyższa stopień odsiarczania i jednocześnie umożliwia stosowanie wyższych stężeń roztworu siarczanu sodowego. Przez dodawanie w sposób ciągły drobnych porcji rudy udało się doprowadzić to stężenie do 11,5 — 12% i to stężenie należy uważać za optymalne. Ten sposób dodawania rudy intensyfikuje poza tym przebieg procesu i skraca czas konieczny do 2 godzin. Doświadczenia wykazały również, że reakcję należy

przewodzą obowiązkowo przy energicznym mieszaniu. Optymalna grubość przemiału rudy manganowej wynosi 400 otworów na cm^2 . Otrzymany w warunkach optymalnych roztwór sody kaustycznej posiada stężenie 117 — 120 g/l i skład jego odpowiada wymaganiom norm. Otrzymany ług poddaje się w dalszym ciągu normalnym operacjom: odparowaniu do stężenia pożądanego, jeśli ma być stosowany w roztworze, lub — stapianiu, gdy chodzi o otrzymywanie stałego kaustyku. Można go również stosować bezpośrednio, np. w produkcji mydła. Aparatura jest bardzo prosta, wszelkie skomplikowane operacje — zbędne. Obliczenia orientacyjne wykazały, że metoda jest ekonomiczna.

REGENERACJA KWASU SIARKOWEGO Z ODPADKOWEGO SIARCZANU WAPNIOWEGO

J. M. Stinson, C. E. Mumma. *Ind. Engng. Chem.*, 46, 453, (1954)

W związku z dążeniem do ulepszenia technologicznego procesu produkcji nawozów fosforowych, do zmniejszenia zużycia kwasu siarkowego i zachowania rezerwy siarki, przeprowadzono badania nad procesem otrzymywania kwasu fosforowego na drodze mokrej z wysokowartościowych fosforytów. Badano mianowicie możliwości stosowania do produkcji kwasu fosforowego fosforytów niższej jakości (o wysokiej zawartości krzemionki) oraz proces regeneracji kwasu siarkowego z gipsu odpadkowego. W pracy niniejszej podano wyniki prac wstępnych w kierunku wypracowania ekonomicznej metody regeneracji siarki z tego siarczanu wapniowego, który jest w chwili obecnej kłopotliwym odpadem, a w którym zawarta jest całkowita siarka wprowadzana w formie kwasu siarkowego do procesu. W badaniach oparto się na europejskiej produkcji kwasu siarkowego i cementu z gipsu i anhydrytu oraz na pracach uczonych radzieckich: S. I. Wolfkiewicz, A. I. Longinowej, N. D. Zielińskiego i M. A. Rakuzina. Podano dwie metody, obie oparte na odsiarczaniu na drodze termicznego rozkładu: 1) proces kalcynacji — odsiarczanie w temperaturze poniżej punktu topnienia, 2) stapianie — odsiarczanie w temperaturze topnienia. Ponieważ gazy z reakcji będą zawierały fluor, praktyczne zastosowanie procesu regeneracji uzależnione jest od opracowania sposobu skutecznego oczyszczania gazów siarkonośnych. Badając odsiarczanie w procesie kalcynacji stosowano gips odpadkowy zawierający około 88% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (licząc na suchą substancję) oraz około 20% wilgoci niezwiązanej. Mieszanina tego produktu i krzemionki (przy stosunku molowym $\text{SiO}_2 : \text{S} = 1$) była ogrzewana w piecu mufowym w tyglach ceramicznych. W temperaturze 1200°C 55% siarki ulatniało się w ciągu 60 minut, w temperaturze 1250°C — 91% siarki w ciągu 15 minut. Podobne próby z dodatkiem węgla wykazały, że dodatek węgla jest zbędny. W badaniach nad ustalaniem parametrów procesu formowano mieszanie odpadkowego gipsu i krzemionki w granulki, nadające się lepiej niż pył do pewnych rodzajów pieców. Granulki te w wyższych temperaturach były bardzo kruche, okazało się jednak, że uprzednio odwodniony gips tak, aby CaSO_4 występował w formie półwodzianu — daje trwałe granulki. Temperaturę granulki podnoszono w piecu elektrycznym od temperatury pokojowej do pożądanej dla reakcji i utrzymywano przez cały czas procesu. Utworzone gazy usuwano przez łagodny strumień powietrza. Po zakończeniu reakcji granulki mielono i analizowano, określając stopień odsiarczania na zasadzie pozostałości tlenku wapniowego i siarki. Przeprowadzenie do fazy gazowej 90% siarki obecnej w gipsie odpadkowym uważano za wynik zadowalający. Doświadczenia wykazały, że stosunek molowy $\text{SiO}_2 : \text{S} = 1$ jest optymalny dla procesu. Stopień odsiarczania wzrasta ze wzrostem temperatury oraz ze zmniejszeniem grubości ziarna. Dodatek R_2O_3 (tlenku żelazo-glinowego) wpływa dodatnio na przebieg procesu, wpływ ten jest również uzależniony od grubości ziarna produktu. Na poprawę warunków odsiarczania wpływa również większy stopień rozdrobnienia stosowanej krzemionki, co związane jest z lepszym stykaniem się reagentów. Mieszanie również przyspiesza odsiarczanie. Proces stapiania przeprowadzono na skalę półtechniczną w piecu szybowym. Znaczenie procesu polega na tym, że można dodawać do reakcji surowe fosforyty, co pozwala na otrzymywanie w charakterze produktu ubocznego żużla o wysokiej wartości nawozowej i znacznie podwyższyć ekonomię procesu. Z drugiej strony surowe fosforyty działają jako lepiszcze i eliminują konieczność częściowego odwadniania gipsu odpadkowego dla otrzymania trwałych granulki. W próbach półtechnicznych stosowano dwa rodzaje fosforytów surowych: A o składzie — 19% P_2O_5 , 23% SiO_2 , 19% R_2O_3 oraz B o składzie — 24% P_2O_5 , 22% SiO_2 , 10% R_2O_3 . Gdy w procesie półtechnicznym stosowano odwodniony gips odpadkowy i krzemionkę (stosunek molowy $\text{SiO}_2 : \text{S} = 1$) przy zawartości $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{ok. } 1\%$ przeciętna temperatura żużla wynosiła 1415°C. Otrzymano prawie kompletne odsiarczenie — do 99%. Spuszczanie żużla było utru-

dnione ze względu na jego wielką lepkość. Stężenie SO_2 w gazach wynosiło przeciętnie 3,3%. Następne próby przeprowadzano z surowym fosforystem A. Stosowano 27% tego ostatniego + 60% gipsu odpadkowego + 13% krzemionki. Stosunek molowy $\text{SiO}_2 : \text{S} = 1$; zawartość R_2O_3 w granulkach — około 6%. Otrzymany żużel zawierał 8 — 9% P_2O_5 i miał temperaturę przeciętną ok. 1305°C. Granulki były trwałe, straty przez rozpylenie nie przekraczały 2%. Żużel był bardziej płynny niż w doświadczeniu poprzednim. Około 63% pięciotlenku fosforu zawartego w żużlu było rozpuszczalne w 2% kwasie cytrynowym. Stężenie SO_2 w gazach wynosiło przeciętnie 3,4%, jednakże stopień odsiarczania wynosił tylko 80%. Przypisywano to wysokiej zawartości R_2O_3 . Próby półtechniczne z fosforystem B prowadzono biorąc na 3 części gipsu odpadkowego 1 część fosforytu B oraz taką ilość krzemionki, aby otrzymać stosunek molowy $\text{SiO}_2 : \text{S} = 1$. Zawartość R_2O_3 w granulkach wynosiła tutaj 3,3 — 4,1%. Ponad 90% siarki przechodziło do fazy gazowej i ponad 90% P_2O_5 zawartego w żużlu było rozpuszczalne w 2% kwasie cytrynowym. Temperatura żużla wynosiła 1350 — 1370°C, co przypisuje się niższej zawartości R_2O_3 i jest prawdopodobnie przyczyną kompletnego odsiarczania gipsu odpadkowego. Granulki nie były tak trwałe, jak przy stosowaniu fosforytu A, wobec czego straty dochodziły do 7 — 10%. Stężenie SO_2 w gazach wynosiło 3 — 3,5%. Obliczenia wykazały, że w większych urządzeniach przemysłowych będzie można otrzymać gazy siarkonośne o stężeniu 5% SO_2 i bilans cieplny będzie oczywiście znacznie korzystniejszy.

KOROZJA METALI W NAFCIE

I. N. Putiłowa, L. G. Gindin i E. A. Artamonowa, *Dokl. Ak. N. SSSR*, 94, 489, (1954)

Na podstawie faktów dotyczących zachowania się metali w benzynach należało przypuszczać, że paliwo węglowodorowe po wyeliminowaniu z niego składników nienasyconych, wykazujących właściwości samoutleniające, okaże się obojętne w stosunku do metali. Ponieważ jednak takie paliwo wykazuje również własności korodujące, zbadano przyczyny tej agresywności, by opracować metody walki z tego rodzaju korozją. Do doświadczeń stosowano z jednej strony dobrze oczyszczoną naftę, z drugiej — niektóre węglowe i mało hartowane stale i także magnez i jego stopy. Użyta do doświadczeń nafta posiadała następujące cechy charakterystyczne. Destylacja wg Englera: początek wrzenia 147°, w granicach temperatur 252 — 278° destylowało ok. 98%, $d_{40}^{20} = 0,819$, kwasowość 0,56 mg KOH, liczba jodowa 0,30, zawartość siarki 0,05%, zapłon wg Martensa-Penskiego 36°. Badania prowadzono z naftą zwykłą, z naftą przeddestylowaną, z naftą poddaną działaniu sodu i przeddestylowaną nad nim i wreszcie z naftą poddaną działaniu sodu i nasyconą wodą. Wyniki badań wykazały, że przyczyną korodujących właściwości nafty jest obecność w niej substancji, które reagują z metalicznym sodem i mogą wywołać korozję innych metali. Do takich substancji należą kwasy organiczne, wody siarki i merkaptany. Ponieważ siarka i merkaptany nie reagują z żelazem i magnezem w zwykłej temperaturze, przyczyną korozji mogły być w warunkach powyższych doświadczeń jedynie woda i kwasy organiczne zawarte w nafcie. Doświadczenia wykazały np., że kwasowość nafty znajdującej się w kontakcie z żelazem wzrosła w ciągu 6 miesięcy od 0,56 do 14,5 mg KOH, podczas gdy kwasowość nie ulegała praktycznie zmianie, gdy nafta znajdowała się w tych samych warunkach, lecz bez stykania się ze stalą. Analiza produktów korozji powstałych na próbkach stali wykazała, że skład ich w 90% stanowią organiczne sole żelaza i zaledwie w 10% rdza, co wskazuje na to, że obecność w nafcie kwasów organicznych jest przyczyną jej agresywności w stosunku do stali i w ogóle metali. W odróżnieniu od żelaza, które najwidoczniej stymuluje proces samoutlenienia nafty, magnez i jego stopy procesu tego nie przyspieszają. Nafta przeddestylowana lub poddana działaniu sodu ulega większej stabilizacji pod względem korozji, gdyż podczas tych procesów następuje wyodrębnienie z nafty np. nadtlenuków i staje się ona bardziej obojętna na działanie metali. Na korozję metali wpływa również obecność w nafcie wody. Woda rozpuszczona w minimalnym stopniu w węglowodorach nie ma w tym wypadku istotnego znaczenia. Natomiast woda zawarta w nafcie w postaci oddzielnej fazy granicznej między metalem a naftą staje się dominującym czynnikiem powodującym korozję. Benzoosan sodu użyty jako środek pasywnujący chroni doskonale stal przed korozją w środowisku wodnym, natomiast w nafcie nie zabezpiecza stali zupełnie przed nią. Różne substancje organiczne, tioamino- i chloropochodne zarówno związków aromatycznych jak tłuszczowych mogą być użyte jako inhibitory korozji stali z dość efektywnym skutkiem. Obecność tych związków w nafcie w stężeniu 0,05 — 0,1% zabezpiecza stal przed korozją w ciągu roku i dłużej.

