

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 8

SIERPIEŃ 1954

Treść

	Str.		Str.
E. Pischinger — Historia Inowrocławskich Zakładów Sodowych	381	T. Lityński i R. Wojtas — Z badań nad metodyką oceny wartości nawozowej nowego krajowego termofosfatu magnezowego	415
J. Kępiński — Dwutlenek Chloru I	387	J. Janicki, A. Niewiarowicz i M. Skorupski — Chromatografia bibułowa niektórych niższych kwasów organicznych	417
A. Krause i B. Borkowski — O stabilizacji roztworów nadtlenu wodoru przy pomocy żelu kwasu α -cynowego	392	Z. Marczenko i T. Nowicka-Jankowska — Oznaczanie małych ilości azotanów za pomocą kwasu fenolodwusulfonowego	421
M. Bułala, J. Majewski i W. Rodziński — Obliczanie krzywej równowagi układu ciecz — para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych z krzywej składu fazy ciekłej	397	J. Pohoska — Oznaczanie najczęściej stosowanych przyspieszaczy wulkanizacji w mieszankach surowych	425
Z. Szklarska-Smiałowska — Wpływ nieorganicznych domieszek na fizykochemiczne i mechaniczne własności koksu	404	ZE ŚWIATA	430
J. Górzyńska — Wyodrębnianie wysokoprocentowego antracenu i karbazolu z surowego antracenu	411	Z POLKI KSIĘGARSKIEJ	431
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	

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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Э. Пишингер — Исторический Очерк Промышленных Заводов Сода в Иновроцлаве	381
И. Кемпинский — Двуокись хлора, ч. I	387
А. Краузе и Б. Борковский — Стабилизация растворов перекиси водорода при помощи геля α -оловянной кислоты	392
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Вычисление кривой равновесия системы жидкость-пар для реальных двухкомпонентных смесей на основании кривой состава жидкой фазы	397
З. Шклярская-Смяловская — Влияние неорганических примесей на физико-химические и механические свойства кокса	404
Я. Гужинская — Выделение высокопроцентного антрацена и карбазола из сырого антрацена	411
Т. Литынский и Р. Войтас — Исследования по методике оценки нового местного удобрительного тука — магниевого термофосфата	415
И. Яницкий, А. Невярович и М. Скорупский — Бумажная хроматография некоторых низших органических кислот	417
З. Марченко и Т. Новицкая-Янковская — Определение небольших количеств нитратов при помощи фенолдисульфоновой кислоты	421
Я. Похоская — Определение наиболее часто применяемых вулканизационных ускорителей в сырых смесях	425
ЗА РУБЕЖОМ	430
ИЗ НОВЫХ КНИГ	431

БИБЛИОГРАФИЯ

CONTENTS

	P.
History of Soda Plant in Inowroclaw — by E. Pischinger	381
Chlor Dioxide, Part I — by J. Kępiński	387
Stabilization of Solutions of Hydrogen Peroxide Using α -Stannic Acid Gel — by A. Krause and B. Borkowski	392
Calculation of the Curve of Equilibrium of the System Liquid-Vapour for Real Two-Component Mixtures from the Curve of the Liquid Phase Composition — by M. Bukala, J. Majewski and W. Rodziński	397
Influence of Anorganic Admixtures on the Physico-Chemical and Mechanical Properties of Coke — by Z. Szklarska-Smiałowska	404
Isolation of Anthracene and Carbazole of high Percentage from Raw Anthracene — J. Górzyńska	411
On the Method of Estimating the Fertilizer Value of the New Polish Magnesium Thermophosphate — by T. Lityński and R. Wojtas	415
Paper Chromatography of Some Lower Organic Acids — by J. Janicki, A. Niewiarowicz and M. Skorupski	417
Determination of Small Quantities of Nitrates Using Phenol Disulphonic Acid — by Z. Marczenko and T. Nowicka-Jankowska	421
Determination of the Most Frequently Used Vulcanization Accelerators in Rubber Mixtures — by J. Pohoska	425
FROM THE WORD	430
BOOK REVIEWS	431

BIBLIOGRAPHY

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna

Kwartalna	27,—
Półroczna	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.

Prenumerata ulgowa

(1/2 ceny prenum. norm.)

Z prenumeraty ulgowej mogą korzystać członkowie stowarzyszeń technicznych NOT, członkowie klubów racjonalizacji i techniki oraz studenci szkół wyższych. Zgłoszenia (tylko zbiorowe) przez oddziały wojewódzkie NOT oraz koła naukowe studentów przyjmuje PPK „Ruch”, W-wa, ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr. I-14000/110.

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

Historia Inowrocławskich Zakładów Sodowych

E. Pischinger

Uniw. M. Kopernika w Toruniu

661.321(438)

Przemysł sodowy na przestrzeni przeszło 150 lat swego istnienia był kolebką różnych innych gałęzi przemysłu chemicznego, które z biegiem czasu oddzieliły się od niego, a także wielką doświadczalną stacją dla różnych typowych procesów fizykochemicznych, jak spiekanie, krystalizacja, dekantacja, lugowanie, suszenie, odparowywanie, absorpcja, filtracja, których zasady w fabrykach sodowych dopiero się kształtowały i rozwijały i stąd jako procesy typowe przeszły do innych działów przemysłu chemicznego.

Drugą cechą charakterystyczną produkcji sodowej jest jej masowość, która wynika z szerokiego stosowania produktów sodowych jako półproduktów dla całego szeregu innych gałęzi przemysłu chemicznego. Choć w porównaniu z okresem z przed 70 lat zmieniła się dziś metoda otrzymywania sody (metoda Leblanca jak wiadomo zastąpiona została metodą Solvaya), nie zmieniło się wciąż narastające zapotrzebowanie sody. Od metody Leblanca przemysł sodowy odstąpił właśnie ze względu na wzrastające zapotrzebowanie produktu, w związku z trudnościami znalezienia zastosowania na wzrastające ilości odpadkowego kwasu solnego i brakiem technicznej metody wykorzystania zatrującego powietrze siarczku wapnia.

Przemysł sodowy w potocznym tego słowa znaczeniu pierwotnie obejmował 4 zasadnicze produkty sodowe: soda kalcynowana (Na_2CO_3), soda kaustyczna (NaOH), kwaśny węglan sodowy (NaHCO_3) i soda krystaliczna ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). W nowszych czasach przybiera soda ciężka, tj. soda kalcynowana o 2 razy większym ciężarze nasypu, trójwęglan sodowy i wreszcie nie sodowy produkt odpadkowy — chlorek wapnia.

Wymieniliśmy poszczególne produkty sodowe w takim porządku, w jakim je ilościowo produkujemy i w jakim ilościowo znajdują zastosowanie w naszym przemyśle.

Soda kalcynowana znajduje masowe zastosowanie jako surowiec w przemyśle szklarskim, nawozowym i chemicznym, ponadto w przemyśle tłuszczowym, włókienniczym i dla oczyszczania wody; soda kaustyczna — w przemyśle papierniczym, jedwabiu sztucznego, tłuszczowym, anilinowym i farb mineralnych oraz w przemyśle chemicznym; kwaśny węglan sodowy stosuje się głównie w przemyśle farmaceutycznym, a soda krystaliczna — w gospodarstwie domowym. Soda ciężka znajduje zastosowanie przy odsiarczaniu surowki, a ze względu na swój duży ciężar nasypowy nadaje się szczególnie na eksport; może również zastąpić sodę lekką np. w przemyśle szklarskim.

Zastosowanie chlorku wapnia nie jest narazie duże. Stosowano go w większych ilościach jako środek pyłochłonny, jako dodatek do betonu, do chłodni w postaci solanki. O ile jednak nie znajdziemy dlań jeszcze szerszego zastosowania grozi nam z biegiem czasu, przy dalszym wzroście produkcji sody, zasolenie rzek. Najważniejsze działy wytwórczości chemicznej zależne są w swoim rozwoju od rozwoju przemysłu sodowego. W krajach produkujących sodę i rozwijających przemysł chemiczny wzrost produkcji i zapotrzebowania sody uważany jest

za jeden z mierników rozwoju przemysłu chemicznego. Polski przemysł sodowy doczekał się jako przemysł kluczowy właściwych warunków rozwoju dopiero w Polsce Ludowej, gdy Partia i Rząd zdecydowały, że przemysł chemiczny stanie się drugim po przemyśle węglowym przemysłem narodowym.

Produkcja sodowa w wyniku planu 6-letniego ma osiągnąć na dotychczasowych zakładach przeszło trzykrotną produkcję sody surowej w porównaniu z produkcją z roku 1939, a na nowych zakładach będących w budowie produkcję trzykrotnie większą od produkcji fabryki w Mławach w r. 1938.

Przemysł sodowy wyrósł na bazie przemysłu kapitalistycznego i choć załóżki jego powstały we Francji w epoce Wielkiej Rewolucji, której pośrednio zawdzięcza swą metodę produkcji (Leblanc), to jednak najlepsze warunki rozwoju znalazł w ówczesnej Anglii, gdzie właśnie stosunki kapitalistyczne osiągnęły wysoki poziom swego rozwoju. Anglia była też prawie do końca XIX w. przodującym krajem w tej dziedzinie, oddając następnie prymat w produkcji sodowej Ameryce.

Walka pomiędzy metodami Leblanca i Solvaya była uzasadniona wyższością metody Solvaya, nie posiadającej uciążliwych odpadów, zużywającej mniej energii i robocizny, o znacznie mniej skomplikowanym toku produkcji, związana była z walką konkurencyjną kapitału angielskiego (który zainwestował duże sumy w przemyśle sodowym, pracującym metodą Leblanca), z młodym kapitałem na kontynencie europejskim i amerykańskim, który w oparciu o nową, korzystniejszą metodę Solvaya wypierał system Leblanca a zarazem kapitał angielski.

Polska należy do krajów na kontynencie europejskim specjalnie bogatych w główne surowce dla produkcji sody, gdyż posiada bogate złoża węgla, kamienia wapiennego i soli kamiennej. Złoża soli kamiennej oraz kamienia wapiennego, a więc baza surowcowa dla przemysłu sodowego w rejonie Inowrocławia jest szczególnie korzystnie ukształtowana, zwłaszcza że nie brak także w tym rejonie nieodzownej ilości wody zużywanej w dużej ilości przez przemysł sodowy. Ponadto kanał Notecki, nad którym położone są Inowrocławskie Zakłady Sodowe, stwarza dogodne możliwości transportu wodnego dla eksportu morskiego.

Niewątpliwie okoliczności te zdecydowały o lokalizacji pierwszej na ziemiach polskich fabryki sody w ówczesnej miejscowości Mławie, będącej dziś przedmieściem przemysłowym Inowrocławia.

Walka konkurencyjna, o której wspominaliśmy, doprowadziła w końcu XIX wieku do koncentracji przemysłu sodowego w Anglii i na kontynencie i wreszcie po porozumieniu się konkurujących kapitałów do utworzenia pierwszego wielkiego monopolu przemysłowego o zasięgu światowym.

W okresie tej walki powstały na ziemiach polskich dwie fabryki sody, z których jedna pracowała metodą Honigsmanna (dzisiejsze Zakłady Sodowe w Inowrocławiu), druga pracująca metodą Leblanca miała siedzibę w Szczakowej, a potem przeniesiona została przez koncern Solvaya do Krakowa.

W tym samym roku nastąpiła fuzja fabryki sody z kopalnią soli, która dostarczała solankę i jednocześnie produkowała sól

Przemysł sodowy rozwijał się przede wszystkim tam, gdzie rozwinęła się wielka przemysłowa wytwórczość chemiczna, a więc głównie w Niemczech. Jeśli chodzi o system Honigmana, stosowany pierwotnie w Mławach, to fizykochemiczne podstawy procesu technologicznego oraz poszczególne jego fazy (jak absorpcja, karbonizacja, filtracja, kalcynacja, regeneracja amoniaku) są identyczne z odpowiednimi zasadami i fazami procesu Solvaya; różnica leży w części aparaturowej obu pro-



W okresie zaborów fabryka sody w Mątwach nie miała wielkich widoków rozwojowych, jak to widać zresztą z niskiego potencjału produkcyjnego. Ze względu na podział Polski przemysłowa Łódź i wielka przemysłowa Warszawa sprowadzały sodę z odległej o 1000 km fabryki donieckiej zamiast z polskiej fabryki w Mątwach. Bezpłatnie zaplecze fabryki mątwskiej było czysto rolnicze i nie stanowiło rynku zbytu. Podczas gdy

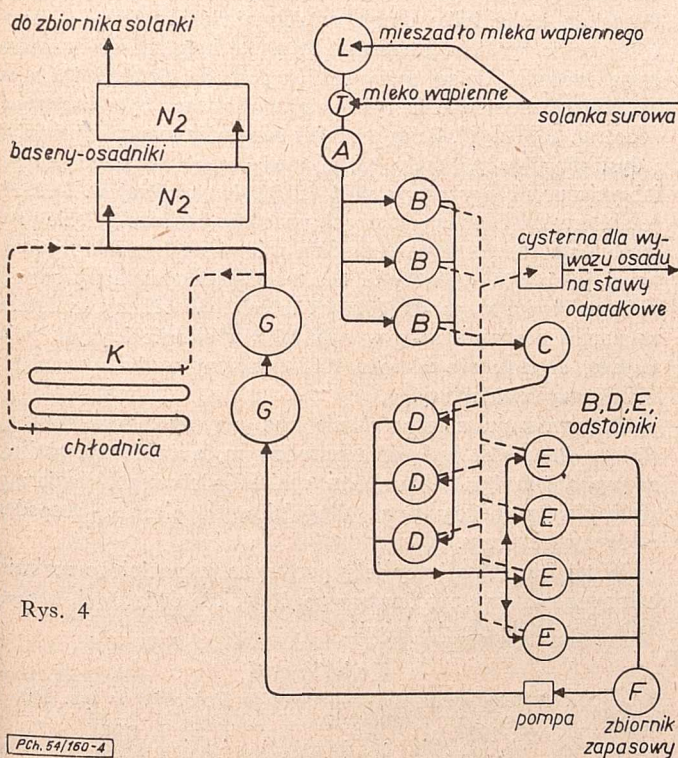
Pierwsza faza procesu — absorpcja — odbywała się (rys. 1) w ten sposób, że część solanki surowej przechodziła najpierw przez aparat w rodzaju płuczki gazu, gdzie wymywała resztki niepochlóniętego amoniaku z absorbera i kolumn, następnie spływała przez rurę umieszczoną ukośnie do absorbera na jego dno; w podobny sposób od dołu wprowadzany był gazowy

Tablica 1

Skład solanki z fabryki w Mat- wach w r. 1910 w g/l	Na·	Mg·	Ca·	Cl'	SO ₄ ''	K·	H ₂ O	NaCl
w maju	117,07	0,43	1,67	188,72	4,00	7,45	887,66	297,66
w czerwcu	116,42	0,97	1,46	188,71	4,97	8,08	887,45	296,09

amoniak z destylacji, który barbotował przez ciecz. Absorber Honigmana posiadał wewnątrz węzownicę dla chłodzenia cieczy wodą, a nadto zaopatrzony był w natrysk wodny, pozwalający na łatwe chłodzenie aparatu z zewnątrz. Z absorbera solanka dostawała się przez wieżę wypełnioną solą kamienną do szeregu odstojników, gdzie możliwie całkowicie wytrącał się osad soli wapnia i magnezu. Osad soli wapnia i magnezu był odpompowywany do zbiornika zapasowego, zaopatrzonego w mieszadło, skąd pompą podawano go na podgrzewacz do destylacji celem odpedzenia amoniaku. Klarowny zaś roztwór solanki amoniakalnej kierowano na karbonatory. Karbonatory systemu Honigmana to cylindryczne zbiorniki o stożkowym dnie, zaopatrzone w wewnętrzny system chłodzenia, pracujące w seriach po trzy tylko na jeden gaz mieszany. Gaz przechodził w przeciwną stronę przez szeregowo połączone karbonatory (za wyjątkiem karbonatorów opróżnianych lub napełnianych), a czas karbonizacji wynosił 16—18 godzin. Z karbonatorów ług krystaliczny wraz z wytrąconym kwaśnym węglanem spuszczano na filtry — nucze, wypełnione początkowo koksem jako warstwą filtrującą, a odfiltrowany osad odwirowywano na wirówkach. Każdy filtr połączony był ze zbiornikiem zapasowym na ług filtrowy, skąd podawano go pompą na destylację, która w zasadzie nie odbiegała od dziś stosowanej. Odwirowany osad zawożono wózkami na teleny, wówczas jeszcze ręcznie zasilane i ręcznie opróżniane za pomocą długich zgarniaczy i zaopatrzone w ręczne paleniska. Wyprażony i zbrylony produkt podawano na łamacze i młyny a następnie odwożono do pakowni. Proces kalcynacji kamienia wapiennego przebiegał w piecach wapiennych o wysokości 7 m, zasilanych kamieniem i koksem, które załadowywano na wózki dowożone wyciągami na górę pieców.

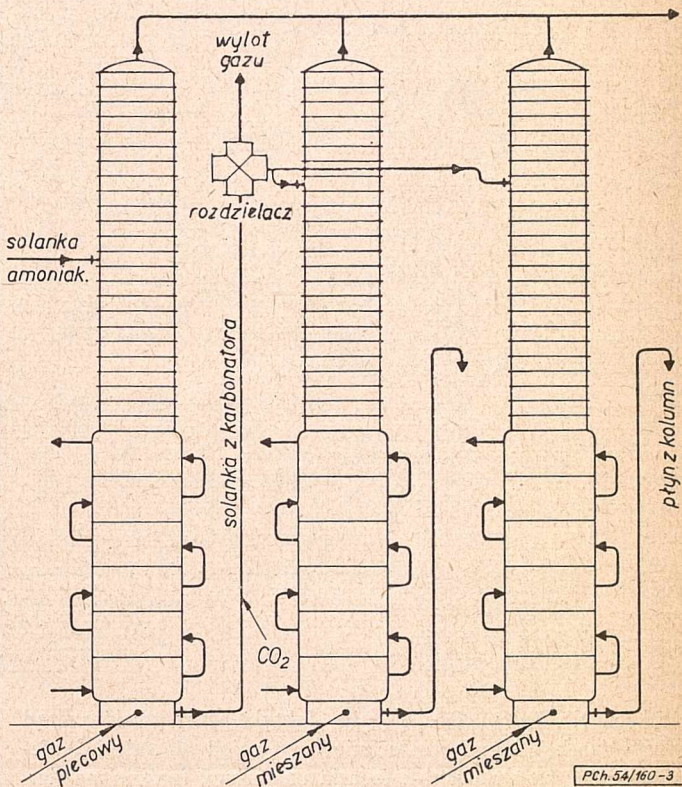
Gaszenie wapna odbywało się w czterech cylindrycznych aparatach zaopatrzonych w mieszadła.



Rys. 4

Ług filtrowy periodycznie wprowadzano do aparatów destylacyjnych, mieszano z mlekiem wapiennym i podgrzewano parą. Odpędzony amoniak poprzez chłodnicę kierowano do absorpcji, a plyn podestylacyjny — na osadniki. Kociołnia obejmowała siedem kotłów na ciśnienie 8 atm, o powierzchni ogrzewalnej 68 m² każdy, systemu „Dupuis” i dwie zasilające pompy parowe

Hala maszyn wyposażona była w maszynę parową o mocy 60 KM (dla napędu głównej transmisji, obsługującej napęd telenów, wirówek, młynów i łamaczy oraz niektórych pomp), dwa małe kompresory o napędzie parowym o mocy 2,5 KM, cztery większe kompresory o bezpośrednim napędzie parowym o mocy



Rys. 3

35 KM każdy z jedną taką samą rezerwą, jedną pompę na zimną wodę o mocy 4 KM i kilka mniejszych pomp ługowych o mocy 1,5 KM każda.

W systemie tym zwraca uwagę prymitywność urządzeń, np. ręczne załadowywanie i wyładowywanie telenów, brak ciągłości procesu w najważniejszej fazie — karbonizacji, niecelowa konstrukcja aparatów w porównaniu z konstrukcją aparatów typu Solvayowskiego z tego samego okresu, jak np. absorberów, karbonatorów itp., konieczność stosowania łamaczy i młynów do kalcynowania sody. Toteż z biegiem czasu elementy aparatury Honigmana zastąpiono elementami typu Solvaya.

Tak więc absorbery cylindryczne ze stożkowym dnem z wewnętrzną chłodnicą zastąpiono absorberem pasetowym z zewnętrzną chłodnicą natryskową, karbonatory Honigmana — przez kolumny karbonizacyjne Solvaya, filtry nuczne przez filtry obrotowe, zarucono wirowanie, paleniska telefonów zaopatrzone w ruszty mechaniczne i w urządzenia mechaniczne do ładowania (trefle, ślimaki wyładowcze), piece wapienne podwyższono, zbudowano nową kotłownię zaopatrzoną w 4 kotły na 10 atm typu Babcock, ustawiono jeden silo i zaprowadzono wstępne oczyszczanie solanki. W hali maszyn ustawiono generatory prądu na 150 KW zapoczątkowując elektryfikację fabryki i zainstalowano mokre kompresory do tłoczenia gazu do kolumn.

W ten sposób około r. 1910 fabryka zaczęła przyjmować bardziej znane nam już oblicze fabryki typu Solvayowskiego.

Na załączonych rysunkach (rys. 2, 3 i 4) widzimy schematy niektórych faz procesu technologicznego w takiej postaci, w jakiej prowadzony był w Matwach przed blisko 50 laty już po zmianie systemu Honigmanna na system Solvaya. Są to schematy oczyszczania solanki: absorpcja, karbonizacja i destylacja. Na załączonych tabelach widzimy skład oczyszczonej so-

lanki (tablica 1) oraz dane fabrykacyjne procesu technologicznego z roku 1910 (tablica 2).

Jeśli chodzi o skład narodowościowy załogi w okresie zaboru niemieckiego, to funkcje robotników fizycznych pełnili Polacy, natomiast nadzór techniczny i administracja spoczywały

tylko pracowników, a nie ich rodziny, i prowadzona była przez fabrykę we własnym zakresie. Ubezpieczenia na wypadek bezrobocia nie było, podobnie nie przewidywano rent starczych.

Jeżeli do tego dodamy ucisk narodowościowy i społeczny, będziemy mieć pełny obraz trudnych warunków bytu polskiego świata pracy w okresie zaboru niemieckiego.

W okresie międzywojennym fabrykę uruchomiono dopiero z końcem 1920 roku. Zmieniły się warunki polityczne i gospodarcze kraju, ale pozostał niezmieniony gospodarczy ustrój kapitalistyczny.

Zmiana granic politycznych wpłynęła co prawda na rozszerzenie rynku zbytu fabryki (będącej nadal własnością koncernu Solvaya) na były zabór rosyjski, ale warunki gospodarcze w kraju, który nie posiadał prawie przemysłu chemicznego, nie sprzyjały rozwojowi przemysłu sodowego na taką skalę, na jaką pozwalała krajowa baza surowcowa. Próby koncernu rozwinięcia np. przemysłu nawozowego w oparciu o sprowadzany z ZSRR apatyt i sodę, co mogło znacznie zwiększyć zbyt a tym samym i produkcję sody, zostały utracone przez kartel superfosfatu i eksporterów tomasyny.

Przemysł szklarski — główny odbiorca sody kałcynowanej nie wykazywał zrazu większego tempa rozwoju; przemysł włókienniczy, a zwłaszcza jedwabiu sztucznego, jeden z czołowych odbiorców sody kaustycznej, również dopiero w ostatnich latach dwudziestolecia międzywojennego znacznie powiększył swoją produkcję. Pozostała jedna tylko droga zwiększenia zbytu sody — droga eksportu na rynki zagraniczne. Rynki te były opanowane przez kraje zachodu, Polsce przypadł eksport do Szwecji i krajów bałtyckich. Ponieważ fabryka sody w Mławach była własnością koncernu „Solvaya“, który posiadał światowy monopol produkcji i dystrybucji sody, przeto każde powiększenie eksportu jednych fabryk musiało ograniczyć zbyt fabryk innych krajów. Ponadto polski przemysł sodowy podlegał, podobnie jak inne gałęzie przemysłu kapitalistycznego, wszystkim wahaniom koniunktury światowej, jak o tym świadczy tablica 3 podająca globalną produkcję sody w Polsce w poszczególnych latach. W idziemy tu fatalne załamanie produkcji sody w roku 1932 w okresie kryzysu światowego, a następnie od roku 1933 ponowny wzrost w związku z poprawą koniunktury.

Tego rodzaju zależności nie zna przemysł unarodowiony, służący interesom wyłącznie narodowym, a także nie podlega on wahaniom koniunkturalnym rynku światowego, opierając swój plan produkcyjny na długofalowych planach gospodarczych swego kraju.

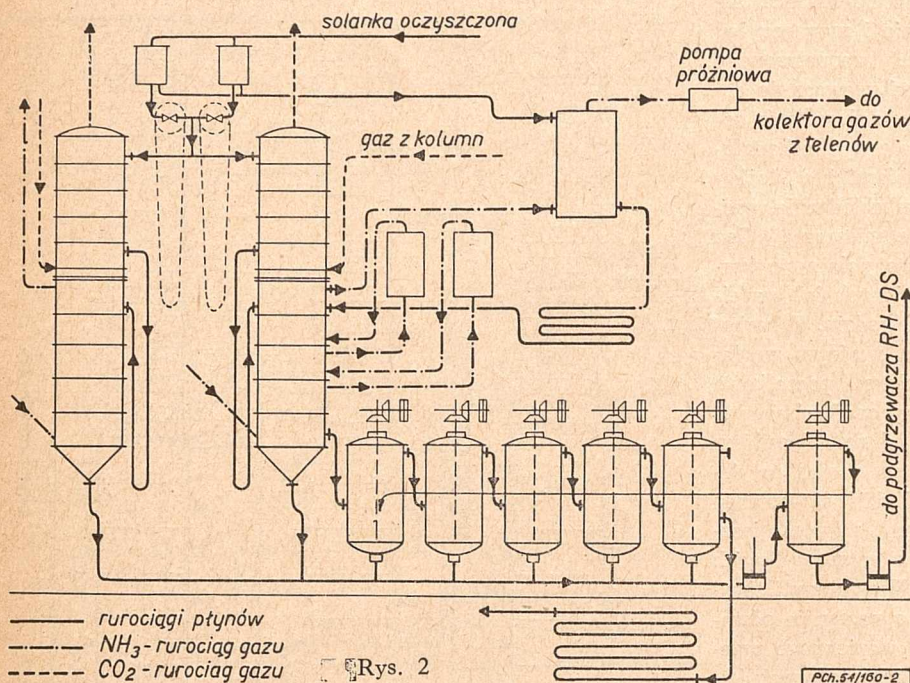
W tej istotnej różnicy leży przyczyna wspaniałego rozkwitu polskiego przemysłu sodowego po II wojnie światowej, o czym będziemy mieli okazję mówić.

Tablica 3

Globalna produkcja sody surowej w Polsce*) w tys. ton

rok 1927	95,0
1929	131,5
1930	128,5
1931	109,0
1932	97,0
1933	105,5

*) Tymi cyframi jest objęta produkcja fabryk niesodowych, produkujących produkty sodowe dla własnych potrzeb, jak Chorzów, oraz sodę kaustyczną, jak Zabkowice i Mościce.



w rękach Niemców. Po objęciu fabryki przez polski zarząd funkcje dyrekcji i nadzoru technicznego objęli głównie inżynierowie polscy repatriowani z fabryki donieckiej, funkcje majsterkie — starsi długoletni robotnicy polscy, a funkcje administracyjne również polscy urzędnicy.

Tablica 2

Niektóre wskaźniki techniczno-ekonomiczne w ciągu czerwca 1910 r.

Mleko wapienne CaO w g/l	228,5
w m ³ /t sody	3,12
Solanka oczyszczona w m ³ /t sody	7,01
Zanieczyszczenia w g/l	9,15
Wydajność kolumn względem Na w %	68,2
Wydajność kwaśnego węgla z filtru w %	49,5
Ciecz z destylera w m ³ /t sody	10,45
Gaz piecowy (% CO ₂)	40,5
Zużycie na t sody	
Węgiel à 7000 kcal na kotły	352 kg
na teleny	237 kg
razem	589 kg
Kamień wapienny	1602 kg
Koks à 7000 kcal	74,6 kg
Sól jako NaCl	2023 kg
Produkcja dobową	77,7 t

Warunki bytowe załogi były dość ciężkie, fabryka pracowała na dwie zmiany po 12 godzin, każdy zmianowy robotnik obowiązany był co dwa tygodnie przepracować 24 godziny nie otrzymując wynagrodzenia za godziny nadliczbowe. Urlopów wypoczynkowych płatnych nie udzielano, opieka lekarska obejmowała

Główna produkcja sody surowej w Polsce*) w tys. ton

1934	125,5
1935	136,5
1936	143,0
1937	167,0
1938	170,0

Jak już zaznaczyliśmy w 1920 roku objęła fabrykę ekipa polskich inżynierów repatriowanych z fabryki sody położonej w zagłębiu Donieckim w ZSRR. Ta ostatnia fabryka pod względem technicznym stała na znacznie wyższym poziomie, a pod względem rozmiarów produkcji wielokrotnie przewyższała fabrykę sody w Mławach. Pierwszy okres dwudziestolecia do roku 1928 poświęcony był modernizacji przestarzałych urządzeń, w szczególności oddziału pieców wapiennych, kalcynacji i destylacji. Zmieniono także schemat rozdzielu gazów w kolumnach karbonizacyjnych, wprowadzając dwustopniowe zasilanie gazem piecowym nad chłodnicami i bogatym mieszanym w dołu kolumny. Zbudowano poza tym oczyszczalnię solanki, zmieniając metodę oczyszczania, co znacznie przedłużyło okresy pracy absorberów i podniosło jakość gotowego produktu, a zarazem pozwoliło usunąć cały szereg nieekonomicznie pracujących dużych odstępniaków tzw. dozerów, w których dotychczas przebiegał proces oczyszczania solanki. Zbudowano nową kotłownię mieszającą 3 nowoczesne agregaty systemu „Babcock Zielemewski” z podgrzewaczami wody i powietrza na ciśnienie 30 atm o wydajności 15 t/godz. każdy.

Drugi okres od roku 1935 był okresem zapoczątkowania na szerszą skalę inwestycji, przerwanych przez II wojnę światową.

W tym czasie hala maszyn zaopatrzona została w dwie nowoczesne turbiny o mocy 1000 KW każda, które łącznie z nową kotłownią pozwoliły na najekonomiczniejszy sposób pracy fabryki pod względem energetycznym. Zainstalowanie turbin pozwoliło w szczególności na daleko idącą elektryfikację fabryki i rugowanie przestarzałych maszyn parowych. Wprowadzono także m. in. zamiast pomp tłokowych przestarzałego typu nowoczesne pompy wirnikowe z bezpośrednim napędem elektrycznym. Przybył także nowoczesny mokry kompresor dla gazu (CO_2) o wydajności 6000 m³/godz.

Pod koniec tego okresu zbudowano dwa nowoczesne piece obrotowe do suszenia sody, które z biegiem czasu miały w coraz większej mierze zastąpić nieekonomiczne i przestarzałe teleny w oddziale kalcynacji sody.

W okresie dwudziestolecia postawiono także dwa nowe oddziały produkcyjne: oddział sody ciężkiej, której produkcja była obliczona głównie na eksport do krajów skandynawskich, a której stosowanie do odsiarkowania rud siarkowych także w Polsce zaczęło się rozwijać oraz oddział kwaśnego węgla sodowego, tzw. oczyszczonego, produktu farmaceutycznego, który był również cenionym i pożądanym produktem eksportowym.

Wprowadzono wreszcie na starej aparaturze sody kaustycznej okresową produkcję produktu odpadkowego — chlorku wapnia, który jako środek pyłochłonny był eksportowany do krajów skandynawskich.

Podstawową inwestycją w omawianym okresie była budowa nowej kopalni soli prowadzona w ciągu 10 lat. Pozwoliła ona na zastosowanie nowoczesnej metody komorowej do eksploatacji górotworu solnego. Ta inwestycja położyła kres niebezpiecznej i rabunkowej dotychczas eksploatacji górotworu solnego za pomocą otworów wiertniczych, pozwalając otrzymywać solankę o nieuzyskiwanym dotąd stężeniu około 316 g/l. Pozwalało to na uzyskanie większej wydajności w procesie karbonizacji.

Niektóre wskaźniki technoeconomiczne z r. 1938 podano w tablicy 4.

Tablica 4

Dane z r. 1938

% NH_4Cl w cieczy z kolumny	73,8
Wydajność kolumn w %	73,7
% CO_2 z pieców wapiennych	39,7
Zawartość całkowitego NH_3 w solance amoniakalnej w mval/20 ml	101,7
% CO_2 z telenów	97,5
Stężenie NaCl w solance w g/l	312,8
Wydajność kwaśnego węgla z filtrów w %	53,4

Zużycie na 1 t sody	kg
Kamień wapienny	1365
Amoniak (25% woda amoniakalna)	4,2
Koks	97,8
Sól kamienna	1554
Węgiel à 7000 kcal	355

W okresie międzywojennym tematyka przemysłu sodowego nie była przedmiotem badań pracowni naukowych naszych uczelni i koncentrowała się głównie w laboratorium centralnym w Brukseli. Polska nauka pozbawiona wszelkiego kontaktu z przemysłem nie miała celu w podejmowaniu tematyki sodowej w swych badaniach.

Dziś zmieniły się poglądy zarówno sfer naukowych jak i przemysłowych na kwestię wzajemnej współpracy, a życie wykazało wielkie jej znaczenie. Jest to możliwe oczywiście tylko tam, gdzie nauka i przemysł służą jednemu celowi, jak to ma miejsce w Polsce Ludowej.

Dwie zasadnicze decyzje uwarunkowały osiągnięcie w krótkim czasie po wyzwoleniu niespotykanego w historii przemysłu chemicznego rozwoju przemysłu sodowego w Polsce. Jedną z nich — to historyczna uchwała o unarodowieniu wielkiego przemysłu, druga — to wyznaczenie przemysłowi chemicznemu w planie 6-letnim pierwszego miejsca po przemyśle węglowym w naszej narodowej gospodarce przemysłowej.

Obie te decyzje były nie do pomyślenia w okresie międzywojennym, a bez nich nie mogło być mowy o tak szybkim i wszechstronnym rozwoju przemysłu chemicznego, który z kolei wymaga niezmiernie szybkiego i wyprzedzającego rozwoju przemysłu sodowego jako przemysłu kluczowego.

Główny ciężar produkcji sody przypadł Inowrocławskiemu Zakładom Sodowym, gdyż zniszczenia wojenne odbiły się na nich w mniejszym stopniu aniżeli na Zakładach Krakowskich. Okupant pozostawił fabrykę w stanie mocno opuszczonego, co było wynikiem zaprzestania prawidłowej konserwacji urządzeń i uzupełniania części wymiennych zwłaszcza pod koniec wojny. Tworzywa stosowane w tym czasie do pomp i aparatów nie odpowiadały wymogom przemysłu sodowego i ulegały szybkiej korozji. Wreszcie bierna postawa załogi fabrycznej przyczyniła się w dużym stopniu do ujemnych wyników gospodarki fabrycznej okupanta, które potęgowało jeszcze usunięcie i wywiezienie całego personelu inżynieryjno-technicznego w początkach okupacji.

Okupant podjął prace projektowe dotyczące rozbudowy Zakładów, ale powodzenie ich leżało całkowicie w ręku polskich inżynierów w Krakowie, którzy, z całą świadomością projektowali dobrze dla przyszłej fabryki już w wolnej Polsce. W okresie tym zdołano postawić dwa nowoczesne piece wapienne i wykonano prawie w 40% montaż aparatury chemicznej w oddziale sody kaustycznej, którego budynki wzniesiono jeszcze w okresie międzywojennym. Po opuszczeniu fabryki przez okupanta stan jej wymagał gruntownego przeglądu i remontu, a niekiedy

i wymiany urządzeń. Pustką świeciły magazyny surowcowe, a przede wszystkim brakowało węgla. Okres ponownego uruchomienia Zakładów od chwili ich zatrzymania wynosił niespełna 5 miesięcy, a rozruch nastąpił już w 14 dni po zakończeniu działań wojennych.

W sierpniu 1945 roku wysłano już pierwszy pociąg eksportowy do ZSRR. Wykorzystano w szerokim zakresie transport wodny kanałem Noteci do morza i Warszawy, a na liniach PKP za zgodą władz kolejowych uruchomiono własne pociągi surowcowe z własną obsługą przeszkoloną odpowiednio i własne parowozy Zakładów.

W tym okresie należało nie tylko zorganizować dowóz surowców, ale także zbyt gotowych produktów, co natrafiało na nie mniejsze trudności, aniżeli zadanie pierwsze. Jednocześnie podjęto wstępne prace inwestycyjne, w wyniku których w rok po uruchomieniu fabryki oddano do ruchu nowoczesny oddział fabrykacji sody kaustycznej o zdolności produkcyjnej 40 t na dobę**). W oddziale pieców wapiennych oddano już w pierw-

Tabela 5

Rozwój produkcji sody surowej fabryki w Mławach

Okres	Przyrost produkcji dobowej średnio na rok w t	Względny przyrost produkcji w %
1882—1918	2,3	100
1920—1939	4,7	200
1945—1954	46,7	2000

szym okresie do ruchu dwa nowoczesne piece wapienne, których zdolność produkcyjna równała się zdolności produkcyjnej istniejącej baterii pieców starego typu.

W pierwszym roku po uruchomieniu fabryki przystąpiono również do zakrojonych na szerszą skalę robót inwestycyjnych opierając się na projektach polskich inżynierów naszych zakładów w okresie okupacji. Wszelkie przeszkody w realizacji planów produkcyjnych, które zwłaszcza w pierwszym okresie wyprzedzały plany inwestycyjne, starano się usuwać w drodze operatywnej, co w okresie międzywojennym lub w innym ustroju nie byłoby nawet do pomyślenia. Np. brak kotłowni zastąpiono przez połączenie się z pobliską kotłownią sąsiedniej cukrowni.

Aparaty wieżowe, kolumny, skrubery, płuczki stawiano bez dachu i bez budynków, zyskując w ten sposób na czasie i materiałach. To operatywne podejście do zagadnień inwestycyjnych i produkcyjnych Zakładów pozwoliło w okresie planu 3-letniego na zwiększenie produkcji o 122% w stosunku do roku 1938, czyli przyrost produkcyjny był większy w okresie trzech lat o blisko 300% aniżeli w całym okresie międzywojennym i przewyższał znacznie przyrost produkcyjny w ciągu całego istnienia fabryki aż do roku 1939 (tabela 5). Tempo wzrostu produkcji utrzymało się mniej więcej na tym samym poziomie w okresie planu 6-letniego, w ciągu którego musiano ponadto niektóre improvizowane inwestycje zastąpić przez inwestycje trwałe, a w wielu wypadkach zużyłą aparaturę chemiczną przez nową.

Już w roku 1954 przewiduje się osiągnięcie etapu produkcyjnego założonego przez plan 6-letni. W ten sposób w ciągu 8 lat produkcja jednej fabryki sody zostanie powiększona przeszło trzykrotnie w zakresie sody surowej, uruchomiona została fabrykacja sody kaustycznej o produkcji równej polskiej produkcji przedwojennej tego artykułu. Uruchomiono nieistniejącą

przed wojną w Zakładach produkcję kredy strącanej, zaprowadzono stałą produkcję chlorku wapnia, produkowanego w okresie międzywojennym tylko sezonowo, podwyższono znacznie produkcję pozostałych oddziałów oczyszczającego kwaśnego węgla i sody krystalicznej. Bilans ten jest niewątpliwie imponujący, a zarazem świadczy o celowości poczynań gospodarczych Partii i Rządu.

W dziedzinie realizacji postępu technicznego zastosowanie w oddziale naszym turbosprężarek zamiast dotychczasowych kompresorów tłokowych jest jednym z czołowych osiągnięć. Związana z tą inwestycją instalacja filtrów trocinowych w oparciu o wzory radzieckie, ale w oryginalnym wykonaniu polskim, stanowi również postęp techniczny. Z osiągnięć w tej dziedzinie należy wymienić dalej całkowite zarzucenie panwi telenowych na korzyść pieców obrotowych w oddziale kalcynacji sody. Zlikwidowano w oddziale pieców wapiennych stare piece, zastępując je nowoczesnymi o większej wydajności i nowoczesnej konstrukcji. W oddziale lasowników wapna wstawiono lasowniki nowej konstrukcji o większej wydajności oraz lasowniki-kaustyfikatory dla oddziału sody kaustycznej uprzednio w Polsce nie stosowane. Zainstalowano również absorbery skruberowe zamiast pesetowych, a dla rekuperacji CO₂ z kolumny — w oddziale karbonizacji — zmontowano skrubier kolumnowy, którego dotychczas nie stosowano w polskich fabrykach. W oddziale destylacji zainstalowano wymiennik ciepła, tzw. podgrzewacz kondensator nieodzwonny dla podniesienia wydajności destylacji. Przewiduje się automatyzację i sterowanie zdalne poszczególnych faz procesu technologicznego wg udośćnionych nam wzorów radzieckich.

W dziedzinie transportu surowców na fabryce i transportu paliw realizuje się projekt całkowitego zmechanizowania robót pracochłonnych, m. in. budując kolejkę linową do odległych o 15 km kamieniołomów, odcinając w ten sposób transport kolejowy.

W stadium realizacji znajduje się także budowa drugiego szybu w kopalni soli Solno, który dopiero pozwoli na prawidłową eksploatację górotworu solnego z punktu widzenia właściwej wentylacji i warunków bezpieczeństwa załogi.

Należy tu podkreślić stałą współpracę radzieckich inżynierów tak przy projektowaniu jak i realizacji nowych urządzeń, a wyrazem tej współpracy jest między innymi ekspertyza radzieckich inżynierów, która pomogła fabryce w uporządkowaniu jej programu inwestycyjnego i produkcyjnego, dostarczenie projektu budowy szybu Solno II, projektu kolejki linowej dla transportu kamienia wapiennego i pośrednio projektu budowy Jamikowskich Zakładów Sodowych, z którego korzystają nasi inżynierowie przy projektowaniu niektórych urządzeń na już istniejących zakładach sodowych. Pomoc radziecka w dużej mierze przyczyniła się do tak szybkiego rozwoju Inowrocławskich Zakładów Sodowych.

Dzięki realizacji postępu technicznego we wszystkich oddziałach Zakłady Sodowe w Mławach stają się nowoczesną fabryką sody na bardzo wysokim poziomie technicznym, obiektem godnym przemysłowego budownictwa socjalistycznego.

Osiągnięcia bytowe załogi dorównują jej sukcesom w rozbudowie i produkcji. Ta równość postępu w tych różnych pozornie niezwiązanych ze sobą dziedzinach nie jest przypadkowa. Jest ona oczywistym potwierdzeniem tezy, że rozwój przemysłu, podnoszenie produkcji i wydajności pracy w społeczeństwie socjalistycznym przyczynia się do podnoszenia stopy życiowej, której wyrazem są w Zakładach Sodowych między innymi warunki bytowe załogi. Zbudowano i oddano do użytku wielki gmach uczelniany o kubaturze 22 000 m³ zaopatrzonego w nowoczesne pracownie fizyczne, chemiczne, kreślarnie i gabinety dydaktyczne. Szkoła przygotowuje techników — chemików, a także inżynierów, gdyż gmach gości od dwóch lat

***) W ten sposób po 15 latach podjęto na nowo produkcję sody kaustycznej, zatrzymaną w roku 1931 w okresie wielkiego kryzysu gospodarczego.

wydział chemiczny WSI w Bydgoszczy. Gmach internatu dla uczniów o ogólnej kubaturze 27 000 m³ stanowi jeden z najlepiej wyposażonych gmachów tego typu w Polsce. Warsztaty szkolne stały się nie tylko cenną placówką dydaktyczną, ale także jednostką produkcyjną.

W nowozbudowanej centralnej szatni na 2 000 pracowników znajduje się wielki oddział kąpielowy, zaopatrzony w natryski i wanny, ponadto znalazły tam pomieszczenie zakłady: fryzjerski, krawiecki i szewski. Zakłady Sodowe prowadzą we własnym zarządzie gospodarstwo rolne o ogólnym obszarze 600 ha, czynny jest w fabryce bar mleczny i stołówka. Jeszcze w roku bieżącym rozpoczęta zostanie budowa Domu Kultury o kubaturze 18 000 m³.

Nad zdrowiem załogi czuwa lekarz fabryczny, czynna jest przychodnia lekarska dla matki i dziecka oraz gabinet dentystryczny.

Budownictwo mieszkaniowe może się wykazać wybudowaniem kolonii mieszkaniowej miejskiej, oraz osiedla w Mątwach. Wzorowy hotel robotniczy dla pracowników Zakładów i przyjezdnych należy do ostatnich zdobyczy w tej dziedzinie.

Dziedzina sportu rozwija się w Zakładach wszechstronnie i masowo. Klub fabryczny „Unia” cieszy się w swoim okręgu zasłużoną sławą dobrze rozwijającej się placówki sportowej.

Dobrze rozwija się również w Zakładach życie świetlicowe i biblioteka świetlicowa. Ustalono świadczenia, jak urlopy miesięczne, bezpłatne wczasy, świadczenia chorobowe, leczenie zapobiegawcze, sanatoryjne, opieka nad matką i dzieckiem, żłobki, przedszkola, dożywianie dzieci, wszystko to stanowi zdobycz ludzi pracy w ciągu 10 lat istnienia naszej państwowości i jest wyrazem perspektyw otwierających się przed światem pracy w Polsce socjalistycznej.

Polityka kadrowa po wyzwoleniu kraju od samego początku związana była ze szkoleniem młodych kadr. Jednocześnie bowiem z uruchomieniem fabryki uruchomiono pierwszą klasę gimnazjum chemicznego. Nauczycielami byli inżynierowie, a instruktorami majstrowie z Zakładów Sodowych. Niektórzy byli uczniowie pracują już jako technicy w Zakładach Sodowych a inni kończą politechnikę.

Robotnicy i ich dzieci w Zakładach Sodowych mają możliwość zdobywania wykształcenia średniego i wyższego w uczelniach, znajdujących się na miejscu.

Wielu robotników kwalifikowanych zajęło dziś stanowiska majstrów, a dawni majstrowie pełnią dziś funkcje inżynierów.

Systematycznie prowadzone kursy w zakresie przedmiotów fachowych i podstawowych pozwalają wysuniętym pracownikom uzupełnić swoje wiadomości i swój poziom fachowy. Zakłady Sodowe w Mątwach stały się bazą szkoleniową dla kadry przyszłych Zakładów Sodowych w Janikowie.

Politykę kadrową cechuje nie tylko dbałość o interesy Zakładów, ale także troska o człowieka i opieka nad nim w sensie umożliwienia mu stałego podnoszenia kwalifikacji zawodowych i społecznych.

W okresie międzywojennym pracowni i laboratoria naukowe naszych wyższych uczelni nie zajmowały się zagadnieniami z zakresu przemysłu sodowego. Dziś tematyka sodowa uwzględniona została w planie badań, ogłoszonym przez PAN. Instytut Chemii Nieorganicznej w Gliwicach posiada specjalny oddział sodowy, z którym współpracuje katedra Technologii Chemicznej UMK w Toruniu. Nasi najlepsi fachowcy przemysłu sodowego przekazują swą wiedzę i doświadczenia wydając i tłumacząc książki z zakresu technologii sody.

Na polu powiązania praktyki z nauką nastąpił zasadniczy zwrot, tematyka przemysłu sodowego stała się przedmiotem badań pracowni naukowych.

Biorąc pod uwagę dalszy rozwój przemysłu chemicznego, zwłaszcza dopiero zapoczątkowany przemysł soli sodowych, przemysł szkłarski, który w związku ze stale wzrastającym budownictwem przemysłowym i mieszkaniowym ma wszelkie warunki dalszego rozwoju, stale rosnący przemysł włókienniczy, wzrost produkcji nawozów (jak saletra i supertomasyna), wreszcie wzrost spożycia sody przez gospodarstwa domowe (w chwili obecnej odpowiadającego 1/5 spożycia krajów przemysłowo rozwiniętych) i wreszcie możliwości eksportowe, możemy mówić o nieograniczonych możliwościach rozwoju przemysłu sodowego, o takich możliwościach, jakich nigdy nie posiadał.

Dwutlenek chloru

I. Własności, zastosowanie, produkcja

J. Kępiński

Zakład Technologii Chemicznej Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej

546.134.07

Opisano własności fizyczne, chemiczne i fizjologiczne dwutlenku chloru, ze szczególnym uwzględnieniem warunków rozkładu termicznego z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy przy otrzymywaniu i stosowaniu tego gazu. Omówiono zastosowania w przemyśle celulozowo-papierniczym, włókienniczym, rolnym, spożywczym oraz w technice sanitarnej. Opisano nowsze metody otrzymywania dwutlenku chloru w skali wielkoprzemysłowej.

Описаны физические, химические и физиологические свойства двуокиси хлора с особым учетом условий термического распада в связи с техникой безопасности и охраной труда при получении и применении этого газа. Рассмотрено применение двуокиси хлора в целлюлозно-бумажной, сельскохозяйственной, пищевой промышленности и санитарной технике. Описаны новейшие методы по получению двуокиси хлора в промышленном масштабе.

Physical, chemical and physiological properties of chlor dioxide with special consideration of the conditions of thermal decomposition from the point of view of safe working with this gas have been described. The application of chlor dioxide in cellulose-paper, textile, agricultural and food industries and in sanitary engineering has been discussed. The description of the recent methods of obtaining chlor dioxide on an industrial scale has been given.

Prasa techniczna przynosi w ostatnich latach dużo wiadomości na temat dwutlenku chloru i chlorynów. Podjęcie ich produkcji w Polsce staje się coraz bardziej aktualne. W związku z tym podjęto pracę doświadczalną nad metodami otrzymywania tych związków.

Niniejsze opracowanie ma charakter referatowy. Pierwszy etap części doświadczalnej tej pracy będzie opisany w następnej publikacji.

Dwutlenek chloru ClO₂ jako bezwodnik mieszany kwasów chlorowego HClO₃ i chlorawego HClO₂ związany jest z solami

tych kwasów, to znaczy z chlorynami i chloranami. Chlorany są jedynym stosowanym w praktyce materiałem wyjściowym, z którego otrzymuje się dwutlenek chloru, a chloryny otrzymuje się w praktyce wyłącznie przechodząc przez dwutlenek chloru jako półprodukt.

Biorąc pod uwagę liczbę publikacji, a zwłaszcza patentów odnoszących się do chlorynów (w szczególności do ich zastosowań), można by dojść do wniosku, że ciężar zagadnienia spoczywa na chlorynach, a dwutlenek chloru stanowi tylko jeden z etapów otrzymywania chlorynów.

W rzeczywistości dwutlenek chloru znajduje poważne zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Chloryny można na ogół traktować jako jedną z form magazynowania dwutlenku chloru, podobnie jak wapno bielące jest jedną z form magazynowania chloru. Ograniczę się tutaj do omówienia zagadnienia otrzymywania i stosowania dwutlenku chloru.

Najpoważniejsze zastosowanie znajduje on w przemyśle celulozowo-papierniczym i spożywczym oraz w technice sanitarnej. Odegrał też pewną rolę jako odczynnik w badaniach drewna i surowców włóknistych. Zastosowania te opierają się głównie na selektywnych własnościach utleniających dwutlenku chloru, w szczególności na zachowaniu się tego związku w stosunku do węglowodanów.

Własności dwutlenku chloru ¹⁻¹⁵⁾.

Gazowy dwutlenek chloru ma barwę złocisto-żółtą, ciekły i stały — czerwoną. Gaz stężony odznacza się przykrym duszącym zapachem, w dużym rozcieńczeniu posiada zapach aromatyczny, podobny do ozonu. Gęstość gazowego dwutlenku chloru względem powietrza wynosi 2,3894, temperatura wrzenia 110°C, temperatura topienia — 59°C, entalpia normalna 26,6 kcal/mol.

Dwutlenek chloru rozpuszcza się w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych (kwas octowy, czterochlorek węgla). Z wodą dwutlenek chloru tworzy wodzian (prawdopodobnie $\text{ClO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) trwały poniżej 1820°C. W temperaturze 25°C przy ciśnieniu cząstkowym gazu równym 34,5 mm Hg roztwór nasycony zawiera 3,01 g ClO_2 w litrze. Roztwory wodne stosowane w technice zawierają około 5 g dwutlenku chloru w litrze. Ciepło rozpuszczania w wodzie wynosi około 6 kcal/mol.

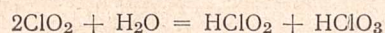
Jako związek endotermiczny dwutlenek chloru ulega łatwo rozkładowi. Rozpad fotochemiczny zachodzi przy naświetlaniu światłem niebieskim i ultrafioletowym. Światło o długości fali 5460 Å już nie wywołuje rozkładu. Dokładne prace z dwutlenkiem chloru należy więc wykonywać w ciemni oświetlonej lampą z dobrym filtrem czerwonym.

Rozkład termiczny dwutlenku chloru w fazie gazowej zachodzi z szybkością dostępną dla pomiarów kinetycznych już w temperaturze około 300°C. W temperaturze 50 ÷ 600°C zachodzi już rozpad wybuchowy. Dane powyższe odnoszą się do czystego dwutlenku chloru pod ciśnieniem od 100 do 400 mm Hg. Podwyższenie ciśnienia ogólnego przez dodatek tlenu lub chloru przyspiesza rozpad, dodatek tlenu węgla lub dwutlenku węgla — hamuje go. Próbowano również określić bezpieczne stężenie dwutlenku chloru naświetlanego 200-watową lampą w obecności substancji organicznych. Stwierdzono, że obecność kurzu lub olejów nie powoduje wybuchu przy ciśnieniach cząstkowych do 100 mm Hg. W temperaturze 200 przy ciśnieniu cząstkowym 36 mm Hg iskra elektryczna powodowała jeszcze wybuch, który nie następował już po obniżeniu ciśnienia cząstkowego dwutlenku chloru do 27 mm Hg. Wydzielanie dwutlenku chloru z roztworów chloranów prowadzi się w temperaturach do 850°C. Ciekły dwutlenek chloru nie wybuch samorzutnie, ale detonuje, gdy proces został zainicjowany lub w zetknięciu z substancjami organicznymi. Stały

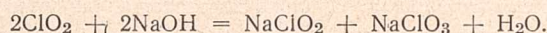
dwutlenek chloru, nawet zamrożony do —1000°C, wybuch przy uderzeniu.

Praktycy są zdania, że praca z ciekłym dwutlenkiem chloru nie wchodzi w rachubę przy obecnym stanie znajomości zagadnienia. Ze względu na brak systematycznych danych o wybuchowości dwutlenku chloru w stanie gazowym należy ten gaz uważać za wybuchowy nawet w niewielkich stężeniach. W aparaturze należy unikać martwych przestrzeni i rozcieńczać dwutlenek chloru azotem lub powietrzem tak, by stężenie zawierało się w granicach od 10 do 20%. Wg innych źródeł w temperaturach poniżej 200°C można zawartość dwutlenku chloru w mieszaninie z powietrzem podwyższyć do 30%.

Dwutlenek chloru jest bezwodnikiem mieszanym kwasów chlorawego i chlorowego. Tym niemniej jednak reakcja:

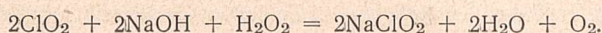


zachodzi tylko w nieznacznym stopniu, absorpcja ma charakter fizyczny, dwutlenek chloru istnieje jako taki w roztworze wodnym i może ulec niemal całkowitej desorpcji przez przepuszczenie gazu obojętnego. W wyniku częściowego rozkładu dwutlenku chloru w roztworze wodnym pojawiają się poza tym pewne ilości chlorowodoru i kwasu chlorowego, z których w wyniku reakcji następczych powstaje chlor. Szybciej niż z wodą przebiega reakcja z zasadami, w której tworzą się równomolowe ilości chlorynów i chloranów:

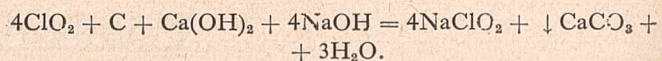


Reakcja ta nie przebiega jednak momentalnie. Roztwory zasad, do których wprowadzono dwutlenek chloru, przybierają barwę żółto-żółtą znikającą dopiero po pewnym czasie. Przewodząc reakcję z zasadami w środowisku redukującym, eliminuje się w mniejszym lub większym stopniu tworzenie się chloranów na rzecz powstawania chlorynów.

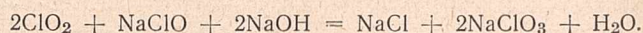
Substancje redukujące używane do tego celu są bardzo liczne. Bardzo dobre rezultaty dają nadtlarki, np. woda utleniona:



W tym przypadku otrzymuje się czysty roztwór chlorynu sodu. Przeważnie jednak trzeba oddzielać produkt utlenienia środka redukującego, np. przy redukcji węglem wobec wapna:



W roztworach zawierających podchloryny i wolne zasady przebiega reakcja:



Reakcja ta przebiega w wypadku absorpcji dwutlenku chloru zanieczyszczonego chlorem w ługach, zwiększając udział chloranu w produktach reakcji.

Wodne roztwory dwutlenku chloru ulegają redukcji pod wpływem takich środków redukujących, jak dwutlenek siarki, arseniny, sole żelazawe. Głównym produktem redukcji jest kwas solny lub chlorki.

Dwutlenek chloru posiada własności utleniające. Zdolność utleniania zależy od odczynu środowiska, najsilniejsza jest w środowisku kwaśnym. W stosunku do składników drewna wykazuje on daleko idącą selektywność działania utleniającego. Dwutlenek chloru działa niszcząco na barwniki, a także na związki o budowie aromatycznej. Produktami rozpadu tych ostatnich są kwasy organiczne. Węglowodanowa część drewna, tzw. holoceluloza (tj. celuloza i hemicelulozy) pozostaje niezmieniona. Na tych właściwościach dwutlenku chloru opiera się jego zastosowanie do analizy oraz do bielenia i roztwarzania drewna i innych surowców włóknistych, jak również stosowanie w przemyśle spożywczym i w technice sanitarnej. Dwutle-

nek chloru działa także selektywnie na białka i polipeptydy i może być używany w histologii do odbarwiania preparatów mikroskopowych.

Dwutlenek chloru działa drażniaco na drogi oddechowe, analogicznie do chloru. Zapach jest wyczuwalny jeszcze przy zawartości 14÷17 części tego gazu na milion części powietrza. Lekkie objawy działania dwutlenku chloru na organizm ludzki (podrażnienie oczu i błony śluzowej nosa) dają się zauważyć już w czasie przebywania w ciągu 30÷45 sekund w atmosferze zawierającej 150÷250 części dwutlenku chloru na milion części powietrza (0,003—0,005 mg/l). Obok objawów zatrucia, analogicznych do wywołanych przez chlor, obserwuje się u zatrutych gwałtowne bóle głowy i ogólne znużenie trwające szeregi dni.

Jako dopuszczalne stężenie należy przyjąć wg Isaczenki 0,001 mg dwutlenku chloru w litrze powietrza (podobnie jak dla chloru). Również pierwsza pomoc i środki ochrony osobistej są te same, co przy pracy z chlorem.

Utleniające działanie dwutlenku chloru jest źródłem znacznych trudności w doborze materiału aparatury do otrzymywania tego gazu i operowania nim.

Zastosowania

A. Przemysł celulozowy i papierniczy

Najpoważniejszym konsumentem dwutlenku chloru jest przemysł papierniczy. Wzrost zużycia i postęp w dziedzinie metod otrzymywania dwutlenku chloru są ściśle związane z tym przemysłem. E. Schmidt¹⁴⁾, stwierdziwszy selektywne działanie dwutlenku chloru na „substancje inkrustujące“ przy jednoczesnym nieatakowaniu węglowodanów, zaproponował odpowiednią metodę oznaczania holocelulozy oraz wyraził przekonanie, że za pomocą dwutlenku chloru będzie można osiągnąć doskonałe wybielenie celulozy i włókien celulozowych bez wywoływania ich depolimeryzacji. Jednakże metody otrzymywania dwutlenku chloru znane w owym czasie nie nadawały się do użycia na skalę wielkoprzemysłową.

Wypuszczenie na rynek technicznego chlorynu sodowego (1940 r.)¹⁾ niewiele zmieniło sytuację, ponieważ według nowszych obliczeń przejście przez chloryn sodowy podraża dwutlenek chloru sześciokrotnie¹⁵⁾. Stosowanie chlorynu sodowego lub dwutlenku chloru otrzymywanego z chlorynu sodowego jest możliwe tylko do uszlachetniania bardzo drogich wytworów (np. włókna, tkaniny, farmaceutyki) lub tam, gdzie zużycie dwutlenku chloru na jednostkę produktu jest nieznaczne (przemysł rolny i spożywczy). Właściwą drogą poszedł szwedzki przemysł papierniczy opracowując metody otrzymywania dwutlenku chloru z chloranu sodu nadające się do wprowadzenia w oddziałach bielenia fabryk celulozy i dające dwutlenek chloru w cenie współmiernej z ceną chloru, jakkolwiek ciągle jeszcze wyższej niż chlor w przeliczeniu na chlor czynny (1 g dwutlenku chloru odpowiada 2,63 g chloru czynnego).

Zagadnienie bielenia celulozy do celów papierniczych i włókienniczych kształtuje się różnie, w zależności od jakości celulozy niebielonej, uwarunkowanej przez użyty surowiec i metodę gotowania¹⁶⁾. Do niedawna wchodziła tu w grę tylko celuloza otrzymywana metodą siarczynową, dla której surowcem praktycznie rzecz biorąc może być tylko drewno świerkowe. Celuloza siarczanowa, w szczególności „kraft“, uchodziła długo za materiał nie nadający się do bielenia. W celulozie siarczanowej, otrzymywanej głównie z drewna sosnowego, pozostaje mianowicie nie tylko lignina w zwiększonej ilości, lecz również stracone na włóknach charakterystyczne barwniki, powstałe w czasie gotowania z substancji o charakterze garbników znajdujących się w drewnie. Pierwotne masy celulozowe siarczanowe bielone obok niedostatecznej białości i niskiej

wytrzymałości cechowały znacznie gorsze od mas siarczynowych własności chemiczne, które predestynowały je tylko do przeróbki papierniczej w ograniczonym zakresie.

Wprowadzenie bielenia wielostopniowego pozwoliło całkowicie rozwiązać sprawę bielenia. Następnie przez zastosowanie wstępnej hydrolizy kwasami otrzymano masy celulozowe siarczanowe nadające się do przerobu na włókna sztuczne, a nawet na azotany i octany celulozy.

Rozwiązanie sprawy bielenia i ulepszania zdecydowało ostatecznie o przewadze metody siarczanowej nad siarczynową, ponieważ pod innymi względami metoda ta miała wyraźną wyższość¹⁷⁾. Dotyczy to zwłaszcza surowca, co ma wielkie znaczenie wobec zbyt szczupłych zasobów papierówki świerkowej i konieczności przerobu drewna sosnowego i innych surowców zastępczych¹⁸⁾.

Spadek wytrzymałości celulozy siarczanowej i lepkości jej roztworów zaznacza się głównie w końcowej operacji bielenia podchlorynem w środowisku zasadowym. Zastosowanie do tego celu dwutlenku chloru w ostatniej lub dwu ostatnich operacjach bielenia pozwala na otrzymywanie mas celulozowych o wysokiej białości bez spadku własności wytrzymałościowych.

Nowsze wypowiedzi w polskiej prasie papierniczej¹⁹⁾ traktują sprawę stosowania dwutlenku chloru bardzo ostrożnie w oparciu głównie o niemieckie i szwedzkie prace badawcze. Podkreślają one jednak, że bielenie mas siarczanowych za pomocą dwutlenku chloru w jednym lub dwóch ostatnich stopniach bielenia daje masy o najwyższej białości bez obniżania ich własności wytrzymałościowych i zmiany wskaźników chemicznych. Natomiast, jeśli chodzi o masy do celów chemicznych, dwutlenek chloru bynajmniej nie zapewnia ich wysokiej czystości pod względem chemicznym.

Dwutlenek chloru zastosowano do celów papierniczych najpierw w Szwecji. Był on uważany wówczas za drogi środek bielący. Jednakże w wyniku udoskonalania metod produkcji cena produktu obniża się systematycznie. Stosują go obecnie również w Niemczech, Kanadzie i Stanach Zjednoczonych. Jakkolwiek udział mas bielonych dwutlenkiem chloru jest w ogólnej produkcji zapewne nieznaczny, wzrost tej ilości w ciągu ostatnich lat jest niewątpliwy. Świadczy o tym chociażby realizacja w dużej skali przemysłowej kilku metod otrzymywania dwutlenku chloru w ciągu ostatnich lat (metoda monachij-ska¹³⁾ i Solvaya⁵⁵⁾.

Dwutlenek chloru nadaje się również do roztwarzania surowców włóknistych. Ze względu na wysokie koszty i trudności aparaturowe, zastosowanie tego sposobu do roztwarzania drewna, czy słomy nie wyszło poza ramy prac laboratoryjnych. Natomiast ze względu na wybitne selektywne działanie w stosunku do ligniny dwutlenek chloru może znaleźć zastosowanie do otrzymywania mas długowłóknistych z takich surowców, jak słoma lniana lub konopna, odpadki z pod zgrzeblarek, gdzie usunięcie ligniny zwykle stosowanymi metodami nastręcza pewne trudności¹⁹⁾. Badania nad roztwarzaniem tą metodą słomy lnianej i lnianych odpadków zgrzeblarskich, zainicjowane przez Departament Techniki Ministerstwa Przemysłu Drzewnego i Papierniczego, dały w skali laboratoryjnej doskonałe rezultaty również w przypadku surowców o bardzo dużej zawartości paździerz (50%), nie nadających się do przerobu innymi metodami.

B. Przemysł włókienniczy

Bielenie włókien sztucznych celulozowych opiera się na tych samych przesłankach, co bielenie mas celulozowych. Jednakże ze względu na charakter produkcji stosuje się tu przeważnie chloryn sodowy, rzadziej gazowy dwutlenek chloru^{20,23)}. Zastosowanie chlorynu sodowego do bielenia obejmuje również włókna syntetyczne, w szczególności typu nylonu.

Drugim ważnym zastosowaniem chlorynu sodu jest utlenianie barwników kadziowych i siarkowych^{22, 23}), w szczególności rozwijanie czerni anilinowej, przebiegające w tym wypadku bez osłabienia włókna⁵⁶). Proponują również zastosowanie chlorynu sodu do wielu innych operacji w wykańczaniu tkanin²³⁻²⁵).

C. Technika sanitarna i dezynfekcja wody

Dwutlenek chloru, podobnie jak chlor, działa zabójczo na mikroorganizmy i przetrwalniki (cysty), a szczególnie na zarodniki, nadaje się więc do dezynfekcji wody na równi z chlorem²⁶⁻³⁰).

W celu zaoszczędzenia dwutlenku chloru można stosować odkażanie kombinowane, najpierw z chlorem, a potem z dwutlenkiem chloru²⁹).

Największe korzyści daje stosowanie dwutlenku chloru do usuwania przykrego zapachu i smaku wody, zawierającej fenole lub wodorosty. Chlorowanie wody zawierającej fenole za pomocą chloru powoduje powstawanie wstrętnego zapachu wskutek tworzenia się chlorofenoli już przy zawartości 0,02 mg/l fenoli. Pod wpływem dwutlenku chloru powstają raczej produkty utlenienia niż chlorowania, które nie wpływają ujemnie na smak i zapach wody. Za pomocą dwutlenku chloru daje się uwolnić od przykrego smaku i zapachu wodę o zawartości 0,1—0,5 mg/l fenolu. Lepsze rezultaty niż dwutlenek chloru daje tylko węgiel aktywowany.

Według nowszych danych¹³) nie mniej niż 150 wodociągów miejskich w Stanach Zjednoczonych używa dwutlenku chloru do polepszania smaku i zapachu wody do celów komunalnych.

Proponują również użycie dwutlenku chloru do odkażania wody służącej do mycia naczyń w browarach, ponieważ resztki piwa i kleju z etykiet dają z wodą chlorowaną połośnie przykry zapach, jak fenole³¹).

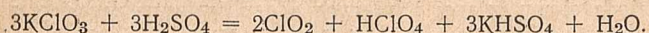
D. Przemysł rolny i spożywczy

Najważniejszym zastosowaniem dwutlenku chloru w przemyśle rolnym i spożywczym jest bielenie i sztuczne dojrzewanie mąki³²⁻³⁷). Dodawanie odpowiednich odczynników w czasie mielenia i wypieku polepsza własności mąki i umożliwia jej właściwe wykorzystanie natychmiast po zmieleniu. Najbardziej rozpowszechnionym gazowym odczynnikiem stosowanym do ulepiania mąki jest dwutlenek chloru. Zużycie wynosi do 30 g ClO₂ na 1 t mąki. W niektórych krajach poddaje się sztuczному dojrzewaniu około 80% produkowanej mąki, inne państwa znów zabraniają stosowania jakichkolwiek środków chemicznych do tego celu.

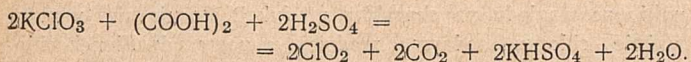
Proponują również bielenie olejów i tłuszczów za pomocą dwutlenku chloru.

Otrzymywanie dwutlenku chloru

Dwutlenek chloru otrzymał H. Davy w 1815 r. w reakcji stężonego kwasu siarkowego z chloranem potasu:



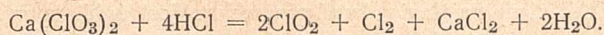
Metoda ta nadaje się tylko do pokazów, gdyż otrzymywanie tym sposobem nawet niewielkich ilości dwutlenku chloru jest niebezpieczne. Rozcieńczając reagenty można otrzymać tą metodą niewielkie ilości dwutlenku chloru jednak zanieczyszczonego chlorem^{38, 39, 40}). Najbardziej rozpowszechniona metoda otrzymywania dwutlenku chloru na skalę laboratoryjną polega na zastąpieniu kwasu siarkowego w całości lub w części kwasem szczawiowym⁴¹):



Dwutlenek węgla rozcieńcza w tym wypadku dwutlenek chloru, co zmniejsza ryzyko wybuchu.

Metody techniczne obracały się przez długi czas w kręgu metod opartych na wyżej wymienionych metodach laboratoryjnych⁴²⁻⁴⁹) i nie znalazły zastosowania na skalę wielkoprzemysłową ze względu na wysoką cenę proponowanych środków redukujących, jak kwas szczawiowy, kwas cytrynowy, węglowodany oraz na niską wydajność i niebezpieczeństwo przy pracy w dużej skali. Jedynie w Niemczech⁴⁹) były otrzymywane i sprzedawane roztwory dwutlenku chloru pod nazwami „Dianol“ i „Sporal“ jako odczynniki do analizy i do zaprawiania ziarna siewnego. Dwutlenek chloru otrzymywano w tym wypadku z chloranu z dodatkiem takiej ilości kwasu siarkowego, by w wyniku reakcji powstał kwaśny siarczan. Środkiem redukującym był kwas szczawiowy.

Pierwsza zrealizowana na skalę wielkoprzemysłową metoda otrzymywania dwutlenku chloru polegała na redukcji chloranu wapniowego chlorowodem. Stosując tę metodę koncern Mathieson Chemical Corp. otrzymywał mieszaninę dwutlenku chloru i chloru:



Mieszaninę otrzymaną w ten sposób gazów rozdzielano, pochłaniając chlor za pomocą wapna. Z otrzymanego w ten sposób wapna chlorowego przez dalsze chlorowanie uzyskiwano chloran wapniowy. Dwutlenek chloru przerabiano na chloryn sodowy przez redukcję węglem. Dążąc do utrzymania monopolu produkcji wymieniona firma nie ogłosiła dotychczas opisu tego procesu, w szczególności samego etapu otrzymywania mieszaniny zawierającej dwutlenek chloru. Jest to tym bardziej uderzające, że ukazały się dziesiątki patentów i publikacji na temat własności i zastosowań chlorynu sodowego ogłaszanych wprost przez tę firmę lub jej pracowników.