Ciekawą właściwością tych inhibitorów jest przedłużenie okresu indukcji, poprzedzającego widoczny proces korozyjny w odróżnieniu od zwykłych inhibitorów, które jedynie hamują szybkość procesów korozyjnych ale nie zatrzymują ich powstania. Dało to podstawę do potraktowania tych inhibitorów jako specjalnej grupy substancji ochronnych nazwanych immunizatorami.

STOSOWANIE ANTYBIOTYKÓW W CHOROBYCH ROŚLIN

Chem. Prod., 17, 139, (1954)

Mimo stosowania w rolnictwie do zwalczania chorób roślin środków coraz wyższej jakości i również zwiększenia ilości ich zużycia przez rolników, straty w zbiorach powodowane przez bakterie i grzyby są jeszcze bardzo znaczne. W związku z tym w niektórych krajach prowadzone są obecnie badania, czy do zwalczania chorób roślin mogą być stosowane antybiotyki. Zarówno fungicydy jak insektycydy znalazły zastosowanie w postaci powłok ochronnych lub bezpośrednich opryskiwań. W ostatnich latach, szczególnie od chwili zapoczątkowania produkcji insektycydów z organicznych związków fosforu, stwierdzono, że rośliny mogą pobierać niektóre insektycydy przez korzenie lub przez liście i rozprowadzać przez swoje tkanki, co uodparnia całą roślinę na działanie insektów. W takich wypadkach ochronna powłoka insektycydowa staje się zbędna. Najważniejszą cechą substancji przeznaczonych do działania na organizm roślinny jest jej powolne działanie na roślinę. Procesy biochemiczne zachodzące w insektach pod wieloma względami różnią się od tychże procesów w roślinach — nie jest więc trudno znaleźć substancję, która byłaby toksyczna dla insektów i nieszkodliwa dla rośliny. Z drugiej strony procesy biochemiczne zachodzące w grzybkach lub bakterii mniej różnią się od procesów zachodzących w roślinie. Z tego powodu substancje toksyczne dla grzybków i bakterii i nieszkodliwe dla roślin są mało rozpowszechnione. Specyficzność antybiotyków stosowanych w medycynie pozwala jednak przypuszczać, że takie antybiotyki do stosowania w świecie roślinnym mogą być znalezione. Na ogół badania dotyczące stosowania antybiotyków w chorobach roślin są jeszcze w stadium przygotowawczym i prowadzone są w skali laboratoryjnej. Bakterie powodujące schorzenia roślin są in vitro bardzo łatwo zwalczane przez antybiotyki stosowane w medycynie. Penicylina jednak i jej pochodne będą miały najpewniej niewielkie zastosowanie w chorobach roślin, gdyż bakterie gramododatnie, głównie zwalczane przez penicylinę, w niewielkim stopniu atakują rośliny. Potwierdziły to badania Makaya i Frienda prowadzone w Australii w roku 1953 nad stosowaniem penicyliny w chorobach roślin. Chloromycetyna, terramycyna, aureomycyna i streptomycyna wykazały natomiast dużą aktywność przy zwalczaniu bakterii powodujących choroby roślin. Prace Andersona i Nienowa (1947 r.), Mitchella, Zaumeyera i Andersona (1952 r.), Pramera (1953 r.) wykazały, że niektóre z tych antybiotyków, a szczególnie streptomycyna, mogą być rozprowadzone przez organizm roślinny. Prace prowadzone przez Krasilnikowa w ZSSR (1952 r.) obejmują stosowanie specjalnych antybiotyków w chorobach roślin. W wyniku prac wstępnych in vitro wyodrębniony tam został rodzaj *Streptomyces*, który pozwolił wyprodukować antybiotyk o dużej toksyczności na schorzenia roślin. Antybiotyk ten został wysochnięty w czystej postaci i wypróbowany na drzewkach morelowych. Jako środki grzybobójcze dały najbardziej efektywne wyniki następujące antybiotyki: aktydion (cykloheksaimid), griseofulwina, antymycyna, heliksyna i toksymycyna. Aktydion, wytwarzany przez ten sam rodzaj *Streptomyces* co i streptomycyna, jest antybiotykiem przeciwgrzybkowym z niewielką lub prawie żadną aktywnością przeciw bakterijnej. Stosowanie tego środka uniemożliwia fakt, że minimalna jego dawka konieczna dla efektywnego działania na choroby roślin jest już toksyczna dla rośliny. Griseofulwina posiada własności grzybobójcze ale nie przeciwbakteryjne. Została odkryta w roku 1939 przez Oxforda, Raistricka i Simonarta jako produkt przemiany *Penicillium griseofulvum*, lecz jej biologiczne własności znalazły praktyczne zastosowanie dopiero w roku 1946 i w roku 1949. Odnacza się małą toksycznością w stosunku do roślin (jeśli nie jest użyta w zbyt dużych stężeniach), jest trwała w roztworach wodnych, łatwo pobierana przez korzenie roślin i przenoszona przez organizm rośliny do liści. Griseofulwina ulega rozkładowi przez bakterie gleby, nie może więc być stosowana w postaci podlewania gleby. Antymycyna wykryta w roku 1948 i w roku 1949 (Leben i Keitt) jest wytwarzana przez pewien rodzaj *Streptomyces*. Jej działanie jest grzybobójcze, nie bakteriobójcze. Antymycyna jest niewątpliwie mieszaniną antybiotyków i być może wyodrębni się z niej składnik bardziej aktywny. Heliksyna (Smaby, Leben, Keitt i Strong, 1952 r.) jest również wytwarzana przez pewien rodzaj *Streptomyces*. Jest wybitnie bakteriobójcza i nie wykazuje specyficznego działania grzybobójczego. Dała dobre wyniki przy stosowa-

niu w postaci opryskiwań pomidorów, jest jednak zbyt toksyczna dla roślin i nie może być z tego powodu wprowadzona do organizmów roślinnych. Toksymycyna wytwarzana jest przez szczep *Bacillus subtilis* (Stessel, Leben i Keitt, 1953 r.) i wykazuje własności grzybobójcze i bakteriobójcze. Jest mniej aktywna od heliksyny i znacznie bardziej toksyczna od niej w stosunku do roślin. Kontynuowanie prac badawczych nad wyżej wymienionymi antybiotykami wydaje się właściwe. Wysoki koszt produkcji tych antybiotyków w porównaniu z kosztami produkcji dotychczas stosowanych środków chemicznych do zwalczania chorób roślin może być skompensowany większą efektywnością ich działania.

WPLYW ULTRA DŹWIĘKÓW NA ŻYWICE TERMOPLASTYCZNE

E. C. Bernhardt, Ind. Engng. Chem., 46, 742, (1954)

Jakkolwiek wpływ ultradźwięków na roztwory polimerów jest już znany dokładnie, stosunkowo niewiele wiadomo o ich wpływie na stopy tych polimerów. Mieszanie i homogenizacja ma specjalne znaczenie w produkcji żywic termoplastycznych i wyrobów z nich. Ponieważ w innych przemysłach ultradźwięki znalazły poważne zastosowanie w procesach mieszania i rozpraszania, przedsięwzięto badania niniejsze celem sprawdzenia potencjalnych możliwości stosowania ultradźwięków również i w tej produkcji. Poddano działaniu ultradźwięków: polistyren w temperaturze 270°, polietylen — w temperaturze 250° oraz polichlorek winylu (o zawartości 50% dwuoktyloftalanu) w temperaturze 200°. Do wszystkich próbek stosowano tę samą energię ultradźwięków = 3 wat/cm², przy każdej z trzech częstotliwości: 350, 1000, 3000 kilocykli. Badania doprowadziły do następujących wniosków: (1) Ultradźwięki nie wpływają depolimeryzująco na stopione żywice termoplastyczne w zakresach badanych temperatur energii i częstotliwości. (2) Absorpcja energii ultradźwięku powoduje w stopach termoplastycznych szybkie podniesienie temperatury. Absorpcja ta jest zależna od częstotliwości fali dźwiękowej. We wszystkich trzech badanych próbkach najwyższy efekt wywołała częstotliwość 1000 kc. (3) Energia ultradźwiękowa powoduje orientację cząsteczek w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku fali dźwiękowej, co wpływa na wzrost stałej dielektrycznej. (4) Ultradźwięki mogą znaleźć zastosowanie dla ułatwienia homogenizacji dyspersji barwników i napelniaczy w stopach żywic. Fakt, że ultradźwięki nie powodują degradacji struktury cząsteczkowej stopów żywic termoplastycznych sugeruje liczne możliwości stosowania tej techniki w przemyśle tworzyw sztucznych. W szczególności mogą ultradźwięki powodować szybkie miejscowe rozgrzanie wewnętrzne tworzyw polarnych i niepolarnych, co może dostarczać sposobu spawania i być pomocne w procesie formowania. Fakt, że ultradźwięki mogą powodować przegrupowanie cząsteczek nie wywołując płynięcia ani deformacji, może mieć również znaczenie przy formowaniu tworzyw. Niniejsza praca miała na celu jakościowy przegląd zachowania się polimerów w polu ultradźwięków, dla określenia ilościowego wpływu ultradźwięków na tworzywa sztuczne potrzebne będą dalsze badania.

ZNACZENIE PRZEMYSŁOWE ASKORBINOMETRII

D. L. Erdy, Z. anal. Chim., 8, 356, (1953)

W analizie chemicznej w nieznacznym tylko stopniu wyżykuje się dotychczas własności redukujące kwasu askorbinowego. Autor niniejszej pracy ze współpracownikami stwierdzili, że szybkie utlenianie roztworów tego kwasu, związane z jego silnie redukującymi własnościami, następuje tylko w obecności śladów metali (zwłaszcza miedzi), działających katalitycznie. Zastosowanie wody destylowanej pozbawionej śladów metali pozwoliło na otrzymanie roztworów, których miano ulegało bardzo nieznacznym zmianom nawet przy przechowywaniu w powietrzu; przechowywanie zaś w atmosferze CO₂ pozwala na zachowanie miana roztworu przez szereg tygodni. W badaniach przeprowadzonych w Politechnice w Budapeszcie stwierdzono, że pierwszą przyczyną rozkładu roztworów kwasu askorbinowego jest utlenienie tlenem powietrza przy katalizującym działaniu jonów miedzi. Przy rozpuszczaniu w wodzie jednokrotnie oddestylowanej ze szkła i przechowywaniu w powietrzu rozkład ten wynosi 0,3% dziennie. W dalszym ciągu po dłuższym czasie następuje rozkład bakteriologiczny, tak że w atmosferze obojętnej rozkład roztworu ma miejsce zwykle w ciągu 1—2 tygodni. W celu zabezpieczenia od rozkładu należy wiązać jony miedzi; stosowano komplekson III (sól dwusodową kwasu wersenowego). Okazało się, że zabezpiecza to również od rozkładu bakteriologicznego i pozwala na przechowywanie roztworów w ciągu kilku miesięcy, w chłodni w temperaturze +2°. Ustalenie i sprawdzenie