Zmodyfikowaną metodę redukcji chloranu sodowego za pomocą chlorowodoru, przystosowaną do potrzeb przemysłu papierniczego, opracowano w Niemczech¹³⁻¹⁹). Metoda ta polega na redukcji chloranu sodowego kwasem solnym w 6 kaskadowo ustawionych reaktorach, przez które przepływa roztwór kwasu solnego i chloranu sodowego. Przepływające w przeciwnym kierunku powietrze usuwa mieszaninę chloru i dwutlenku chloru, którą następnie rozdziela się przez wymywanie dwutlenku chloru wodą. Oddzielony chlor można użyć do spalania z wodorem na chlorowódor. Roztwór wyczerpany, zawierający chlorek i chloran sodowy, przechodzi do elektrolizatorów, gdzie wytwarza się roztwór chloranu sodowego. Metoda ta wykorzystuje więc całkowicie odpady i eliminuje usuwanie soli z roztworu wyczerpanego, kłopotliwe ze względu na materiał aparatury i wymagające instalacji chłodniczej. Ponadto koszt używanego tu roztworu chloranu sodowego jest niższy o połowę od kosztu stałej soli, wysokie są natomiast koszty nakładowe i koszty obsługi.

Metody oparte na redukcji dwutlenkiem siarki można podzielić dalej na 2 grupy, a mianowicie:

- metody oparte na redukcji bezpośredniej,
- metody oparte na redukcji pośredniej z zastosowaniem tzw. moderatorów.

Metoda otrzymywania dwutlenku chloru przez redukcję chloranów za pomocą dwutlenku siarki została zrealizowana na skalę techniczną w czasie drugiej wojny światowej w Szwecji oraz na skalę półtechniczną w Niemczech.

Informacje o instalacji w Niemczech zostały opublikowane tylko w formie raportu alianckiego⁵⁰). Instalacja szwedzka była oparta na badaniach laboratoryjnych, które obejmowały również kinetykę tego procesu i została opisana w czasopiśmie⁵¹), a metoda Holsta została opatentowana w kilku krajach^{51, 52}).

Oba rozwiązania różnią się tylko nieznacznie. Redukcję prowadzi się w roztworach zawierających kwas siarkowy o stęże-

1. Gmelins Handbuch, Berlin 1927
2. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, New-York 1949
3. W. Bray, Z. phys. Chem., **54**, 569, 731 (1906); Z. anorg. Chem., **48**, 217 (1906)
4. M. C. Taylor, Ind. Eng. Chem., **32**, 899 (1940)
5. F. E. King, J. R. Partington, J. Chem. Soc., (1926), 925
6. J. I. Wallace, C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc., **27**, 648 (1931)
7. L. Pebal, G. Schacherl, Liebigs Ann., **213**, 113 (1882)
8. J. W. Spinks, J. M. Porter, J. Am. Chem. Soc., **56**, 264 (1934)
9. R. Luther, R. Hofman, Z. phys. Chem., **A 177**, 17 (1936); Z. phys. Chem. Bodenst. Festband, 755 (1931) wg C. A., **26**, 1178 (1932)
10. E. J. Bowen, Wing Min Cheung, J. Chem. Soc., (1932), 1200
11. H. J. Schumacher, B. Stieger, Z. phys. Chem., **B 7**, 363 (1930)
12. A. K. Lundberg, Pulp and Paper, **24**, 878 (1950)
13. E. Kesting, Pulp Paper, Mag. Can., **53**, 101 (1952)
14. E. Schmidt, Ber., **54**, 1860 (1921)
15. N. W. Łazarew, Chemiczeski wriednyje wieszczstwa w promyszlennosti, Leningrad — Moskwa 1951
16. G. Jayme-Neumann, Lehrbuch d. chemischen Technologie, Berlin 1939
17. J. Marchlewska-Szrajerowa, Przegl. Papiern., **2**, nr 15/16, 13, nr 17,1 (1946)
18. C. Łachecki, Przegl. Papiern., **6**, nr 1,1 (1950)
19. J. Sender-Łapińska, Przegl. Papiern., **9**, 161 (1953)
20. H. J. Meybeck, Text. Rundschau, **5**, 349 (1950)
21. M. P. Kozłow, Tekst. Prom. **7**, nr 8, 30, nr 12, 23 (1947)
22. A. L. Dubeau, E. G. Fenrich, G. P. Vincent, Am. Dyestuff Repr., **32**, nr 8 Proc. Am. Assoc. Textile Chem. Colorists, (1943), 175 wg. C. A., **37**, 4903 (1943)
23. G. P. Vincent, A. Dyestuff Repr. Proc. Am. Assoc. Text. Chem. Colorists, (1941); 358 wg C. A., **35**, 5710 (1941); Chem. Eng. News, **21**, 1176 (1943); Am Dyestuff Repr., **29**, nr 11, Proc. Am. Assoc. Text. Chem. Colorists, (1940), 269 wg C. A., **34**, 4920 (1940)
24. G. P. Vincent, A. L. Dubeau, Pat. Br. 552, 711 (1943)
25. R. Carter, Am. Dyestuff Repr., **39**, Proc. Am. Assoc. Text. Chem. Colorists, (1950), 773 wg C. A., **45**, 4457 (1951)
26. R. S. Ingols, J. Inst. Water Engrs., **4**, 581, 587 (1950)
27. N. N. Trakhtman, Gigiena i Sanit., **11**, nr 10,10 (1946)
28. G. M. Ridenour, Water Sewage Works, **97**, R 83 (1950) wg C. A., **45**, 3104 (1951)

29. J. F. Synan, J. New Engl. Water Works Assoc., 58, 264 (1944)
30. B. G. Cole, J. Am. Water Works Assoc., 40, 539 (1948) wg C. A., 42, 5140 (1948)
31. H. Roth, Chem. Techn., 3, 270 (1951)
32. A. J. Amos, Chem. Ind., (1951), 946
33. Federal Register, 31, 6969 (1948) wg C. A., 43, 1495 (1949)
34. A. Arnold, Cereal Chem., 26, 46 (1949)
35. W. Newell, Cereal Chem., 26, 160 (1949) wg C. A., 43, 5101 (1949)
36. C. G. Harrel, Ind. Eng. Chem., 44, 95 (1952)
37. H. Gąsiorowski, Gospodarka zboż., 2, nr 12, 15 (1951)
38. A. Reychler, Bull. Soc. Chim., 3, 25 (1901)
39. M. Bodestein, P. Harteck, W. Padelt, Z. anorg. Chem., 147, 233 (1925)
40. L. Pebal, Liebigs Ann., 177, 1 (1875)
41. F. Calvert, E. Davies, Liebigs Ann., 110, 344 (1859)
42. W. Becher, DRP 517 755 (1931); Chem. Zbl., (1931), I 2248; P. Fr. 702 555 (1930); USP 1 904 190 (1933); P. Br. 345 190 (1929)
43. A. Leseurre, P. Fr. 751 782 (1936)
44. J. G. Frid, Pat. ZSRR 54 354 (1939)
45. K. Bromig, DRP 669 383 (1938)
46. J. Levy, P. Fr. 751 782 (1933)
47. C. A. Hampel, E. C. Soule, P. Br. 575 173 (1946); P. Kanad. 434 213 (1946)
48. E. Stossel, E. Zerner, USP 2 338 268 (1944)
49. Köln-Rottweil A. G. DRP 378 289 (1923)
50. FIAT Final Rep. 825, London (1946)
51. G. Holst, Svensk Papperstidn., 47, 537 (1944); 50, 472 (1947); Svensk Kem. Tid., 56, 368 (1944); Paper Trade J., 128, nr 1M, 21 (1949); Ind. Eng. Chem., 42, 2339 (1950); USP 2 373 830 (1945); P. Szwedz. 129 235 (1950)
52. Mo Och Domsjo Aktiebolag Duba, P. Br. 577 054 (1946)
53. S. H. Persson, USP 2 376 935 (1945); Pat. Kanad. 438 316; P. Szwedz. 116 363 (1946); P. Br. 581 931 (1946)
54. T. Rogoziński, Przem. Chem., 8(31), 177 (1952)
55. J. Schuber, W. A. Kraske, Pulp Paper, 7, 104 (1935)
56. Przem. Włókien., 6, 159 (1952)

Prace naukowo-badawcze

O stabilizacji roztworów nadtlenku wodoru przy pomocy żelu kwasu α -cynowego

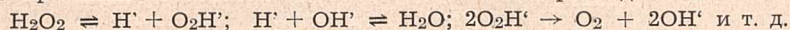
A. Krause i B. Borkowski

546.215:542.976.2:546.814—35

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Wyniki badań wykazały, że żel α -Sn(OH)₄ nadaje się doskonale do stabilizowania H₂O₂ o dowolnym stężeniu w zakresie temperatur 15° — 80°, przy czym wystarczy już 5 mg SnO₂ na 1 l roztworu H₂O₂. Graniczna ilość żelu, która jeszcze wywiera pewien wpływ stabilizacyjny, wynosi 0,05 mg/l. Badano również wpływ pH, przy którym traciano żel, na jego właściwości jako stabilizatora. Rozkład H₂O₂ oznaczano gazometrycznie i manganometrycznie. Roztwory wodne H₂O₂ (czyste) przechowywane w naczyniach szklanych podlegają powolnemu rozkładowi z powodu rozpuszczania się śladowych ilości szkła nadających roztworowi odczyn alkaliczny. Jony OH⁻ wpływają autokatalitycznie na rozkład H₂O₂ wg reakcji: H₂O₂ = H⁺ + O₂H⁻; H⁺ + OH⁻ = H₂O; 2 O₂H⁻ → O₂ + 2 OH⁻ itd. Żel kwasu α -cynowego, jako kwaśny amfoter, adsorbuje jony OH⁻ i tym samym działa stabilizująco na H₂O₂.

На основании результатов проведенных исследовательских работ показано, что гель α -Sn(OH)₄ очень хорошо стабилизирует H₂O₂ в любой концентрации и температурных пределах от 15 — 80°, причем достаточным является прибавление 5 мг SnO₂ на литр раствора H₂O₂. Предельное количество геля, проявляющее еще некоторое стабилизирующее действие, равно 0,05 мг/л. Исследовано также влияние pH, при котором осаждался гель, на свойства геля как стабилизатора. Распад H₂O₂ определялся газометрически и титрованием KMnO₄. Водные растворы H₂O₂ (чистые), сохраняемые в стеклянных сосудах, медленно разлагаются, так как растворяются следовые количества стекла, вызывающие щелочную реакцию раствора. Ионы OH⁻ проявляют автокаталитические влияние на распад H₂O₂ согласно с реакцией:



Żel α -olowiannej кислоты в качестве кислого амфотерного вещества адсорбирует ионы OH⁻ и действует стабилизирующим образом на H₂O₂.

The results of investigation showed the α -Sn(OH)₄ gel being perfectly suitable for stabilizing every concentration of H₂O₂ at the range of temperatures 15—80°C (the quantity of 5 mg of SnO₂ for 1 l of H₂O₂ is sufficient for this purpose). The minimum quantity of gel which still exercises some stabilizing effect is 0,05 mg/l. The influence of pH, at which α -Sn(OH)₄ gel was prepared, on the stabilizing properties of this gel has been investigated. The decomposition of H₂O₂ has been determined by gasometric and manganometric methods. Pure aqueous solutions of H₂O₂ preserved in glass vessels underwent a slow decomposition in consequence of dilution of trace quantities of glass which imparts alkaline reaction to the solution. Ions OH⁻ exert autocatalytic influence on the decomposition of hydrogen peroxide according to the following reactions: H₂O₂ = H⁺ + O₂H⁻; H⁺ + OH⁻ = H₂O; 2 O₂H⁻ → O₂ + 2 OH⁻ etc. Gel of α -stannic acid, as an amphoteric acid product, stabilizes hydrogen peroxide by absorbing OH⁻ ions.

Samorzutny rozkład roztworów nadtlenku wodoru jest zjawiskiem przyczyniającym ciągle jeszcze dużo kłopotów (np. podczas magazynowania roztworów H₂O₂ w laboratoriach, aptekach, itp.), przy czym przyczyny samego rozkładu właściwie nie są dokładnie zbadane. Dla wytłumaczenia tego niepożądanego zjawiska przyjmuje się z jednej strony katalityczny wpływ minimalnych ilości zanieczyszczeń pozostałych w roztworze, wpływ ścian naczynia, czy też wreszcie wpływ samej wody użytej do rozcieńczenia roztworu. Stosunkowo duża liczba prac opublikowanych zajmuje się samym mechanizmem rozkładu 1, 2, 3). Wiadomo np., że rozkład H₂O₂ odbywa się według reakcji zerowego, pierwszego lub drugiego rzędu (wpływ ścian naczynia?). Znałe są również prawa dotyczące zależności szybkości rozkładu od temperatury, wpływu naświetlenia itp.

Rozkład nadtlenku wodoru można wybitnie przyspieszyć (aż do reakcji wybuchowej w roztworze stężonym) przez dodatek stosunkowo niewielkich ilości substancji działających katalitycz-

nie, z których niejedne czynne są już w ilościach rzędu 10⁻¹⁰ g/l^{4, 5}).

Z drugiej strony znane są substancje nieorganiczne i organiczne katalizujące w przeciwnym kierunku, tzn. hamujące rozkład H₂O₂ i zwane stabilizatorami nadtlenku wodoru. Niektóre z nich działają do tego stopnia skutecznie, że hamują (w dostatecznym dla celów praktycznych stopniu) rozkład H₂O₂ i umożliwiają długotrwałe przechowywanie jego roztworów. Współczesna technologia zna bardzo wiele takich stabilizatorów, których przyrządzenie i zakres stosowania ukrywa się w większości wypadków pod kryptonimami literatury patentowej 6, 7).

Niniejsza praca ma na celu omówienie własności jednego z takich stabilizatorów, a mianowicie kwasu α -cynowego.

Użycie związków cyny do stabilizacji roztworów nadtlenku wodoru nie jest rzeczą nową i w literaturze istnieje kilka patentów na ten temat 8, 9, 10, 11, 12, 13). Patenty te jednak nie dają prawie żadnych danych ze względu na zrozumiąłą enigmatycz-

ność treści. Z drugiej strony podczas prowadzenia badań nad własnościami kwasów α i β -cynowego jako nośników w reakcji katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru¹⁴⁾ zwróciliśmy uwagę na fakt, że oba kwasy cynowe jako nośniki katalizatorów jedno i więcej składników wpływają w wybitnym stopniu hamując na rozkład H_2O_2 . Zbadano wtedy kilkanaście kombinacji jonów-katalizatorów i pomimo użycia stosunkowo dużej ich ilości, tylko w bardzo nielicznych przypadkach uzyskano nieznaczne przyspieszenie reakcji w porównaniu z próbą bez nośnika. Z tego powodu spróbowano zastosować żel kwasów cynowych do stabilizacji roztworów nadtlenu wodoru w temperaturze pokojowej¹⁴⁾. Wyniki przedstawia tablica 1.

Jak wynika z tablicy 1 i nie podanych tu jeszcze innych danych wspomnianej pracy¹⁴⁾ kwas β -cynowy jest nieco mniej czynny jako stabilizator nadtlenu wodoru od kwasu α , dlatego też zajęliśmy się tutaj tylko tym ostatnim.

Z tablicy 1 wynika również, że kwas α -cynowy wywiera działanie stabilizujące w stosunku do roztworów nadtlenu wodoru o różnych stężeniach, nie wyłączając stężeń bardzo dużych (70%). Uwzględniając wreszcie zupełną bierność fizjologiczną stabilizatora sądziliśmy, że bliższe zajęcie się jego własnościami jest rzeczą celową.

Metodyka badań

Rozkład nadtlenu wodoru w temperaturze pokojowej (por. tabl. 1) i w obecności kwasu cynowego odbywa się bardzo powoli. Ze względu na konieczność wykonania większej ilości prób zmuszeni byliśmy starać się przyspieszyć reakcję rozkładu i dlatego wybrano dla doświadczeń temperaturę 80°. Według Lemoine¹⁵⁾ stała szybkości rozkładu nadtlenu wodoru zmienia się wraz z temperaturą według wzoru

$$\log k = -3,326 + 0,04 t$$

(t = temperatura, k = stała szybkości reakcji).

pomiaru wydzielonego w reakcji tlenu. Aparatura stosowana przy pomiarach składała się z kolby na 750 ml połączonej szlifem z chłodnicą, którą z kolei dołączono do biurety eudiometrycznej o pojemności 100 ml. W górnej części biurety umieszczono kran szklany łączący biuretę z atmosferą celem doprowadzenia cieczy eudiometrycznej do poziomu zerowego. Kolbę umieszczono w termostacie wodnym z automatyczną regulacją temperatury. Przed wykonaniem pomiaru do kolby wlewano odpowiedni roztwór nadtlenu wodoru, zadawano określoną ilość żelu kwasu α -cynowego i wstawiano kolbę do podgrzanego termostatu, po czym przez płaszcz chłodnicy przepuszczano powietrze o temperaturze pokojowej. Po upływie 30 minut (co zupełnie wystarczało do równomiernego ogrzania zawartości kolby) ustawiano poziom cieczy eudiometrycznej na „zero“, zamykano kran łączący biuretę z powietrzem atmosferycznym i dokonywano periodycznie odczytów przyrostów ilości wydzielonego tlenu. Otrzymane wyniki przeliczano następnie na warunki normalne (0°, 760 mm Hg).

Roztwór nadtlenu wodoru użyty do doświadczeń otrzymano przez odpowiednie rozcieńczenie oczyszczonego przez destylację roztworu 80% H_2O_2 .

Żel kwasu α -cynowego otrzymano przez wytrącenie go z roztworu chlorku cynowego przy pomocy wodorotlenku sodu. Roztwór $SnCl_4$ przyrządzaliśmy sami przez rozpuszczenie odważonej ściśle ilości metalicznej cyny (Merck p. a.) w wodzie królewskiej. Celem uniknięcia hydrolizy roztwór ten zadano taką ilością stężonego HCl , by po rozcieńczeniu wodą destylowaną w kolbie miarowej roztwór był około 1 n w stosunku do tegoż kwasu. 20 ml naszego roztworu odpowiadało 0,1 g $Sn(OH)_4$ (względnie 12,4 ml roztworu — 0,05 g SnO_2).

Celem przyrządzenia stabilizatora odmierzano 12,4 ml roztworu $SnCl_4$ (= 0,05 g SnO_2) i strącano $Sn(OH)_4$ 1 n roztworem $NaOH$ dopóty, dopóki pH płynu nad żelem nie osiągnęło war-

T a b l i c a 1

Stabilizacyjne własności kwasów cynowych w stosunku do roztworu nadtlenu wodoru. 250 ml roztworu H_2O_2 + 0,05 g kwasu cynowego (przelicz. na SnO_2). Tablica podaje ilość ml 0,1 n roztworu $KMnO_4$ zużytych na zmiareczkowanie 10 ml próby oraz każdorazowe stężenie roztworu H_2O_2 w stosunku do stężenia pierwotnego (w %).

α = kwas α -cynowy; β = kwas β -cynowy.

Czas dni	Pierwotne stężenie nadtlenu wodoru								
	70 %			10 %			0,3 %		
	α	β	—	α	β	—	α	β	—
0	4435 100%	4463 100%	4492 100%	588,4 100%	599,8 100%	579,8 100%	19,0 100%	19,2 100%	19,2 100%
30	4233 95,5%	4296 96,3%	4007 89,2%	588,0 99,9%	588,0 98,0%	492,5 84,9%	18,7 98,4%	18,7 97,4%	18,1 94,3%
60	4020 90,6%	4104 92,0%	3413 76,0%	582,0 98,9%	582,0 97,0%	418,6 72,2%	18,5 97,4%	18,6 96,9%	16,5 85,9%
90	3832 86,4%	3874 86,8%	2827 62,9%	579,9 98,6%	573,7 95,6%	376,9 65,0%	18,2 95,8%	17,8 92,7%	15,1 78,7%
120	3633 81,9%	3643 81,6%	2178 48,5%	577,9 98,2%	573,7 95,6%	347,5 59,9%	18,0 94,7%	17,3 90,1%	13,7 71,3%
150	3485 78,6%	3454 77,4%	1445 32,2%	573,7 97,5%	567,4 94,6%	316,1 54,5%	17,8 93,7%	16,9 88,0%	12,5 65,1%

Podwyższenie zatem temperatury o 60° w stosunku do pokojowej zwiększa szybkość reakcji około 250 razy (zakładając możliwość zastosowania wzoru w danym zakresie temperatur). Równocześnie prace Spitalskiego wykazały, że rząd (a zatem i mechanizm) reakcji katalitycznej zmienia się bardzo nieznacznie ze wzrostem temperatury¹⁶⁾. Wydaje się zatem, że jesteśmy uprawnieni do ekstrapolowania wyników otrzymanych przy temperaturze 80° do praktycznych warunków przechowywania i stabilizacji nadtlenu wodoru w temperaturze pokojowej.

Ze względu na pomimo wszystko powolny rozkład stabilizowanych roztworów H_2O_2 zastosowano metodę objętościowego

tości 4. Wytrącony żel sączono i płukano zimną wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony Cl^- . Gotowy stabilizator splukiwano następnie do kolby z badanym roztworem nadtlenu wodoru. Gdy zachodziła potrzeba użycia mniejszej ilości stabilizatora niż 50 mg SnO_2 , wytrącony żel splukiwano do małej kolbki miarowej, wytrząsano (po uzupełnieniu do marki roztworem H_2O_2 o takim stężeniu jak badany) aż do uzyskania jednolitego rozdrobnienia i wprowadzano pipetą odpowiednią ilość zawiesiny stabilizatora.

Oprócz doświadczeń ze stabilizacją „na gorąco“ przeprowadzono również próby stabilizacji w temperaturze pokojowej

i w ciągu dłuższego czasu. Do stabilizacji użyto dwu roztworów H_2O_2 : 0,5 n oraz około 4 n. Roztwory nadtlenu wodoru oraz stabilizator przyrządzano analogicznie jak w poprzednio opisanych doświadczeniach. Stabilizację przeprowadzano w butelkach z ciemnego szkła produkcji krajowej o pojemności 250 ml. Do każdej butelki nalewano po 200 ml roztworu H_2O_2 i zadawano różnymi ilościami stabilizatora (od 100 mg do 0,01 mg SnO_2 na próbę). Spadek stężenia kontrolowano w tym przypadku przez miareczkowanie pobranych 5 ml próbek roztworów za pomocą 0,1 n roztworu KMnO_4 . Miareczkowania kontrolne przeprowadzano co 15 dni.

Wreszcie przeprowadzano próby mające na celu stwierdzenie zachowania się jako stabilizatora żelu kwasu cynowego strącanego przy rozmaitych pH. Przez zmianę ilości ml roztworu NaOH (bezwęglanowego) używanego do strącania żelu uzyskano próby, których roztwory (po odsączeniu żelu) wykazywały kolejno pH 2; 3; 4; 5 i 6. Tak przyrządzone żele używane były do stabilizacji w temperaturze 80° tak jak to opisano poprzednio.

Wyniki pomiarów

Próby stabilizacji w temperaturze 80° miały na celu dostarczenie w ciągu stosunkowo krótkiego czasu danych o ilości stabilizatora potrzebnej do praktycznego zahamowania rozkładu H_2O_2 . Jak widać z załączonych tablic, do tych doświadczeń używano z reguły 0,5 n roztworu nadtlenu wodoru w ilości 600 ml na próbę. Ta ilość nadtlenu wodoru w wypadku całkowitego rozkładu wytwarza około 1700 ml tlenu. W naszych doświadczeniach maksymalna ilość mierzonego tlenu wynosiła 100 ml, co stanowi około 6% ilości całkowitej. Pracowaliśmy zatem na samym początku krzywej rozkładu i z tego powodu otrzymane wyniki nie nadają się właściwie do wyciągania wniosków o rzędzie procesu czy o jego kinetyce, natomiast dają pojęcie o względnej szybkości samego rozkładu.

Tablica 2 przedstawia przebieg rozkładu H_2O_2 w roztworach 0,2 n (wyjątkowo) oraz 0,5 n. Wyniki analogicznych prób z do-

T a b l i c a 2

Rozkład H_2O_2 bez stabilizatora (80°).
600 ml roztworu H_2O_2 (około 0,2 n i 0,5 n)

Czas min.	(a) 0,2 n H_2O_2	(b) 0,5 n H_2O_2
	ml O_2	ml O_2
5	7,6	15,3
10	15,0	32,7
15	22,4	50,4
20	30,0	66,8
25	37,5	81,2
30	44,9	—
35	49,4	—
40	56,9	—
45	64,2	—
50	70,0	—
55	74,1	—
60	78,1	—

datkiem stabilizatora (50 mg SnO_2) uwidoczniło w tablicy 3. Dane tablicy 4 stanowią powtórzenie doświadczeń tablicy 3 b w dłuższym nieco okresie czasu. Jak widać, zahamowanie rozkładu jest bardzo silne. Uwidacznia się tutaj również inny jego mechanizm (brak proporcjonalności między ilością wydzielonego tlenu a czasem).

W dalszym ciągu doświadczeń zmniejszano ilość stabilizatora. Wyniki przedstawione są w tablicach 5 i 6.

Jak wynika z tych danych, kwas α -cynowy, użyty w ilości 0,01 mg SnO_2 na próbę, przestaje stabilizować roztwór H_2O_2 w temperaturze 80° , podczas gdy jego 10-krotnie większa ilość wywiera jeszcze pewne działanie.

T a b l i c a 3

Rozkład H_2O_2 z dodatkiem kwasu α -cynowego (80°).
600 ml roztworu $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Sn}(\text{OH})_4$ (= 50 mg SnO_2).

Czas min.	(a) 0,2 n H_2O_2	(b) 0,5 n H_2O_2
	ml O_2	ml O_2
10	2,0	2,8
20	2,8	3,9
30	3,4	3,9
40	3,4	4,7
50	3,4	4,7
60	4,0	5,5
70	4,6	5,6
80	6,5	5,6
90	7,5	5,6
100	7,5	7,7

T a b l i c a 4

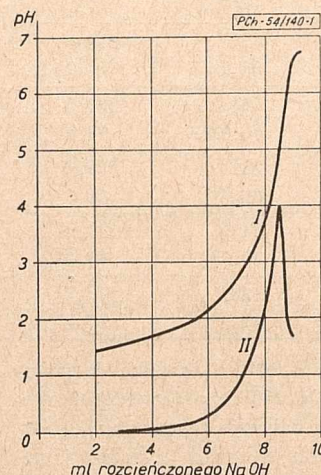
Rozkład H_2O_2 z dodatkiem kwasu α -cynowego (80°).
600 ml roztworu około 0,5 n $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Sn}(\text{OH})_4$ (= 50 mg SnO_2).

Czas min	ml O_2
60	8,7
120	10,4
180	13,9
240	20,0
300	26,1

W tablicach 7 i 8 zebrane są dane dotyczące stabilizacji w ciągu 3 miesięcy przy użyciu różnych ilości stabilizatora dla 0,5 n oraz 4 n roztworów H_2O_2 w temperaturze pokojowej (15°). Dane liczbowe dotyczą ilości cm^3 0,1 n KMnO_4 zużytego na miareczkowanie 5 ml pobranej próby. Druga seria cyfr podaje procentowe stężenie każdego z roztworów w stosunku do stężenia na początku doświadczenia (przyjętego za 100%).

Z tablic 7 i 8 widać, że stabilizator użyty w ilości do 5 mg na próbę (= 25 mg/litr) hamuje rozkład prawie zupełnie, jednak dla celów praktycznych starczy zupełnie użycie ilości 5-krotnie mniejszej (= 5 mg/litr). Dalsze zmniejszenie ilości stabilizatora powoduje już znacznie szybszy rozkład roztworu nadtlenu wodoru. Wyniki tu otrzymane pokrywają się dobrze z wynikami otrzymanymi w wyższej temperaturze. Wykonane pojedyncze próby z roztworami nadtlenu wodoru o większym stężeniu (10 n i 20 n) pozwalają przypuszczać, że podane graniczne ilości stabilizatora są i w tych wypadkach wielkościami tego samego rzędu.

Dalsze doświadczenia wykazały jednak, że nie każdy kwas α -cynowy działa równie dobrze jako stabilizator nadtlenu wodoru. Wielki wpływ pod tym względem posiada mianowicie pH roztworu, w którym przygotowuje się żel kwasu. Dlatego też dalsze próby poświęciliśmy temu zagadnieniu, stosując kwasy cynowe strącane przy różnym stężeniu jonów wodorowych. Załączony rysunek przedstawia zależność pH roztworu po wytrąceniu kwasu cynowego od ilości cm^3 roztworu NaOH uży-



Rys. 1

tego do wytrącania żelu z roztworu SnCl_4 . Dla zwiększenia dokładności każdą wytrącaną próbę zadawano początkowo 10 ml roztworu bardziej stężonego (około 1 n) NaOH , a kończono strącanie roztworem rozcieńczonym (około 0,4 n). Na osi odciętych układu zaznaczono tylko ml NaOH rozcieńczonego.

T a b l i c a 5

Rozkład H_2O_2 z dodatkiem kwasu α -cynowego (80%).600 ml roztworu około 0,5 n H_2O_2 + zmienna ilość $Sn(OH)_4$ (przeliczona na SnO_2).

Czas min.	(a) 25 mg SnO_2	(b) 5 mg SnO_2	(c) 1 mg SnO_2
	ml O_2	ml O_2	ml O_2
30	3,2	5,5	6,6
60	5,5	8,6	10,1
90	7,8	9,2	13,5
120	9,1	10,8	14,2

Jak widać z rysunku, wzrost krzywej I jest z początku powolny, a dopiero około pH 4 zaczyna się jej duże nachylenie. Szybkość wzrostu krzywej I uwiadamnia dobrze krzywa II, powstała przez graficzne różniczkowanie krzywej I. Ten gwałtowny skok krzywej pochodnej świadczy o bliskości punktu izoelektrycznego.

Wyniki charakteryzujące szybkość rozkładu H_2O_2 przy użyciu stabilizatorów strączanych przy różnym pH podaje tablica 9.

T a b l i c a 6

Rozkład H_2O_2 z dodatkiem kwasu α -cynowego (80%).
600 ml roztworu około 0,5n H_2O_2 + zmienna ilość $Sn(OH)_4$ (przeliczona na SnO_2).

Czas min.	(a) 0,1 mg SnO_2	(b) 0,01 mg SnO_2
	ml O_2	ml O_2
5	11,4	17,1
10	24,6	34,7
15	36,0	50,5
20	48,7	67,1
25	63,3	87,4
30	78,3	—

T a b l i c a 7

Stabilizacja nadtlenu wodoru w temperaturze pokojowej w ciągu dłuższego czasu przy pomocy kwasu α -cynowego.200 ml około 0,5 n H_2O_2 + zmienna ilość $Sn(OH)_4$ (przeliczona na SnO_2).Dane tabeli podają ilość ml 0,1n $KMnO_4$ zużytego do zmiareczkowania 5 ml próby oraz każdorazową procentowość roztworu w stosunku do stężenia pierwotnego.

Czas dni	100 mg SnO_2	50 mg SnO_2	25 mg SnO_2	10 mg SnO_2	5 mg SnO_2	1 mg SnO_2	0,1 mg SnO_2	0,01 mg SnO_2	bez SnO_2
0	24,5 100 %	24,8 100 %	24,9 100 %	25,0 100 %	25,0 100 %	24,9 100 %	24,8 100 %	24,7 100 %	24,4 100 %
15	24,4 99,6%	24,8 100 %	24,9 100 %	25,0 100 %	25,0 100 %	24,9 100 %	24,1 97,2%	22,3 90,3%	19,7 80,7%
30	24,4 99,6%	24,8 100 %	24,9 100 %	25,0 100 %	25,0 100 %	24,8 99,6%	23,3 94,3%	20,8 84,2%	14,9 61,1%
45	24,4 99,6%	24,8 100 %	24,9 100 %	24,9 99,6%	25,0 100 %	24,4 98,0%	22,3 89,9%	18,3 74,1%	11,9 48,8%
60	24,4 99,6%	24,8 100 %	24,8 99,6%	24,8 99,2%	25,0 100 %	24,1 96,8%	21,0 84,7%	15,2 61,5%	8,2 33,6%
75	24,3 99,2%	24,7 99,6%	24,6 98,8%	24,6 98,4%	24,8 99,2%	23,6 94,8%	20,0 80,6%	12,3 49,8%	5,7 23,4%
90	24,1 98,3%	24,5 98,8%	24,5 98,4%	24,5 98,0%	24,8 99,2%	23,5 94,4%	19,1 77,0%	11,3 45,7%	4,2 17,2%
105	23,9 97,5%	24,5 98,8%	24,5 98,4%	24,3 97,2%	24,7 98,8%	23,1 92,8%	18,5 74,6%	9,5 38,5%	2,8 11,5%

T a b l i c a 8

Stabilizacja nadtlenu wodoru w temperaturze pokojowej w ciągu dłuższego czasu przy pomocy kwasu α -cynowego200 ml około 4 n H_2O_2 + zmienna ilość $Sn(OH)_4$ (przeliczona na SnO_2).Dane tablicy podają ilość ml 0,1n $KMnO_4$ zużytego do zmiareczkowania 5 ml próby oraz każdorazową procentowość roztworu w stosunku do stężenia pierwotnego.

Czas dni	100 mg SnO_2	50 mg SnO_2	25 mg SnO_2	10 mg SnO_2	5 mg SnO_2	1 mg SnO_2	0,1 mg SnO_2	0,01 mg SnO_2	bez SnO_2
0	203,1 100 %	203,1 100 %	205,1 100 %	205,0 100 %	205,0 100 %	209,2 100 %	209,2 100 %	205,1 100 %	205,1 100 %
15	203,1 100 %	203,1 100 %	205,1 100 %	205,0 100 %	205,0 100 %	205,0 98,0%	191,6 91,6%	166,2 81,0%	157,0 76,5%
30	201,9 99,4%	203,0 99,9%	204,0 99,4%	205,0 100 %	205,0 100 %	201,9 96,5%	177,5 84,9%	138,7 66,6%	126,5 61,7%
45	199,0 98,0%	202,0 99,5%	203,0 99,0%	205,0 100 %	204,0 99,5%	199,0 95,1%	167,8 80,2%	109,1 53,2%	97,4 47,5%
60	199,0 98,0%	202,0 99,5%	202,0 98,5%	205,0 100 %	204,0 99,5%	197,9 94,6%	157,1 75,1%	87,7 42,8%	76,5 37,3%
75	199,0 98,0%	202,0 99,5%	202,0 98,5%	205,0 100 %	203,5 99,3%	196,4 93,9%	152,5 72,9%	77,5 37,8%	65,8 32,1%
90	199,0 98,0%	201,0 99,0%	202,0 98,5%	205,0 100 %	203,0 99,0%	193,8 92,7%	141,8 67,8%	63,2 30,8%	54,1 26,4%

T a b l i c a 9

Rozkład H_2O_2 z dodatkiem kwasu α -cynowego strącanego w różnych pH (80°).

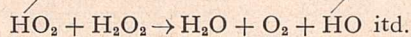
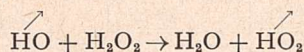
600 ml około 0,5 n $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Sn}(\text{OH})_4 (= 1 \text{ mg SnO}_2)$.

Czas min.	pH 2 ml O_2	pH 3 ml O_2	pH 4 ml O_2	pH 5 ml O_2	pH 6 ml O_2
30	5,0	4,9	6,6	3,7	2,5
60	8,8	11,0	10,1	5,1	5,6
90	12,4	15,1	13,5	9,5	6,0
120	16,6	22,5	14,2	11,0	8,7

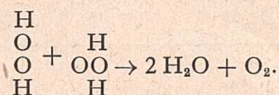
nych przy pH > 5, w pomiarach przedstawionych w tablicach 1 — 8 posługiwano się wyłącznie stabilizatorem strącanym przy pH = 4.

Na podstawie uzyskanych wyników można wysnuć następujące wnioski. Kwas α -cynowy należy uważać za doskonały stabilizator nadtlenu wodoru i to nawet w stężonych roztworach. Stabilizator działa skutecznie nawet w temperaturach wyższych np. 80°, przy czym ilość kwasu α -cynowego potrzebna do stabilizacji jest bardzo niewielka (już 0,05 mg SnO_2 na 1 liter H_2O_2 wywiera widoczne działanie w wypadku prób w temperaturze pokojowej). Ponieważ żele preparowane przy wzrastającym pH działały tym korzystniej, im pH było większe, należy przyjąć, że zwiększona powierzchnia stabilizatora ma w tym wypadku decydujące znaczenie. Przypuszczalnie na powierzchni stabilizatorów adsorbowane i unieszkodliwiane są ewentualne śladowe zanieczyszczenia, które normalnie powodują same katalityczny rozkład nadtlenu wodoru.

Reasumując wyniki naszych badań pragnęlibyśmy na zakończenie dołączyć kilka uwag o katalitycznym rozkładzie H_2O_2 . Katalityczny rozkład H_2O_2 może być spowodowany różnymi przyczynami. Najczęściej bywa tak, że na powierzchni katalizatora powstają wolne rodniki, jak np. rodnik HO, który uruchamia nieprzerwaną łańcuch reakcji:



Po drugie, katalizator może wywołać deformację cząsteczek HOOH , zamieniając je w cząsteczki HOH, działające utleniająco. Ponieważ pierwsze (HOOH) mają O własności redukujące, przeto łatwa jest między nimi wymiana chemiczna:



Wiadomo jednak, że nawet najczystszy nadtlenek wodoru rozkłada się powoli w naczyniach szklanych, które w celu wyeliminowania szkodliwego wpływu szkła pokrywa się np. najczystsza parafiną. Szkło, nawet najlepsze, stopniowo się rozpuszcza w ilościach śladowych, nadając roztworowi odczyn alkaliczny, który wywołuje autokatalityczny rozkład H_2O_2 . Rozpuszczalność szkła jest oczywiście łatwiejsza w rozcieńczonym H_2O_2 niż w stężonym. Dlatego ten ostatni jest trwalszy. Autokatalityczny rozkład H_2O_2 pod wpływem jonów OH' przedstawia się w sposób następujący:¹⁾ Ponieważ H_2O_2 ma własności bardzo słabego kwasu (stała dysocjacji według Kargina¹⁷⁾ wynosi $K = 1,5 \cdot 10^{-12}$ w 20°), roztwór jego zawiera jony H' i $\text{O}_2\text{H}'$, w znikomej wprawdzie ilości (stężeniu). Pod wpływem jonów OH' (z naczynia szklanego) jony H' nadtlenu wodoru podlegają zobojętnieniu, wskutek czego coraz większa liczba cząsteczek H_2O_2 ulega dysocjacji, skutkiem czego wzrasta stężenie jonów $\text{O}_2\text{H}'$. Te ostatnie są nietrwałe i podlegają natychmiastowemu rozkładowi w myśl równania: $2 \text{O}_2\text{H}' \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}'$. Równocześnie wzrastające stężenie jonów OH' przyspiesza więc autokatalityczny rozkład cząsteczek H_2O_2 aż do wyczerpania. Kwas α -cynowy zapobiega temu procesowi, ponieważ jest on amfoterym kwaśnym usuwającym z roztworu pierwsze ślady jonów OH' , adsorbując je na swej powierzchni. Tym samym więc działa jako skuteczny stabilizator nadtlenu wodoru nie dopuszczając do rozkładu jego cząsteczek.

Otrzymano 4. III. 54.

L i t e r a t u r a

1. A. Krause, Biul. Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Kom. Mat.-Przyr., Seria A, 5, 3, (1948)
2. C. Hinshelwood, C. R. Prishard, J. chem. Soc., 123, 2725, (1924); A. Tian, Compt. rend. Acad. Scien., 151, 1040, (1910); F. Berthelot, Compt. rend. Acad. Scien., (1880), 897
3. H. Wieland, Ber., 54, 2353, (1921)
4. A. Krause, Farm. Polska, 6, 200, (1950)
5. A. Krause, Roczn. Chem., 26, 3, (1952)
6. F. Ullmann, Enz. Techn. Chemie, II Aufl., Berlin 1932
7. O. Kausch, Das Wasserstoffsuperoxyd, Halle 1938
8. Patent USA 2 017 440
9. Patent ang. 438 886; 432 915
10. Patent niem. 629 134
11. Patent austr. 141 484
12. Patent szwajc. 174 640
13. Patent franc. 793 423
14. B. Borkowski, Rozprawa doktorska, Z. Chem. Nieorg. U. P., 1951
15. G. Lemoine, Compt. rend. Acad. Scien., 155, 9, (1912)
16. E. Spital'sky, Z. phys. Chem., 122, 257, (1926)
17. V. A. Kargin, Z. anorg. Chem., 183, 77, (1929)

W dniu 2 lipca 1954 r. odbyło się Walne Zgromadzenie Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego przy udziale przed stawicieli KC PZPR, Ministra MPChem i Z. G. Zw. Zaw. Prac. Przem. Chem.

Zarówno referat programowy jak i dyskusja toczyły się wokół hasła Walnego Zjazdu dotyczącego „Walki o obniżkę kosztów własnych”. Szczegółowe sprawozdanie z przebiegu obrad umieszczone zostanie w numerze późniejszym „Przemysłu Chemicznego”

Obliczanie krzywej równowagi układu ciecz—para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych z krzywej składu fazy ciekłej

M. Buwała, J. Majewski i W. Rodziński

541.123.2:518.3

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Podano nową metodę obliczania składu fazy parowej w stanie równowagi nad dwuskładnikową mieszaniną cieczy na podstawie znajomości zależności temperatury wrzenia mieszaniny od jej składu pod stałym ciśnieniem. Metodę tę można stosować w obecnym ujęciu do mieszanin azeotropowych, dla których znany jest skład azeotropu oraz jego temperatura wrzenia pod danym ciśnieniem. W przypadku mieszanin nie dających azeotropu wymagana jest znajomość składu fazy parowej dla jednego, dowolnego stężenia mieszaniny. Dokładność uzyskanych wyników zależy od dokładności wyznaczenia prężności par nasyconych czystych składników. Dla zbadanego układu: octan etylu—etanol odchylenia w odniesieniu do wielkości doświadczalnych nie przekraczają 0,1%. Opisano również inną metodę podaną przez Othmera wymagającą znajomości ciepła parowania mieszaniny.

Изложен новый метод вычисления состава паровой фазы в состоянии равновесия над двухкомпонентной смесью жидкостей на основании известной зависимости температуры кипения смеси от ее состава при постоянном давлении. Этот метод можно применять к азеотропным смесям, для которых известен состав азеотропа и его температура кипения при данном давлении. В случае смесей, не дающих азеотропа, необходимо знать состав паровой фазы для одной произвольной концентрации смеси. Точность полученных результатов зависит от точности определенных упругостей насыщенных паров чистых компонентов. Для исследованной системы: этилацетат — этанол отклонения от экспериментальных данных не превышают 0,1%. Описан также другой метод изложенный Отмером, по которому необходимо знать теплоту испарения смеси.

A new method of calculating composition of vapour phase in the state of equilibrium above two-component mixture of liquids on the basis of the knowledge of relation between the boiling point of the mixture and its composition under constant pressure has been given. The method can be applied for azeotropic mixtures, for which the composition of azeotrope and its boiling point under given pressure are known. If the mixture does not give azeotrope, the knowledge of the composition of the vapour phase for one freely chosen concentration of the mixture is necessary. Exactness of the results obtained depends upon exact determining the pressure of saturated vapour of pure components. The deviations in comparison with experimental data for the system investigated: ethyl acetate — ethanol did not exceed 0.1%. A method given by Othmer requiring the knowledge of the heat of evaporation of the mixture has also been discussed.

Wyznaczenie krzywych równowagi ($x - y$) międzyfazowej układu ciecz—para, tzn. zależności składu fazy parowej w stanie równowagi z fazą ciekłą pod stałym ciśnieniem przeprowadza się w aparatach różnego typu¹⁾. Pomiaru te pozwalają równocześnie ustalić zależność temperatury wrzenia mieszanin cieczy od ich składu i na tej podstawie wykreślić krzywą składu cieczy ($x - t$) oraz krzywą składu fazy parowej ($y - t$). Dane otrzymane na drodze doświadczalnej są zawsze najpewniejsze. W wielu jednak przypadkach z powodu braku omawianych wielkości w literaturze, czy niemożności wyznaczenia ich w sposób doświadczalny, stosuje się metody obliczeniowe, które

wnioskować o składzie par w równowadze nad cieczą. Ponieważ ta ostatnia zależność posiada zasadnicze znaczenie w obliczeniach inżynierskich starano się opracować metody pozwalające wykorzystać krzywą składu cieczy do obliczenia krzywej równowagi. W niniejszym artykule podaje się metodę wyprowadzoną na drodze empirycznej na podstawie licznych danych doświadczalnych, która może być uzasadniona teoretycznie przy pomocy równania van Laara. Aby zapoznać szerzej czytelnika z poruszonymi zagadnieniami, omówimy najpierw metodę opracowaną przez Othmera i współpracowników³⁾.

Othmer⁴⁾, korzystając z uproszczonego równania Clausiusa-Clapeyrona, uzasadnił teoretycznie prostoliniową zależność prężności par nasyconych czystych cieczy na wykresie Coxa. Równanie podane przez niego posiada postać:

$$\frac{d \ln P_i}{d \ln P_w} = \frac{\lambda_i}{\lambda_w} \quad [1 a]$$

lub w postaci scałkowanej:

$$\lg P_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_w} \cdot \lg P_w + C \quad [1 b]$$

gdzie: P_i , P_w — oznaczają prężności par nasyconych danej cieczy i cieczy wzorcowej

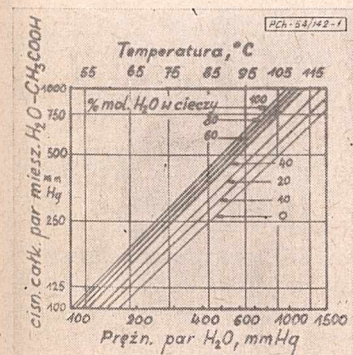
λ_i , λ_w — molowe ciepła parowania obu cieczy

C — stała charakterystyczna dla danego układu.

Ponieważ wielkości doświadczalne prężności par w układzie $\lg P_w - \lg P_i$ w tej samej temperaturze dają zależności pro-

stoliniowe⁵⁾, iloraz ciepła parowania $\frac{\lambda_i}{\lambda_w}$ powinien posiadać wartość stałą w danym zakresie temperatury. Iloraz ten jest w rzeczywistości zmienny, należy zatem przypuszczać, że kompensacja tych odchyleń zachodzi na skutek odchyleń od uproszczonego równania Clausiusa-Clapeyrona, które było zastosowane przy wyprowadzaniu równania [1], o czym wspomniano już w poprzednim artykule⁶⁾.

Othmer⁷⁾ zastosował metodę Coxa do graficznego przedstawiania zależności sumarycznej prężności par nad dwuskładni-



Rys. 1. Ciśnienie par nad wodnym roztworem kwasu octowego jako funkcja ciśnienia par wody w tej samej temperaturze (wykres Coxa).

re dla układów rzeczywistych mogą dać wyniki wystarczająco dokładne do obliczeń dla projektowania aparatów przemysłowych²⁾.

W literaturze często zależność temperatury wrzenia mieszanin podawana jest jako funkcja składu pod stałym ciśnieniem. Dane te jak wiadomo służyć mogą do wykreślenia krzywej składu cieczy.

Zależność taką wyznaczyć można doświadczalnie łatwiej niż krzywą równowagi.

Istota pomiaru polega bowiem na wyznaczeniu całkowitej prężności par nasyconych nad mieszaniną w określonych temperaturach. Z danych tych nie można jednak bezpośrednio wy-

kową mieszaniną cieczy w stanie równowagi międzyfazowej. Na rys. 1 pokazano wykres dla mieszaniny kwas octowy—woda przy czym za ciecz odniesienia (wzorcową) przyjęto wodę. W podobny sposób można wykreślić linie cząstkowych prężności par składników. Na rys. 2a i b uwidoczniło te wykresy dla wody i kwasu octowego w mieszaninie jako funkcję prężności par czystej wody.

W myśl prawa Daltona ułamek molowy składnika mieszaniny w fazie gazowej y_i równy jest ilorazowi cząstkowej prężności tego składnika p_i i ciśnienia ogólnego P :

$$y_i = \frac{p_i}{P}; \text{ stąd } \lg y_i = \lg p_i - \lg P$$

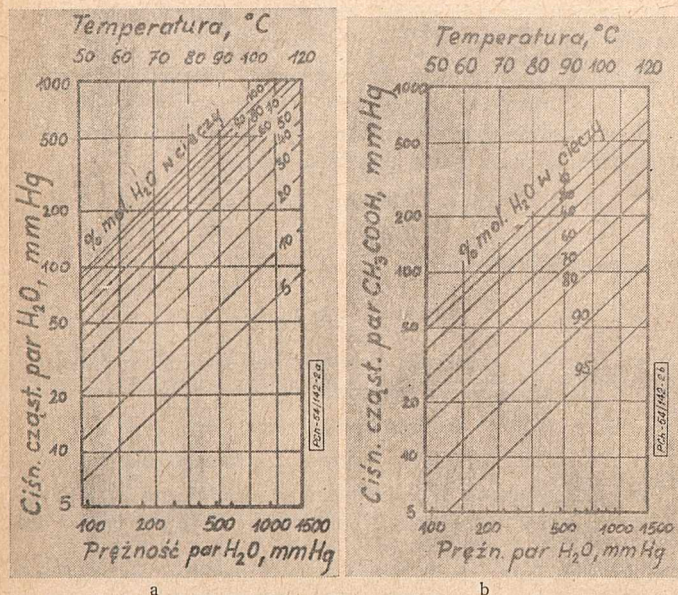
Dzieląc otrzymane równanie stronami przez logarytm prężności par nasyc. czystej cieczy wzorcowej $\lg P_w$ otrzymuje się:

$$\frac{\lg y_i}{\lg P_w} = \frac{\lg p_i}{\lg P_w} - \frac{\lg P}{\lg P_w} \quad [2]$$

Ponieważ oba wyrazy prawej strony równania dają w interpolacji graficznej na wykresie Coxa linię prostą, zależność $\lg y_i = f(\lg P_w)$ winna dać również zależność prostoliniową. Wykresy tych funkcji układu woda—kwas octowy pokazano na rys. 3. Dla przypadku czystych cieczy, których prężność par nasycionych przedstawiona jest w postaci prostoliniowej na wykresie Coxa, nachylenie linii odpowiadać winno stosunkowi ciepła parowania danej cieczy i cieczy wzorcowej; w przypadku mieszanin natomiast — stosunkowi ciepła parowania mieszaniny i czystej cieczy wzorcowej. Rozpatrując wykres na rys. 1 należy zauważyć, że mieszaniny o składach, którym odpowiadają poszczególne proste, są w stanie równowagi z fazą parową o innym składzie niż ciecz. Jeżeli założy się, że ilość cieczy w porównaniu z objętością parową jest bardzo duża, skład cieczy można uważać za stały przy wytworzeniu się nad nią fazy parowej. Efekt cieplny parowania odnosić jednak należy do składu fazy parowej i oznacza się go przez λ_y . Znajdąc nachylenie prostej m dla danego składu cieczy x oraz ciepło parowania cieczy wzorcowej λ_w można w zasadzie obliczyć λ_y :

$$\lambda_y = m_x \cdot \lambda_w \quad [3a]$$

Wprowadzając ułamki molowe w parach dla danego ciała y_i i cieczy wzorcowej y_w :



Rys. 2. Wykresy Coxa dla ciśnień cząstkowych par: a) wody, b) kwasu octowego — nad ich mieszaniną cieczy.

$$\lambda_y = y_w \cdot \lambda_w + \gamma_i \cdot \lambda_i \quad [3b]$$

gdzie: λ_i oznacza ciepło parowania danej czystej cieczy. Wartość tę obliczyć można z nachylenia prostej dla danej cieczy:

$$\lambda_i = m_i \cdot \lambda_w \quad [4]$$

gdzie: m_i oznacza nachylenie wspomnianej prostej.

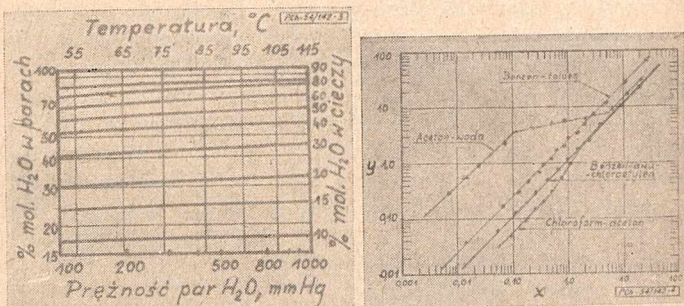
Tabela 1. Obliczanie składu fazy parowej dla układu etanol—woda pod ciśnieniem 760 mm Hg z krzywej składu fazy ciekłej ($x - T$).

x	ΔT	λ_x	T_{oK}	y
0,00 — 0,05	9,0	9590	364,0	0,285
0,05 — 0,10	4,5	9580	359,5	0,415
0,10 — 0,15	2,2	9570	357,4	0,479
0,15 — 0,20	1,3	9560	356,1	0,519
0,20 — 0,25	0,9	9550	355,2	0,547
0,25 — 0,30	0,7	9540	354,5	0,572
0,30 — 0,35	0,5	9530	354,0	0,592
0,35 — 0,40	0,5	9520	353,5	0,617
0,40 — 0,45	0,35	9510	353,15	0,632
0,45 — 0,50	0,40	9500	352,75	0,653
0,50 — 0,55	0,35	9490	352,45	0,672
0,55 — 0,60	0,35	9480	352,05	0,703
0,60 — 0,65	0,25	9470	351,80	0,730
0,65 — 0,70	0,4	9460	351,4	0,771
0,70 — 0,75	0,25	9450	351,15	0,800
0,75 — 0,80	0,15	9440	351,0	0,817
0,80 — 0,85	0,10	9430	350,9	0,868
0,85 — 0,90	—	—	—	0,884
0,90 — 0,95	0,2	9410	350,5	0,930

Na podstawie tych równań oraz wprowadzając $y_w = 1 - y_i$ otrzymuje się ułamek molowy danej cieczy w parach z nachylen prostych dla danego stężenia składnika w cieczy i czystej cieczy:

$$y_i = \frac{m_x - 1}{m_i - 1} \quad [5]$$

Równanie powyższe pozwala zatem obliczyć skład fazy parowej w równowadze z ciekłą, jeżeli znane są m_x i m_i . Otrzy-



Rys. 3. Wykres funkcji $\lg y_i = f(\lg P_w)$ dla pary wodnej nad mieszaniną woda — kwas octowy.

mana zależność nie uwzględnia jednak wpływu ciśnienia całkowitego na skład fazy parowej i dlatego może być stosowana tylko do celów orientacyjnych. Othmer wykorzystuje podane równanie raczej do wyznaczania ciepła parowania mieszanin, których znajomość jest przydatna w jego metodzie stosowanej do wyznaczania krzywej równowagi z krzywej składu cieczy opisanej niżej.

Othmer i współpracownicy³⁾ opierając się na termodynamicznym równaniu Gibbsa-Duhema, uproszczonym równaniu Clausiusa-Clapeyrona i prawie Daltona odnośnie addytywności cząstkowych prężności par, uwzględniając również zależność współczynnika aktywności od temperatury, wyprowadzili równanie opisujące stan równowagi międzyfazowej cieczy—para:

$$\left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \left(\frac{d y}{d x} \right)_P = \frac{\lambda_x}{RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)_P \quad [6]$$

Wychodząc ze składu fazy parowej otrzymali oni drugie równanie:

$$\left(\frac{x}{y} - \frac{1-y}{1-x} \right) + \frac{y \cdot d \lg \gamma_1}{dx} + \frac{(1-y) d \lg \gamma_2}{dx} = \frac{\lambda_y}{RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)_P \quad [7]$$

Tabela 2. Wartości m dla różnych układów

Lp.	Układ	$\frac{\beta_1}{\beta_0} - 0,03$	m	Odnosniki do literatury
1	woda kwas-octowy	0,789	0,935 $P = \text{const.}$	9
2	aceton-woda	0,0164	0,19	10
3	aceton-metanol	0,417	0,71	11
4	aceton-etanol	0,497	0,75	8
5	etanol-benzen	0,0254	0,22	8
6	benzen-dwuchloroetylen	0,97	1,0	12
7	czterochlorek węgla-benzen	0,88	0,935	13
8	czterochlorek węgla-octan etylu	0,62	0,83	14
9	dwusiarczek węgla-czterochlorek węgla	0,81	0,935	13
10	dwusiarczek węgla-aceton	0,0395	0,34	13
11	aceton-chloroform	2,76	1,35	13
12	etanol-woda	0,092	0,42	15
13	octan etylu-etanol	0,27	0,59	16
14	woda-glikol etylenu	2,60	1,39	17
15	izopropanol-eter izopropylowy	0,103	0,47	18
16	metanol-woda	0,37	0,68	19
17	woda-hydrazyna	3,62	1,57	20
18	n-butanol acetaldehyd-dwubutyl. acetal	0,20	0,56	21
19	n-heksan-benzen	0,47	0,77	22
20	n-heptan-toluen	0,7	0,87	23
21	n-butanol-n-octan butylowy	0,337	0,7029	24
22	metanol-woda	0,52	0,72 $T = \text{const.}$	25
23	aceton-metanol	0,327	0,63	26
24	etanol-woda	0,095	0,37	27
25	eter etylowy-aceton	0,346	0,75	28
26	dwusiarczek-węgla benzen	0,54	0,80	29
27	benzen-izopropanol	0,04	0,23	30
28	chloroform-etanol	0,094	0,44	31
29	benzen-cykloheksan	0,606	0,85	32
30	metanol-woda	0,33	0,62	33
31	czterochlorek węgla-benzen	6,88	0,935	34
32	czterochlorek węgla-octan etylu	0,69	0,86	34
33	jodek etylowy-octan etylu	0,535	0,80	34
34	metanol-dwusiarczek węgla	0,22	0,56	34
35	dwusiarczek węgla-aceton	0,033	0,29	34
36	aceton-chloroform	4,07	1,45	34
37	toluen-kwas octowy	0,163	0,54	34
38	benzen-kwas octowy	0,202	0,58	34

gdzie: λ_x oznacza ciepło parowania 1 g mola mieszaniny o składzie x łącznie z ciepłem rozpuszczania,

γ_1, γ_2 — współczynniki aktywności składników mieszaniny.

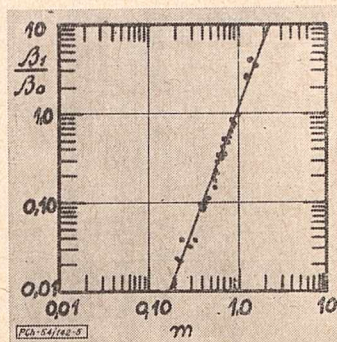
Ułamki molowe w cieczy i parach x, y odnosi się do składnika niżej wrzającego:

$$\lambda_x = \bar{\lambda}_1 \cdot x + \bar{\lambda}_2(1-x) \quad [8]$$

$$\lambda_y = \bar{\lambda}_1 \cdot y + \bar{\lambda}_2(1-y)$$

Z powyższych wzorów obliczyć można ciepło parowania mieszanin, przy czym $\bar{\lambda}_1, \bar{\lambda}_2$ oznaczają cząstkowe ciepła parowania składników w mieszaninie. Dla mieszanin doskonałych wielkości te równe są ciepłom parowania czystych składników. Równania [6] i [7] odnoszą się do stałego ciśnienia P . Pozwalają one obliczyć skład fazy parowej w równowadze z fazą ciekłą, jeżeli

znana jest krzywa składu ($x - t$) pod danym ciśnieniem P . Mając więc do dyspozycji wykres $x - t$ dla danej mieszaniny, rozwiązuje się omawiane równanie różniczkowe przyjmując z wykresu składu małe przyrosty Δx zaczynając od $x = 0$ i $y = 0$



Rys. 5. Zależność $\frac{\beta_1}{\beta_0} - 0,03 = f(m)$ dla układów podanych w tabeli 2.

i odpowiadające im przyrosty temperatury ΔT . Dane te podstawia się do równania [6], które po wprowadzeniu skończonych przyrostów przyjmuje postać:

$$\frac{y-x}{y(1-y)} \Delta y = \frac{\lambda_x}{RT^2} \Delta T \quad [9]$$

Przykład obliczenia składu fazy parowej dla układu etanol-woda pod ciśnieniem $P = 760$ mm Hg podano w tabeli 1. W przypadku tym przyjmowano $\Delta x = 5\%$ mol.

Druga metoda rozwiązania równania różniczkowego [6] oparta jest na graficznej interpretacji stanu równowagi międzyfazowej podanej przez Hiratę⁸). Okazuje się bowiem, że zależność:

$$Y = f(X) \quad \text{gdzie} \quad Y = \frac{y}{1-y}, \quad X = \frac{x}{1-x}$$

Wykreślona w układzie $lg - lg$ daje dla mieszanin dwuskładnikowych linię prostą nachyloną do osi x pod kątem 45° . W przypadku układów niedoskonałych otrzymuje się po 3 linie proste. Prosta dla wysokich wartości x posiada prawie zawsze nachylenie $= 1$ (45°), dla małych wartości x — w przeważającej ilości przypadków także równe 1, rzadko nieco mniejsze. Nachylenie prostej dla pośredniego zakresu stężeń jest różne i charakterystyczne dla danej mieszaniny. Dla wszystkich 3 prostych można napisać równania:

$$Y = \beta_0 \cdot X \quad \text{dla małych wartości } x \quad [10]$$

$$Y = \beta_1 \cdot X \quad \text{dla dużych wartości } x \quad [11]$$

$$Y = \beta_m \cdot X^m \quad \text{dla pośrednich wartości } x \quad [12]$$

Wykresy te dla kilku układów pokazano na rys. 4. Stwierdzono doświadczalnie, że wartość wyrażenia $\frac{\beta_1}{\beta_0} - 0,03$ jest ściśle związana z nachyleniem m środkowej linii i można ją wyrazić równaniem:

$$\frac{\beta_1}{\beta_0} - 0,03 = m^{2,67} \quad [13]$$

Wartości m dla szeregu układów podano w tabeli 2 oraz oznaczono na wykresie 5.

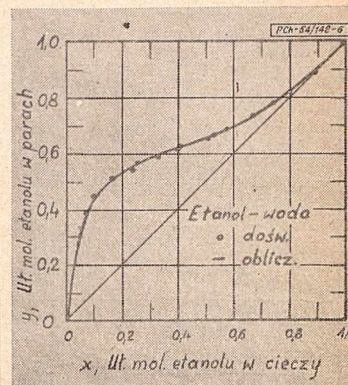
Wprowadzając do równania [6] wyrażenia:

$$x = \frac{X}{1+X}; \quad 1-x = \frac{1}{1+X}; \quad dx = \frac{dX}{(1+X)^2};$$

$$y = \frac{Y}{1+Y}; \quad 1-y = \frac{1}{1+Y}; \quad dy = \frac{dY}{(1+Y)^2}$$

otrzymuje się:

$$f(T) = \frac{\lambda_x}{RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)_P = \left(\frac{x}{y} - \frac{1-x}{1-y} \right) \left(\frac{dy}{dx} \right)_P = \frac{1-x}{y} \left(\frac{x}{1-x} - \frac{y}{y-1} \right) \left(\frac{dy}{d} \right)_P \quad [14]$$



Rys. 6. Krzywa równowagi dla układu etanol-woda pod ciśnieniem 760 mm Hg.

Tabela 3. Wyniki obliczeń dla układu etanol—woda

x		T			m		$f(T) = \frac{x}{RT^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)$		β		
$\frac{0,0}{0,019}$ $dx = 0,019$ $x_0 = 0,0095$		$\frac{100}{95,5}$ $(-4,5) = dT$ $T_{sr.} = 370,5$			1,0		— 8,42		10,1		
$\frac{1,0}{0,8943}$ $dx = 0,1057$ $x_1 = 0,9471$		$\frac{78,3}{78,15}$ $(0,15) = dT$ $T_{sr.} = 351,2$			1,0		0,054		0,947		
$\frac{0,3965}{0,3273}$ $dx = 0,0692$ $x_m = 0,3619$ $X_m = 0,568$		$\frac{80,7}{81,5}$ $(-0,8) = dT$ $T_{sr.} = 354,1$			0,4		0,446		2,04		
x	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95
$y_{obl.}$	0,35	0,44	0,52	0,58	0,63	0,67	0,71	0,75	0,80	0,895	0,945
$y_{dosw.}$	0,32	0,44	0,50	0,58	0,62	0,67	0,70	0,75	0,81	0,895	0,940

gdzie: $f(T) = \frac{1+X}{1+Y} \cdot \frac{X-Y}{Y} \cdot \frac{dY}{dX}$ [15]

Wprowadzając wyrażenie $\frac{dY}{dX}$ z równań [10], [11] i [12] otrzymuje się dla małych i dużych wartości X :

$$f_0(T) = f_1(T) = \frac{1+X}{1+Y} \cdot \frac{X-Y}{X} \quad [16]$$

dla pośrednich wartości X :

$$f_m(T) = \frac{m \cdot (1+X)}{1+Y} \cdot \frac{X-Y}{X} \quad [17]$$

Współczynnik β dla wszystkich 3 zakresów stężeń wyraża się odpowiednimi równaniami:

$$\beta_0 = \frac{1 - f_0(T)(1 - x_0)}{1 + f_0(T) \cdot x_0} \quad [18]$$

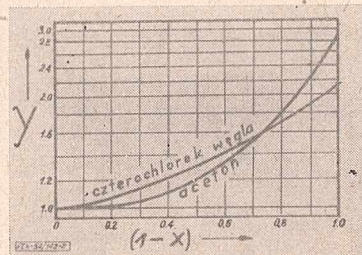
$$\beta_1 = \frac{1 - f_1(T)(1 - x_1)}{1 + f_1(T) \cdot x_1} \quad [19]$$

$$\beta_m = x^{1-m} \cdot \frac{m - f_m(T)(1 - x_m)}{1 + f_m(T) \cdot x_m} \quad [20]$$

W równaniach tych x_0 oznacza średnią arytmetyczną z $x = 0$ i małego przyrostu x_0 , podobnie x_1 dla $x_1 = 1$ i małej zmiany x_1 , x_m — średnią arytmetyczną z pewnej dowolnie obranej

rowania czystego składnika wyżej wrzącego, przy $x \rightarrow 1$ — składnika niżej wrzącego. Mając te dane wyznacza się z równań [18] i [19] wartości β_0 i β_1 . Dane te wystarczają do wykreślenia 2 prostych na wykresie podanym na rys. 4 zakładając, że kąt ich nachylenia wynosi 45° . Następnie z równania [13] oblicza się nachylenie m prostej dla pośrednich wartości X , a funkcję $f_m(T)$ przy pomocy wzoru [14] posługując się wykresem $x-T$, przy czym znane winno być ciepło parowania mieszaniny λ_x o składzie pośrednim x_m . Wreszcie wartość β_m pozwala obliczyć równanie [20]. Dane te wykorzystuje się do wykreślenia linii na wykresie rys. 4 w myśl równania [12]. Z otrzymanego w opisany sposób wykresu $X - Y$ korzysta się

w celu sporządzenia wykresu krzywej równowagi $x - y$ tzn. do wyznaczenia składu fazy parowej w równowadze z fazą ciekłą. Jako przykład dla zilustrowania metody podano sposób obliczenia zastosowany do układu etanol — woda w tabeli 3.

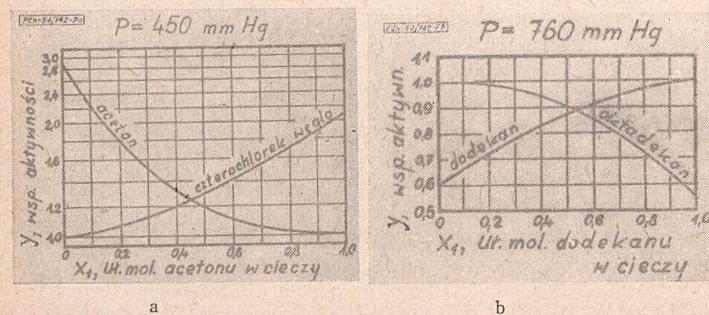


Rys. 8. Współczynnik aktywności dla acetonu i czterochlorku węgla w mieszaninie.

Na podstawie tych danych (tabela 3) wykreślono krzywą równowagi

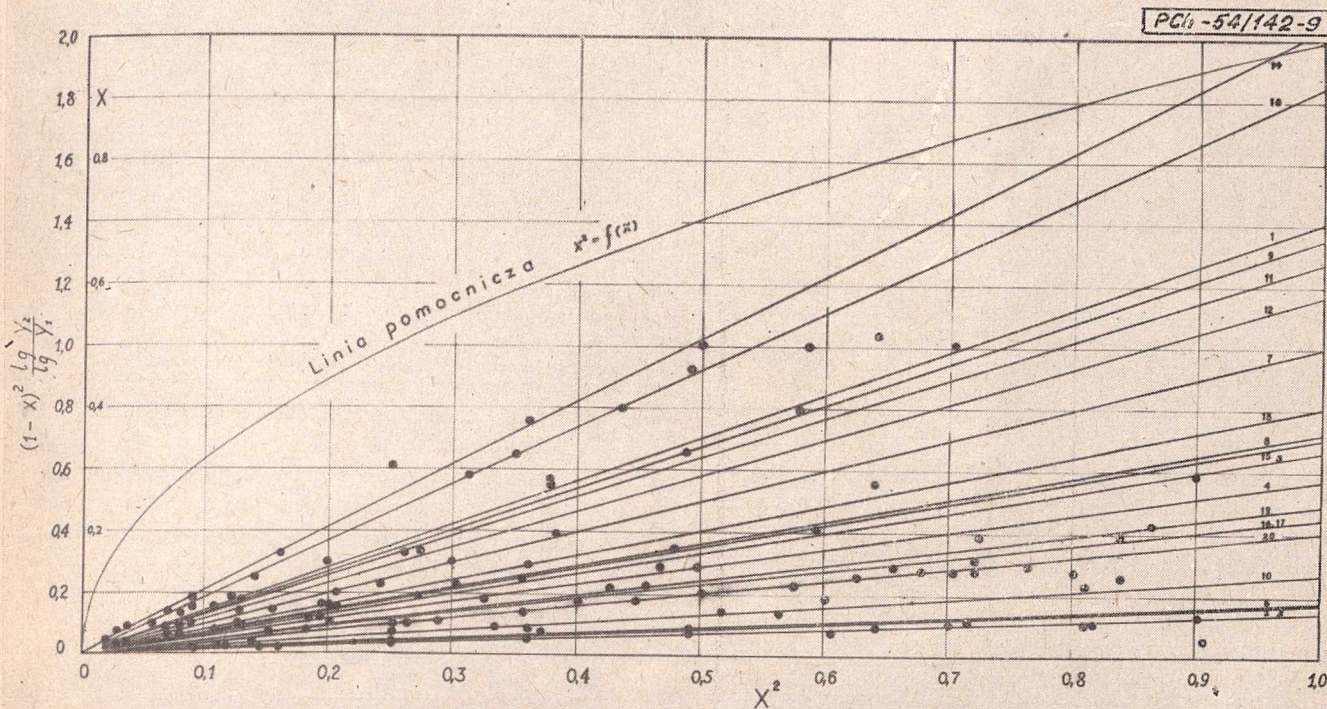
przedstawioną na rys. 6. Niekiedy dane $x - y$ otrzymane z wykresu $X - Y$ mogą dawać na wykresie krzywej równowagi pewne załamania w miejscach odpowiadających przesunięciu się prostych. Załamania te należy wówczas wygładzić, co nie wpływa w sposób znaczący na dokładność otrzymanych wyników.

Opisana metoda Othmera unika wprawdzie konieczności stosowania współczynników aktywności, wprowadza jednak inne wielkości jak np. ciepło parowania mieszanin, których wyznaczenie jest kłopotliwe i może być obciążone błędami. Wyznaczenie tych wielkości z nachylenia linii na wykresie Coxa jest w zasadzie przybliżone i nie uwzględnia wpływu ciśnienia a tym samym temperatury. Jak już bowiem wspomiano stosunek ciepła parowania danej cieczy i cieczy wzorcowej w pewnym zakresie temperatur ulega zmianie, a prostoliniowość na wykresach Coxa tłumaczy się kompensacją tych odchyśleń od uproszczonego równania Clausiusa-Clapeyrona. Poza tym zarówno metoda algebraiczna jak i graficzna rozwiązania równań podanych przez Othmera wymaga dosyć dużego nakładu pracy.



Rys. 7. Współczynniki aktywności dla układów wykazujących odchylenia od prawa Raoult'a: a) dodatnie, b) ujemne.

pośredniej wartości x i małego przyrostu x_m . Wartości funkcji $f_0(T)$ i $f_1(T)$ oblicza się przy pomocy równania [14]. Za dT i dx podstawia się odpowiednie przyrosty ΔT i Δx z wykresu składu fazy ciekłej. Ciepła parowania przyjmuje się natomiast dla czystych składników ponieważ przy $x \rightarrow 0$ jest ciepłem pa-



Rys. 9. Wykres funkcji: $x \frac{\lg \gamma_2}{\lg \gamma_1} = f(x_1^2)$ dla różnych układów.