miana przeprowadzano 0,1 n roztworem jodu. Autorzy zastosowali metodę oznaczeń przy pomocy kwasu askorbinowego do szeregu analiz i zaproponowali dla niej nazwę askorbinometrii. Reakcja utleniania kwasu askorbinowego przebiega w różny sposób w zależności od zastosowanego związku utleniającego. Podstawowa reakcja jest następująca: $C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$. Często celowe jest przyspieszenie reakcji za pomocą katalizatorów lub ogrzewania mieszaniny reakcyjnej. Dla oznaczania trójwartościowego żelaza prawie obojętny lub zubożony roztwór soli żelazowej zakwasza się 5 ml 2 n HCl i miareczkuje 0,1 n roztworem kwasu askorbinowego do momentu dopóki żółte zabarwienie roztworu nie zaniknie. Wówczas zawartość zlewki ogrzewa się do 60° i dodaje do niej 1 ml 0,5 n roztworu potasu lub amonu i miareczkuje w dalszym ciągu dopóki roztwór nie pozostanie w ciągu kilku sekund bezbarwny. Licząc od początku nagrzewania miareczkowanie należy zakończyć w ciągu 5 minut, dążąc do tego, aby ostateczna objętość roztworu wyniosła około 100 ml. Dokładność metody dochodzi do 0,1%. Oznaczenia można przeprowadzać w roztworach 0,01 n. Obecność azotanów, niewielkich ilości kwasu azotowego, fosforany, fluorki — nie przeszkadzają w oznaczeniu. Przeszkadzają silne utleniacze, jak np. azotyny. Metoda ta ma bezspornie zalety i może znaleźć zastosowanie w laboratorium przemysłowym. Askorbinometria pozwala na bezpośrednie oznaczanie chloranów. Do roztworu zawierającego chloran dodaje się 8 n roztwór H_2SO_4 z wodą destylowaną w ten sposób, aby w końcu miareczkowania stężenie kwasu siarkowego odpowiadało roztworowi 4 n, a ostateczna objętość roztworu wyniosła 100 ml. Do roztworu ogrzanego do 60° dodaje się 10 ml 0,1-molarnego roztworu kwasu selenowego i 5 ml 20% roztworu $MnSO_4$ i dolewa się jednorazowo z biurety 0,1 n roztwór kwasu askorbinowego w ilości dochodzącej do

objętości równoważnej 1 ml, następnie ogrzewa się roztwór ponownie do 60° i domiareczkuje powoli do pojawienia się wyraźnego zabarwienia pomarańczowego. Po dodaniu każdej kropli dobrze jest przeczekać nie mniej niż 10 sekund. Z punktu widzenia dokładności metoda nie ustępuje innym metodom oznaczania chloranów, a eliminuje stosowanie drogich związków jodu. Można przy jej pomocy określać zawartość chloranów w nadchloranach, wapnie chlorowanym, w ługach miedziowych przy elektrolizie metali alkalicznych. Przy oznaczaniu jodanów obojętny lub zubożony roztwór zakwasza się 10 ml 0,1 n HCl, dodaje 10 ml 0,1 n roztworu kwasu selenowego, 15 ml nasyconego roztworu $HgCl_2$, a następnie tyle wody, żeby objętość roztworów w końcu miareczkowania wyniosła ok. 100 ml. Otrzymany w ten sposób roztwór miareczkuje się 0,1 n roztworem kwasu askorbinowego, przeprowadzając powoli koniec miareczkowania, widoczny na zasadzie słabego zmętnienia roztworu. Metodę można również stosować do oznaczania wolnego jodu i jodków, po przeprowadzeniu jodków w jodany za pomocą wody bromowej, której nadmiar usuwa się formaldehydem. Metoda pozwala na powtarzanie oznaczeń po utlenieniu już zmiareczkowanego jodku ponownie do jodanu. Analogicznie do jodanów można oznaczać bromiany. Askorbinometria może być stosowana do oznaczania pięciowartościowego wanadu i czterowartościowego ceru, a także do mikrokolorymetrycznego określania fosforanów, krzemianów i arsenianów. Można za jej pomocą określać zawartość fosforowodoru w acetylenie, stosując niewielkie ilości gazu. Kwas askorbinowy dopomógł już do rozwiązania szeregu zagadnień analitycznych i autorzy uważają, że zastosowanie jego w laboratoriach przemysłowych będzie stale wzrastać.

Kronika

POPULARYZACJA CHEMII W RAMACH POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

O ile z jednej strony fizyka z astronomią, a z drugiej biologia stanowią nieprzebrane źródło wiedznych tematów do popularyzacji, o tyle znajdująca się między tymi naukami chemia wyjątkowo trudno poddaje się popularyzowaniu wśród niespecjalistów. Nic więc dziwnego, że bardzo bogata jest literatura popularyzacji, o tyle znajdująca się między tymi naukami chemia w tym zakresie, natomiast w całej literaturze światowej na palcach można wymienić bardziej wartościowe pozycje popularnonaukowe z chemii. Do takich wyjątków potwierdzających regułę należą np. słynne „Dzieje świata” Faradaya. Ale bo też wyjątkowy talent popularyzatorski miał wybitny uczyony, jakim był autor tego arcydzieła.

Kilka lat temu Polskie Towarzystwo Chemiczne podjęło próbę zorganizowania w Warszawie cyklu odczytów popularnonaukowych z chemii. Odczyty te nie wzbudziły jednak większego zainteresowania. Fiasko tej imprezy utwierdziło zarządy Towarzystwa w przekonaniu o małej atrakcyjności problematyki chemicznej dla szerokiego rzesz publiczności i zniechęciło do dalszych prób popularyzacji.

W 1953 roku, w znacznym stopniu pod naciskiem Polskiej Akademii Nauk, wznowiono próby popularyzacji chemii. I wbrew oczekiwaniu pesymistów okazało się, że umiety dobór tematyki i staranna organizacja zapewniają akcji popularyzacyjnej znaczne powodzenie.

Akcja popularyzacyjna objęła wszystkie oddziały z wyjątkiem Krakowskiego, który zamierza przystąpić do niej w najbliższej przyszłości. W innych oddziałach prelegenci spośród wybitnych pracowników naukowych wygłosili po kilka odczytów popularnych, które na ogół wszędzie ściągły licznych słuchaczy. W niektórych ośrodkach, np. w Łodzi i w Białymstoku odczyty zorganizowano wspólnie z Towarzystwem Wiedzy Powszechnej, w innych np. w Bydgoszczy nawiązano współpracę z Nacelną Organizacją Techniczną.

Tematyka i sposób wygłaszania odczytów były bardzo różnorodne. W jednych oddziałach poszczególne odczyty nie były związane z sobą tematycznie, w innych tworzyły cykle na określony temat przyczyniając się do wytworzenia stałego grona słuchaczy. W Warszawie i Gdańsku zorganizowano cykl odczytów poświęconych zagadnieniom budowy materii (jądro atomowe, powłoka elektronowa atomu, cząsteczka, sieć krystaliczna). W Łodzi zorganizowano cykl odczytów na temat „Chemia w walce o zdrowie” (chemioterapia, sulfamidy, antybiotyki, ziołolecznictwo). Oddział Śląsko-Dąbrowski zorganizował w Gliwicach dwa cykle odczytów na tematy szczególnie aktualne w tym środowisku przemysłowym: jeden poświęcony zagadnieniu wody i ścieków, drugi — chemicznej przeróbce węgla. Mniej udaną

próbę popularyzacji tematyki technologicznej przeprowadzono w Lublinie. Wygłoszono tam odczyt na temat węglików spiekanych, przeznaczony dla pracowników Fabryki Samochodów Ciężarowych; nie wzbudził on jednak żywszego zainteresowania.

W kilku ośrodkach, np. w Poznaniu i w Toruniu odczyty ilustrowano efektownymi doświadczeniami i pokazami.

Frekwencja na odczytach Polskiego Towarzystwa Chemicznego dochodziła często (w Toruniu, w Warszawie i w Łodzi) do kilkuset osób. Po odczytach wywiązywała się niekiedy (w Łodzi) dyskusja, która przybierała czasami bardzo żywy przebieg, świadcząc o zainteresowaniu słuchaczy.

Na szczególną wzmiankę zasługuje działalność popularyzatorska Oddziału Pomorskiego. Prof. dr A. Swinarski z asystentem Zakładu Chemii Nieorganicznej i Zakładzie Chemii Ogólnej Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika zorganizował odczyt z pokazami na temat „Gawędy chemiczne”.

Odczyt ten cieszył się tak wielkim powodzeniem, że powtórzono go kilkakrotnie w Toruniu i w Bydgoszczy. Olbrzymim powodzeniem cieszył się również odczyt pod tytułem „Chemia żywy, ubiera, leczy”, zorganizowany przez Zakład Chemii Organicznej U.M.K. z prof. dr W. Zacharewiczem na czele. Na prośbę władz wojskowych odczyt ten powtórzono dla wojska.

Również Oddział Łódzki nie ograniczył swej działalności do siedziby zarządu oddziału. Wygłoszone w Łodzi odczyty powtórzono następnie w Zgierzu, Sieradzu, Pabianicach i Kutnie.

W związku z przypadającą w lipcu br. dwudziestą rocznicą śmierci Marii Skłodowskiej-Curie Polskie Towarzystwo Chemiczne wspólnie z Polskim Towarzystwem Fizycznym, Polskim Towarzystwem Lekarskim i Polskim Towarzystwem Przyrodników im. Kopernika przystąpiło do organizacji odczytów na temat promieniotwórczości w fizyce, chemii, lecznictwie, technice i astrofizyce. Cykl takich odczytów wygłoszono już w najaktywniejszych ośrodkach, tj. w Łodzi i w Toruniu.

Polskie Towarzystwo Chemiczne w swej działalności popularyzacyjnej nie porzeka już obecnie tylko na odczytach. Oddziały: Pomorski, Lubelski, Gdański i Białostocki wzięły żywy udział w rekrutacji młodzieży szkół średnich na studia chemiczne w wyższych uczelniach oraz współpracują ze szkolnictwem zawodowym w doskonaleniu nauczycieli chemii. Oddział Białostocki opiekuje się Kołem Naukowym przy miejscowym Technikum Chemicznym.

Oddział Lubelski zamierza zorganizować wystawę pod nazwą „Od alchemii do chemii”. Oddział ten oraz Oddział Gdański zgłosiły również gotowość udzielania pomocy racjonalizatorom.

Jak więc widzimy, leżąca dotąd odłogiem sprawa popularyzacji chemii ruszyła wreszcie z miejsca.

J. Hurwic

Wiceprezes P.T.Ch.

SPRAWOZDANIE Z ODBYTEJ KONFERENCJI RACJONALIZATORÓW PRZEMYSŁU TWORZYW Z PRACOWNIKAMI INSTYTUTU

Podstawowa Organizacja Partyjna przy Instytucie Tworzyw Sztucznych zorganizowała spotkanie racjonalizatorów i wybitnych przodowników pracy przemysłu tworzyw sztucznych z pracownikami Instytutu w dniach 20 i 21 marca 1954 w Instytucie na Żoliborzu.

Celem tego spotkania było zapoznanie się aktywu fabryk z pracami Instytutu, z jego pracownikami i podjęcie kroków dla usprawnienia technologii niektórych zakładów przemysłu tworzyw sztucznych.

Przyjechało 27 przedstawicieli przemysłu, w tym 23 racjonalizatorów i przodowników pracy. Ze strony Instytutu udział w spotkaniu wzięło 25 pracowników naukowych i technicznych.

Spotkanie zajął dr inż. St. Moliński główny inżynier Zarządu Przemysłu Tworzyw Sztucznych.

Z ramienia Instytutu referat pt. „Rozwój przemysłu tworzyw sztucznych w świetle Uchwał II Zjazdu PZPR” wygłosił dr inż. I. Bursztyn.

Z ramienia Zarządu referat pt. „Bieżące zadania przemysłu tworzyw sztucznych” wygłosił mgr inż. Sznajder, główny technolog Zarządu Przemysłu Tworzyw Sztucznych.

Z ramienia Ministerstwa Przemysłu Chemicznego Dyrektor Generalny mgr inż. Miernik powitał obecnych i wskazał na ścisłą więź między teorią i praktyką w dziedzinie nauki o dużych cząsteczkach i również na wydatny wpływ teorii w tej dziedzinie. Dyr. Gen. Miernik udekorował wybitnego racjonalizatora Gliwickich Zakładów M. 6, ob. Witora złotą odznaką zasłużonego racjonalizatora.

W dyskusji brało udział 40 osób, z których większość stanowili pracownicy terenowi. Wskazano na szereg poważnych osiągnięć niektórych racjonalizatorów i niektórych brygad inżyniersko-robotniczych. Omówiono niektóre trudności, na jakie napotykać poszczególni racjonalizatorzy w realizowaniu swoich pomysłów.

Jedną z bolączek zakładów jest chroniczny brak książek i czasopism technicznych w zakładach. Tak np. Zakłady w Pustkowie, mające do dyspozycji w swoim budżecie 15.000 zł na zakup książek i czasopism, nie zakupiły ani jednej książki i ani jednego czasopisma fachowego. Nie lepiej sprawa wygląda również w szeregu innych zakładów, gdzie nie tylko nie ma niezbędnych książek i czasopism zagranicznych ale nie ma nawet polskich łatwo dostępnych norm.

Jedną z bolączek jest brak specjalizowanej informacji technicznej. Biuletyn wydawany przez Instytut Tworzyw Sztucznych jest zbyt ogólnikowy i nie pomaga w pracy załogom poszczególnych zakładów.

Wysunęto szereg interesujących koncepcji dotyczących wieloetatowej pracy na zmechanizowanych prasach, urządzeń kontrolno-pomiarowych (wskazano między innymi na zupełny ich brak w zakładach) i innych zagadnień, rozwiązanie których mogłoby już w najbliższej przyszłości przy współpracy pracowników ITS z aktywnym zakładów znacznie usprawnić pracę zakładów.

W dyskusji omówiono między innymi osiągnięcia ostatnich paru lat. Taką np. chałupniczą fabryczką lalek w Kaliszu urosła w ciągu kilku lat na poważną fabrykę tworzyw. Małe „Wąbrzeźno” stało się ważnym obiektem przemysłowym w ciągu kilku zaledwie lat. „Pustków” potroił w zasadzie bez inwestycji swoją produkcję żywicy. „Olawa” fabryka bez tradycji, bez poważniejszych sił fachowych rozwinęła się w ciągu 6 miesięcy w poważną jednostkę przemysłową.

Mała pracownia tworzyw organicznych rozwinęła się w ciągu kilku lat w poważny Instytut Badawczy, najważniejszy w kraju ośrodek myśli technicznej w dziedzinie teorii i praktyki wielkich cząsteczek. Stwierdzono, że ruch racjonalizatorski rozwija się zarówno w zakładach przemysłowych jak i w Instytucie regularnie, przy czym zaobserwowano stosunkowo mały udział w nim kobiet.

W podsumowaniu dyskusji sformułowano szereg wniosków o charakterze ogólnym i również szczegółowym.

I. Wnioski ogólne:

1. Opracować tematykę zakładową w sposób przystępny, wyczerpujący i zrozumiały dla pracowników bez specjalnego wykształcenia technicznego.
2. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych w sposób przystępny opracuje całokształt przepisów dotyczących brygad ro-

botniczo-inżynierskich i poda do wiadomości załogom w zakładach w terminie do dnia 1.V.54 r.

3. Instytut Tworzyw Sztucznych podejmie zadanie zorganizowania w br. 7 odczytów na tematy związane z produkcją tworzyw sztucznych.
Zaproponowano wygłoszenie odczytów na temat: winiduru, polichlonku winylu, plastyfikatów, żywicy fenolowych, tłoczyw fenolowych, żywicy mocznikowych, tłoczyw mocznikowych, teorii i praktyki budowy form.
Odczyty winny być punktem wyjścia dla naukowo-technicznej konferencji aktywu załogi.
4. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych przyspieszy zorganizowanie w każdym zakładzie zatrudniającym powyżej 200 pracowników laboratorium i biblioteki, a Instytut Tworzyw Sztucznych obejmie metodologiczną opiekę zarówno nad laboratorium jak i nad biblioteką.
Instytut Tworzyw Sztucznych wytypuje książki i czasopisma odpowiadające specyfice zakładów i prześle kompletną ich listę do Zarządu Przemysłu Tworzyw Sztucznych do 1.V.54 r.
5. Instytut Tworzyw Sztucznych zorganizuje do 22.7.54 r. ośrodek dokumentacji naukowo-technicznej w zakładach oraz w Zarządzie Przemysłu Tworzyw Sztucznych.
6. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych wystąpi do Ministerstwa Przemysłu Chemicznego w sprawie rozszerzenia przyznanych 200 godzin dla prac brygad racjonalizatorskich
7. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych przeanalizuje prace doradców technicznych Klubów Techniki i Racjonalizacji celem ich uaktywnienia z ewentualnym wyciągnięciem wniosków organizacyjnych.
8. Kluby Techniki i Racjonalizacji, korzystając z każdorazowej bytności pracowników Instytutu Tworzyw Sztucznych w zakładach, nawiążą z nimi kontakt i spowodują spotkanie ich z poszczególnymi racjonalizatorami, którzy chcieliby korzystać z pomocy pracowników naukowych.
9. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych zbierze do dnia 15.IV.54 r. wszystkie niezatwierdzone w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego wnioski racjonalizatorskie i do 1.V.54 r. zainweniuje w sprawie ich szybkiego rozpatrzenia w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego.
10. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych zwoła do dnia 1.V.54 r. konferencję w sprawie konstrukcji form.
11. Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych wystąpi do Ministerstwa Przemysłu Chemicznego do dnia 15.4.54 z memoriałem o spowodowanie Uchwały Rządu w sprawie wydzielania specjalizowanej fabryki dla produkcji kazeiny podpuszczkowej.

II. Wnioski szczegółowe.

Zainteresowane Kluby Techniki i Racjonalizacji oraz zakłady nawiążą do 15.IV.54 r. kontakt z Instytutem Tworzyw Sztucznych w sprawie stworzenia brygad racjonalizatorskich dla rozwiązywania następujących zagadnień:

1. Imitacja skórgumy z igelitu.
2. Konstrukcja form wtryskowych.
3. Mechanizacja przy wytłaczaniu wg pomysłu ob. Rajchla.
4. Pomiar średnicy rur bez przerywania pracy zwijarki.
5. Opracowanie smarów do form metalowych.
6. Ogrzewanie form wodą pod ciśnieniem.
7. Zmechanizowanie produkcji koszulek izolacyjnych.
8. Opracowanie procesu gwarantującego otrzymanie grubości płyt bakelitowych wg tolerancji GOST.
9. Opracowanie względnie ulepszenie maszyny do krajania papieru.
10. Poprawienie warunków BHP przy obcinaniu płyt bakelitowych.
11. Zmechanizowanie klejenia miki
12. Opracowanie procesu wyważania garnków przedzalniczych.
13. Opracowanie lepiszcza zastępującego szelak.
14. Regeneracja szelaku i miki w odpadkach mikanitów.
15. Opracowanie barwników koloru masy perłowej.
16. Opracowanie form do żywicy lanych zastępujących formy szklane.
17. Opracowanie technologii żywicy rezolowych stałych.
18. Opracowanie metody dla stwierdzenia końca reakcji podczas kondensacji żywicy rezolowej.
19. Opracowanie technologii rezolstali.

(dokończenie Kroniki na 3 str. okładki)

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

185 W 541.183.2 25—6,54

Nejmark I. E., Chaciet F. I. (Instytut fizycznej chemii Kijew): **O roli kondensacji kapilarnej przy adsorpcji i adsorbentach o różnej strukturze.** „O roli kapilarnej kondensacji na adsorbentach różnej struktury.” *Z. Fiz. Chim.*, t. 27, Nr 1, styc. 53, s. 50; B5, 7 str., 3 wyk., 3 tabl., 13 poz. bibl. — W celu wyjaśnienia jaką rolę odgrywa w procesach adsorpcji fizycznej kondensacja kapilarna, oznaczono przy pomocy interferometru skład szeregu zaadsorbowanych ciekłych mieszanin dwuskładników. Brak różnic między składem cieczy przed adsorpcją i cieczy zaadsorbowanej ma być wskaźnikiem występowania kondensacji kapilarnej. Wychodząc z tego założenia autorzy stwierdzili, że kondensacja kapilarna występuje tylko w gruboporowatych adsorbentach i to w zakresie bliskim nasycenia.

186 W 541.135.2:546.226—35.01 25—6,54

Izgaryszew N. A., Jelimow P. A. (Chimiko Technologicznej instytut im. O. I. Miendielejewa, Moskwa): **Badanie procesu anodowego przy elektrolizie wodnych roztworów kwasu siarkowego w stężeniach odpowiadających charakterystycznym punktem wykresu D. I. Miendielejewa i N. S. Kurnakowa.** „Isledowanie anodnowo processa pri elektrolizie wodnych raztworow siernoj kisloty w koncentracjach, sootwietstwiujuszczich charakternym toczkam diagramm D. I. Miendielejewa i N. S. Kurnakowa.” *Z. fiz. Chim.*, t. 27, Nr 1, styc. 53, s. 130; B5, 15 str., 16 wyk., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Badano polaryzację anodową przy elektrolizie roztworów kwasu siarkowego o różnych stężeniach oraz warunki powstawania i wydajności kwasu nadsiarkowego metodą elektrolizy H_2SO_4 . Stwierdzono, że wydajność prądowa przy otrzymywaniu kwasu nadsiarkowego w pierwszej godzinie elektrolizy kwasu siarkowego jest największa dla roztworu $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ tzn. przy największej hydratacji anionu SO_4^{2-} . Badania te i wnioski z nich wysnute okazały się zgodne z pracami innych autorów.

187 W 66.94.37:66.097.3 25—6,54

Katalityczne utlenianie w fazie gazowej. „Catalytic vapour-phase oxidation.” *Chem. Age*, t. 69, Nr 1798, grud. 53, s. 1319; A5, 3,5 str. — Omówiono trudności związane z realizacją przemysłową procesu utleniania w fazie gazowej. Zreferowano wyniki badań przeprowadzonych w celu rozszerzenia zastosowań przemysłowych w/w procesu na wydziale inżynierii chemicznej uniwersytetu w Yale. Badania te w ramach współpracy z amerykańskim urzędem badań morskich były częściowo finansowane przez firmę Du Pont de Nemours. Do prób użyto: n-butan, 1-butan, 2-butan, izobutylen, 1,3-butadien. Jako katalizatory stosowano: srebro, tlenek srebra i pięciotlenek wanadu. Głównie celem kontroli aparatury i aktywności katalizatorów, przeprowadzono utlenianie etylenu nad tlenkiem srebra, utlenianie aldehydu octowego, formaldehydu, tlenku węgla i wodoru nad pięciotlenkiem wanadu. W badaniach oznaczono: czas kontaktu, stosunek ilości powietrza do węglowodoru, oraz temperaturę. Dla katalizatorów srebrowych czas ześknienia wahał się od 0,1 do 1,8 sek. stosunek powietrza do węglowodoru od 0,5 do 84, temperatura łaźni od 1500 do 2600°; analogiczne dane dla pięciotlenku wanadu wynosiły: 0,25 do 2,1 sek. pow/węglow. 25—125 oraz temp. 260—370°. Stwierdzono, że do węglowodorów typu C_4 lepiej się nadawał pięciotlenek wanadu. Raport podaje szereg szczegółów, dotyczących prowadzonych badań, jak też wnioski, co do możliwości i kierunku dalszych badań.