Na podstawie licznych danych doświadczalnych jakie znajdują się w literaturze, można stwierdzić, że współczynniki aktywności składników mieszanin cieczy przedstawione graficznie leżą przeważnie na krzywych o podobnym przebiegu. Krzywe te dla mieszanin, których składniki wykazują dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a opadają ze zwiększeniem się stężenia odpowiedniego składnika, względnie wznoszą się gdy zachodzą ujemne odchylenia od prawa Raoult'a. Dla granicznych wartości stężenia gdy $x \rightarrow 1$, współczynniki aktywności posiadają wartość równą jedności. Na rys. 7a i b pokazano przebieg omawianych krzywych dla układów: aceton czterochlorek węgla i dodekan — oktaleden.

Gdyby na osi odciętych odkładać stężenia obu składników w jednym kierunku nie uwzględniając zależności $x_1 + x_2 = 1$ otrzymaloby się krzywe o podobnym przebiegu jak krzywe prężności par nasyconych cieczy. Na rys. 8 pokazano taki wykres dla acetonu i czterochloru węgla w mieszaninie. Zasadnicza różnica polega na tym, że zależność $x - \gamma$ dla tego samego składnika posiadać może inny przebieg dla różnych mieszanin; tzn. że krzywa współczynników aktywności np. dla acetonu przebiegać będzie inaczej jeżeli składnik ten znajdować się będzie w mieszaninie z czterochlorkiem węgla niż z etanolem lub innym, drugim składnikiem.

Ujęcie we wspólną zależność obu krzywych w tym przypadku nastroczałoby jeszcze dodatkowe trudności związane z niejednorodną skalą osi odciętych. Zachowując skalę jednolitą, wycechowaną w jednostkach stężenia jednego ze składników (x_1) można uzyskać proporcjonalność funkcji $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = f(x_1)$, względnie bardziej regularny przebieg funkcji:

$$\frac{\lg \gamma_2}{\lg \gamma_1} = f(x_1).$$

Ponieważ stosunek logarytmów współczynników aktywności zmienia się w granicach 0 — ∞ , dla uzyskania analogicznego przedziału zmiennej niezależnej można zastąpić ułamki molowe x_1 ilorazami $\frac{x_1}{x_2}$. Okazuje się, że funkcje naniesione na wykres

w tym układzie współrzędnych wykazują regularny przebieg dla wielu rozpatrywanych układów. Funkcje te dają wykresy prosto-

Tabela 4. Spis układów do rys. 9.

Nr wg rys. 9	u k ł a d	P mm Hg	Odnosiniki do literatury
1	aceton-czterochlorek węgla	760	35
2	acetaldehyd dwubutyloacetalu-n-butanol	762	21
3	czterochlorek węgla -n-propanol	760	36
4	cis-dwuchloroetylen-metanol	760	37
5	cis-dwuchloroetylen-etanol	760	37
6	trans-dwuchloroetylen-etanol	760	37
7	cis-dwuchloroetylen-tetrahydrofuran	760	38
8	trans-dwuchloroetylen-tetrahydrofuran	760	38
9	cis-dwuchloroetylen-eter izopropylowy	760	38
10	cis-dwuchloroetylen-mrówczan etylu	760	37
11	cis-dwuchloroetylen-octan metylu	760	37
12	cis-dwuchloroetylen-aceton	760	37
13	cis-dwuchloroetylen-2-butanon	760	37
14	etanol-woda	4,2 at.	39
15	metanol-metyloetyloketon	760	40
16	metylal-cis-dwuchloroetylen	760	38
17	metylal-trans-dwuchloroetylen	760	38
18	2-propanol- woda	760	41
19	woda -3-hydroksy-3-metylo-2-butanon	770	42
20	woda-2-metylo-2-butin-2-ol	768,3	42

liniowe, jeżeli na osi odciętych zastąpi się iloraz ułamków molo-
wych jego kwadratem:

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2$$

Wykreślenie zależności w zakresie $0 - \infty$ jest jednak kłopotliwe, a wykresy takie mogą okazać się mało dokładnymi. Uniknąć tego można przez pomnożenie obu współrzędnych przez

$$x_2^2, \text{ dzięki czemu uzyskuje się funkcję: } x_2^2 \frac{\lg \gamma_2}{\lg \gamma_1} = f(x_1)^2,$$

której wartości leżą w granicach $0 - 1$.

Szereg mieszanin, dla których wykreślono omawianą funkcję, stosuje się do zależności prostoliniowej, co pokazano na rys. 9. Równanie tych prostych wyrazić można zatem w postaci:

$$x_2^2 \frac{\lg \gamma_2}{\lg \gamma_1} = C \cdot x_1^2 \quad [21]$$

gdzie C oznacza wartość stałą. Wartość tę uważać można za charakterystyczną dla danej mieszaniny i ewentualnych warunków. Przy sporządzaniu wykresów zauważono, że w zakresie dużych stężeń składnika niżej wrzącego ($x_1 = 0,9 - 1$) punkty są czasem porożrzucane i nie leżą na linii prostej. Wobec tego, że nie zauważono tendencji do regularnego ich ugrupowania, należy przypuszczać, że spowodowane jest to niedokładnością pomiaru temperatury lub prężności par czystych składników. Odchylenia te bowiem przy zbliżaniu się wartości $\lg \gamma_1$ do 0 posiadają duży wpływ na wartość rzędnej. Poważne znaczenie posiadać może tutaj również dokładność pomiaru składu fazy ciekłej, która przy małych wartościach w kwadracie wywierać może duży wpływ. Odchylenia w zakresie małych stężeń x_1 zachodzą znacznie rzadziej i są raczej nieznaczne. Przy wykreślaniu prostych nie posiadają też one większego znaczenia, ponieważ dla $x_1 = 0$ współczynnik aktywności $\gamma_1 = 1$, $\lg \gamma_1 = 0$ i wartość $x_2^2 \frac{\lg \gamma_2}{\lg \gamma_1} = 0$, prosta więc powinna przechodzić przez początek układu.

Badając związek równania [21] z zależnościami Margulesa i van Laara okazało się, że równanie uzasadnić można przy pomocy zmodyfikowanego równania van Laara⁴³. Ostatnie posiada następującą postać:

$$\lg \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{x_1}{x_2}\right)^2}; \quad \lg \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B}{A} \cdot \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \quad [22]$$

gdzie: A i B oznaczają stałe charakterystyczne dla danej mieszaniny. Wprowadzając równania [22] do [21] otrzymuje się:

$$\frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{x_1}{x_2}\right)^2} = C \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2; \quad \text{oraz po uproszczeniu: } \frac{A}{B} = C \quad [23]$$

Okazuje się zatem, że stałe A i B zastąpić można jedną stałą — ich ilorzem będącym wielkością charakterystyczną dla danej mieszaniny. Równanie van Laara obowiązuje ściśle tylko do stanów równowagi w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Wpływ temperatury wyrazić można jednak zastępując wartości A i B innymi wielkościami: $A' = TA$, $B' = TB$ ⁴⁴), gdzie T oznacza absolutną temperaturę układu, a A' i B' są stałymi charakterystycznymi dla danej mieszaniny, niezależnie od temperatury. Stała C nie będzie zatem również zależała od temperatury. Stałe A' i B' nie uwzględniają jednak wpływu ciśnienia, co potwierdza się w zależności wartości C od ciśnienia dla mieszanin dwuskładnikowych. W równaniu [21] współczynniki aktywności zastąpić można wyrażeniami z równania:

$$Py_i = \gamma_i \cdot P_i \cdot x_i \quad [24]$$

Tabela 5. Porównanie wartości C obliczonych z równań [23] i [26].

L. p.	u k ł a d	P mm Hg	C	A	B	$\frac{A}{B}$	Odnosi- ni- ki do li- teratury
1	Heksan-etanol	760	0,6353	0,680	1,12	0,6071	45
2	Octan metylu- -metanol	760	0,1081	0,462	0,462	1,000	46
3	Aceton-metanol	760	0,9844	0,243	0,243	1,000	47
4	Benzen-izo- propanol	760	0,7456	0,591	0,845	0,6994	30
5	Octan etylu- -etanol	760	0,989	0,384	0,389	1,000	46

gdzie: P oznacza ciśnienie całkowite par lub ciśnienie pod jakim wrze układ

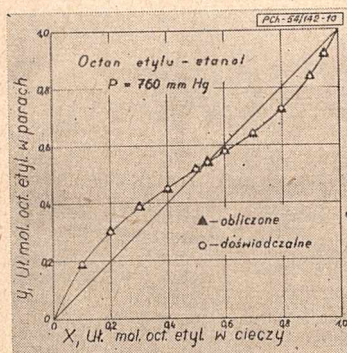
P_i prężność par nasyconych czystego składnika w temperaturze układu.

W wyniku otrzymuje się zatem ostateczne równanie po uprzednim wprowadzeniu:

$$x_2 = 1 - x_1, \quad y_2 = 1 - y_1 \text{ oraz } x_1 = x, \quad y_1 = y:$$

$$(1-x)^2 \cdot \frac{\lg \frac{P(1-y)}{P_2(1-x)}}{\lg \frac{P \cdot y}{P_1 \cdot x}} = C \cdot x^2 \quad [25]$$

Równanie powyższe służyć może do wyznaczenia krzywej równowagi ($x - y$) na podstawie znajomości krzywej składu cieczy



Rys. 10. Krzywa równowagi dla układu octan etylu-etanol pod ciśnieniem 760 mm Hg.

($x - t$) pod danym ciśnieniem P . Stałą C wyznaczyć można na podstawie jednego pomiaru stanu równowagi międzyfazowej, najlepiej w zakresie średnich stężeń x . Dla mieszaniny o składzie azeotropowym $x = y$ równanie [25] przybiera postać:

$$(1-x)^2 \cdot \frac{\lg \frac{P}{P_2}}{\lg \frac{P}{P_1}} = C x^2 \quad [26]$$

Znając zatem skład azeotropu x , ciśnienie P i prężności par P_1 , P_2 czystych składników w temperaturze wrzenia azeotropu wyznaczyć można stałą C i zastosować ją do wyznaczania składu fazy parowej dla całego zakresu x . W tabeli 5 porównano wartości otrzymane dla stałej C z równań [23] i [26].

Sposób posługiwania się równaniem [25] jest następujący: mając do dyspozycji zależność temperatury wrzenia mieszaniny od jej składu pod danym ciśnieniem ($x - t$) podstawia się do równania wartości P , x i odpowiadające danej temperaturze prężności par czystych składników P_1 i P_2 oraz stałą C . Metodą kolejnych przybliżeń dobiera się wartości y do chwili sprawdzenia się zależności. Wartość y , dla której sprawdza się równanie odpowiada składowi par w równowadze z cieczą o składzie x . Zazwyczaj dwa lub trzy działania wystarczają do rozwiązania zadania jeżeli stosuje się graficzny sposób interpolacji.

Stosując wyżej opisaną metodę obliczono krzywą równowagi dla układu octan etylu — etanol pod ciśnieniem 760 mm Hg. Mieszanina ta daje azeotrop zawierający ułamek molowy octanu etylu $x = 0,54$; wrzący w temperaturze 71,8°C. Przy pomocy wzoru [26] obliczono stałą $C = 0,989$ i zastosowano we wzorze [25] do obliczenia składu fazy parowej. Zależność temperatury wrzenia mieszanin od składu podano w tabeli 6.

Tabela 6. Porównanie danych doświadczalnych z obliczonymi przy pomocy wzoru [25] dla układu: octan etylu — etanol.

Temperatura °C	Ułamek molowy octanu etylu		
	faza ciekła	faza parowa	
	$x_{\text{dośw.}}$	$y_{\text{dośw.}}$	$y_{\text{obl.}}$
78,3	0	0	0
75,5	0,1	0,187	0,187
73,9	0,2	0,305	0,306
72,8	0,3	0,389	0,390
72,1	0,4	0,457	0,456
71,8	0,5	0,516	0,517
71,8	0,54	0,540	0,540
71,9	0,6	0,576	0,577
72,2	0,7	0,644	0,642
73,0	0,8	0,726	0,725
74,7	0,9	0,837	0,838
76,0	0,95	0,914	0,914
77,1	1,0	1,0	1,0

W tabeli zamieszczono również doświadczalne i obliczone dane odnośnie składu fazy parowej w równowadze z fazą ciekłą. Krzywą równowagi wykreśloną na podstawie tych danych przedstawia rys. 10.

Jak wynika z powyższych danych zgodność wartości obliczonych z danymi z doświadczeń jest bardzo dobra, co pozwala przyjąć, że opisana metoda będzie mogła być stosowana do szybkiego i dokładnego wyznaczania krzywej równowagi z krzywej składu fazy ciekłej.

Otrzymano 19. III. 54.

Literatura

1. M. Bułaka, J. Majewski, *Przem. Chem.*, (31)8, 551, (1952)
2. M. Bułaka, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, (32)9, 513, (1953)
3. D. F. Othmer, L. G. Ricciardi, M. S. Thaker, *Ind. Engng. Chem.*, 45, 1815, (1953)
4. D. F. Othmer, *Ind. Engng. Chem.* 32, 841, (1940)
5. E. R. Cox, *Ind. Engng. Chem.*, 15, 592, (1923)
6. M. Bułaka, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, (33)10, 6, (1954)
7. D. F. Othmer, R. Gilmont, *Ind. Engng. Chem.*, 36, 858, (1944)
8. M. Hirata, *Chem. Eng. (Japan)*, 13, 138, (1949)

9. L. W. Cornell, R. E. Montanna, *Ind. Engng. Chem.*, 25, 851, (1942)
10. D. F. Othmer, F. R. Morley, *Ind. Engng. Chem.*, 38, 751, (1946)
11. S. Uchida, praca nie opublikowana
12. E. R. Smith, H. J. Matheson, *J. Res. nat. Bur. Standards*, 20, 261, (1938)
13. M. A. Rosanof, E. W. Easley, *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 979, (1909)
14. P. W. Schutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 269, (1939)
15. J. S. Oavey, W. K. Lewis, *Ind. Engng. Chem.*, 24, 882, (1932)
16. C. C. Furnas, W. B. Leighton, *Ind. Engng. Chem.*, 29, 709, (1937)
17. H. M. Trimble, W. Potts, *Ind. Engng. Chem.*, 27, 66, (1935)
18. H. C. Müller, H. Bliss, *Ind. Engng. Chem.*, 32, 123, (1940)
19. S. Uchida, H. Kato, *J. Soc. Chem. Ind. (Japan)*, 37, 525, (1934)
20. S. Uchida, M. Ogawa, *Chem. Eng. (Japan)*, 37, 733, (1934)
21. A. Z. Conner, P. J. Elving, S. Steingiser, *Ind. Engng. Chem.*, 40, 497, (1948)
22. C. O. Tonberg, F. Johnston, *Ind. Engng. Chem.* 25, 733, (1933)
23. E. C. Bromiley, D. Quiggle, *Ind. Engng. Chem.*, 25, 1136, (1933)
24. A. S. Brunjes, C. C. Furnas, *Ind. Engng. Chem.*, 27, 396, (1935)
25. J. B. Ferguson, W. S. Funnell, *J. phys. Chem.* 33, 1, (1937)
26. D. S. Morton, *J. phys. Chem.*, 33, 384, (1937)
27. H. J. E. Dobson, *J. phys. Chem.*, 127, 2866, (1925)
28. J. H. Perry, *Chem. Eng. Handbook*, New York, 1941
29. J. Sameshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1483, 1503, (1918)
30. A. L. Olsen, E. R. Washburn, *J. phys. Chem.*, 41, 457, (1937)
31. G. Scatchard, C. L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1275, (1938)
32. G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel, *J. phys. Chem.*, 43, 119, (1939)
33. S. Wreński, *Z. phys. Chem.*, 81, 1, (1912)
34. J. Zawadzki, *Z. phys. Chem.* 35, 129, (1900)
35. K. C. Bachman, E. L. Simons, *Ind. Engng. Chem.*, 44, 202, (1952)
36. J. F. Corley, L. W. Bartelsen, *Ind. Engng. Chem.*, 41, 2806, (1949)
37. N. Alpert, P. J. Elving, *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1174, (1951)
38. D. G. Flom, N. Alpert, P. J. Elving, *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1178, (1951)
39. D. F. Othmer, W. P. Moeller, S. W. Englund, *Ind. Engng. Chem.*, 43, 707, (1951)
40. W. D. Hill, M. Winkle, *Ind. Engng. Chem.*, 44, 208, (1952)
41. A. Wilson, E. L. Simons, *Ind. Engng. Chem.*, 44, 2214, (1952)
42. A. Z. Conner, P. J. Elving, J. Elving, J. Benisheck, P. E. Tobias, S. Steingiser, *Ind. Engng. Chem.*, 42, 106, (1950)
43. H. C. Carlson, A. P. Colburn, *Ind. Engng. Chem.*, 34, 581, (1942)
44. Ju Chin Chu, Ching Czen Tung, *Chem. Engng. Progr.*, 46, nr 1, 44, (1950)
45. N. Isii, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 38, 661, (1935)
46. W. A. Kirejew, A. A. Popow, *Z. prikl. Chim.*, 7, 489, (1934)
47. D. F. Othmer, *Ind. Engng. Chem.*, 20, 743, (1928)

Dn. 8 sierpnia br. nastąpi we Wrocławiu z okazji 10-lecia Polski Ludowej
otwarcie

KRAJOWEJ WYSTAWY WYNALEZCZOŚCI

i

POSTĘPU TECHNICZNEGO

Wystawę będzie można zwiedzać w ciągu sierpnia i września.

Inżynierowie i Technicy, zwiedzajcie Wystawę, która będzie Wam pomocą
w pracy codziennej!

Wpływ nieorganicznych domieszek na fizykochemiczne i mechaniczne własności koksu

Z. Szklarska-Smiałowska

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki Śląskiej
i Instytut Metalurgii

662.6:543.822:662.741.3

Zbadano wpływ mineralnych domieszek (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , CaO , SiO_2 i Na_2CO_3) w trzech różnych wsadach węglowych na własności mechaniczne i zawartość części lotnych oraz na wielkość ciepła zwilżania i stopień rozwinięcia powierzchni koksu.

Исследовано влияние минеральных примесей (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , SiO_2 и Na_2CO_3) в трех разных шихтах угля на механические свойства кокса, на содерживые в нем летучие вещества, на величину теплоты увлажнения и поверхность кокса.

The influence of mineral admixtures (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 , CaO , SiO_2 and Na_2CO_3) in three different coal charges on the mechanical properties, the content of volatile components, on the value of the heat of wetting and on the degree of surface development of coke has been investigated.

1. Wstęp

Ostatnio wielu badaczy zajmuje się strukturą węgla i koksu. Zainteresowanie coraz bardziej zwraca się w kierunku metod fizycznych i fizykochemicznych, pozwalających na wgląd w wewnętrzną budowę substancji koksowej oraz na orientowanie się w strukturze przestrzennej, czyli w „architekturze” ścianek oraz w stopniu rozwinięcia powierzchni koksu¹⁾. Nie ulega wątpliwości, że między budową wewnętrzną i architekturą szkieletu z jednej strony, a własnościami mechanicznymi koksu z drugiej strony, istnieć musi bliski związek, podobnie jak między stopniem rozwinięcia powierzchni a reaktywnością. Niestety prace na ten temat nie doprowadziły jeszcze do określenia ściślejszych korelacji między wynikami badań fizycznych i fizykochemicznych a rezultatami bezpośrednich pomiarów własności mechanicznych koksu.

Celem niniejszej pracy było dokonanie prób wykrycia tego rodzaju zależności w warunkach zmiennego składu i zmiennej zawartości popiołu. Aby uzyskać dostatecznie szeroki zakres zmian własności posłużono się próbkami uzyskanymi drogą koksowania trzech różnych mieszanek węglowych z dodatkami rozmaitych substancji nieorganicznych. Dodając różne związki nieorganiczne chciało również zbadać w jakim stopniu i w przypadku jakich składników uzyskuje się poprawę względnie pogorszenie własności kokсів otrzymanych z węgla gazowokoksujących i ich mieszanek.

Doświadczalna część pracy dzieli się na dwie części; w pierwszej omawiany jest wpływ dodatków nieorganicznych na własności mechaniczne i na zawartość części lotnych w koksie, zaś w drugiej — wpływ tych substancji na strukturę koksu, badaną metodą określania ciepła zwilżania i izoterm adsorpcji. Jako dodatki zostały użyte takie związki, które występują w naturalnym popiele koksowym, toteż wyniki uzyskane w toku niniejszej pracy mogą rzucić pewne światło na wpływ zawartości i składu popiołu na własności koksu.

2. Przegląd literatury

2.1. Wpływ nieorganicznych domieszek na własności fizykochemiczne węgla, reaktywność koksu i własności mechaniczne koksu

Dotychczas stosowano różne domieszki do węgla w celu uzyskania jednego z następujących trzech efektów:

- a) polepszenia mechanicznych własności koksu,
- b) polepszenia reaktywności koksu,
- c) polepszenia jakości koksu przez podwyższenie temperatury mięknięcia i topliwości popiołu.

a) Badania nad wpływem dodatków do węgla były prowadzone bądź to na koksach, bądź też na węglach przygotowanych do koksowania. Praca wykonana w Instytucie Węglo-

wym²⁾ wykazała, że rozmaite związki nieorganiczne (np. węglan wapnia, pirit, pięciotlenek fosforu, stężony kwas solny) dodane do węgla powodują obniżenie jego spiekalności.

Lambris³⁾ stwierdził, że B_2O_3 wywiera znaczny wpływ na substancję węglową, obniżając zdolność wydymania. Jak wykazano⁴⁾ już 0,6% B_2O_3 powoduje całkowite zaniknięcie ciśnienia rozprężania oraz wydymania się węgla.

Czyżewski i Goszyk⁵⁾ zastosowali domieszki 5, 10, 15 i 20% pyłu wielkopieczowego i rudy stwierdzając, że dodatki obydwu tych substancji na ogół pogarszają spiekalność węgla. Ujemny wpływ był znacznie mniejszy w przypadku, gdy w skład badanej mieszanki węglowej wchodziły większe ilości węgla koksującego. Właściwości wytrzymałościowe otrzymanych kokсів obniżały się już przy 5% dodatku tych substancji.

Podobne próby z pyłem wielkopieczowym w Zagłębiu Donieckim⁶⁾ wykazały, że dodanie 4 do 7% pyłu wielkopieczowego do węgla powoduje zwiększenie wytrzymałości koksu określanej próbą bębnową. Najlepsze wyniki uzyskano z 7% dodatkiem pyłu wielkopieczowego. Przy większych dodatkach wytrzymałość koksu zmniejszała się.

Luyken i Bierbrauer⁷⁾ podali wyniki prób koksowania węgla z dodatkiem drobnoziarnistych syderytów w ilości 26, 34 i 43%. Domieszki te powodowały uzyskanie wytrzymałości na zrzucanie 86, 91 i 88%, podczas gdy koks bez dodatku rudy wykazywał wytrzymałość około 82,5%.

Melzer⁸⁾ stwierdził, że 5 do 10% dodatku wypałów piritowych powoduje zwiększenie wytrzymałości na zrzucanie o 10%.

W ZSRR przeprowadzono próby podniesienia wydajności wielkiego pieca przez zastosowanie koksu wyprodukowanego z węgla z dodatkiem 10% pyłu wielkopieczowego⁹⁾. Po 15-miesięcznej pracy stwierdzono wzrost wydajności o 3,2% przy 17% zmniejszeniu rozchołu koksu. Ogólne koszty produkcji surówki obniżyły się o 5,6%.

Trifonow i Trifonowa¹⁰⁾ koksowali węgiel z dodatkiem dolomitu i ortokrzemianu wapnia. Zauważyli oni w wielu przypadkach wzrost wytrzymałości otrzymanych kokсів. Tłumacząco to wiążącymi własnościami dodawanych substancji.

Diehl i Faber¹¹⁾ podali, że polepszenie mechanicznych własności koksu uzyskuje się przez dodanie kamienia wapiennego.

Celem wykorzystania własności wiążących Trifonow i Kurczatow¹²⁾ zastosowali cement portlandzki jako dodatek do węgla, stwierdzając zmniejszenie się porowatości koksu. Własności mechaniczne tego koksu, składowanego w pomieszczeniu suchym, były niższe niż bez dodatku cementu. Natomiast koks składowany w miejscach mokrych wykazywał wyższe własności mechaniczne.

b) Próby dodawania nieorganicznych substancji do paliw celem polepszenia ich własności spalania sięgają roku 1867¹³⁾. Najsilniejszymi katalizatorami reaktywności koksu są metale

alkaliczne¹⁴). Zauważono¹⁵), że anion wpływa tylko nieznacznie na reakcyjność, lecz np. węglan wapniowy bardziej podwyższa reakcyjność koksu niż tlenek wapnia. Wielu badaczy zauważyło również, że żelazo jest czynnikiem silnie podnoszącym reakcyjność węgla¹⁵)¹⁶). Badano także działanie tlenków miedzi, cynku i manganu, które to związki nieznacznie katalizują zdolność reakcyjną koksu. Neumann i van Ahlen¹⁷) znaleźli, iż zarówno krzem jak i glin obniżają reakcyjność koksu. Odwrotne wyniki otrzymali Fischer, Pichler i Reder¹⁸) stwierdzając, że związki glinu wywołują większą reakcyjność niż związki żelaza.

c) Próby podniesienia temperatury mięknięcia i topliwości popiołu dodatkiem MgO były prowadzone przez Kucera¹⁹). Mielecki i Krzyżanowska²⁰) dodawali szereg związków takich jak: MgO, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , glinokrzemiany i MgCO_3 . Stwierdzili oni, że największy wpływ na podniesienie temperatur charakterystycznych trzech badanych popiołów węgla górnośląskich mają związki glinu.

2.2. Mineralne składniki węgla

Substancja mineralna węgla składa się głównie z kaolinitu, a cytynu i piritu. Większa jej część przechodzi do koksu. Różne składniki petrograficzne zawierają popiół różnego pochodzenia i w różnych ilościach. W witrzycie znajduje się najczęściej pierwotna substancja mineralna zaś w durycie i fuzycie koncentruje się głównie wtórna substancja mineralna. Oprócz pierwotnej i wtórnej substancji nieorganicznej znajdują się w węglu zanieczyszczenia dostające się przy jego wydobywaniu, jak np. kawałki skal, piasek itp.

Zawartość i skład mineralnych domieszek w węglu nie są jednakowe, gdyż niektóre mineralne połączenia wchodzące w skład węgla, w tej liczbie węglany, siarczany i pirit, rozkładają się w podwyższonej temperaturze. Według Rigby²¹) również kaolit zaczyna w temperaturze 350–4000°C tracić wodę krystalizacyjną, który to proces kończy się w temperaturze 500–660°C. W tym zakresie następuje przemiana kaolinitu w $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (metakaolinit). Przy dalszym nagrzewaniu metakaolinit rozpada się na Al_2O_3 i SiO_2 . W temperaturze 1000–1200°C tworzy się mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Popiół jako substancja niepalna powoduje obniżenie ciepła spalania koksu. Niektóre substancje zawarte w popiele, jak np. Na_2O i K_2O , wpływają ujemnie na trwałość masywu ogniotrwałego pieców. Podobnie działają także popioły o niskich temperaturach mięknięcia i topliwości. Siarka jest składnikiem wybitnie pogarszającym jakość koksu, bowiem przy zbyt dużej jej zawartości w procesie wielkopieczowym konieczny jest większy dodatek topników oraz nadmiar koksu dla stopienia tych topników, co podraża koszt produkcji surówki. Ogólnie uważa się również, że popiół, a szczególnie SiO_2 , wpływa ujemnie na ścieralność koksu.

2.3. Ciepło zwilżania

Przesłanki teoretyczne i wyniki badań doświadczalnych wskazują na istnienie związku między wielkością ciepła zwilżania fazy stałej cieczą a wielkością powierzchni zetknięcia obydwu faz.

Pomiary ciepła zwilżania węgla kamiennych zostały wykonane przez kilku autorów^{22, 23}. Badania te pozwoliły na wysnuć szeregu ciekawych wniosków dotyczących struktury węgla kamiennych i mechanizmu koksovania węgla. Zauważono, że z węgla wykazujących wyższe ciepło zwilżania uzyskuje się koksy o wyższym cieple zwilżania. Węgłe koksujące, które posiadają mały stopień rozwinięcia powierzchni, (a tym samym niskie ciepło zwilżania), dają koksy również o niskim cieple zwilżania. Stwierdzono, że ciepło zwilżania pozostaje w ilościowym związku ze stopniem uwęglania węgla.

Ciepło zwilżania koksu może być miarą jego reakcyjności. Zgodnie z danymi Nicholasa²⁴) szybkość redukcji CO_2

w generatorze koksem niskotemperaturowym jest trzy razy większa niż w przypadku koksu wysokotemperaturowego; w tym samym stosunku pozostaje ciepło zwilżania tych kokсів.

Wartość ciepła zwilżania węgla metanolem określa w przybliżeniu wielkość powierzchni węgla: według Maggsa²⁶) efekt cieplny 1 kal/g odpowiada powierzchni około 10 m²/g. Przyjęcie tych wartości daje dla różnych gatunków węgla powierzchnie rzędu 20 do 200 m²/g²²).

Badając ciepło zwilżania rozmaitych gatunków węgla koksovanych w różnych temperaturach stwierdzono^{25, 26}), że dla węgla odgazowanych powyżej temperatury 800°C wielkość ciepła zwilżania gwałtownie opada. Wyrażono przypuszczenie, że przyczyną tego spadku ciepła zwilżania jest zmniejszenie się rozmiarów por, wskutek czego część powierzchni staje się niedostępna dla szczątek metanolu. Dalsze badania^{22, 25}) potwierdziły to przypuszczenie. Należy podkreślić, iż wszystkie wspomniane wyżej oznaczenia ciepła zwilżania zostały wykonane na węglowej substancji bezpopiołowej lub z małą zawartością popiołu. Griffith i Hirszt²²) stwierdzili, że przy zawartości 5% popiołu ciepło zwilżania węgla kamiennych wzrasta o 0,5 kal/g.

2.4. Wielkość powierzchni określana metodą adsorpcji

Wielkość rozwinięcia powierzchni ciała stałego można w przybliżeniu określić na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji, czyniąc założenie co do monomolekularności zaadsorbowanej warstwy. W literaturze istnieje bardzo mało danych odnośnie zastosowania tej metody do badania węgla kamiennego i koksu. Bangham i Maggs²⁶), zauważyli, że na podstawie pomiaru ciepła zwilżania otrzymuje się mniejszą wielkość powierzchni koksu niż na podstawie izoterm adsorpcji pary.

Spośród różnych sposobów określania wielkości powierzchni za pomocą izoterm adsorpcji największym rozpowszechnieniem cieszy się metoda Emmetta, Brunauera i Tellera²⁷), którą zastosowano w niniejszej pracy.

3. Badania własne

3.1. Charakterystyka użytych wsadów węglowych

Do badań zostały użyte trzy wyjściowe wsady węglowe, które w dalszym ciągu będą nazywane wsadami zasadniczymi A, B i C. Wsad A stanowił mieszaninę węgla z kopalń rybnickich w stosunku 1:1. Obydwa węgle wchodzące w skład tej mieszanki należą do typu 34 wg klasyfikacji Laskowskiego i Rogi²⁸).

Wsad B składał się z 15% węgla typu 35; 15% — typu 36/37 i 70% węgla typu 34 z kopalń rybnickich.

Wsad C — wyflotowany węgiel z jednej z zabrskich kopalń należał do typu węgla gazowokoksujących 34.

Analiza techniczna tych trzech wsadów węglowych, wykonana na węgiel powietrzno-suchy, podana jest w tablicy I.

Tablica I

Analiza techniczna zasadniczych wsadów węglowych

Wsad	A	B	C
Zawart. poszczególnych składników	%	%	%
wilgość higroskopijna	1,88	1,55	1,19
popiół	9,00	7,28	4,16
części lotne	33,32	30,83	35,01
czysta subst. koksova	55,80	60,39	59,64

Analizy chemiczne popiołów zestawione są w tablicy II, zaś parametry Sapożnikowa w tablicy III.

Tablica II

Analiza chemiczna popiołów zasadniczych wsadów węglowych

Zawartość poszczególnych składników	mieszanka A %	mieszanka B %	węgiel C %
SiO ₂	35,81	35,08	13,43
Fe ₂ O ₃	12,63	14,85	26,67
Al ₂ O ₃	30,37	28,37	7,72
CaO	9,33	9,53	19,09
MgO	2,90	3,40	5,01
MnO	0,56	0,80	3,32
P ₂ O ₅	1,12	1,64	0,27
SO ₃	4,15	2,90	20,41
Na ₂ O ÷ K ₂ O	2,66	3,42	4,00
reszta	0,47	0,01	0,08

Tablica III

Parametry Sapożnikowa wsadów A, B i C

Wsad		A	B	C
Parametry	x	23 mm	22 mm	25 mm
Sapożnikowa	y	8 mm	10 mm	15 mm

Do badań zostały więc użyte wsady węglowe o różnych własnościach koksowniczych, przy czym najwyższą grubość warstwy plastycznej i najwyższy skurcz wykazał wsad C. Wsad B wykazywał skurcz podobny jak wsad A, przy nieco większej wartości warstwy plastycznej.

3.2. Przygotowanie prób oraz ich koksowanie

Przed koksowaniem węgle rozdrabniano do tego stopnia, że 95% mieszanki wsadowej przechodziło przez sito o średnicy oczek 3 mm. Mieszanki węglowe przygotowywano zawsze w jednakowy sposób, aby ich ciężar nasypowy wynosił 0,85 G/cm³, zaś zawartość wody 9%.

Do zasadniczych wsadów dodawane były różne ilości (2, 4 i 6%) poszczególnych domieszek i nieorganicznych: Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃, Na₂CO₃ i CaO. W poniżej podanych zestawieniach literowe symbole A, B i C z cyframi u dołu oznaczają rodzaj wsadu i zawartość domieszki nieorganicznej w procentach wagowych. Tak np. symbol A₂ oznacza wsad A z domieszką 2% substancji nieorganicznej, B₄ — wsad B z domieszką 4% substancji nieorganicznej*) itd.

Substancje nieorganiczne dodawane były w takim rozdrobnieniu, że 90 — 95% ziaren przechodziło przez sito o średnicy oczek 0,15 mm, natomiast reszta — przez sito o średnicy oczek 0,3 mm.

Przed rozpoczęciem prób koksowania mieszanek węglowych z dodatkami nieorganicznymi wykonano pomiary parametrów Sapożnikowa, aby sprawdzić działanie substancji nieorganicznych na własności koksownicze badanych mieszanek.

Wyniki tych pomiarów, których tutaj nie przytoczono, potwierdziły pogląd, że przy dodawaniu substancji nieorganicznych do węgla grubość warstwy plastycznej nie ulega zmianie, natomiast obniża się skurcz węgla. W przypadku węgla gazowokoksujących, wykazujących dużą wartość skurczu, niewielki dodatek substancji nieorganicznej może więc być korzystny.

Koksowanie próbek odbywało się w cylindrze ze stali chromowej o średnicy 100 mm i wysokości 160 mm ogrzewanym w piecu silitowym. Do koksowania brano 1 kg mieszanki. Odby-

wało się ono z zachowaniem stałe jednakowych warunków: wsad węglowy utrzymywany był przez 3,5 godz. w temperaturze 1000°C. Równolegle prowadzono koksowanie dwóch jednakowych prób w bliźniaczych piecach.

Tablica IV

Wyniki analizy technicznej prób koksów ze wsadu zasadniczego A

Wsad	Dodatek substancji nieorganicznej	Części lotne %	Popiół %	Substancja koksowa %
A	bez dodatku	1,81	12,75	85,44
A ₂	Fe ₂ O ₃	0,82	16,25	82,93
	Al ₂ O ₃	0,91	16,56	82,53
	SiO ₂	1,09	16,66	82,25
	CaCO ₃	2,17	15,75	82,08
	Na ₂ CO ₃	1,91	13,61	84,48
	CaO	3,97	17,25	78,78
A ₄	Fe ₂ O ₃	1,76	17,74	80,50
	Al ₂ O ₃	1,18	18,45	80,37
	SiO ₂	0,92	19,79	79,29
	CaCO ₃	3,28	17,33	79,39
	Na ₂ CO ₃	2,50	17,22	80,28
	CaO	6,03	20,30	73,67
A ₆	Fe ₂ O ₃	4,54	22,29	73,17
	Al ₂ O ₃	4,83	20,78	74,39
	SiO ₂	1,98	23,16	74,86
	CaCO ₃	3,20	21,90	74,90
	Na ₂ CO ₃	5,32	19,83	74,85
	CaO	5,42	20,65	73,93

Wykonano 51 podwójnych koksowań: trzech zasadniczych wsadów A, B i C oraz mieszanek węglowych z dodatkami nieorganicznym.