188 W 546.431—31.03:546.623—31.03:536.421.1 25—6,54

Toporow N. A., Gałachow F. Ja., (Instytut chemii silikatów Akad. Nauk. SSSR): **Wykres układu $BaO-Al_2O_3$.** „Diagramma sostojanija sistemy $BaO-Al_2O_3$.” *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, t. 82, Nr 1, styc. 52, s. 69; B5, 2 str., 1 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — W wyniku badań nad temperaturami topnienia sporządzono wykres układu $BaO-Al_2O_3$. Na wykresie tym występują 3 lokalne maksima 1750°, 1830° i 1900°, odpowiadające związkom $3BaO \cdot Al_2O_3$, $BaO \cdot Al_2O_3$, oraz $BaO \cdot 6Al_2O_3$. Mieszanki zawierające Al_2O_3 , powyżej 20% charakteryzują się jako tworzywa wysokotopne.

189 W 665.582.1.092.57:66.046.32:66.097 25—6,54

Dorschner O. (Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik mbH, Frankfurt a(M)): **Problemy termodynamiczne i problemy odprowadzania ciepła w reakcjach syntezy ze szczególnym uwzględnieniem syntezy węglowodorów wg Fischera-Tropscha.** *Thermodynamische und Wärmeabteilungsprobleme bei Synthese-Reaktionen unter besonderer Berücksichtigung der Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer-Tropsch.* *Chemie-Ing.-Techn.*, t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 277; A4, 8,5 str., 1 fot., 7 rys., 14 wyk., 6 poz. bibl. — Po ogólnych rozważaniach teoretycznych na temat przebiegu reakcji chem. i zależności rozkładu temperatur w strefie reakcyjnej od sposobu chłodzenia*) tzw. chłodzenie rektyfikacyjne. Jest to chłodzenie przeponowe przez odparowanie mieszaniny dwóch lub więcej cieczy o odpowiedniej charakterystyce wrzenia. Skroplenie i zawrócenie par u góry umożliwia uzyskanie na długości rury reakcyjnej korzystnego rozkładu temperatur. Omówiono wyniki badań doświadczalnych ogólnych oraz w odniesieniu do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha. Zastosowanie chłodzenia rektyfikacyjnego, oraz zwiększenie szybkości przepływu gazów przez kontakt, umożliwiło w tym przypadku stosowanie znacznie grubszych niż dotąd warstw kontaktu (do 80 mm średnicy), o wysokości 10 do 12 m., oraz konstrukcję jednostek o bardzo dużej pojemności (do 40 m³ katalizatora).

190 W 665.521.4:66.094.14/17:541.121:536.7 25—6,54

Rabo G., Szekely A. (Budapeszt): **O termodynamicznych procesach zachodzących w fazie gazowej uwodorniania wysokociśnieniowego.** „Zur Thermodynamik von Prozessen in der Gasphase der Hochdruckhydrierung.” *Chem. Techn.*, t. 5, Nr 6, czerw. 53, s. 320; A4, 2 str., 4 poz. bibl. — Termodynamiczne rachunkowe badanie różnych reakcji rozkładu, które mogą zachodzić w procesie ciśnieniowego uwodorniania parafinowych olejów średnich w fazie gazowej. Rozważano w szczególności, na substancjach wzorcowych, możliwości rozpadu (rozszerzenia) węglowodorów parafinowych o prostym łańcuchu. Reakcje uwodornienia, jakie w tym przypadku zachodzą, nie były uwzględnione. Oznaczono stałe równowagi badanych reakcji i obliczono na ich podstawie teoretyczne wydajności, przy czym pominięto możliwe reakcje wtórne. Badań kinetycznych nie prowadzono. Powyższy sposób ujęcia procesów katalitycznych pozwala na wyciągnięcie tylko przybliżonych wniosków jakościowych.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

191 G 666.91:549.621.43 25—6,54

Günstling A. M., Muratowa M. I.: **Wpływ sody na proces spiekania ładunku wapna z nefelinem w umiarkowanych temperaturach.** „Wlijanje sody na process spiekannja izwiestkowo-niefielinowej szichty pri umiennych temperaturach.” *Z. prikl. Chim.*, t. 26, Nr 6, czerw. 53, s. 640; B5, 4 str., 4 wyk., 4 tabl., 7 poz. bibl. — Dodatek niewielkich ilości sody (rzędu 1,25 — 2,5%) pozwala znacznie przyspieszyć proces spiekania mieszaniny wapna z nefelinem w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 800 — 1000°C. Stopień wylugowania tlenku glinu zwiększa się przy tym 10-krotnie.

192 G 669.3.094.6:546.175.35 25—6,54

Balezin S. A., Parfimow G. S.: **O mechanizmie rozpuszczania miedzi w kwasie azotowym w obecności niektórych inhibitorów.** „O miechanizmie rastworenija miedi w azotnoj kislotie w prisutstwi niekotorych zamiedlitielej.” *Z. prikl. Chim.*, t. 26, Nr 8, sier. 53, s. 795; B5, 7 str., 9 wyk., 3 tabl., 9 poz. bibl. — Zwiększanie stężenia HNO_3 do 3n mało wpływa na zwiększenie szybkości rozpuszczania miedzi — wyższe stężenie HNO_3 zwiększają ją znacznie. Inhibitorami rozpuszczania miedzi są substancje rozkładające kwas azotowy. Wszystkie inhibitory korozji miedzi w kwasie azotowym (tiosiarczan, mocznik, tiomocznik, hydrazyna, sól Bertholleta) wpływają głównie na proces katodowy.

193 G 546.717-31 25—6,54

Glemser O., Schröder H.: **Tlenek manganu siedmiowartościowego.** „Zur Kenntnis des Mangan (VII) — oxyds.” *Z. Anorg. Chemie*,

*) omówiono szczegółowo nowy sposób chłodzenia.

t 271, Nr 5—6, marz. 53, s. 293; B5, 11,5 str., 1 rys., 2 wyk., 2 mikrogr., 6 tabl., 11 poz. bibl. — Opisano sposób otrzymywania Mn_2O_7 z nadmanganianu i kwasu siarkowego. Mn_2O_7 jest oleistą cieczą, zieloną w świetle odbitym, czerwoną w przechodzącym. Podano szereg własności fizycznych, elektrycznych oraz produkty rozkładu powolnego i wybuchowego. Szybkość detonacji 400 m/sek.

III. CHEMIA ORGANICZNA

194 W 547.567.09 25—6,54

IOFFE J. S., SUCHINA A. F.: **Badania w dziedzinie chinonów. II. Chlorometoksychinony.** „Issledowanija w oblasti chinonow. II. Chlorometoksychinony.” Z. obszcz. Chim. t. 23, Nr 2, luty 53, s. 295; B5, 4 str., 9 poz. bibl. — Opisano otrzymywanie nieznanych dotychczas 6-chloro-2-metoksychinonu i 5-chloro-2-metoksychinonu. Wykazano, że przy metoksykowaniu chlorochinonu alkoholem metylowym w obecności chlorku cynku obok wprowadzenia grupy metoksyowej zachodzi też podstawienie chloru drugą grupą metoksyową z utworzeniem 2,5-dwumetoksychinonu.

195 W 547.419.5 25—6,54

Andrejew D. N., Szczukowskaja L. L.: **Synteza i własności złożonych eterów krzemooorganicznych kwasów jedno- i dwuzasadowych.** „Sintiez i swojstwa kriemnieorganiceskich slożnych efirów odno i dwuchosnownych kislot.” Izv. Akad. Nauk SSSR, Nr 1, stycz. 53, s. 135; B5, 4 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Otrzymano 8 nie opisanych w literaturze złożonych eterów krzemooorganicznych; 5 z nich pochodziło od kwasów dwuzasadowych, które poddano reakcji z trójalkilochlorosilanami. Większość otrzymanych eterów szybko ulega hydrolizie nawet pod wpływem wilgotnego powietrza.

196 W 547.451.62:547.384 25—6,54

Colonge J., Grenet J.: **Nowy sposób otrzymywania ketoli i ketonów o podwójnych wiązaniach.** „Nouveau procédé de préparation de cétoles et de cétones éthyléniques.” C. r., t. 234, Nr 11, marz. 52, s. 1181; A4, 2 str., 2 poz. bibl. — Opisano nową metodę otrzymywania ketoli i ketonów nienasyconych. Aldehydy lub ketony, reagując z α -bromomopinakolonom w obecności magnezu w roztworze eterowo-benzenowym, dają β -ketole. Te ostatnie poddane dehydratacji, dają odpowiednie nienasycone ketony. Otrzymano 10 różnych ketonów i ketoli. Trwają prace nad otrzymaniem omawianych związków, wychodząc z α -bromoketonów szeregu aromatycznego, alifatycznego i cyklicznego.

197 W 547.484.3:542.945.2:547.286.2 25—6,54

Lozach N., Legrand L.: **Działanie pięciosiarczku fosforu na estry β -ketokwasów.** „Action du pentasulfure de phosphore sur les esters — cétoniques.” C. r., t. 234, Nr 12, marz. 52, s. 1291; A4, 2 str., 5 poz. bibl. — Wykazano, że działaniem pięciosiarczku fosforu na estry β -ketokwasów, o wzorze ogólnym $R_1\cdot CO\cdot CH\cdot R_2\cdot CO\cdot OR_3$, można otrzymać 1,2 — dwutioło — 3-tiony (I). Podano sposób otrzymywania tych połączeń. Otrzymano 5 różnych pochodnych (I): 5-metylo-, 4,5-cyklopentano-, 4,5-cykloheksano-, 5-fenilo-, 4-metylo-, 5-fenilo-1,2-ditioł-3-tion.

198 W 547.447.2.07 25—6,54

Michalsky J., Borkovec J., Hadacek J. (Ustaw organicke chemie prirodovedecke fakulty Masarykovy university v Brne): **Otrzymywanie 1,4-dwuamino-2-butanonu.** „Priprava 1,4-diamino-butanonu-(2)”. Chem. Listy, t. 47, Nr 8, sierp. 53, s. 1239; B5, 3 str., 9 poz. bibl. — Opisano syntezę 1,4-dwuamino-2-butanonu z kwasu ftalimidopropionowego, poprzez 1-dwuazo-4-ftalimido-2-butanon, 1-chloro-4-ftalimido-2-butanon, 1,4-dwuftalimido-2-butanon. Kwas ftalimidopropionowy otrzymano z 1-dwuazo-3-ftalimido-2-propanonu.

199 W 547.455.526.07 25—6,54

Karrer P., Boetcher A. (Chem. Institut der Univ. Zürich): **Nowa synteza d-ksylometylozy.** „Neue Synthese der D-Xylomethyllose.” Helv. chim. Acta, t. 36, Nr 4, kw. 53, s. 837; B5, 2 str., 5 poz. bibl. — Opracowano uproszczoną metodę otrzymywania α -ksylometylozy, polegającą na otrzymaniu estru 3,5-dwutiozowego 1,2-acetono-d-ksylozy i jego redukcji wodorkiem litowo-glinowym.

200 W 547.466.2-26.07 25—6,54

Brenner M., Huber W. (Anstalt der Univ., Basel): **Otrzymywanie estrów α -aminokwasów przez alkoholizę estrów metylowych.** „Herstellung von α -Aminosäureestern durch Alkoholyse der Methyl-ester.” Helv. chim. Acta, t. 36, Nr 5, sierp. 53, s. 1109; B5, 6 str., 1 tabl., 17 poz. bibl. — Podano metodę otrzymywania

estrów aminokwasów z resztą alkoholową alkoholi nietolnych, polegającą na reakcji alkoholizy, przy użyciu katalizatora w postaci alkoholanu. Stwierdzono, że w obecności alkoholanu sodowego zachodzi racemizacja, której można uniknąć, stosując alkohol glinu.

201 W 661.717:547.239.2.07 25—6,54

Denton W. I., Bishop R. B. (Socony-Vacuum Laboratories, Paulsboro, N. Y.): **Produkcja acetonitrylu i innych nitrilów o niskich ciężarach cząsteczkowych.** „Production of acetonitrile and other low molecular weight nitriles.” Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 2, luty 53, s. 282; A4, 5 str., 6 wyk., 3 tabl., 15 poz. bibl. — Praca jest doniesieniem o nowoopatentowanej metodzie produkcji nitrilów — głównie acetonitrylu z olefin i NH_3 . Okazało się że olefiny są lepszymi reagentami niż parafiny, z którymi badania publikowano poprzednio. Najlepszymi reagentami są etylen i propylen. Synteza przebiega w fazie gazowej w temp. 525°C, wobec tlenu molibdenu na nośniku. Jako nośników używano: boksyt, tlenek magnezu, aktywowany Al_2O_3 lub żel Al_2O_3 . Przeprowadzono badania w zależności od temp., czasu kontaktu i stosunku reagentów. Otrzymano maksymalną 60%-wą wydajność acetonitrylu.

202 W 661.733.4 25—6,54

Prescott Fr. J., Shaw J. K., Bilello J. P. (Chas Pfizer & Co. Inc., Brooklyn 6, N. Y.): **Kwas glukonowy i jego pochodne.** „Gluconic acid and its derivatives.” Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 2, luty 53, s. 338; A 4, 5 str., 5 wyk., 84 poz. bibl. — Praca jest zbiorem doniesień na temat otrzymywania, własności i zastosowania kwasu glukonowego i jego pochodnych. Szerzej omówiono toksyczność δ -laktanu kwasu glukonowego. Kwas glukonowy i pochodne tworzą rozpuszczalne w wodzie kompleksowe związki z takimi jonami, jak Ca^{++} , Fe^{+++} ; w związku z tym omówiono własności korozyjne kwasu. Zebrano dane o zastosowaniu kwasu glukonowego i jego pochodnych w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.

203 W 547.587.11 25 — 6,54

Granger R., Corbier M., Vinas J.: **Zastosowanie reakcji Friedel-Craftsa i Friesa do salicylamidu.** „Application des reactions de Friedel et Crafts et de Fries au salicylamide.” C. r., t. 234, Nr 10, marz. 52, s. 1058; A 4, 2 str., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Wiadomo było, że kwasy salicylowe, o-acylo-salicylowe i ich estry były już poddawane reakcji Friedel-Craftsa i Friesa i dawały połączenia acylowane w położeniu 5. Obecnie badano podobne reakcje z salicylamidem i jego pochodnymi. Otrzymano 8 różnych acylopołączeń, w których grupa acylowana zajęła także położenie 5. Otrzymano również połączenie 5-chlorowocetylów salicylamidu; kwasu salicylowego i salicylanu metylu. Wszystkie połączenia 5-acylowane dają czerwone zabarwienie z $FeCl_3$.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

204 W 545.177 25 — 6,54

Jegorowa Je. N.: **Badanie warunków wydzielania i oznaczenia wagowego kwasu krzemowego.** „Issledowanie uslowij wydelenija i wiesowowo opriedelenija kriemniewoj kisloty.” Izv. Akad. Nauk SSSR, Nr 3, maj—czerw. 53, s. 419; B 5, 9 str., 4 tabl., 18 poz. bibl. — Badano szczegółowo warunki ilościowego oznaczenia SiO_2 oraz ich wpływ na dokładność analizy. Wskazano na zależność ilościowego wydzielania SiO_2 od stopnia polimeryzacji kwasu krzemowego.

205 W 545.821:662.2/4 25 — 6,54

Pristera F. (Picatinny Arsenal, Dover, N. J.): **Analiza materiałów wybuchowych za pomocą spektroskopii w podczerwieni.** „Analysis of propellants by infrared spectroscopy.” Anal. Chem., t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 844; A 4, 13 str., 25 wyk., 2 tabl., 24 poz. bibl. — Chemiczne i chromatograficzne metody oznaczania rozpuszczalnych w eterze składników materiałów wybuchowych są trudne, długotrwałe, mało specyficzne i wymagają dużych ilości próbek. Badanie w podczerwieni jest szybsze bardziej specyficzne i łatwiejsze. Dokładność oznaczeń poszczególnych składników, sprawdzona na mieszaninach o znanym składzie, jest zupełnie wystarczająca. Podano widma absorpcyjne dla 24 najpospolitszych składników materiałów wybuchowych.

206 W 547.592.1:537.226.2:545.3 25 — 6,54

Oehme F., Ebert G.: **W sprawie dielektrycznego oznaczania izomeru γ w technicznych mieszaninach sześcioclorocykloheksanu.** „Zur dielektrischen Bestimmung des γ — Isomeren in technischen Hexachlorzyklohexangemischen.” Chem. Techn., t. 5, Nr 7, lip. 53, s. 363; A 4, 2 str., 4 tabl., 4 poz. bibl. — Najbardziej niesymetryczny izomer γ — sześcioclorocykloheksanu

posiada największy moment dipolowy i powoduje najsilniejsze zmiany stałej dielektrycznej roztworu benzenowego surowej mieszaniny izomerów. Opracowano nową, prostą i dokładną, metodę analityczną oznaczania tego izomeru przez pomiar stałej dielektrycznej roztworu benzenowego. Omówiono zgodność nowej metody z poligraficzną, zalety i możliwości stosowania.

207 W 679.5:543.86.082.7:546.3 25 — 6,54
p.678.5/8:678.012

Schaffirath H.: Aparaty elektryczne do wykrywania metali w przetwórstwie tworzyw sztucznych. „Elektrische Metall-Suchgeräte in der Kunststoffverarbeitung.“ Kunststoffe, t. 43, Nr 4, kw. 53, s. 138; A 4, 3 str., 5 fot., 2 rys. — Wymieniono wady i zalety dotychczasowych* zanieczyszczeń tworzyw sztucznych. Opisano teoretycznie i praktycznie nową metodę, polegającą na zastosowaniu zmiennego pola magnetycznego do wykrywania ferromagnetycznych zanieczyszczeń. Podano budowę aparatów.

208 W 679.5.049.1:543.86 25 — 6,54
p. 678.075:678.049.1:678.012

Thinius K., Schröder E. (Magdeburg): Przyczynki do chemii analitycznej plastometrów. I. Analiza zmiękczaczy przez aminolizę. „Beiträge zur analytischen Chemie der Plaste. I. Analyse der Weichmacher durch Aminolyse.“ Chem. Techn., t. 5, Nr 11, 53, s. 671; A 4, 5 str., 4 tabl., 18 poz. bibl. — W artykule, stanowiącym dokończenie publikacji ze str. 615 na temat analizy zmiękczaczy, opisano metodę identyfikacji zmiękczaczy, należących do grupy estrów kwasów dwuzasadowych alifatycznych i aromatycznych. Przez reakcję z etanoloaminą otrzymuje się krystaliczne pochodne odpowiednich kwasów, które łatwo zdefiniować na podstawie temp. topnienia, rozpuszczalności i zawartości azotu. Składniki alkoholowe określa się na podstawie współczynnika załamania oraz własności pochodnej ksantogenowej, otrzymanej przez reakcję z dwusiarczkiem węgla wobec alkaliów.

209 W 545.225:547.461.2-148 25 — 6,54

Hagenmuller P.: Termoliza szczawianu kadmowego. „Termolyse de l'oxalate de cadmium.“ C.R., t. 234, Nr 11, marz. 52, s. 1168; A 4, 2,5 str., 1 wyk. 4 poz. bibl. — Badano zakres trwałości szczawianu kadmowego. W temp. około 650° traci on całkowicie swoje trzy cząsteczki wody, a w temp. powyżej 2450° rozkłada się, dając mieszaninę metalu i tlenku. Metal tworzy się przez redukcję tlenku, wydzielającym się w czasie rozkładu CO. Wykazano, że kadm w analizie ilościowej można oznaczać jako szczawian kadmu. Strącanie przy pH = 6, oznaczanie za pomocą nadmanganianu w roztworze z H₂SO₄, lub wagowo w postaci C₂O₄Cd.3H₂O (po przemyciu alkoholem i eterem), albo w postaci C₂H₄Cd (po wysuszeniu przez 4 godziny w 100°).

210 W 545.226:546.193.04:546.881.5.09 25 — 6,54

Gaudefroy G.: O reakcji utlenienia trójwartościowego arsenu przez pięciowartościowy wanad. „Sur la réaction d'oxydation de l'arsenic trivalent par le vanadium pentavalent.“ C.r.t. 234, Nr 11, marz. 52, s. 1171; A 4, 2,5 str., 2 poz. bibl. — Badano warunki konieczne do utlenienia arsenu III-wartościowego przez wanad V-wartościowy. Dotychczasowe dane z literatury, dotyczące tego procesu, były rozbieżne. Praca ma na celu ostateczne wyjaśnienie sprawy. Stwierdzono, że istnieje możliwość wykorzystania metody utleniania arsenu przez wanad w analizie objętościowej dla oznaczania arsenu. Określono różne warunki doświadczalne dla przeprowadzenia procesu utleniania (nadmiar utleniacza, obecność kwasu fosforowego, podwyższona temperatura, obecność katalizatora). Jod jest katalizatorem bardzo efektywnym, nie pozwala jednak na zmniejszenie ilości utleniacza.

211 W 543.846 25 — 6,54

Perrin C. H. (Canada Packers, Ltd., Toronto, Ontario, Canada): Szybkie zmodyfikowane postępowanie dla oznaczania azotu wg Kjeldahl'a. „Rapid modified procedure for determination of Kjeldahl nitrogen.“ Anal Chem., t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 968; A 4, 3 str., 2 wyk., 5 tabl., 9 poz. bibl. — Na przykładzie kwasu nikotynowego, jako związku trudno poddającego się redukcji wg Kjeldahla, sprawdzono różne modyfikacje tej metody mineralizacji. Opracowano warunki mineralizacji, umożliwiające możliwie szybkie jej ukończenie. Według podanej metody czas mineralizacji najbardziej opornych materiałów nie przekracza 20 minut, a całe oznaczenie azotu trwa około 50 minut. Do mineralizacji 0,5 — 1 g próbki zużywa się 1,3 do 1,5 g. tlenku rtęciowego, 12 ± 0,5 g siarczianu potasowego i 15 ± 0,5 ml stężonego kwasu siarkowego. Do destylacji zużywa się 25 g stałego wodo-

rotlenku sodowego (w granulach), 5 g tiosiarczianu sodowego, 5 H₂O i 0,5 g cynku. Istotny wpływ na przebieg mineralizacji ma sposób ogrzewania.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

212 W 615.38:612.11 25 — 6,54

Glicerynowa metoda konserwacji krwi. „Glycerol preservation of blood cells.“ Chem. Prod. chem. News, t. 16, Nr 7, lip. 53, s. 286; A 4, 0,5 str. — Odwirowanie krwinek od osocza i kolejnie, dwukrotne zadanie mieszaninę gliceryny i roztworu mleczanu sodowego*) i zamrożeniem do temp. —70°. Przed użyciem czynności te powtarza się w odwrotnym kierunku, zamiast osocza wprowadzając roztwór chlorku sodowego i laktozy. Próba wykazała, że po 6-ciu miesiącach 90% krwinek pozostało nienaruszonych, a 64% przetrwało transfuzję.