Po skoksowaniu węgla i ich osuszeniu poddawano koks badaniu na rozkruszość i ścieralność. Do określania własności wytrzymałościowych koksów zastosowano próbę bębnowa²⁹⁾. Jako miarę rozkruszości koksów przyjęto procentową ilość

Tablica V

Wyniki analizy technicznej prób koksów ze wsadu zasadniczego B

Wsad	Dodatek substancji nieorganicznej	Części lotne %	Popiół %	Substancja koksowa %
B	bez dodatku	1,49	11,76	86,75
B ₂	Fe ₂ O ₃	1,51	13,98	84,51
	Al ₂ O ₃	1,50	15,07	83,43
	SiO ₂	1,55	16,01	82,44
	CaCO ₃	2,25	14,65	83,10
	Na ₂ CO ₃	2,39	12,15	85,46
	CaO	1,19	14,78	84,03
B ₄	Fe ₂ O ₃	2,11	16,29	81,60
	Al ₂ O ₃	1,84	16,20	81,96
	SiO ₂	1,52	16,60	81,88
	CaCO ₃	3,35	16,06	80,59
	Na ₂ CO ₃	2,61	15,78	81,61
	CaO	2,89	16,72	80,39

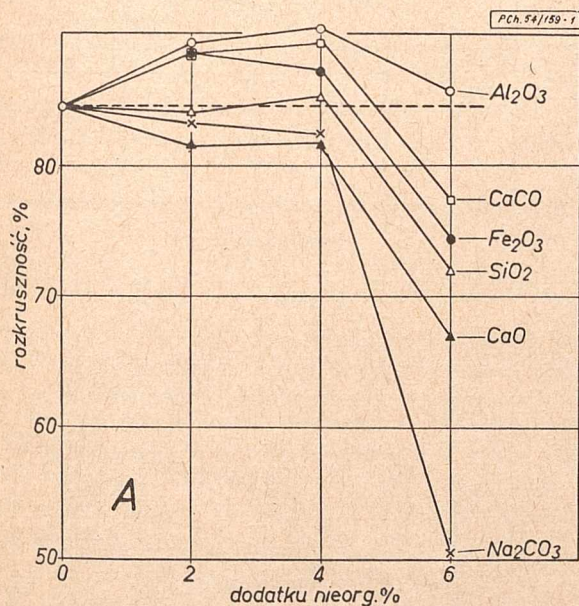
*) Ze względu na dysponowanie zbyt małą ilością wsadu B, ograniczono się w jego wypadku do wykonania prób z dodatkami 2 i 4% substancji nieorganicznych.

Tablica VI

Wyniki analizy technicznej prób koksów ze wsadu zasadniczego C

Wsad	Dodatek substancji nieorganicznej	Części lotne %	Popiół %	Substancja koksowa %
C	bez dodatku	1,78	7,09	91,13
C ₂	Fe ₂ O ₃	2,40	9,06	88,54
	Al ₂ O ₃	2,91	8,83	88,26
	SiO ₂	1,66	9,35	88,99
	CaCO ₃	2,24	8,08	89,68
	Na ₂ CO ₃	2,99	8,79	88,22
	CaO	3,75	9,56	86,69
C ₄	Fe ₂ O ₃	3,17	10,60	86,23
	Al ₂ O ₃	4,62	10,76	84,62
	SiO ₂	2,30	12,78	84,92
	CaCO ₃	4,12	12,23	83,65
	Na ₂ CO ₃	3,76	11,21	85,03
	CaO	4,44	12,98	82,58
C ₆	Fe ₂ O ₃	4,63	14,75	80,62
	Al ₂ O ₃	3,54	13,13	83,33
	SiO ₂	2,29	12,25	85,46
	CaCO ₃	6,27	12,70	81,03
	Na ₂ CO ₃	5,06	12,77	82,17
	CaO	4,79	13,78	81,43

zbebnowanego koksu, która pozostała na sicie o średnicy otworów 20 mm, za miarę ścieralności — ilość koksu, która przeszła przez sito o średnicy otworu poniżej 5 mm. Bęben posiadał



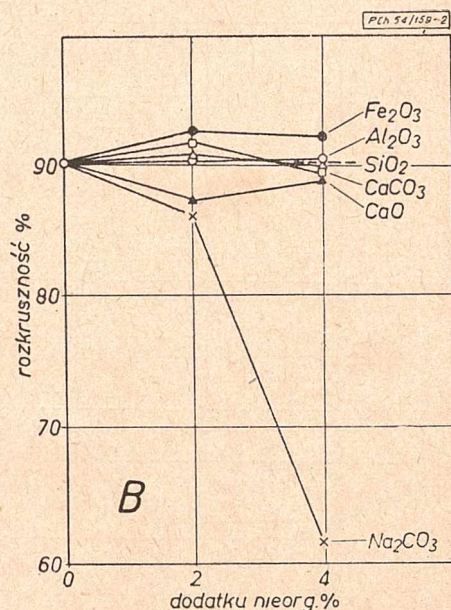
Rys. 1. Zależność rozkruszenia od zawartości dodatków mineralnych dla koksu A.

średnicę 320 mm i długość 190 mm. Wewnątrz bębna umocowane były 4 kątowniki co 90°. Ogólna liczba obrotów bębna wynosiła 600 przy prędkości 40 obrotów na minutę.

3.3. Wyniki analizy prób koksu

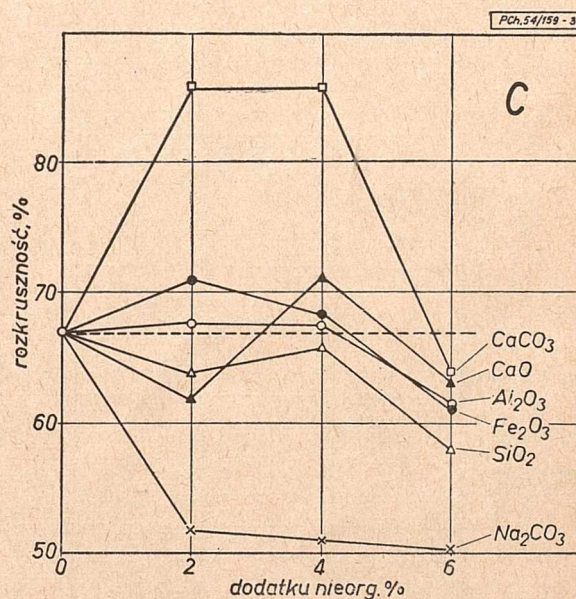
Tablice IV, V i VI zawierają wyniki analizy technicznej prób koksu z podaniem chemicznego składu popiołu w przeliczeniu na substancję bezwodną (wyniki średnie z dwóch oznaczeń). Z liczb podanych w tych tablicach wynika, że rodzaj i ilość do-

datku substancji nieorganicznej dość znacznie wpływa na zawartość części lotnych w koksie. Ze wzrostem ilości substancji nieorganicznej w koksie podnosi się zawartość części lotnych (z wyjątkiem prób z dodatkiem SiO₂). Najwyższą ilość części



Rys. 2. Zależność rozkruszenia od zawartości dodatków mineralnych dla koksu B.

lotnych wykazują próby koksu z dodatkami Na₂CO₃, CaCO₃ i CaO. Faktu tego nie można tłumaczyć niezupełnym rozkładem węglanów, gdyż tlenki Ca i Na łączą się w czasie procesu koksowania z siarką, natomiast wydaje się bardzo praw-



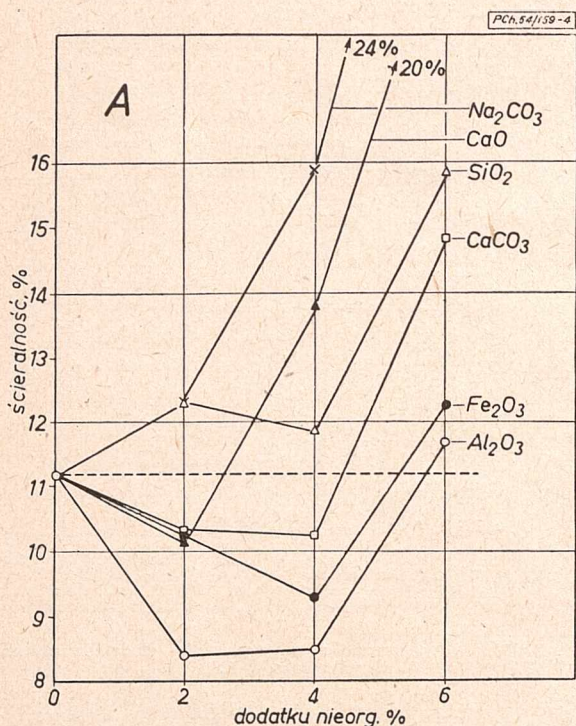
Rys. 3. Zależność rozkruszenia od zawartości dodatków mineralnych dla koksu C.

dopodobne, że związki nieorganiczne wpływają na mechanizm rozkładu substancji węglowej.

3.4. Własności wytrzymałościowe prób koksu

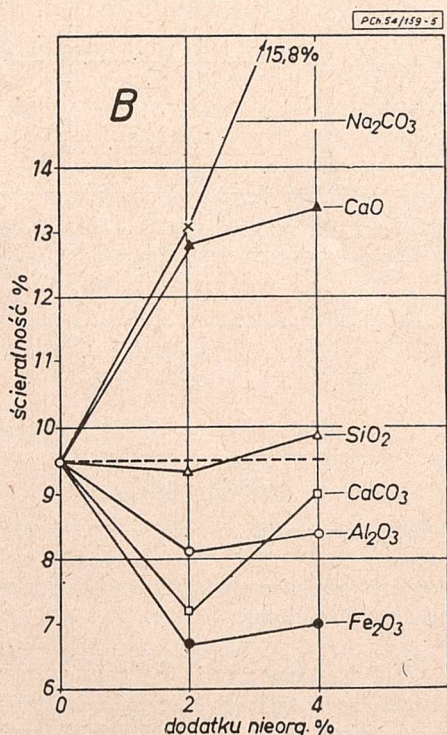
Wyniki badań rozkruszenia i ścieralności prób koksu zestawione są na wykresach 1, 2, 3, 4, 5 i 6. Z danych tych wynika, że własności koksu A zmieniają się w zależności od procentowego dodatku oraz od rodzaju dodanej substancji nieorganicznej. Własności wsadów zasadniczych oznaczono na wykresach linią przerywaną. W serii A₂ rozkruszenie i ścieralność w stosunku do próby zasadniczej na ogół ulegają poprawie.

Wyjątek stanowią próby z dodatkami SiO_2 i Na_2CO_3 , które wykazują gorszą rozkruszość i ścieralność, tudzież próbą z dodatkiem CaO , której rozkruszość pogarsza się. W serii A_4 daje się w większości wypadków również zauważyć poprawa włas-



Rys. 4. Zależność ścieralności od zawartości dodatków mineralnych dla kokсів A.

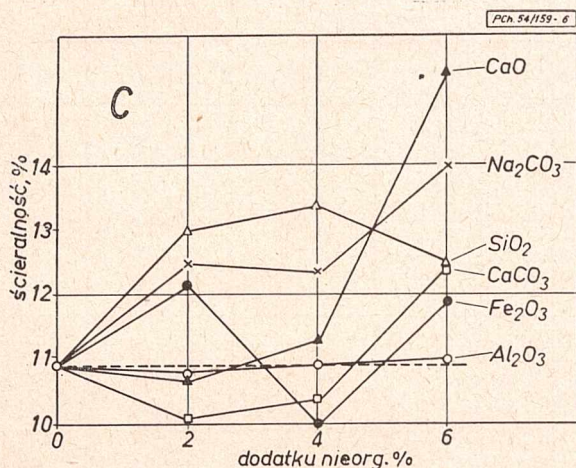
ności mechanicznych; gorsze cechy wytrzymałościowe wykazują koksy z dodatkami Na_2CO_3 i CaO , zaś próba z dodatkiem SiO_2 ma większą ścieralność. W serii A_6 zarówno rozkruszość jak i ścieralność pogarszają się gwałtownie, przy czym najbardziej



Rys. 5. Zależność ścieralności od zawartości dodatków mineralnych dla kokсів B.

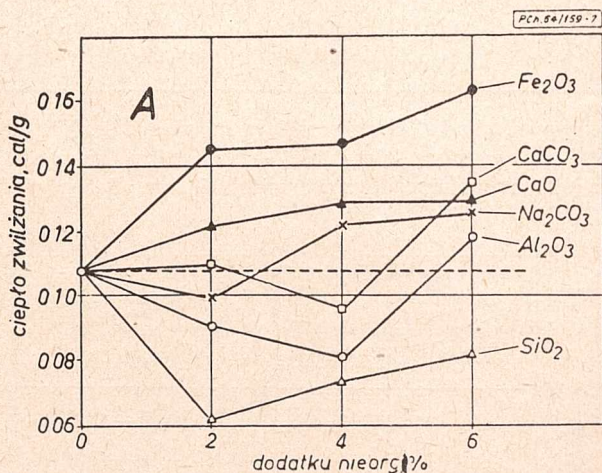
ujemny wpływ wywierają znowu Na_2CO_3 , CaO i SiO_2 . W serii A_2 i A_4 najsilniej polepszają własności mechaniczne: CaCO_3 , Fe_2O_3 i Al_2O_3 .

Wpływ dodatków nieorganicznych na koksy B (Rys. 2 i 5) jest mniej wyraźny. W serii B_2 jedynie Fe_2O_3 , CaCO_3 i Al_2O_3 podwyższają własności wytrzymałościowe kokсів, natomiast w serii B_4 korzystny wpływ zaznacza się przy domieszkach Fe_2O_3 i Al_2O_3 .



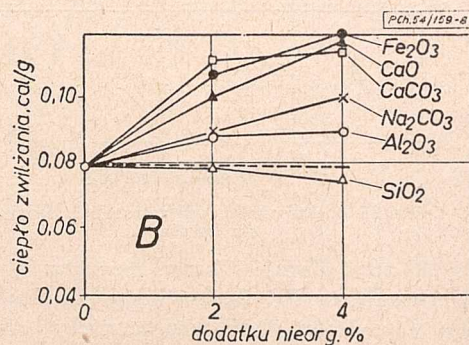
Rys. 6. Zależność ścieralności od zawartości dodatków mineralnych dla kokсів C.

Jeśli chodzi o koksy C, (Rys. 3 i 6) to w serii C_2 i C_4 dodatnio działają: Fe_2O_3 , Al_2O_3 i CaCO_3 . W serii C_4 wysoką rozkruszość wykazała próba z dodatkiem CaO . Znaczną ścieral-



Rys. 7. Zależność ciepła zwilżania od zawartości dodatków mineralnych dla kokсів A.

ność w porównaniu z próbami serii C_4 i C_6 z dodatkiem Fe_2O_3 wykazuje próba serii C_2 z tymże dodatkiem. Biorąc ogólnie, seria C_6 ma znacznie gorsze własności mechaniczne niż próba zasadnicza C.



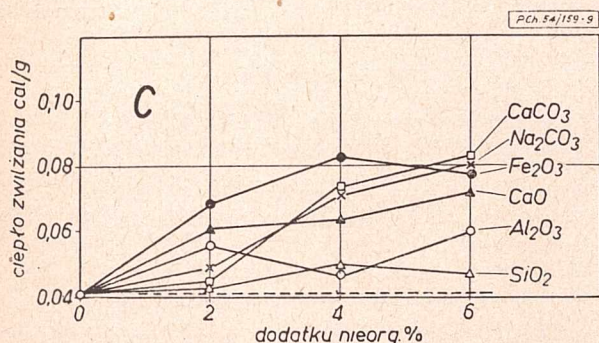
Rys. 8. Zależność ciepła zwilżania od zawartości dodatków mineralnych dla kokсів B.

3.5. Wyniki pomiarów ciepła zwilżania

Ciepło zwilżania koksu mierzono prostą metodą, opisaną przez Onusajtisa i Juriewską²³). Do każdego pomiaru brano 10

gramów suchego koksu, rozdrobnionego do 0,2 mm. Zwilżanie odbywało się za pomocą 300 cm³ czystego metanolu. Alkohol umieszczano w naczyniu Dewara, a koks — w cienkościenniej bańce szklanej. Po wyrównaniu się temperatur rozłukiwano bańkę i obserwowano przyrost temperatury, na podstawie którego obliczano wielkość ciepła zwilżania. Każdy pomiar wykonywano co najmniej dwukrotnie. Wyniki średnie zestawione są na rys. 7, 8 i 9. Jak widzimy ze wzrostem zawartości substancji nieorganicznej w koksie, zwiększa się na ogół ciepło zwilżania; cechuje to szczególnie domieszki Fe₂O₃, CaCO₃ i CaO. Wpływ domieszek na ciepło zwilżania silniej zaznacza się w przypadku koksu A niż w przypadku kokсів B i C. W koksie A dodatek 2, 4 i 6%, SiO₂, 2 i 4% Al₂O₃ oraz 2% Na₂CO₃ i 4% CaCO₃ powodował obniżenie ciepła zwilżania. Natomiast w koksie B jedynie 2 i 4% dodatek SiO₂ zmniejszał wartość ciepła zwilżania. W koksie C bez wyjątku wszystkie dodatki powiększały ciepło zwilżania.

Posługując się współczynnikiem podanym przez Maggsa²⁵⁾, w myśl którego efekt cieplny zwilżania metanolem równy 1 kal/g miałby odpowiadać powierzchni 10 m²/g, można na podstawie wyników podanych na rys. 7—9 obliczyć wielkość powierzchni badanych prób. Otrzymuje się w ten sposób wartości od 0,4 do 1,6 m²/g.



Rys. 9. Zależność ciepła zwilżania od zawartości dodatków mineralnych dla kokсів C.

Należy podkreślić, że dodanie substancji nieorganicznej do węgla może w dwojaki sposób oddziaływać na wartość ciepła zwilżania koksu:

a) domieszki mogą powodować w czasie procesu koksovania tworzenie się rozmaitego rodzaju por; jeżeli utworzy się większa ilość por niż w koksie zasadniczym, wtedy ciepło zwilżania będzie wyższe;

b) zetknięcie się metanolu z substancją nieorganiczną może spowodować wytworzenie innej ilości ciepła niż zetknięcie się jego z substancją kokсовą.

Według wszelkiego prawdopodobieństwa obydwa te czynniki wpływają na wyniki pomiarów, jednak dominujące znaczenie posiada przypuszczalnie czynnik a). Wynika to między innymi z porównania wartości ciepła zwilżania poszczególnych substancji nieorganicznych, które służyły jako domieszki do węgla (tabl. VII). Tak np. SiO₂ ma znacznie większe ciepło zwilżania niż CaO, natomiast wszystkie próby koksu z domieszką SiO₂ wykazały mniejsze ciepło zwilżania niż z domieszką CaO. Można więc na tej podstawie sądzić, że domieszki nieorganiczne wpływają na strukturę koksu.

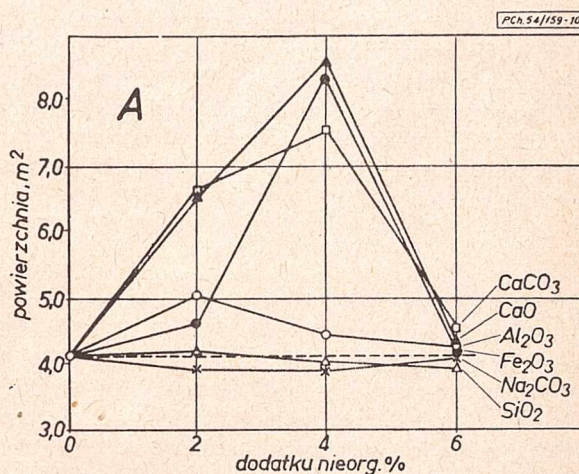
Tablica VII

Ciepło zwilżania substancji nieorganicznych.

Fe ₂ O ₃ — 0,162 kal/g	Al ₂ O ₃ — 0,112 kal/g
SiO ₂ — 0,146 „	CaCO ₃ — 0,040 „
Na ₂ CO ₃ — 0,192 „	CaO — 0,068 „

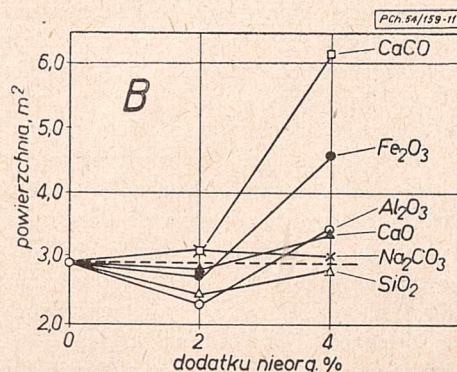
3.6. Wielkość powierzchni prób koksu

Do mierzenia wielkości powierzchni prób koksu zastosowano adsorpcyjną metodę Brunauera, Emmetta i Tellera. Próbkę koksu najpierw odgazowywano w temperaturze 1600°C za po-



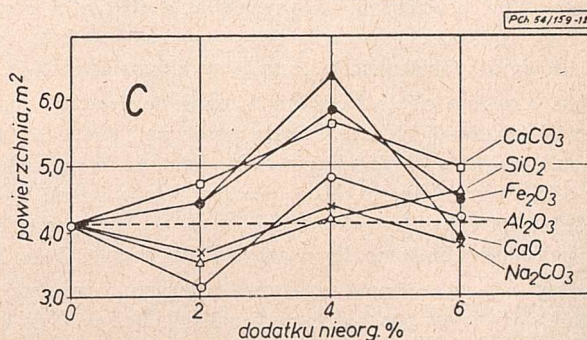
Rys. 10. Zależność wielkości powierzchni od zawartości dodatków mineralnych dla koksu A.

mocą dyfuzyjnej pompy rtęciowej aż do uzyskania ciśnienia nie przekraczającego 10⁻⁴ mm Hg, a następnie adsorbowano na niej dwutlenek węgla w temperaturze -78°C. Otrzymane wyniki, przeliczone na wielkość powierzchni w m² na 1 g koksu, zestawione są na rys. 10, 11 i 12 (wyniki średnie z dwóch pomiarów). Jak z tych danych wynika, wprowadzenie domieszki



Rys. 11. Zależność wielkości powierzchni od zawartości dodatków mineralnych dla koksu B.

nieorganicznej w ilości do 4% powoduje na ogół dość znaczny wzrost powierzchni koksu, natomiast dalsze zwiększenie zawartości domieszki do 6% pociąga już za sobą zmniejszenie



Rys. 12. Zależność wielkości powierzchni od zawartości dodatków mineralnych dla koksu C.

powierzchni. Domieszki 2% CaCO₃, Fe₂O₃ i CaO na ogół zwiększają powierzchnię koksu, zaś SiO₂ działa w prawie całym zakresie badanych stężeń przeciwnie, lecz wpływ tej domieszki jest słaby.

Porównanie wyników badania wielkości powierzchni na podstawie adsorpcji dwutlenku węgla z wynikami pomiarów ciepła zwilżania metanolem potwierdza pogląd Banghama i Maggsa²⁶⁾, że tą drugą metodą otrzymuje się znacznie mniejsze wartości. O ile bowiem ciepło zwilżania daje dla badanych prób koksu wielkości powierzchni mieszczące się w granicach od 0,4 do 0,6 m²/g, o tyle pomiary adsorpcji, jak to widać na rys. 10, 11 i 12, dostarczają liczb od 2,3 do 8,6 m²/g. Różnice te częściowo można tłumaczyć różną wielkością cząsteczek metanolu i dwutlenku węgla, a rozbieżności pomiędzy wartościami tych różnic dla poszczególnych prób — różnymi rozmiarami por w strukturze badanych koksów.

W n i o s k i

Z przedstawionych wyżej danych wynika, że zawartość substancji mineralnej w koksie wpływa znacznie na własności wytrzymałościowe i na wewnętrzną strukturę koksu. Wpływ jej może być bądź to korzystny, bądź też szkodliwy i zależy nie tylko od ilości popiołu, lecz także od jego składu. Procentowa zawartość popiołu, nie działająca szkodliwie na własności wytrzymałościowe koksu, jest zależna od gatunku węgla. Duże znaczenie ma zawartość w popiele takich tlenków, jak Fe₂O₃ i Al₂O₃ oraz CaO pochodzenia węglanowego. Od ilości tych substancji w koksie zależy w dużym stopniu zarówno ścieralność koksu, jak i jego rozkrusność. Dla każdego rodzaju mieszanki węglowej ilość dodanych tlenków celem uzyskania najlepszych własności mechanicznych jest inna. Dla trzech zbadanych rodzajów koksu najwyższe cechy wytrzymałościowe otrzymano przy zawartości około 6 do 7% tych tlenków.

Badając ciepło zwilżania oraz wielkość powierzchni koksu na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji stwierdzono, że najwyższe wyniki oznaczeń otrzymuje się w przypadku obecności Fe₂O₃ i CaO, zaś najniższe — w przypadku domieszki SiO₂. Jak wiadomo, reakcyjność koksu jest głównie zależna od stopnia rozwinięcia powierzchni, a tym samym od wielkości ciepła zwilżania²⁴⁾. A więc koksy z domieszkami Fe₂O₃ i CaO powinny wykazywać dużą reakcyjność, natomiast domieszka SiO₂ powinna nieco obniżać zdolność reakcyjną koksu lub na nią nie wpływać. Powyższe wnioski są zgodne z wynikami bezpośrednich pomiarów reakcyjności wykonanych przez Bahra i Fallbohm¹⁶⁾ oraz Neumanna i von Ahlena¹⁷⁾.

Wyniki pomiarów ciepła zwilżania i adsorpcji rzucają światło na wewnętrzną strukturę koksu. W zależności od rodzaju i ilości dodatków może powstać koks o porach dużych lub małych, o ściankach grubych lub cienkich. Ze wzrostem zawartości substancji nieorganicznej wielkość powierzchni koksu znacznie się zmniejsza, natomiast ciepło zwilżania nieco rośnie, a więc zachodzi tutaj prawdopodobnie zwiększanie się ilości por dużych przy równoczesnym zanikaniu por małych. Wiąże się to z gwałtownym obniżeniem własności wytrzymałościowych.

Koks o niskim cieple zwilżania i małej powierzchni posiada najprawdopodobniej strukturę mało porowatą. Własności takie wykazują np. koksy z dodatkiem SiO₂. Fakt, że koksy z dodatkami SiO₂ wyróżniają się nieco gorszymi własnościami wytrzymałościowymi niż koksy zasadnicze nasuwa przypuszczenie, że SiO₂ powoduje obniżanie się wytrzymałości ścianek koksu.

Koksy o dużym cieple zwilżania i mocno rozwiniętej pora duże pory i jest pozbawiony por małych. Ścianki tego koksu są cienkie i jego własności mechaniczne są niskie. Taką strukturę posiadają koksy z dodatkiem Na₂CO₃.

Koksy o dużym cieple zwilżania i mocno rozwiniętej powierzchni wykazują obecność zarówno por małych jak i dużych.

Tego rodzaju strukturę można przypisać koksom zawierającym niezbyt duże ilości Fe₂O₃, CaCO₃ oraz CaO. Koksy takie powinny wykazywać dobre własności mechaniczne, co w przypadku Fe₂O₃ i CaCO₃ istotnie się potwierdza; natomiast koksy z domieszką CaO — wbrew oczekiwaniom — wyróżniają się szczególnie niskimi własnościami wytrzymałościowymi.

Wyżej przytoczone dane zdają się wskazywać na racjonalność wprowadzania odpowiednio dobranych, niewielkich ilości Fe₂O₃ i CaCO₃ do mieszanek koksowniczych. Domieszki te, wpływając korzystnie na wytrzymałość i reakcyjność koksu, nie działająby szkodliwie na wyprawę komór i nie stanowiłyby balastu w procesie wielkopiecowym.

Ciekawy również ze względów technologicznych jest wpływ substancji nieorganicznych na zawartość części lotnych w koksie. Stwierdzono, że ten sam gatunek węgla w jednakowych warunkach koksowania daje w zależności od ilości i składu popiołu koks o różnej zawartości części lotnych. Z tego wynikałoby, że czas garowania powinien być dobierany odpowiednio do zawartości substancji mineralnych. Zagadnienie to wymaga osobnego opracowania.

Ob. Prof. Dr J. Salcewiczowi dziękuję za cenne rady, jakich mi udzielił podczas wykonywania pracy.

Otrzymano 12.1.54

L i t e r a t u r a

1. Z. Szklarska, *Prace GIMet*, 3, 161 (1951)
2. T. Mielecki, *Biul. Inst. Nauk. Bad. Przem. Węgl.* nr 17 (1947)
3. G. Lambris, *Gas- u. Wasserfach*, 76, 1 (1933)
4. G. Lambris, H. Le Marie, *Brennstoffchemie*, 32, 50 (1950)
5. M. Czyżewski, O. Goszyk, *Hutnik*, 14, 131 (1947)
6. W. Auerbach, *Stahl Eisen* (1906)
7. W. Luyken, E. Bierbrauer, *Arch. Eisenhüttenw.*, 5, 523 (1931)
8. W. Melzer, *Arch. Eisenhüttenw.*, 4, 31 (1930)
9. W. Melzer, *Stahl Eisen*, (1941), 25
10. J. Trifonow, E. R. Trifonowa, *Brennstoffchemie*, 11, 185 (1930)
11. *DRP* 23 382 (1909)
12. J. Trifonow, M. Kurchatow, *Brennstoffchemie*, 20, 163 (1939)
13. H. S. Taylor, H. A. Neville, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 2055 (1921)
14. A. Jappert, A. Steinmann, E. Fingas, *Brennstoffchemie*, 18, 135 (1937)
15. *Chemistry of Coal Utilization*, New York 1945
16. H. H. Bahr, F. Fahlbohm, *Gas- u. Wasserfach*, 6, 904, 929, 943 (1922)
17. B. Neumann, a. von Ahlen, *Brennstoffchemie*, 15, 5 (1934)
18. F. Fischer, H. Pichler, R. Reder, *Brennstoffchemie*, 13, 346 (1932)
19. S. Kocera, *Paliva a voda*, 24, 81 (1950)
20. T. Mielecki, W. Krzyżanowska, *Prace Gl. Inst. Gór.* nr 91 (1951)
21. G. R. Rigby, *The Thin Section Mineralogy of Ceramic Material*, London 1948
22. M. G. Cannon, M. Griffith, W. Hirst, *Proceedings of a Conference on the Structure of Coal & Cokes*, (1944), 131
23. B. A. Onusajtis, N. P. Juriewskaja, *Izw. AN SSSR, Otd. Tiechn. N.*, (1946), 1635
24. M. W. Thring, *Proceedings of a Conference on the Structure of Coals & Cokes*, (1944), 174
25. F. A. P. Maggs, *Proceedings of a Conference on the Structure of Coals & Cokes*, (1944), 147
26. D. H. Bangham, F. A. P. Maggs, *Proceedings of a Conference on the Structure of Coals & Cokes*, (1944), 124
27. S. Brunater, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)
28. T. Laskowski, B. Roga, *Biul. Inst. Węgl.* nr 60 (1949)
29. M. Czyżewski, F. Byrtus, *Prace GIMO*, 1, 76 (1949)

Wyodrębnianie wysokoprocentowego antracenu i karbazolu z surowego antracenu

J. Górzyńska

Instytut Chemii Ogólnej — Warszawa

668.737.31

Wyjaśniono trudności rozdzielania składników oleju antracenowego, uwzględniając charakter fizykochemiczny danego zagadnienia. Opisano nową metodę (krezolowo-fenolanową) wyodrębniania antracenu i karbazolu o czystości powyżej 95%. Opracowano proces powyższy do produkcji na skalę techniczną, przy czym zastosowano obiegi cykliczne wszystkich substancji biorących udział w tym procesie.

Выяснены трудности по разделению компонентов антраценового масла с учетом физико-химического характера проблемы. Описан новый метод (крезолфеноловый) выделения антрацена и карbazола, чистота которых превышает 95%. Процесс разработан в техническом масштабе, причем применены рециркуляции веществ участвующих в процессе.

The difficulty of separating components of anthracene oil, taking into account the physico-chemical character of the problem, have been explained. A new (crezole-phenate) method of isolating anthracene and carbazole of 95% purity has been described. The method has been worked out on an industrial scale with recycling all the substances taking part in the process.

Jedynym surowcem służącym do otrzymywania na skalę techniczną antracenu i karbazolu jest olej antracenowy. Zarówno skład procentowy tej frakcji, jak sposoby wzbogacenia jej w antracen i karbazol były już omawiane ¹⁾ na łamach „Przemysłu Chemicznego”. Podano także chronologiczne zestawienie prac nad oczyszczaniem surowego antracenu. W artykule Jasieńko²⁾ skatalogowano niemal wszystkie ważniejsze prace nad wyodrębnieniem antracenu i karbazolu.

Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest:

1. Wyjaśnienie trudności rozdzielania składników oleju antracenowego, uwzględniając podstawy fizykochemiczne danego zagadnienia oraz analizę reakcji chemicznych zachodzących w procesie oczyszczania karbazolu.

2. Opisanie nowej metody wyodrębniania antracenu i karbazolu o czystości powyżej 95% z zastosowaniem surowców, którymi dysponują zakłady koksochemiczne z całkowitym wyeliminowaniem zasad pirydynowych. Jak wiadomo większość metod technicznych wydzielania antracenu i karbazolu prowadzona była w oparciu o zasady pirydynowe, produkt do niedawna używany niemal jedynie do skażania spirytusu. Obecnie zasady te stały się cennym deficytowym surowcem do produkcji leków, np. nowego leku przeciwgruźliczego (hydrazidu kwasu izonikotynowego), witaminy PP oraz leku nasercowego — koraminy.

3. Podanie schematu produkcji z uwzględnieniem obiegu cyklicznego i regeneracji wszystkich odczynników.

Fizykochemiczne podstawy rozdzielania układów wieloskładnikowych

Najczęściej stosowanymi metodami rozdzielania mieszanin są: frakcjonowana destylacja, krystalizacja, sublimacja.

Destylacja. Olej antracenowy jest polizeotropowo-poliazeotropową mieszaniną licznych składników o bardzo zbliżonych temperaturach wrzenia. A mianowicie:

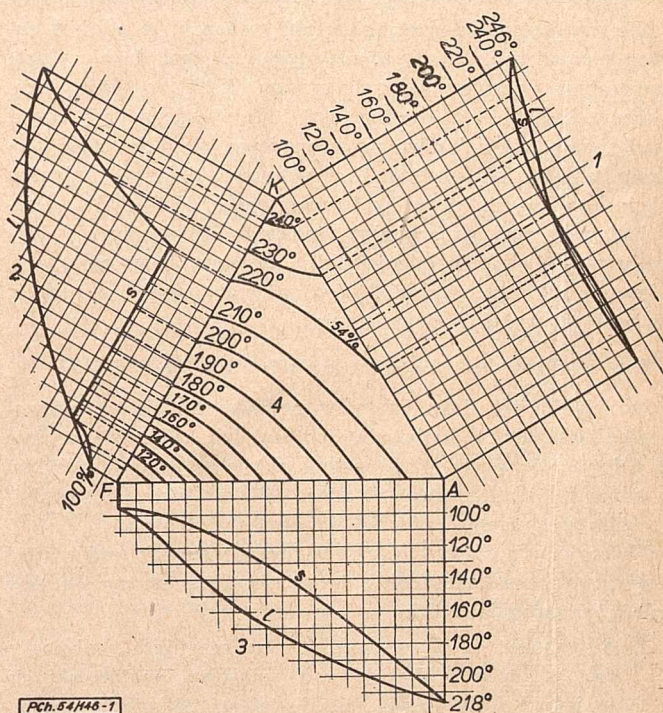
1. węglowodorów szeregu parafinowego,
2. węglowodorów aromatycznych o skondensowanych pierścieniach,
3. związków aromatycznych kwaśnych, zawierających dwie lub więcej grup wodorotlenowych,
4. związków zawierających azot, jak karbazol, czy akrydyna o własnościach zasadowych lub amfoterycznych, które jako takie mogą tworzyć poliazeotropowe mieszaniny azeotropów dodatnich, dodatnio-ujemnych i ujemnych.