213 W 547.458.6 25 — 6,54

Champetier G., Yovanovitch O.: O hydratacji skrobi. „Sur hydratation de l'amidon.“ C.r., t. 234, Nr 8, luty 52, s. 837; A 4, 2 str., 2 wyk., 7 poz. bibl. — Przeprowadzono badania nad układem trójskładnikowym: skrobia (kukurydzy) — woda — tiosiarczian sodowy, celem ustalenia, czy woda tworzy ze skrobią połączenie addycyjne typu hydratu, podobnie jak to ma miejsce dla celulozy. Uzyskano wynik pozytywny. Hydratacja skrobi jest prawie stała przy stężeniach tiosiarczianu sodowego od 5 do 280 g na litr. W stężeniach wyższych ilość wody przyłączonej do cząsteczki skrobi zmniejsza się, dążąc do zera. W opracowaniu są doświadczenia nad innymi gatunkami skrobi.

214 W 547.962:637.127 25 — 6,54

Freimuth U. (Inst. Tierzuchtforsch. d.D.A. Landwirtschaftswissenschaft, zu Berlin): Studia nad ciałami białkowymi surowicy mleka. I. Frakcjonowanie przez wysalanie i elektroforezę. „Studien über die Eiweisskörper des Milchserums. I. Fraktionierung durch Aussalzen und Elektrophorese.“ Biochem. Z., t. 324, Nr 6, paźdź. 53, s. 476; B 5, 8,5 str., 2 fot., 1 wyk., 2 tabl., 26 poz. bibl. — Białka surowicy mleka zostały wysocone za pomocą siarczianu sodu i poddane elektroforezie. Rozdzielono je w ten sposób na frakcje: albuminową i globulinową. We frakcji albuminowej można wyraźnie rozróżnić dwa, we frakcji globulinowej trzy ciała białkowe o różnej szybkości poruszania w polu elektrycznym. Strącanie białek innymi odczynnikami dało podobne rezultaty.

215 W 547.587.51:581.142/143:632.95 25 — 6,54

Lacharme J., Vercier P., Mentzer Ch. i inni: Badania niektórych pochodnych 4-hydroksykumaryny, hamujących kiełkowanie i mających wpływ na wzrost roślin. „Recherches sur quelques dérivés de l'hydroxy-4 coumarine inhibiteurs de la germination et de la croissance des plantes.“ C.r., t. 234, Nr 7, luty 52, s. 745; A 4, 2 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Badano zdolność hamowania wzrostu roślin u pochodnych 4-hydroksykumaryny. Stwierdzono, że wprowadzenie podstawnika do cząsteczki 4-hydroksykumaryny zwiększa działanie hamujące na kiełkowanie zboża. W szczególności niezwykle aktywną okazała się 3/α-naftylo/4-hydroksy-6,7-benzokumaryna. Przebadano 7 związków. Opisano część doświadczalną.

216 W 547.435.09:541.132.4 25 — 6,54

Thies H., Kallinich G. (Inst. f. Pharm. u. Lebensmittelchemie d. Univ. München.): Etanoloaminy jako substancje buforujące w środowisku obojętnym i zasadowym pH 6—12. „Aethanolamine als Puffersubstanzen im neutralen und alkalischen Bereich zwischen pH 6—12.“ Biochem. Z. t. 324, Nr 6, paźdź. 53, s. 485; B 5, 9,5 str., 4 wyk., 4 tabl., 7 poz. bibl. — Dotychczas znane bufony pH = 7,5 — 11 okazały się do prac nad węglowodarami; nieprzydatne. Stwierdzono, że do tego celu nadają się roztwory chlorowodorów i fosforanów jedno- i trójetanoloaminy. Podano dokładne zakresy działania buforującego poszczególnych soli i ich mieszanin. Zmiany temperatury w granicach 50°, jak również rozcieńczenie, praktycznie nie zmieniają zakresu. Wymienione substancje nie reagują z dwutlenkiem węgla z powietrza.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VIA. Kwasy, zasady, sole, chemikalia

217 W 661.257 25 — 6,54

Cathala I. (Institut „Génie Chimique“ der Universität Toulouse): Bezpośrednie otrzymywanie bezwodnika kwasu siarkowego w skali technicznej. „Direkte Herstellung von Schwefelsäure - An-

*) metod wykrywania i usuwania

*) o wzrastającym stężeniu, z następującym odwirowaniem

hydrid im technischen Masstab." Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 285; A 4, 6 str., 1 fot., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Opisano próby półtechniczne, które wykazały możliwość bezpośredniego otrzymywania ciekłego SO_3 w skali fabrycznej. Obok ciekłego SO_3 otrzymuje się pewną ilość ciekłego SO_2 . W instalacjach małych, pracujących na wolnej siarce, możliwa jest zatem niezależna produkcja obu tych cennych związków. W zestawieniu z metodami starszymi opisany sposób wykazuje znaczne zmniejszenie kosztów instalacyjnych. Koszt czystego SO_3 jest niewiele większy od jego rzeczywistej wartości w oleum lub stężonym kwasie siarkowym.

218 W 661.97:66.073.2:662.613.5 25 — 6,54

Sommers H. A. (Food Machinery and Chem. Corp., New York): **Produkcja i dystrybucja dwutlenku węgla.** „The manufacture and distribution of carbon dioxide.” Chem. Engng. Progr., t. 49, Nr 7, lip. 53, s. 333; A 4, 7 str., 1 rys., 4 wykry., 4 tabl., 8 poz. bibl. — Przegląd fabryk suchego lodu i płynnego CO_2 w St. Zjednoczonych. Ogólnie biorąc, fabryki samostne mają większe znaczenie od fabryk pracujących na produkcie ubocznym (np. fermentacja melasu). Omówiono czystość CO_2 , stosowane ciśnienia, produkcję metodą absorpcyjną (CO_2 z gazów spalinowych, ciepło spalania używa się do napędu urządzeń mechanicznych — sprężarki, pompy oraz do desorpcji CO_2). Przewożenie CO_2 (butle, zbiorniki, izolowane pudła do suchego lodu itp.)

VI B. Nawozy sztuczne

219 W 66.099.2:661.632.2 25 — 6,54

Brunne A., Zwanzig F., Koch M. (Coswig, Anhalt): **Aktualny stan granulowania superfosfatu w fabryce kwasu siarkowego i superfosfatu w Coswig (Anhalt).** „Der augebliche Stand der Granulierung des Superphosphats am Schwefelsäure = und Superphosphatwerk Coswig (Anhalt).” Chem. Techn., t. 5, Nr 7, lip. 53, s. 385; A 4, 2 str. — Granulacja superfosfatu stwarza możliwości znacznie lepszego wykorzystania rozpuszczalnego w wodzie kwasu fosforowego. Podano tłumaczenie działania granulowanego superfosfatu. Opisano próby granulowania superfosfatu w skali technicznej w I-cie Coswig Anhalt. Większość próbowanych metod dawała małą wydajność i związana była z trudnościami mechanicznymi. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy użyciu płaskich tarcz, obracających się pod określonym kątem nachylenia. Prowadzenie operacji jest proste. Dalsze udoskonalenia będą szły w kierunku nadania procesowi pełnej ciągłości, a produktowi lepszej wytrzymałości mechanicznej. Wydajność procesu wynosi 110%.

VI C. Woda

220 W 628.33:547.562.1:663.631 25 — 6,54

Sahr E. (Hirschfelde): **Destylacyjna przeróbka wód ściekowych zawierających fenol.** „Destillative Aufarbeitung phenolhaltiger Abwässer.” Chem. Techn., t. 5, Nr 7, lip. 53, s. 377; A 4, 4 str., 3 rys., 10 wykry., 2 tabl., 7 poz. bibl. — Omówiono przeróbkę destylacyjną bez dodatku środków chemicznych. Doświadczenia prowadzono na słabym roztworze z instalacji Koppersa do od-fenolowania. Udało się nagromadzić lotne z parą wodą fenole w przedgonie, stanowiącym 10% ilości destylatu. W cieczy wy-czerpanej pozostają wielowodorotlenowe fenole, kwasy tłuszczo-we, substancje smoliste i sole. Woda w tej metodzie jest w wy-sokim stopniu oczyszczona i może być odprowadzona do ście-ków. Omówiono zalety i wady metody. Do ostatnich należą, między innymi, wysokie zużycie pary (ok. 70% użytej ilości wody) i niebezpieczeństwo korozji, wymagające stosowania tworzyw kwasoodpornych.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII A. Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary

221 W 661.961.6:66.02 25 — 6,54

Marcu L.: **Konwersja węglowodorów tlenem, parą wodną i dwutlenkiem węgla z punktu widzenia przemysłowej produkcji wodoru.** „La conversion des hydrocarbures par l'oxygene, la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique en vue de la production industrielle de l'hydrogene.” Chimie et Ind., t. 70, Nr 4, paźdź. 53, s. 677; A 4, 17 str., 18 rys., 102 poz. bibl. — Dok. artykułu (Chimie et Ind., t. 70, Nr 3, wrześ. 53). Omówiono aparaturę

i warunki przemysłowe przy konserwacji węglowodorów (głównie metanu, ostatnio propanu i butanu) parą wodną (bez i z katalizatorami) O_2 i CO_2 . Podano metody, stosowane do oczyszczania gazów surowych od szkodliwych domieszek (głównie H_2S i siarki organicznej) oraz produktów, tzn. wodoru lub gazu do syntezy. Zestawienie obejmuje metody, stosowane w St. Zjedn., Kanadzie, Anglii, Niemczech i in.

222 W 661.961 25 — 6,54

Marcu L.: **Konwersja węglowodorów tlenem, parą wodną i dwutlenkiem węgla z punktu widzenia przemysłowej produkcji wodoru.** „La conversion des hydrocarbures par l'oxygene, la vapeur d'eau et l'anhydride en vue de la production industrielle de l'hydrogene.” Chimie et Ind., t. 70, Nr 3, wrześ. 53, s. 397; A 4, 9 str., 3 wykry. — Omówiono zapotrzebowanie wodoru w przemyśle chemicznym (paliwa syntetyczne, amoniak) i źródła jego otrzymywania. Przedyskutowano procesy i źródła naturalne, dające węglowodory nasycone jako surowiec do produkcji wodoru. Część teoretyczną poświęcono reakcjom konwersji węglowodorów (niepełne spalanie, działanie H_2O , CO_2 i O_2). (Dokończenie artykułu w Chimie et Ind., t. 70, Nr 4).

VII C. Masy plastyczne. Guma

223 W 678.771.24.02:66.095.264 p. 678.762.2.02 25 — 6,54

Morton A. A. (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.): **Kauczuki alfinowe — nowy rodzaj polimeru.** „Alfin rubbers — a new type of polymer.” Rubb. Age, t. 72, Nr 4, stycz. 53, s. 473; A 4, 5,5 str., 2 rys. 16 poz. bibl. — Omówiono stosowane dotąd metody polimeryzacji dienów: polimeryzację sodową i polimeryzację emulsyjną. Wykazano różnice i podobieństwa w mechanizmie procesu polimeryzacji sodowej, a opisanej przez autora polimeryzacji, prowadzonej wobec nowego katalizatora — allylanu soli (polimeryzacja alfinowa). Podano skład katalizatora alfinowego. Podkreślono najważniejsze różnice we własnościach kauczuku alfinowego w porównaniu z kauczukiem polibutadienowym. Podano krótki opis przebiegu procesu polimeryzacji alfinowej. Przytoczono własności fizyczne i mechaniczne nowych polimerów i wskazano na możliwości ich praktycznego zastosowania. Wykazano, że kauczuk alfinowy przewyższa pod wieloma względami wszystkie znane dotąd typy syntetycznych kauczków.

224 W 679.574.125.1.02:66.095.26 p.678.743.22.02 25 — 6,54

Bankoff S. G. (Rose Polytechnic Institute, Terre Haute Ind.), Shreve R. N. (Purdue University, Lafayette, Ind.): **Proces polimeryzacji chlorku winylu.** „A vinyl chloride polymerization procedure.” Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 2, luty 53, s. 270; A 4, 6,5 str., 1 fot., 3 wykry., 8 tabl., 10 poz. bibl. — Przeprowadzono systematyczne badania nad szybkością polimeryzacji chlorku winylu i jakością otrzymywanego polimeru w zależności od ilości i rodzaju katalizatora, natężeń emulgatorów i temperatury reakcji. Jakość polimeru określono przez tzw. odporność cieplną, czyli odporność filmu w temperaturze 160° na zmianę barwy. Otrzymane blony porównywano z błoną Geonu 101. Okazało się, że polimery, otrzymywane w zawiesinie (katalizator rozpuszczony w monomerze), mają większą odporność niż emulsyjne. Najlepsze wyniki otrzymano z nadtlenkiem laurylu, jako katalizatorem i polialkoholem winylowym jako emulgatorem.

225 W 679.576.21.004.14 p.678.742.06 25 — 6,54

Zastosowanie polietylenu. „Polyethylene probabilities.” Modern Plastics, t. 30, Nr 10, czerw. 53, s. 79—85, 196—209; A 4, 9 str., 24 fot., 4 poz. bibl. — Omówiono w historycznym ujęciu najważniejsze dziedziny zastosowania polietylenu, formowanego na wtryskarkach i wytłaczarkach, z uwzględnieniem możliwości rozwoju poszczególnych zastosowań. Polietylen stosuje się zarówno do celów konsumpcyjnych (przedmioty domowego użytku — grzebień, kubki, pudełka, zabawki, wyroby sportowe, części łodzi i pralek itp.) jak i przemysłowych (części zaworów i mierników, części akumulatorów i urządzeń elektrycznych, zbiorniki i butle, strzykawki lekarskie i wiele innych).

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

20. Zastosowanie żywicy lakierniczej na bazie frakcji fenolowej z Oświęcimia.
21. Szlifowanie i polerowanie wyprasek bakelitowych.
22. Nawiązanie kontaktu Instytutu Tworzyw Sztucznych z Instytutem Barwników dla opracowania konkretnych barwników dla przemysłu tworzyw sztucznych.

Po przyjęciu wniosków uchwalono rezolucję zobowiązującą zarówno pracowników przemysłu jak i Instytutu do wzmocnienia zespołowej pracy celem obniżenia kosztów własnych produkcji, najważniejszego czynnika w podnoszeniu stopy życiowej mas pracujących naszego kraju.

I. B.

Kierunki rozwoju gazownictwa

Wprowadzenie do techniki coraz doskonalszych metod produkcji i stosowanie paliw uszlachetnionych jest powodem większego zużycia gazu w przemyśle jako paliwa, co ułatwia znacznie produkcję, podnosi wydajność i zwiększa zdolność produkcyjną zakładów. Niezależnie od tego gaz znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle chemicznym jako surowiec.

Większe zapotrzebowanie gazu pobieranego z zewnątrz do produkcji, konieczność transportowania tego gazu na odległość od miejsca jego produkcji do miejsc zużycia zmusza techników do jak najoszczędniejszego gospodarowania gazem i wykorzystania wszelkich jego dostępnych źródeł. Między innymi ważne jest wykorzystanie wszelkich po produkcji zasadniczej gazów reszkowych np. gazów po syntezie i skierowanie ich do sieci dalekosiężnych. W związku z rozwojem przemysłu i zarysowującym się nieomal we wszystkich krajach deficytem gazowym przeprowadzana jest w oparciu o doświadczenia i prace badawcze kontrola dotychczasowych poglądów na zużycie gazu, które w wielu wypadkach prowadzą do zmiany technologii danego procesu z uzyskaniem daleko idących oszczędności. Tym wszystkim aktualnym zagadnieniom poświęcony był Zjazd Gazowników w Niemieckiej Republice Demokratycznej (NRD), który odbył się w Lipsku w dniach 25 i 26 marca br.

Na Zjeździe ogłoszono szereg referatów organizacyjnych i fachowych, które można podzielić na zasadnicze trzy grupy. Pierwszą grupą obejmowała referaty z zakresu organizacji gazownictwa z uwzględnieniem zadań, jakie stoją przed przemy-

słem gazowniczym w związku z potrzebami zarówno przemysłowymi jak i z bytowymi potrzebami ludności.

Drugą grupę referatów stanowiły referaty dotyczące tak ważnych obecnie zagadnień, jak oczyszczania gazu i związanej z tematyką gazownictwa korozji zarówno urządzeń produkcyjnych jak i urządzeń przemysłowych. W tej samej grupie referatów podkreślona i podana została zasada obliczania dalekosiężnej sieci gazowej wysokiego ciśnienia z uwzględnieniem zdolności magazynowania gazu przez tę sieć dla pokrycia i wyrównania nadwyżki zużycia podczas szczytowego odbioru gazu przez częściowe uchwycenie nadwyżek gazu pozostałych ze zmniejszonego zużycia w okresie niedziel i świąt przez zakłady przemysłowe.

Trzecia grupa referatów obejmowała zagadnienia gazu w zakresie dotychczas nie stosowanym, względnie zmiany w stosowaniu gazu w przemyśle prowadzące do nowych sposobów obróbki termicznej. Jako nowe dziedziny zastosowania gazu przytoczyć należy podane w referacie metody używania gazu w rolnictwie i w przemyśle przez ogrzewanie promieniami podczerwonymi, która to metoda znalazła gruntowne opracowanie i szerokie zastosowanie w Związku Radzieckim.

Zastosowanie i ograniczenie nagrzewania skoncentrowanym płomieniem wyłącznie miejsc poddanych obróbce przy równoczesnej zmianie urządzeń produkcyjnych przyniosło w skutkach poważne oszczędności w zużyciu gazu dochodzące w specjalnie podanym przykładzie do 90% przy równoczesnej znacznej oszczędności robocizny i zwiększeniu produkcji. Referat omawiający powyższy fakt zasługuje na specjalną uwagę i wskazuje na nowe drogi przy projektowaniu urządzeń dla lepszego wykorzystania szlachetnego paliwa, jakim jest gaz, i skierowania większych ilości gazu do różnych innych celów produkcyjnych.

Na odbytym w Lipsku Zjeździe Gazownictwa wskazywano zarówno w ogłoszonych referatach jak i w dyskusji na konieczność podjęcia w kierunku oszczędności gazu szeroko zakrojonych prac badawczych i realizacji wyników tych prac w przemyśle, gdyż osiągnięte dotychczas badania wykazały, jak wiele w tym zakresie jest jeszcze do zrobienia i jak poważne to może przynieść korzyści dla gospodarki narodowej.

J. K.



K O M U N I K A T

Z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i pod egidą Wydziału III Polskiej Akademii Nauk odbędzie się w czasie 10 — 12 września 1954 r. w Gdańsku Konferencja Naukowa na temat leków syntetycznych.

Podstawowa tematyka Konferencji:

1. środki hypotensyjne,
2. środki antyhistaminowe,
3. środki przeciw krzepliwości krwi.

Komitet organizacyjny prosi pracujących w dziedzinie wymienionej tematyki o zgłoszenie własnych prac oryginalnych i wzięcie udziału w Konferencji. Streszczenia prac objętości do 3 stron maszynopisu należy nadsyłać w terminie do dnia 25 czerwca rb. pod adresem: Komitet Organizacyjny Konferencji Naukowej na temat leków syntetycznych — Gdańsk, Politechnika, Chemia B I p.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BATURIN W. W.: Podstawy wentylacji przemysłowej. Tłum. z ros. A. Wysocki. S. 348, zł 36,30 (w oprawie)
- BLÜMKE F.: Samochody pożarnicze. S. 114, zł 8.—
- FUGLEWICZ R.: Analiza chemiczna jakościowa. S. 291, zł 14,10 (w oprawie). Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- GDYNIA J., KACUGA Z., PĄLYS K.: Surowce do produkcji kwasu siarkowego. Seria „Będę fachowcem”. S. 50, zł 2,60
- INICHOV G. S., BRIO N. P.: Analiza chemiczna produktów mleczarskich. Masło. Ser. Kazeina. Surowce i materiały pomocnicze. Tłum. z ros. L. Kąlinowski i S. Sochaczewski. S. 198, zł 21,20 (w oprawie)
- JANICKI E., KALATA C., KOBYLINSKI S.: Systematyka wad odlewów staliwnych z atlasem. S. 143, zł 14,80 (w oprawie)
- KASZIRIN A. I.: Technologia budowy maszyn. Tłum. z ros. W. Majewski i A. Moroz. S. 633, zł 74.— (w oprawie)
- KANIEWICZ S.: Krew zwierzęca. Wykorzystanie i przeróbka. Biblioteka Pracownika Przemysłu Mięsnego. S. 111, zł 7,80
- KWIATKOWSKI E.: Zarys technologii chemicznej węgla kamiennego. S. 388, zł 35.— (w oprawie)
- LIBERMAN S. G., PIETROWSKI W. P.: Przetwórstwo zwierzęcych tłuszczów spożywczych. Tłum. z ros. S. Namysłowski. S. 207, zł 21,70
- MICHEL J., DÖRRFELD W.: Poradnik smarownika. Tłum. z niem. J. Solik. S. 176, zł 20,50
- NAJBERG M.: Obsługa akumulatorów ołowianych. Seria „Będę fachowcem”. S. 60, zł 3,20
- PAWLIKOWSKI T. J.: Analiza składników gazowych powietrza kopalnianego. S. 188, zł 14,30
- PAWŁOWSKI S., SZYMBORSKI W.: Ceramiczne tworzywa izolacji cieplnej. S. 204, zł 16.—
- Piece grzewcze, walcownicze i kuźnicze. Tom. I. Praca zbiorowa pod red. Z. Wusatowskiego. S. 262, zł 28,50 (w oprawie)
- Przepisy bezpieczeństwa pracy w eksploatacji linii napowietrznych o napięciu ponad 35 kV. Wyd. 3 poprawione. Biblioteka Ochrony Pracy. S. 91, zł 6.—
- RAFALSKI J.: Transport wewnętrzny w przemyśle spożywczym. S. 155, zł 11,30
- SAWOSTIANOW M. S.: Mechanizacja transportu wewnętrznego w zakładach włókienniczych. Tłum. z ros. S. Witkowski. S. 179, zł 12,80
- Sprzęt ochronny w elektroenergetyce. Przepisy bezpieczeństwa pracy. Wyd. 2 poprawione i uzupełnione. Biblioteka Ochrony Pracy. S. 58, zł 4,70
- SZUPP B.: Podręcznik spawania acetylenowego. Wyd. 3 poprawione i uzupełnione. S. 294, zł 22.— (w oprawie)
- ZAJĄC S.: Produkcja środków ochrony roślin. Biblioteka Ochrony Pracy. S. 62, zł 4.—

**Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki
i u kolporterów zakładowych**