Z przyczyn wymienionych przez W. Świętosławskiego³⁾ rozdzielanie takiej mieszaniny na drodze nawet najbardziej selektywnej destylacji frakcjonowanej nie prowadzi do wyizolowania czystych składników mieszaniny. Jedynie azeotropowa

destylacja mogłaby być stosowana, o ile czynnik azeotropujący zapewniałby nie tylko wydzielanie związków głównych, ale także opłacalność procesu. Z przyczyn powyższych wzbogacenie frakcji antracenowej w antracen i karbazol osiąga się zazwyczaj z pominięciem metod destylacji.

Krystalizacja

Olej antracenowy stanowi w temperaturze 200° niezmiernie skomplikowany drobnokrystaliczny układ stały w mieszaninie ze związkami oleistymi. Wzbogacenie tego układu do 70% zawartości antracenu nie przedstawia trudności, gdyż istnieje duża różnica rozpuszczalności poszczególnych składników w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach⁴⁾. Już wstępna kry-



Rys. 1. Wykres fazowy: antracen-karbazol-fenantren. Krzywe równowagi ciecz — ciało stałe 1:1. Układ antracen-karbazol. 2. Układ karbazol-fenantren. 3. Układ fenantren-antracen. 4. Trójkąt stężeń układu antracen-fenantren-karbazol.

stalizacja z solwentem nafty, nafty, tetraliny i innych rozpuszczalników powoduje przejście do roztworu olejów towarzyszących składnikom stałym. Wykryształowuje się prawie wyłącznie mieszanina antracenu, fenantrenu i karbazolu. Rys. 1 przedstawia wykres izoterm krzepnięcia układów dwuskładnikowych antracen-fenantren, fenantren-karbazol i antracen-karbazol oraz izoterm krzepnięcia układu trójskładnikowego w trójkącie stężeń⁵⁾.

Z powyższych krzywych równowagi faz ciekłej i stałej widać, że:

1. antracen z fenantrenem tworzy szereg roztworów stałych o dość dużym odstępie krzywych liquidus-solidus,
2. fenantren z karbazolem tworzy roztwory stałe z luką rozpuszczalności w fazie stałej w zakresie od 10 do 70%, z punktem peritektycznym zawierającym 10% karbazolu,
3. antracen z karbazolem w granicach od 1 do 30% karbazolu nie wykazuje prawie żadnych różnic w składzie fazy ciekłej i stałej. W mieszaninie zawierającej 54% karbazolu występuje punkt peritektyczny. Dopiero powyżej 60% występuje pewna, zresztą minimalna różnica składu fazy stałej i ciekłej.

Układ antracen-karbazol wykazuje zarówno w postaci czystej jak i w obecności innych składników mniejszą podatność na rozdzielanie, niż układ antracen-fenantren, dlatego też do rozdzielania, niż układ antracen-fenantren, dlatego też do po części opartych na przekształceniu karbazolu na karbazolan potasu. Powstaje nowy układ łatwy do rozdzielania zarówno na drodze krystalizacji, jak i ekstrakcji.

Ponieważ w polskim surowcu antracenowym, tzn. surowym antracenie o 30% zawartości antracenu, zawartość karbazolu jest niewielka (5—7%), ważne jest dobranie takiego rozpuszczalnika, aby karbazol albo całkowicie przechodził do roztworu, albo też wydzielił się razem z antraceniem. W pierwszym przypadku wyodrębniany będzie z pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika, w drugim — z produktu antracenowego. Związki zasadowe powodowały przejście karbazolu do rozpuszczalnika. Używanie ich było o tyle niekorzystne, że powodowało duże straty antracenu.

Nie wykluczone jest, że zawartość karbazolu w polskim surowcu pierwotnym, tzn. w smole węglowej, jest dużo wyższa. Temperatura wrzenia karbazolu wynosi 352°C, a zasięg azeotropowy karbazolu z substancjami towarzyszącymi nie został zbadał; jest bardzo prawdopodobne, że duża część karbazolu zostaje tak we frakcji chryzenowej, jak i w wyższych frakcjach wrzących nawet w temperaturach 350—440°C. Prace badawcze nad oznaczaniem zasięgów azeotropowych karbazolu w stosunku do odpowiednich szeregów homologicznych, zwłaszcza szeregu węglowodorów aromatycznych i parafin, niewątpliwie wyjaśnią zagadnienie.

Analiza metody karbazolanowej

Istnieje bardzo dużo patentów podających opis przeprowadzenia karbazolu w karbazolan potasu, lub sodu. Nie wydaje się celowe omawianie tych metod, zainteresowanych odsyłam do odpowiedniej literatury. Pragnę tylko przedstawić zasadnicze trudności przeprowadzenia ilościowo tej reakcji.

Karbazolan posiada grupę iminową, której wodór jest w pewnych warunkach zdolny do wymiany na jon metalu. Aby reakcja przebiegała ilościowo, konieczne jest:

1. Stworzenie takich warunków, aby reagujące substraty, tzn. karbazol i wodorotlenek potasowy, znajdowały się w jednej fazie ciekłej umożliwiającej zetknięcie wszystkich cząsteczek reagujących.
2. Całkowicie bezwzględne środowisko reakcji i usuwanie wody reakcyjnej w czasie trwania procesu (wytworzony karbazolan ulega bowiem łatwo hydrolizie i reakcja się cofa).
3. Przeprowadzenie reakcji w temperaturze nie wyższej niż 245°C, gdyż podwyższenie temperatury prowadzi do żywienia karbazolu.

Istnieją liczne patenty dotyczące wyodrębniania karbazolu metodą alkaliczną, których omówienie tu pomijamy, proces ten bowiem prowadzono z bardzo licznymi drobnymi wariantami. Dopiero W. Świętosławskiemu⁶⁾ i H. Insingersowi⁷⁾ dzięki

nałemu wyzyskaniu własności fizykochemicznych danego procesu udało się wprowadzić zasadniczą zmianę, polegającą na prowadzeniu procesu w środowisku ciekłym jednofazowym całkowicie bezwodnym oraz w niskiej temperaturze. Metoda polegała na przeprowadzeniu karbazolu w karbazolan potasu lub sodu przez działanie stopionego fenolanu, krezolanu lub alkoholu potasu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wstęp. Praca niniejsza składa się zasadniczo z dwóch części: pierwsza dotyczy oddzielenia produktów antracenowo-karbazolowych od innych węglowodorów, druga — rozdzielania ilościowego produktu antracenowo-karbazolowego na czysty co najmniej 95% antracen i karbazol. Do selektywnego rozdzielania antracenu od innych węglowodorów użyto, za przykładem Wnęka i Szmigielskiego, krezoli technicznych, a odkarbazolowanie produktu antracenowego przeprowadzono w oparciu o amerykański patent W. Świętosławskiego⁶⁾ używając jako środowiska reakcji fenolanu potasowego.

Zarówno w pierwszym, jak i drugim przypadku metoda została całkowicie zmodyfikowana i dostosowana do surowca polskiego, tzn. surowego antracenu, który zawiera cztery razy mniej karbazolu niż odpowiedni surowiec amerykański. W związku z tym należało tak dobrać warunki, ilość rozpuszczalników i chemikaliów, aby nie było strat w karbazolu. Prace doświadczalne prowadzono w IChO i Zakładzie Chemii Fizycznej U. W. pod kierunkiem Prof. Dr W. Świętosławskiego. Część doświadczeń wykonana została przez magistrantów U. W.⁸⁾ i częściowo korzystano z ich wyników po dokładnym ich sprawdzeniu.

Badania wstępne. W toku badań nad wyodrębnianiem wysokoprocentowego antracenu i karbazolu z surowego antracenu (zawierającego około 30% antracenu i około 6% karbazolu) przeprowadzono w pierwszej fazie szereg doświadczeń z wydzieleniem tych substancji z mieszanin o znanym składzie; następnie przeprowadzono identyczne próby na surowcu naturalnym. W pracy niniejszej zostaną podane przykładowe tylko niektóre doświadczenia ilustrujące przebieg badań oraz opisana szczegółowo jedna z metod wydzielenia antracenu i karbazolu. Metoda ta w warunkach laboratoryjnych dała najlepsze wyniki, to znaczy wysoką czystość wydzielanych substancji i dużą wydajność. W przypadku możliwości modyfikacji poszczególnych etapów procesu przy opisie danej czynności będą podane odpowiednie uwagi.

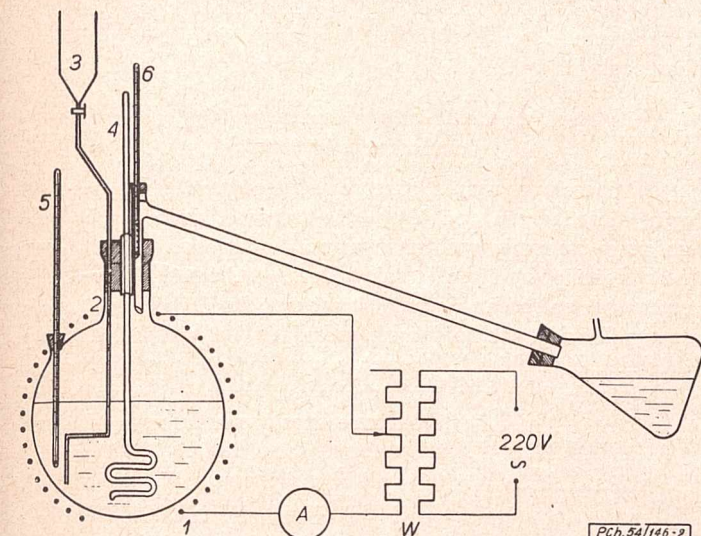
Krystalizacja z krezoli mieszaniny o znanym składzie

Sporządzono mieszaniny o znanych zawartościach antracenu i fenantrenu. Mieszaninę rozpuszczono w temperaturze wrzenia w odpowiedniej ilości krezoli, po czym odstawiono do powolnej krystalizacji. Kryształy odwirowano, przemyto, wysuszono. Zidentyfikowano je na podstawie temperatury krzepnięcia jako wysokoprocentowy antracen. Z przesączu, zawierającego fenantren z domieszką antracenu, oddestylowano

T a b e l a 1

Produkt pierwotny Skład mieszaný		Stosunek objętości krezoli do objętości mieszanej	Produkty otrzymane			
zawartość antracenu	zawartość fenantrenu		antracen		fenantren	
			temp.	czys- tość	temp.	czys- tość
70%	30%	20	216	99%	145	72%
55%	45%	7,5	214	96%	137	76%
54%	46%	4	216	99%	117	87%
50%	50%	2,5	216	99%	110	83%

krezołe — pozostałość odwirowano, przemyto, wysuszone. Zbadano temperaturę krzepnięcia. Czystość wydzielonych produktów badano metodą porównawczą³⁾, odczytując skład procentowy z układu antracen-fenantren (rys. 1). Wyniki ujęto w tabelę 1.



Rys. 2. Zestaw do wyodrębniania antracenu i karbazolu metodą fenolową. 1. Uzwojenie grzejne kolby. 2. Chłodnica powietrzna. 3. Wkrapacz. 4. Mieszadło. 5, 6. Termometry bagietkowe.

Z zestawienia widać, że krezole są selektywnym rozpuszczalnikami dla układu antracen-fenantren oraz, że najlepsze rezultaty rozdzielania osiąga się przy użyciu najmniejszych ilości rozpuszczalnika.

Krystalizacja surowego antracenu z krezoli technicznych

Przeprowadzono dwukrotną krystalizację surowego antracenu z krezoli technicznych. Do krystalizacji użyto krezoli technicznych w stosunku wagowym 1 : 3. Po rozpuszczeniu surowego antracenu we wrzących krezolach i oziębieniu, odwirowano drobnokrystaliczny osad i przemyto go roztworem gorącego 10% lugu. Otrzymano produkt antracenu o temperaturze krzepnięcia 206,5°, co dla układu antracen-fenantren odpowiada 86% zawartości antracenu. Ponieważ doświadczenia późniejsze wykazały, że produkt wydzielony zawiera dość znaczny odsetek karbazolu, oznaczono zawartość fenantrenu na zasadzie boku trójkąta stężeń wyrażającego stężenia antracenu z karbazolem, gdyż poniżej 20% karbazolu izotermi krzepnięcia są niemal równoległe.

Stwierdzono tą metodą, że produkt wydzielony zawiera: antracenu z karbazolem 82 do 86%, fenantrenu 15 do 18%. Otrzymany produkt przekrystalizowano ponownie z trzykrotną ilością krezolu. Po odwirowaniu i przemyciu otrzymano produkt o temperaturze krzepnięcia 214,5°C, co odpowiada według wyżej wyszczególnionych zasad mieszaninie 93 do 97% antracenu z karbazolem, a więc 3 do 7% fenantrenu.

Przeprowadzenie procesu oczyszczania surowego 30% antracenu

Krystalizacja z krezoli

330 g surowego antracenu i 660 g krezoli technicznych doprowadzono do wrzenia. Po rozpuszczeniu się fazy stałej roztwór studzono w fazie stałej w ciągu 5 godzin, po czym krystalizację odwirowano, przemyto gorącym roztworem 0,1 n lugu i wysuszone. Temperatura krzepnięcia produktu wydzielonego w ilości 115 g wynosiła 208°C.

Wyodrębnianie karbazolu

W metalowej kolbie (rys. 2) umieszczono 125 g produktu antracenu poprzednio wydzielonego i 375 g fenolanu potasu.

Mieszaninę ogrzewano powoli do całkowitego stopienia fenolanu potasu, to znaczy do temperatury około 230°C. Wówczas włączono mieszadło i przez specjalny tubus dawkowano granulki wodorotlenku potasu. Przyjmując, że zawartość karbazolu w otrzymanym produkcie wynosi około 12%, zadano go 27 g KOH, czyli 2 do 3-krotną ilością molową, rzeczywiście potrzebną do reakcji. Temperatura mieszaniny reakcyjnej w czasie wkraplania obniżyła się do 160°C wskutek uwodnienia fenolanów wodą reakcyjną.

Mieszaninę reakcyjną odwadniano przez destylację heteroazeotropową z solwentem naftą (164—180°C), naftą lub innym olejem obojętnym. Wydestylowany olej po oddzieleniu wody zawracano do obiegu. Koniec uwodnienia stwierdzano na zasadzie braku zabarwienia bezwodnego, świeżo prażonego siarczanu miedzi. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła po odwodnieniu do 245°C.

Po odwodnieniu w kolbie reakcyjnej powstały dwie warstwy ciekłe częściowo wzajemnie w sobie rozpuszczalne. Warstwa dolna zawierała nielotne fenolany, karbazolany i nadmiar nieprzereagowanego wodorotlenku, warstwa górna — antracen i fenantren. Surowiec zawierający karbazol stapia się zazwyczaj z granulkami wodorotlenku sodowego lub potasowego. Mieszanina stopiona tworzy kilka faz ciekłych, nieznacznie tylko rozpuszczających się w sobie, a mianowicie: fazę dolną stopionego wodorotlenku potasowego z niewielką ilością wydzielonej wody reakcyjnej, następnie fazę stopionego karbazolanu potasowego (o ile nie rozpuści się w lugu) i górną fazę stopionego karbazolu i towarzyszących mu węglowodorów. Układ ten jak już wspomniano nie tylko uniemożliwia zetknięcie się reagujących cząsteczek karbazolu i wodorotlenku potasowego, ale w znacznym stopniu utrudnia odwodnienie tej mieszaniny.

W. Świętosławski i H. Insingers zastosowali jako środowisko reakcji bezwodny stopiony alkohol, fenolan, lub krezolan potasu. Zawartość w tych substancjach rodnika organicznego (jakim jest C_6H_5O lub C_2H_5O) oraz jonu metalicznego K^+ umożliwia rozpuszczenie się w nich zarówno karbazolu jak i karbazolanu potasowego. Ze stopionego wyżej wymienionego układu wydestylowywała najpierw substancja wyżej wrząca jak np. alkohol czy fenole i równowaga tworzenia się soli przesunęła się w kierunku dalszego tworzenia karbazolanu potasu.

O ile w przypadku użycia alkoholu potasu, jako środowiska homogenizującego i jednocześnie przenośnika jonów metalicznych, reakcja przebiegała ilościowo, o tyle w przypadku zastosowania fenolanu potasowego reakcja powyższa nie dobiegała końca.

W pracy niniejszej wprowadzono więc bardzo skuteczną modyfikację, która polegała na tym, że do tegoż ośrodka homogenizującego (fenolanu potasowego) wprowadza się nadmiar wodorotlenku potasu, wskutek czego sól karbazolu tworzy się w ciekłym, polarnym układzie jednorodnym rozpuszczającym zarówno substraty jak i produkty reakcji. Połączenie powyższej metody z azeotropowym odwadnianiem mieszaniny reakcyjnej pozwoliło przeprowadzić proces niemal ilościowo.

Warunkiem dodatniego wyniku doświadczenia jest ilościowe oddzielenie lotnych węglowodorów od mieszaniny nielotnych soli. Oddzielenie to można prowadzić jednym z następujących wypróbowanych przez nas sposobów.

a. Oddestylowanie węglowodorów pod ciśnieniem normalnym.

b. Oddestylowanie węglowodorów pod ciśnieniem zmniejszonym.

c. Oddzielenie węglowodorów przez zadanie masy reakcyjnej wysokowrzącym olejem obojętnym, np. wrzącą naftą lub tetraliną, następnie zagotowanie i zdekantowanie roztworu węglowodorów rozpuszczonych w oleju z nad fenolanów. W wy-

substancji biorących udział w tym procesie oraz pełną ich regenerację.

Otrzymano 13.IV.54

Literatura

1. Bojanowski S., Seniow S., Jędrzyk H., *Przem. Chem.*, 4(28), 285, (1948)

2. Jasieńko S., *Przem. Chem.*, 9(32), 465, (1953)
3. Świętosławski W., *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*, Warszawa 1950
4. Rispler A., *Chem. Ztg.*, 34, 1074, (1910)
5. *International Critical Tables*, IV, 1928
6. Świętosławski W., *U. S. pat.* 2 464 833 (1949)
7. Świętosławski W., *Insingers Th.*, *U. S. pat.* 2 464 811 (1949)
8. Malesiński Wl., *praca magisterska* (1951)

Z badań nad metodyką oceny wartości nawozowej nowego krajowego termofosfatu magnezowego

T. Lityński i R. Wojtas

Katedra Chemii Rolnej WSR w Krakowie

661.632.722:631.815.2

Badano wpływ różnego stosunku substancji do rozpuszczalnika na rozpuszczalność w 2% kwasie cytrynowym tomasyny, supertomasyny i termofosfatu magnezowego produkcji Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych. Stwierdzono, że dla supertomasyny dotychczasowa metoda szacunkowa P. Wagnera jest zadowalająca, natomiast dla termofosfatu magnezowego należy ją zmodyfikować w sensie rozszerzenia stosunku substancji do rozpuszczalnika (1:200 zamiast 1:100), ponieważ ustalenie się ilości fosforu przechodzącego do kwasu cytrynowego dla tego nowego nawozu fosforowego zachodzi dopiero przy tym ostatnim, rozszerzonym stosunku.

Исследовано влияние разных соотношений вещества и растворителя на растворимость в 2% лимонной кислоте томасовой шлаки, „супертomasина” и магнезиевого термофосфата (продукции Института Серной Кислоты и Фосфорных Туков). Установлено, что применяемый к „супертomasину” метод оценки по Вагнеру удовлетворителен. В случае магнезиевого термофосфата необходимо однако увеличить соотношение вещества к растворителю (1:200 вместо 1:100), так как только тогда происходит стабилизация растворимого в лимонной кислоте количества фосфора

The influence of ratio: substance-solvent on the solubility of basic slag, calcinated phosphate, and the new Polish magnesium thermophosphate in 2% citric acid been investigated. It has been confirmed that the existing method of P. Wagner, whis is satisfactory for calcinated phosphate, should be modified for magnesium thermophosphate by extending the ratio substance-solution from 1:100 to 1:200 since this is an essential condition for the stabilization of the quantity of phosphorus soluble in citric acid in the new phosphorous fertilizer.

Wstęp

Doświadczenia vegetacyjne przeprowadzone dotąd z termofosfatem magnezowym (1) wykazały, że nowy ten nawóz dzięki przyswajalnej dla roślin formie kwasu fosforowego (3, 4) oraz oparciu produkcji na surowcach krajowych (2) znajduje prawdopodobnie szerokie zastosowanie w praktyce rolniczej, zastępując importowaną dotąd tomasynę oraz uzupełniając krajową supertomasynę.

W związku z tym powstaje potrzeba opracowania metody oceny wartości nawozowej tego nowego nawozu.

Dla tomasyny metoda taka została opracowana w roku 1887 przez P. Wagnera (7). Badacz ten dla odróżnienia tomasyny czystej od tomasyny zafałszowanej mączką fosforytową opracował metodę, która polega na oznaczaniu ilości kwasu fosforowego rozpuszczonego w określonych warunkach przez kwaśny roztwór cytrynianu amonu. W odczynniku tym rozpuszcza się łatwo kwas fosforowy zawarty w tomasynie, natomiast mączki fosforytowe są w nim nierozpuszczalne. Tym sposobem można było odróżnić mączki czyste od mączek zafałszowanych, mimo tej samej ilości fosforu całkowitego i tych samych norm przesiewu.

Liczne doświadczenia vegetacyjne wykazały całkowitą zgodność pomiędzy działaniem różnych mączek żużlowych a stopniem rozpuszczalności ich kwasu fosforowego w zakwaszonym kwasem cytrynowym (1,4%) roztworze cytrynianu amonu. Tak np. w doświadczeniach M. Maerckera (5) stwierdzić można istotnie ścisłą korelację pomiędzy plonami jęczmienia uzyskanymi na różnych mączkach Thomasa a rozpuszczalnością tych mączek w cytrynianie amonu (Tabela 1)

Jak z tabeli tej widać nadwyżki plonu jęczmienia były tym większe, im więcej fosforu zawartego w mączce żużlowej znajdowało się w formie rozpuszczalnej w cytrynianie amonu. Obniżenie rozpuszczalności pociągało za sobą niemal proporcjonalne obniżenie plonu. Mączka druga np., wykazująca w porównaniu z mączką pierwszą 7% słabszą rozpuszczalność, dała nadwyżkę plonu 12% gorszą; podobnie mączka przedostatnia o 63% słabszej rozpuszczalności dała plon o 61% gorszy od pierwszej. Większej zgodności oczekiwać nie można, jeśli się uwzględni, że

i kwas fosforowy tomasyny nierozpuszczalny w cytrynianie okazać się może bardziej lub mniej czynny zależnie od rodzaju gleby i innych czynników.

Kiedy w roku 1894 na podstawie prac P. Wagnera i G. Hoyermana (7, 8) dla zwiększenia rozpuszczalności fosforu w tomasynie zaczęto do stopionych żużli dodawać piasku, okazało się, że kwaśny roztwór cytrynianu amonu nie całkiem nadaje się do oceny ich wartości, ponieważ rozpuszcza mniej fosforu, aniżeli czynią to rośliny. Należało więc wybrać bardziej do tego celu nadający się rozpuszczalnik i za taki uznał P. Wagner (8) bardziej kwaśny odczynnik, a mianowicie 2% kwas cytrynowy. Liczne doświadczenia vegetacyjne (6) potwierdziły słuszność wyboru tego rozpuszczalnika, ściślej oddającego zależność pomiędzy rozpuszczalnością kwasu fosforowego a jego efektem nawozowym. Na tej podstawie Związek Niemieckich Stacji Doświadczalnych oparł w roku 1898 metodę oceny wartości nawozowej tomasyny na 2% kwasie cytrynowym jako rozpuszczalniku.

Od tego czasu oceniano wartość tomasyny wg następującego przepisu: 5 g mączki Thomasa zalewa się we flaszcze Stohmanna 500 ml 2% kw. cytrynowego i klóci w temperaturze pokojowej na aparacie rotacyjnym z szybkością 30—40 obrotów na minutę w ciągu 1/2 godziny. Z przesączu pobiera się odmierzoną próbkę

Tabela 1

Nr mączki żużlowej	zawar- tość P ₂ O ₅ całk. w %	zawartość P ₂ O ₅ rozp. w kwaśnym cytr. amONU		nadwyż. plonu jęczm. (słoma i ziarno)	
		% P ₂ O ₅ całk.	w 1. wzgl.	w g	w 1. wzgl.
1	8,29	99,6	100	52,2	100,0
2	13,21	92,8	93	45,9	87,9
3	19,69	85,6	86	40,0	76,7
4	23,65	57,6	58	31,4	60,2
5	19,45	44,9	45	27,1	51,9
6	17,37	37,0	37	20,1	38,5
7	14,34	22,7	23	8,3	16,0

do analizy na fosfor, oznaczając go metodą molibdenową, metodą cytrynianową, lub metodą Lorenza, polegającą na zważeniu wytrąconego z wyciągu osadu fosforomolibdenianu amonowego w ściśle określonych warunkach.

Metodę tę zaczęto stosować u nas również do supertomasyny, od czasu rozpoczęcia jej produkcji, nie mając właściwie po temu żadnych danych eksperymentalnych.

Część doświadczalna

W pracy niniejszej chodziło nam o stwierdzenie, czy przepis opracowany przez P. Wagnera (9) dla tomasyny można odnieść do supertomasyny i nowego termofosfatu magnezowego, czy też należy go może zmodyfikować z uwagi na nieco odmienny charakter chemiczny każdego z tych trzech nawozów. Zainteresowała nas głównie sprawa użycia najbardziej właściwego stosunku substancji do rozpuszczalnika podczas wytrząsania nawozu z kwasem cytrynowym. Dla tomasyny stosunek ten wg P. Wagnera wynosić ma 1 : 100.

Aby odpowiedzieć, czy stosunek ten należy stosować do supertomasyny oraz nowego termofosfatu magnezowego, przeprowadziliśmy szereg doświadczeń laboratoryjnych z tomasyną, supertomasyną krajową oraz termofosfatem magnezowym (produkcji Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych). Ilości kwasu fosforowego przechodzące do 2% kwasu cytrynowego przy różnych stosunkach substancji do odczynnika oznaczano przy tym za pomocą metody Lorenza. Do doświadczeń tych użyliśmy jednakowego przemiatu wszystkich tych trzech nawozów, a mianowicie wszystkie one przechodziły w 80% przez sito o 1600 oczkach na 1 cm². Kłócenie z 2% kwasem cytrynowym przeprowadzano wg przepisu Wagnera, zmieniając jedynie stosunek ilości nawozu do ilości rozpuszczalnika. Wartości, jakie na tej drodze otrzymaliśmy, załączone są w tabeli 2 oraz przedstawione graficznie na wykresie 1.

Omówienie wyników

Jak to widać z danych zebranych w tabeli 2 oraz z przebiegu krzywych rozpuszczalności tomasyny, supertomasyny i termofosfatu magnezowego, zamieszczonych na wykresie 1, rozszerzanie stosunku substancji do rozpuszczalnika powodowało wzrost ilości P₂O₅ przechodzącego do roztworu. Ten wzrost dla tomasyny i supertomasyny ulegał wyraźnemu zatrzymaniu przy stosunku 1 : 100, podczas gdy dla termofosfatu magnezowego krzywa przechodziła w gałąź asymptotyczną dopiero począwszy od stosunku 1 : 200.

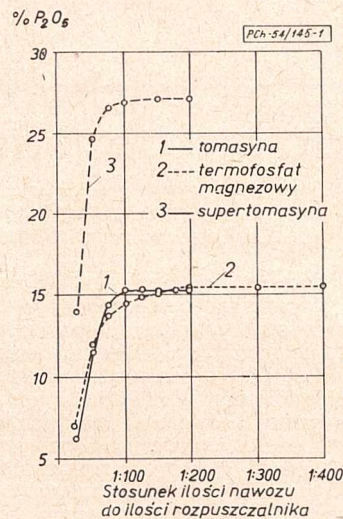
Pod względem rozpuszczalności w 2% kwasie cytrynowym supertomasyna krajowa zachowywała się zupełnie podobnie do tomasyny. Jej krzywa rozpuszczalności biegła niemal równolegle do krzywej rozpuszczalności dla tomasyny. Przechodzenie tych krzywych w gałąź asymptotyczną przy stosunku 1 : 100 dowodzi nie tylko słuszności wyboru przez Wagnera właśnie tego stosunku dla tomasyny, ale i słuszności stosowania podobnych warunków również dla supertomasyny przy szacowaniu jej wartości nawozowej na podstawie rozpuszczalności w 2% kwasie cytrynowym.

Inaczej natomiast mają się rzeczy dla nowego termofosfatu magnezowego. Krzywa rozpuszczalności dla tego nawozu nie biegnie równolegle do krzywej rozpuszczalności dla tomasyny, lecz wyraźnie przecina ją w dwóch punktach, przechodząc w równoległą do osi odciętych dopiero przy dwukrotnie szerszym stosunku substancji do rozpuszczalnika, tj. przy stosunku 1 : 200.

Wynika stąd, że przenoszenie metody oceny wartości nawozowej dla tomasyny na nowy termofosfat magnezowy nie jest słuszne i że dla tego ostatniego należy metodę Wagnera zmodyfikować w sensie rozszerzenia stosunku substancji do odczynnika z 1 : 100 na 1 : 200.

Przy szacowaniu wartości nawozowej nowego termofosfatu magnezowego należy postępować zatem wg następującego przepisu: 2,5 g termofosfatu magnezowego zalewa się w kolbie

Stohmanna 500 ml 2% kwasu cytrynowego, kłóci w temperaturze pokojowej na aparacie rotacyjnym z szybkością 30—40 obrotów na minutę w ciągu pół godziny i natychmiast sący przez suchy sączek do suchego naczynia. Z przesącu pobiera się (niekoniecznie od razu, gdyż przy stosunku 1 : 200 wyciąg w kwasie cytrynowym pozostaje przez dłuższy czas zupełnie klarowny i nie wykazuje oznak



dotykając ścianek i dna zlewki. Po 4 godz. osad nadaje się do sączenia przez tygielek szklany Schotta Nr 3, przemycając go najpierw 2% azotanem amonu zakwaszonym kwasem azotowym, a następnie 2-krotnie (napieniając tygielek po brzegi) bezwodnym acetonem.

Tygielek wraz z osadem umieszcza się w eksyktorze próżniowym (najmniej 150 mm próżni) bez środków suszących aż do zaniku zapachu acetonu. Mnożąc wagę osadu przez współczynnik Lorenza 3,295 i dzieląc przez ilość substancji wziętej do analizy (0,025 g) otrzymuje się procentową zawartość P₂O₅ rozpuszczonego w 2% kwasie cytrynowym.

Ocenianie wartości nawozowej nowego termofosfatu magnezowego wg naszego przepisu jest bardziej racjonalne, pozwala bowiem na obliczenie istotnie tej ilości kwasu fosforowego, jaka rozpuszcza się w 2% kwasie cytrynowym. Podnosi ona w porównaniu z metodą dawniejszą wartość szacunkową nowego termofosfatu o około 6%, dając rolnictwu produkt bogatszy w P₂O₅ rozpuszczalny w przybliżeniu o 0,9%. Ma to duże znaczenie nie tylko dla ustalenia ceny rynkowej nowego nawozu, szacowanej dla tego rodzaju nawozów wg ilości P₂O₅ rozpuszczonego w 2% kwasie cytrynowym, ale i dla praktyki rolniczej przy obliczaniu ilości tego nawozu pod poszczególne rośliny. Ponieważ np. pod zbożem daje się zwykle 30 kg P₂O₅ na ha, przeło

T a b e l a 2**)

Stosunek substancji do odczynnika	Tomasyna % P ₂ O ₅ rozp.	Supertomasyna % P ₂ O ₅ rozp.	Termofosfat magnezowy % P ₂ O ₅ rozp.
1 : 25	6,21	14,01	6,98
1 : 50	11,61	24,58	12,07
1 : 75	14,49	26,62	13,86
1 : 100	15,12	26,87	14,53
1 : 125	15,17	—	14,94
1 : 150	15,27	27,11	15,16
1 : 175	15,24	—	15,24
1 : 200	15,25	27,06	15,36
1 : 300	—	—	15,43
1 : 400	—	—	15,44

*) Przepis na sporządzanie odczynnika Lorenza podany jest poniżej.

**) Liczby podane w tabeli 2 są średnią oznaczeń.

w przeliczeniu na kg otrzyma się wg dawniejszej metody 207 kg, podług zaś naszego przepisu tylko 194 kg nawozu. Obniża więc to ilość potrzebną na ha termofosfatu magnezowego o 13 kg. Ocenianie wartości szacunkowej nowego nawozu przy stosunku 1:200 ma wreszcie znaczenie i dla doświadczalnictwa rolniczego przystępującego właśnie obecnie do prac nad porównaniem termofosfatu magnezowego z innymi nawozami fosforowymi w warunkach upraw wazonowych i polowych.

Przepis na sporządzenie odczynnika Lorenza

- Do kolby o pojemności 2 l wprowadza się 50 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i 450 ml HNO_3 (1, 4) i miesza szklaną pałeczką.
- W parownicze porcelanowej zagrzewa się do wrzenia 400 ml wody destylowanej i wysypuje małymi porcjami 150 g sproszkowanego molibdenianu amonowego, mieszając do rozpuszczenia kryształków. (Jeżeli roztwór jest mętny, to trzeba go przesączyć. Jeżeli jednak zostaje większa część pozostałości nierozpuszczona, to taki molibdenian nie nadaje się do użycia.) Roztwór powyższy pozostawia się w spokoju na noc.
- Na drugi dzień roztwór molibdenianu wlewa się cienkim strumieniem mieszając do roztworu (a nie na odwrót). Po osty-

gnięciu wlewa się powyższy roztwór do kolby miarowej na 1000 ml, dopełnia do znaku wodą, miesza i pozostawia na dwa dni w ciemnym miejscu.

d) Roztwór sączy się przez podwójny fałdowany sączek (pod sączek fałdowany wkłada się stożek ze zwykłej bibuły) do brunatnej flaszki i przechowuje w miejscu chłodnym i ciemnym.

Otrzymano 5. IV 1954

Literatura

- K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, G. Grygliński, Z. Pietti i K. Przyłęcka, *Przem. Chem.* **9**(32), 495, (1953)
- K. Akerman, G. Grygliński, S. Mrowiec, T. Westfalewicz i J. Bereski, *Przem. Chem.* **9**(32), 535, (1953)
- T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach, *Przem. Chem.* **10**(33), 126, (1954)
- T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach, *Przem. Chem.* w druku
- M. Maercker, *Landw. Vers. Stat.* **45**, 379 (1895)
- M. Maercker, *Landw. Vers. Stat.* **52**, 10 (1899)
- M. Popp, J. Contzen, H. Hofer i H. Mentz, *Landw. Vers. Stat.* **79/80**, 229 (1913)
- L. Schmitt, *Phosphorsäure* **1**, 186, (1943)
- P. Wagner, R. Kunze i W. Simmermacher, *Landw. Vers. Stat.* **66**, 257, (1907)

Dział analityczny

Chromatografia bibułowa niektórych niższych kwasów organicznych

J. Janicki, A. Niewiarowicz, M. Skorupski

Katedra Technologii Rolnej WSR w Poznaniu

545.84:661.73

Zastosowano chromatografię zstępującą na bibule Whatman nr 1 w ciągu 60 godzin do oznaczania obok siebie kwasu octowego, propionowego, mlekowego i masłowego. Jako rozpuszczalnik stosowano n-butan + 1,5 N amoniak. Najlepsze wyniki otrzymano używając jako wywoływacza 0,1% roztworu purpury bromkrezolowej w 20% etanolu ($\text{pH} = 7.5$). Przy pomocy metody powyższej można oznaczać jakościowo kwasy: octowy, propionowy i masłowy od zawartości 10 μg , mlekowy — od 5 μg . Przy oznaczeniach ilościowych stężenie badanych kwasów powinno znajdować się w granicach 20 — 140 μg . Orientacyjnie dokładność metody wynosi dla kwasu mlekowego około 14%, dla kwasu octowego — około 7%, dla kwasów propionowego i masłowego — ok. 6%.

Применена низходящая хроматография на бумаге Ватман № 1 в продолжение 60 часов для совместного определения молочной, уксусной, масляной и пропионовой кислот. В качестве растворителя употреблялся n-бутан + 1,5 N аммиак. Самые лучшие результаты были получены при употреблении в качестве проявителя 0,1% раствора бромкрезолового пурпура в 20% этиловом спирте ($\text{pH} = 7,5$). По вышеописанному методу можно качественно определить уксусную, пропионовую и масляную кислоты начиная с десяти $\mu\text{г}$, а молочную — с 5 $\mu\text{г}$. При количественных определениях концентрация исследуемых кислот должна равняться 20 — 140 $\mu\text{г}$. Приблизительная точность метода равняется для молочной кислоты ок. 14%, для уксусной кислоты — ок. 7%, для пропионовой и масляной кислот — ок. 6%.

For simultaneous determining lactic, acetic, propionic and butyric acid, descending paper chromatography on the Whatman paper no 1 during 60 hours, with n-butan + 1.5 N ammonia as solvent, has been applied. The best results have been obtained by using 0.1% solution of brom cresol purple in 20% ethanol ($\text{pH} = 7.5$) as a developer. The method permits qualitative determination of acetic, propionic and butyric acid from the content of 10 μg , of lactic acid — from 5 μg . For quantitative analysis the concentration of investigated acids should be 20 — 140 μg . Approximate exactness of the method is for lactic and acetic acids: ca 14% and 7% respectively, for propionic and butyric acids — ca 6%.

Praca miała na celu zastosowanie chromatografii bibułowej do oznaczania kwasów mlekowego, octowego, propionowego i masłowego w środowiskach biologicznych.

Do oznaczania niższych kwasów organicznych stosuje się dotychczas głównie metody destylacyjne, które są mało dokładne. Na podstawie danych z literatury wiadomo, że do tych celów nadaje się doskonale chromatografia kolumnowa (Cassidy, 1951)¹, jednakże przystosowanie metody do oznaczeń w określonym materiale wymaga dużego wstępnego nakładu pracy. Często potrzebne są metody może nieco mniej dokładne, lecz stosunkowo proste w wykonaniu. Warunki te spełnia chromatografia bibułowa.

Pierwsze próby oznaczania niższych kwasów organicznych za pomocą chromatografii bibułowej wykonali Lugg i Overell

(1947)². W następnych latach opublikowano szereg prac na ten temat, między innymi Fink i Fink (1949)³, Hiscox i Berridge (1950)⁴, Brown (1950)⁵, Brown i Hall (1950)⁶, Opieńska-Blauth i współpr. (1950)⁷, Amano i Tamiya (1950)⁸, Racziński (1950)⁹, Brown (1951)¹⁰, Virtanen i Miettinen (1951)¹¹, Stark i współpr. (1951)¹², Phares i Denison (1952)¹³, Becker (1952)¹⁴, Asatianin (1953)¹⁵. W wymienionych pracach oznaczano różne kwasy lotne i nie-lotne, lecz przeważnie tylko jakościowo. Poza tym były o prace raczej wyłącznie metodyczne, gdyż większość z nich wykonano na znanych wzorcowych mieszaninach kwasów, nie podając zastosowania praktycznego. Tylko stosunkowo nieliczne odnoszą się do badań na określonym materiale i tak np. Hiscox i Berridge (1950)⁴ oznaczali je w serach, Amano i Tamiya (1950)⁸ w mięsie wieloryba, Virtanen i Miettinen

(1951)¹¹) w kiszonkach pasz zielonych. Ci ostatni podają również wyniki oznaczeń ilościowych.

Oznaczanie kwasów nietlotnych nie nasuwało na ogół większych trudności, natomiast przy kwasach lotnych zachodziły straty w czasie analizy tak, że często nie udawało się uwi-
docznić ich na chromatogramach. Okazało się, że celem unik-
nięcia strat, kwasy lotne należy przed analizą przeprowadzić
w sole np. amonowe lub sodowe. Poza tym wynik analizy za-
leżny jest od doboru odpowiedniego rozpuszczalnika i wywo-
ływacza oraz innych warunków analizy, np. czasu i tempera-
tury suszenia chromatogramu.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

1. O z n a c z e n i e j a k o ś c i o w e. W pracy uży-
wano komorę szklaną o wymiarach 38×20×47 cm; bibułę chro-
matograficzną Whatman nr 1; mikropipetkę pozwalającą na
wkroplenie 0,005 ml roztworu. Początkowo próbowano oznaczać
kwasy wprost, później jako sole amonowe, a następnie so-
dowe.

W oparciu o dane cytowanej literatury wypróbowano różne
rozpuszczalniki i wywoływacze. Stosowano chromatografię
wstępującą i zstępującą oraz różny czas rozwijania chromato-
gramów.

Prowadzono badania nad ustaleniem optymalnego czasu
i temperatury suszenia oraz odpowiedniego wywoływacza.
Między innymi wypróbowano następujące rozpuszczalniki:
n-butanol nasycony wodą + 1 ml stężonego NH₄OH na dno
komory; n-butanol nasycony wodą + 1% kwasu mrówkowego;
n-butanol + kwas octowy + woda w stosunku 7 : 1 : 2; n-bu-
tanol + 1,5 n NH₄OH w stosunku 1 : 1. Czas rozwijania chro-
matogramów od 14 do 72 godzin. Czas suszenia od 30 — 90
minut. Temperatura suszenia od 70 — 300°C.

W tablicy 1 zestawiono próby z wywoływaczami po usta-
leniu innych optymalnych warunków analizy jak podano dalej.

W wyniku tych prób ustalono, że kwasy mlekowy, octowy,
propionowy i masłowy można oznaczyć obok siebie przez za-
stosowanie chromatogramu zstępującego na bibułę chomato-
graficznej Whatman nr 1; kwasy w postaci soli sodowych;
rozpuszczalnik n-butanol + wodny roztwór 1,5 n amonia-
ku w stosunku 1 : 1 (wg Browna 1950)⁵), przy czym warstwę
górną butanową używać należy jako rozpuszczalnika, a war-
stwę dolną amoniakalną do wysycenia atmosfery komory chro-
matograficznej. Czas rozwijania chromatogramu winien wyno-
sić 60 godz. (wg Beckera 1952)¹⁴), a ze względu na to, że już
po około 22 godz. rozpuszczalnik spływał aż do dolnej kra-
wędzi bibuły, należy uprzednio przymocować do tej krawędzi
dodatkowy walek z bibuły lub waty. Suszenie w strumieniu
powietrza winno się odbywać 45 minut w temp. 300°C; jako
wywoływacz należy stosować roztwór purpury bromokrezolo-
wej w 20% alkoholu etylowym doprowadzony do pH 7,5 za
pomocą ługu sodowego. Otrzymany w ten sposób chromato-
gram ilustruje rys. 1.

2. O z n a c z e n i e i ł o ś c i o w e. Próby ilościowego
oznaczania niższych kwasów organicznych na drodze elucji ich
z bibuły i miareczkowania dały wyniki negatywne (Lugg
i Overell 1947)²).

Virtanen i Miettinen (1951)¹¹) oznaczali je ilościowo
w oparciu o spostrzeżenie, że wraz ze wzrostem stężenia kwa-
sów wzrasta powierzchnia wywoływanych na chromatogramie
plam. Istotnie orientacyjne próby wykazały, że zależność taka
istnieje. Celem przygotowania wzorców zrobiono szereg roz-
cieńczeń poszczególnych kwasów w postaci soli sodowych
o stężeniach 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6% i dalej co 0,2% aż do 3%

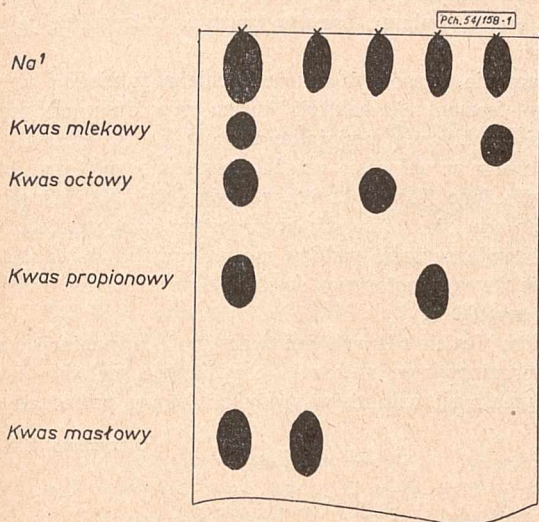
Tablica 1

WYWOŁYWACZ	ANIONÓW	KATIONÓW	TŁA	UWAGI
<i>Czerwień metylowa 0,04%</i> a) w 96% etanolu doprowadzona do pH 7,5 zap. NaOH	niewidoczne —,,—	ciemnoczerwone —,,—	czerwone —,,—	
<i>Zieleń bromokrezolowa 0,04%</i> a) w 96% etanolu doprowadzony do pH 7,5 zap. NaOH b) w 50% etanolu	bladożółte —,,— —,,—	bladoniebieskie —,,— —,,—	bladozielone —,,— —,,—	Plamy anionów widoczne w cią- gu 8—10 minut po wywołaniu. Zarysy plam mało ostre.
<i>Błękit bromotymolowy 0,04%</i> a) w 96% etanolu doprowadzony do pH 7,5 zap. NaOH doprowadzony do pH 7,5 zap. NH ₄ OH b) w 20% etanolu doprowadzona do pH 7,5 zap. NaOH	niewidoczne —,,— —,,— —,,— —,,—	niebieskie —,,— —,,— —,,— —,,—	bladoniebieskie —,,— —,,— —,,— —,,—	Plamy anionów można było wy- wołać przez wprowadzenie chro- matogramu do atmosfery amo- niaku, później znikaly po 5 min., zarysy plam niewyraźne.
<i>Purpura bromokrezolowa 0,1%</i> a) w 90% etanolu doprowadzona do pH 7,5 zap. NaOH b) w 50% etanolu doprowadzona do pH 7,5 zap. NaOH c) w 20% etanolu doprowadzona do pH 7,5 zap. NaOH	bladożółte —,,— —,,— —,,— —,,— —,,— intens. żółte	fioletowe —,,— —,,— —,,— —,,— —,,— —,,—	bladofioletowe —,,— —,,— —,,— —,,— —,,— —,,—	Plamy anionów widoczne w ciągu 10—15 min. po wywoła- niu. Zarysy dość wyraźne. — „ — Widoczność do 20 minut. Zary- sy plam wyraźne.

Odpowiada to następującym ilościom μg w kropli 5 μl : 5,10, 15,20, 30 i dalej co 10 aż do 150 μg . Natychmiast po wywołaniu chromatogramu obrysowywano plamy ołówkiem. Powierzchnie plam mierzono planimetrem z dokładnością do

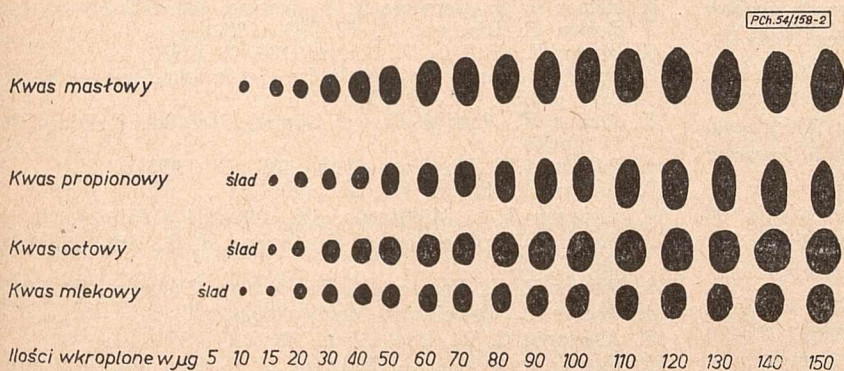
zostałych po oddestylowaniu 100 ml stwierdzono 700 mg kwasu mlekowego w przeliczeniu na 100 g zakwasu.

W dodatkowych próbach zagęszczonych do 2 ml również nie udało się wykryć kwasów propionowego i masłowego.



Rys. 1

0,1 cm^2 . Załączone rys. 2 i wykresy 1 i 2 ilustrują zależność pomiędzy powierzchnią plam i stężeniem poszczególnych kwasów na wywołanym chromatogramie.



Rys. 2

3. Zastosowanie metody. Metodę zastosowano do analizy zakwasu chleba żytniego oraz pożywek po fermentacji bakterii kwasu propionowego.

Wyciąg wodny zakwasu przygotowany w sposób następujący:

do 300 g zakwasu dodano 500 ml wody i wytrząsano w ciągu 1 godz. następnie uzupełniono wodą do 1 litra i po wymieszaniu odwirowano.

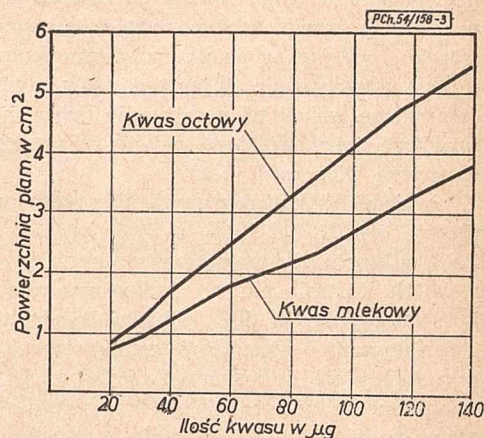
100 ml odwirowanego wyciągu zobojętniono za pomocą NaOH i zagęszczono na łaźni wodnej do objętości 15 ml. Z dalszych 200 ml wyciągu oddestylowano 100 ml, regulując płomień palnika w ten sposób, aby destylacja trwała około 40 minut. Następnie, podobnie jak poprzednio, destylat zobojętniano i zagęszczano do 10 ml. Pozostałe w kolbie 100 ml zagęszczano również do 10 ml.

Z przygotowanych w ten sposób wyciągów wkraplano próby na bibułę po 5 μl lub po 10 μl ($2 \times 5 \mu\text{l}$).

W pierwszym ekstrakcie stwierdzono obecność 725 mg kwasu mlekowego i 300 mg kwasu octowego w 100 g zakwasu. Nie wykryto tam kwasów propionowego i masłowego.

W destylacie znaleziono 282 mg kwasu octowego uwzględniając stałą destylacyjną 42,9%. Tu również nie uwidoczniło na chromatogramie kwasów propionowego i masłowego. W po-

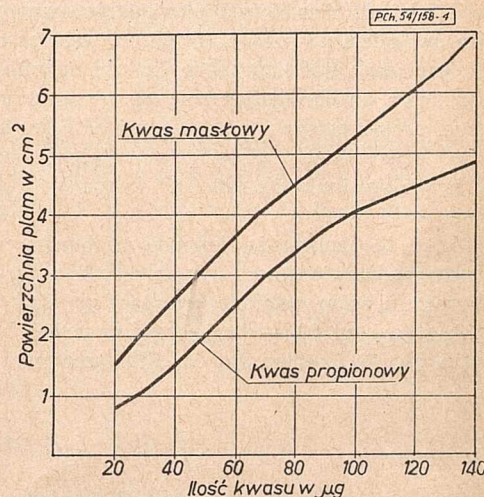
Wykres 1



Stale destylacyjne ustalono empirycznie, oddestylowując roztwory o znanej zawartości kwasów octowego i propionowego z objętości 200 ml do 100 ml w przeciągu 40 minut.

Przy oznaczaniu kwasów organicznych w pożywkach po fermentacji bakterii kwasu propionowego pożywki zobojętniano za pomocą NaOH, lecz nie zagęszczano biorąc je wprost do analizy. Na bibułę wkraplano po 10 μl ($2 \times$ po 5 μl).

Wykres 2



W jednej z pożywek znaleziono 750 mg kwasu mlekowego, 450 mg kwasu octowego i 1116 mg kwasu propionowego, a w drugiej 433 mg kwasu mlekowego, 1025 mg kwasu octowego i 925 mg kwasu propionowego na 100 g pożywki.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przy oznaczaniu kwasów organicznych za pomocą chromatografii bibulowej najlepiej przeprowadzić je w sole sodowe; sole amonowe dają gorsze wyniki, a próby z oznaczeniem kwasów wprost były negatywne. Najlepszy okazał się rozpuszczalnik n-butanol + 1,5 n amoniak w stos. 1:1 (wg Browna 1950) 5). Stosowanie butanolu nasyconego wodą przy równoczesnym wysyceniu komory parami NH_3 jak również dodatek kwasów mrówkowego i octowego do rozpuszczalnika dało wyniki negatywne.

Kwas mlekowy wzgl. octowy można oddzielić od kwasów propionowego i masłowego już po 20 godz. przy zstępującym chromatogramie i po 35 godz. przy chromatogramie wstępującym.

W celu oddzielenia kwasu mlekowego od octowego okazało się konieczne przedłużyć czas do 60 godz. (wg Beckera,

1952)¹⁴) przy chromatogramie zstępującym, przy czym do dolnej krawędzi zwisającej bibuły należy umocować walek z waty lub bibuły, który absorbuje spływający rozpuszczalnik. Ustalono, że optymalne warunki suszenia chromatogramu wynoszą 45 min. w temp. 30°C w suszarce z przepływem powietrza. Dobre wyniki można również otrzymać susząc bibułę w ciągu 1 godziny za pomocą zwykłego fena. Zarówno suszenie jak i wywoływanie chromatogramów powinno odbywać się w atmosferze wolnej od par kwasów lub zasad, gdyż może to powodować nieprzewidziane zmiany zabarwienia tła i anionów oraz gorszą widoczność plam.

Z pomiędzy kilku używanych wywoływaczy (wskaźników) najlepsze wyniki dał 0,1% roztwór purpury bromokrezolowej w 20% alkoholu etylowym doprowadzony do pH 7,5 za pomocą NaOH. Roztwór purpury bromokrezolowej w 90% etanolu jak również próby w 50% etanolu dawały mniej kontrastowy i chromatogram o stosunkowo szybko znikającym zabarwieniu nie nadający się do oznaczeń ilościowych. Chromatogramy wywoływane za pomocą zieleni bromokrezolowej i błękitu bromotymolowego były również mało kontrastowe. Przy czerwieni metylowej w ogóle nie udało się uwidocznić plam kwasów na bibule. Oznaczenia ilościowe wykonano na drodze planimetrycznej. Jak wykazują wykresy 1 i 2 pomiędzy stężeniem kwasów i powierzchnią plam istnieje zależność zbliżona do prostoliniowej, jednakże dokładny charakter tych krzywych mógłby być określony dopiero po zebraniu większej ilości danych doświadczalnych.

Stwierdzono tylko, że nie zachodzi tu logarytmiczna zależność jak przy ilościowym planimetrycznym oznaczaniu aminokwasów, gdzie $p = \lg c$ (Fischer i współpracownicy 1948)¹⁶).

Oznaczona doświadczalnie czułość metody pozwala na uwidocznienie na chromatogramie od 10 µg wzwyż kwasów octowego, propionowego i masłowego i od 5 µg kwasu mlekowego. Przy oznaczeniach ilościowych stężenie badanych kwasów w kropli powinno się zamykać w granicach od 20 — 140 µg. Mniejsze i większe ilości wykazują tak duże odchylenia od średniej, że oznaczenia ilościowe są bardzo niedokładne.

Na podstawie trzech równoległych oznaczeń znanych roztworów kwasów ustalono orientacyjny błąd metody w granicach stężeń od 20 — 140 µg, który wynosi dla kwasu mlekowego ok. 14%, octowego ok. 7%, propionowego i masłowego

ok. 6%. Dość charakterystyczne jest spostrzeżenie, że im dalej przesunie się dana substancja od linii startowej, tym większa jest dokładność oznaczenia. Najmniejszą dokładność w oznaczeniu kwasu mlekowego można tłumaczyć tym, że umiejscawia się on najbliżej kationu sodu, co widocznie ma wpływ na ostrość zarysów plamy przy wywołaniu, szczególnie jej dolnej krawędzi.

Oznaczenie kwasów w zakwasie chleba żytniego i w pożywkach po fermentacji bakterii kwasu propionowego pozwoliło wykazać praktyczną przydatność metody. Obecność kwasu propionowego w zakwasie uważa się za udowodnioną, jednakże w sprawie jego ilości zdania są podzielone. Na naszych chromatogramach nie udało się uwidocznić kwasu propionowego. Na podstawie czułości metody można przyjąć, że w zbadanym zakwasie kwas propionowy występuje w ilości nie przekraczającej 5 mg/100 g.

Analiza dwóch różnych pożywek po fermentacji bakterii kwasu propionowego wykazuje przydatność metody do ustalenia optymalnych warunków produkcji kwasu propionowego.

Otrzymano 11.XII.53

L i t e r a t u r a

1. Cassidy H. G., Adsorption and Chromatography, New York 1951; Consden R., Gordon A., Martin A., Biochem. J., 38, 224 (1944)
2. Lugg J., Overell B., Nature, 160, 87 (1947)
3. Fink K., Fink R. M., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 70, 654 (1949)
4. Hiscox R. R., Berridge N. Y., Nature, 166, 522 (1950)
5. Brown F., Biochem. J., 47, 598 (1950)
6. Brown F., Hall L. P., Nature, 166, 66 (1950)
7. Opieńska-Blauth J., Kański H., Sakławska-Szymonowa O., Acta physiol. pol., (1950), 115
8. Amano K., Tamiya F., Bul. Japan. Soc. Sci. Fisheries, 16, 17 (1950)
9. Raczinski W. W., Usp. Chim., 19, 459 (1950)
10. Brown F., Nature, 167, 441 (1951)
11. Virtanen A. J., Miettinen J. K., 168, 294 (1951)
12. Stark J. B., Goodban A. E., Owens H. S., Analyt. Chem., (1951), 413
13. Phares E. F., Denison W. F., Analyt. Chem., (1952), 1628
14. Becker E., Getreide u. Mehl, (1952), 87
15. Asatjanin C. W., Usp. Chim., 22, 291 (1953)
16. Fischer R., Parson D., Morrison G., Nature, 161, 764 (1948)

„Podkomisja Aparatury Pomiarowej SITPChem zawiadamia, że we wrześniu rozpocznie się Korespondencyjny Kurs Aparatury Pomiarowej dla Ruchowców.

Po zakończeniu Kursu przewidziany jest egzamin i zwiedzenie wzorowych ośrodków pomiarowych w przemyśle chemicznym.

Czas trwania Kursu ok. 12 miesięcy.

Należność za Kurs wynosić będzie ok. 200 zł i będzie rozłożona na 10 rat miesięcznych.

Pożądane są wcześniejsze zgłoszenie i wpłaty, które można dokonywać na konto 417—9—423 w NBP, I Oddział Miejski Gliwice.

Ilość miejsc ograniczona.

Blizszych informacji udziela Sekretariat Kursu, Gliwice, Rynek 2, II p., tel. 46-58.

Szczegółowe dane będą podane w następnej notatce.

Oznaczanie małych ilości azotanów za pomocą kwasu fenolodwusulfonowego

Z. Marczenko, T. Nowicka-Jankowska

Zakład Analityczny I.Ch.O. — Kier. Zakładu prof. M. Struszyński

546.175.04:545.81:547.564.1.09

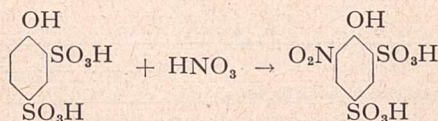
Zbadano własności optyczno-analityczne soli amonowej kwasu nitrofenolodwusulfonowego, który powstaje w wyniku reakcji kwasu dwusulfonowego z azotanami. Opracowano kolorymetryczną metodę oznaczania małych ilości azotanów za pomocą kwasu fenolodwusulfonowego. Zbadano wpływ obecności chlorków i azotynów. Zastosowano metodę do oznaczania azotanów w odczynnikach chemicznych. Podano ogólny przepis wykonywania oznaczenia.

Исследованы оптически аналитические свойства аммониевой соли нитро-фенолдисульфоновой кислоты, которая получается в реакции фенолдисульфоновой кислоты с нитратами. Разработан колориметрический метод определения небольших количеств нитратов при помощи фенолдисульфоновой кислоты. Исследовано влияние присутствия хлоридов и нитритов. Метод применен к определению нитратов в химических реактивах. Даны общие указания исполнения определения.

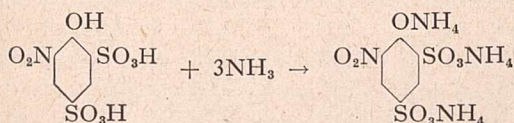
The optic analytical properties of ammonium salt of nitrophenoldisulphonic acid formed in reaction of phenoldisulphonic acid with nitrates have been described. Colorimetric method of determining small quantities of nitrates by using phenoldisulphonic acid has been worked out. The influence of the presence of chlorides and nitrites on the determination has been investigated. The method has been applied for determining nitrates in chemical reagents. General directions of carrying out the determination have been given.

Kwas fenolodwusulfonowy jako odczynnik do kolorymetrycznego oznaczania małych ilości azotanów zastosował Sprengel¹⁾ już w 1863 r. Następnie zajmowali się tą metodą Grandval i Lajoux²⁾, Hazen i Clark³⁾ oraz Montanari⁴⁾. Wszyscy oni jednak błędnie interpretowali chemizm reakcji. Dopiero Chamot i Pratt⁵⁾ w r. 1910 podali słuszne wytłumaczenie przebiegu reakcji.

Reakcja między kwasem 1-fenolo-2,4-dwusulfonowym i azotanami zachodzi, gdy suchą próbkę (lub suchą pozostałość po odparowaniu roztworu) zada się roztworem odczynnika w stężonym kwasie siarkowym.



Powstający przy tym kwas nitrofenolodwusulfonowy posiada bardzo słabe żółte zabarwienie. Po rozcieńczeniu wodą i zalkalizowaniu otrzymuje się roztwór soli o zabarwieniu intensywnie żółtym. Np. przy użyciu amoniaku powstaje sól trójamonowa.



Reakcja kwasu fenolodwusulfonowego z azotanami jest najzupełniej specyficzna. Szkodliwy wpływ wywierają te jony, które swoją obecnością mogą powodować obniżenie lub wzrost zawartości NO_3^- w badanej próbce. W związku z tym w pracy niniejszej poza ogólnym zbadaniem metody zajęto się bliżej przeanalizowaniem wpływu chlorków i azotynów na oznaczenie azotanów.

Literatura podaje liczne praktyczne zastosowania metody fenolodwusulfonowej do oznaczania azotanów w różnych materiałach, np. w wodzie, w glebach, w materiałach roślinnych^{17, 18)}. Pragnąc zwrócić uwagę na pewną, prawie nie wymienianą, w literaturze dziedzinę zastosowań metody, wykonaliśmy próby oznaczania śladów azotanów w niektórych odczynnikach chemicznych.

Pomiary kolorymetryczne wykonywaliśmy za pomocą fotokolorymetru Visomat KWT (fotokomórki SCsGE, kiuwety 2 cm).

Przygotowanie odczynnika i roztworów wzorcowych NO_3^-

Odczynnik przygotowano w sposób podany przez Chamot i Pratt⁵⁾: 25 g fenolu rozpuszczono w 150 ml stężonego kwasu siarkowego, następnie dodano 75 ml 13% oleum. Roztwór w kolbie stożkowej o pojemności 500 ml ogrzewano 2 godziny na

wrzącej łaźni wodnej mieszając od czasu do czasu. Ostudzony roztwór odczynnika w kwasie siarkowym przechowywano w butelce szklanej z doszlifowanym korkiem.

Przygotowano 3 roztwory wzorcowe azotanów: roztwór podstawowy A — o zawartości 0,2 mg NO_3^- w ml, roztwór roboczy B — 0,02 mg NO_3^- w ml oraz roztwór roboczy C — 0,02 mg azotanów w ml w postaci związanej z odczynnikiem.

Roztwór A. Odważono 0,1631 g azotanu potasowego, p.a., wysuszonego w temp. 120°C, rozpuszczono w wodzie destylowanej i rozcieńczono w kolbie miarowej do objętości 500 ml. 1 ml — 0,2 mg NO_3^- .

Roztwór B. 50 ml roztworu A rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 500 ml w kolbie miarowej. 1 ml — 0,02 mg NO_3^- .

Roztwór C. 50 ml roztworu A odparowano na łaźni wodnej do sucha. Pozostałość ostudzono, zadano 2 ml odczynnika, rozcieńczono i uzupełniono wodą do objętości 500 ml 1 ml — 0,02 mg NO_3^- związanego z kwasem fenolodwusulfonowym w postaci kwasu nitrofenolodwusulfonowego.

Własności optyczne związków

Wpływ sposobu alkaliczowania na zabarwienie.

Do pomiarów kolorymetrycznych konieczne jest przeprowadzenie słabo zabarwionego kwasu nitrofenolodwusulfonowego w jego żółtą sól. Różni autorzy stosują w tym celu wodorotlenek potasowy, sodowy lub amoniak^{6, 9, 13)}, są przy tym różne zdania na temat, z którym odczynnikiem otrzymuje się najintensywniejsze zabarwienie. Zwraca się uwagę, że w przypadku obecności w badanym roztworze jonów Mg^{2+} dodanie wodorotlenku alkalicznego może spowodować wydzielenie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, co nie grozi przy użyciu amoniaku.

Przeprowadziliśmy próby porównawcze stosując wodorotlenek sodowy lub amoniak. W tym celu umieszczano 25 ml roztworu wzorcowego C w kolbkach miarowych o pojemności 100 ml, zobojętniano i dodawano odpowiedni nadmiar 5 n NaOH lub stężonego amoniaku, po czym uzupełniano wodą do kreski. Wyniki podane są w tablicy 1.

Wodorotlenek sodowy i amoniak wywołują praktycznie jednakową intensywność zabarwienia roztworów. W obydwu przypadkach obserwuje się nieznaczny wzrost gęstości optycznej przy powiększaniu nadmiaru środka alkalicznego. W dalszych próbach stosowany był stężony amoniak, przy czym nadmiar wynosił 5 ml.

T a b l i c a 1

Nadmiar amoniaku stęż. w ml	Gęstość optyczna D	Nadmiar 5 n NaOH w ml	Gęstość optyczna D
1	0,51	1	0,51
2	0,52	5	0,52
5	0,53	10	0,52
10	0,53		

Wpływ czasu i temperatury na zabarwienie

Zbadano wpływ czasu na natężenie barwy roztworu soli amonowej kwasu nitrofenolodwusulfonowego. Mierzono gęstość optyczną roztworu o stałym stężeniu azotanów w ciągu 4 godzin w odstępach 30-minutowych. Następnie zrobiono kilka pomiarów w odstępach parodniowych oraz po upływie kilku tygodni. Nie zauważono przy tym żadnych zmian w natężeniu barwy. Powyższe stwierdzenie pozwoliło na korzystanie z roztworu wzorcowego C podczas badania własności optycznych związku.

Nie ma w literaturze danych na temat wpływu temperatury na intensywność zabarwienia. Wykonane doświadczenia z roztworami o stężeniu $10 \mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$ wykazały, że wpływ taki istnieje. Ze wzrostem temperatury natężenie barwy zwiększa się. Np. w zakresie od $10-50^\circ\text{C}$ wzrasta o około 10%. Przebieg zmiany natężenia barwy ilustruje wykres 1.

Przy zmianach temperatury, jakie mogą występować w laboratorium, błędy z tego powodu mogą być bardzo małe i zawarte są w granicach błędów pomiarowych.

Krzywa absorpcji związku

Wykres 2 przedstawia krzywą absorpcji roztworu soli amonowej kwasu nitrofenolodwusulfonowego. Wykres sporządzono na podstawie danych liczbowych otrzymanych za pomocą spektrofotometru Coleman 14.

Stężenie roztworu, którego gęstość mierzono, wynosiło $10 \mu\text{g/ml NO}_3^-$. Maksimum absorpcji występuje przy długości fali $\lambda = 435 \text{ m}\mu$. Wobec tego do dalszej pracy używano filtru niebieskiego z kompletu fotokolorymetru Visomat o maksimum przepuszczalności dla długości fali $\lambda = 425 \text{ m}\mu$.

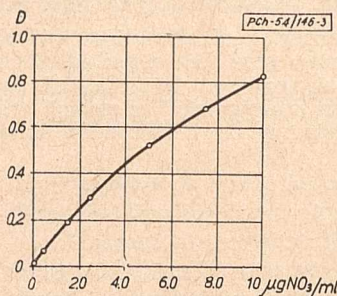
Sporządzenie krzywej wzorcowej

W celu poznania, w jaki sposób przebiega zależność między stężeniem azotanów a wartością ekstynkcyjną, wykonano odpowiednią serię pomiarów, przy czym stężenie azotanów w roztworze zmieniało się w szerokim zakresie od $0-50 \mu\text{g/ml}$. Z wykonanych pomiarów wynikało, że dla większych stężeń azotanów krzywa znacznie odchyła się zbliżając się coraz bardziej do linii poziomej. Dla pomiarów kolorymetrycznych odpowiedni wydaje się zakres stężeń od $0-15 \mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$. Dla tych stężeń zależność stosunkowo niewiele odbiega od liniowej. Otrzymane przy tym wartości ekstynkcyjnej są tej wielkości, że zapewniają dużą dokładność oznaczeń. Optymalne warunki są pod tym względem dla stężeń $2-8 \mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$ roztworu kolorymetrowanego.

Z kolei przystąpiono do sporządzenia dokładnej krzywej wzorcowej dla stężeń NO_3^- w zakresie $0-10 \mu\text{g/ml}$. Podany niżej sposób postępowania obowiązuje też podczas przygotowania roztworów do kolorymetrowania z ciekłych próbek badanych.

Sposób przygotowania roztworów do kolorymetrowania

Do parowniczkę porcelanową o średnicy 12 cm odmierzyć X ($0-50$) ml roztworu wzorcowego B i odparować do sucha na wrzącej łaźni wodnej. Ostudzoną suchą pozostałość zadać z mikropipetki 2 ml odczynnika. Po upływie około 5 minut rozcieńczyć około 20 ml wody destylowanej. Przełożyć roztwór ilościowo do kolbki miarowej o pojemności 100 ml oplukując parowniczkę wodą destylowaną. Dodawać po kropli stężonego amoniaku do pojawienia się żółte-



Wykres 3. Krzywa wzorcową

dla roztworów, do których nie dodawano roztworu wzorcowego NO_3^- , wynikają z faktu stosowania odczynnika, który w naszym przypadku posiadał własne brunatne zabarwienie, pochodzące od zanieczyszczeń organicznych w oleum użytym do syntezy kwasu fenolodwusulfonowego.

T a b l i c a 2

X ilość ml roztworu wzorcowego B	$\mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$	gęstość optyczna D		
		1	2	3
—	—	0,01	0,005	0,005
0,5	0,1	0,02	0,02	0,01
2,5	0,5	0,07	0,06	0,06
7,5	1,5	0,19	0,20	0,19
12,5	2,5	0,30	0,31	0,30
25,0	5,0	0,52	0,53	0,52
37,5	7,5	0,68	0,70	0,68
50,0	10,0	0,82	0,80	0,83

Wykres 3 przedstawia analityczną krzywą wzorcową otrzymaną na podstawie danych tablicy 2.

Oznaczanie NO_3^- w obecności Cl^-

Czynnikiem obniżającym wartość metody oznaczania azotanów za pomocą kwasu fenolodwusulfonowego jest ujemny wpływ, jaki wywiera na oznaczanie obecność chlorków w próbce. Fakt ten jest dość istotny, gdyż w praktyce analitycznej najczęściej spotyka się próbki zawierające obok azotanów także pewne ilości chlorków.

Obecność chlorków w próbce powoduje obniżenie wyników oznaczania NO_3^- wskutek ułatniania się części tych ostatnich w warunkach oznaczania w postaci chlorku nitrozylu.⁸⁾ Potwierdzają to otrzymane przez nas dane zebrane w tablicy 3.

Przy zawartości chlorków dwa razy większej niż zawartość azotanów obniżenie wyników oznaczania NO_3^- jest stosunkowo nieznaczne; w przypadku większej zawartości chlorków wyniki na NO_3^- są już niższe, na ogół nie do przyjęcia.

Różni autorzy^{10, 11)} zgodnie stwierdzają, że mniej więcej przy zawartości chlorków rzędu zawartości azotanów wpływ na wyniki oznaczania NO_3^- jest tak nieznaczny, że oznaczanie można prowadzić sposobem normalnym bez potrzeby usuwania chlorków.

Tablica 3

Ilość NO_3^- w mg	Dodana ilość Cl^- w mg	Gęstość optyczna D		
		1	2	3
0,5	—	0,52	0,53	0,52
0,5	1	0,50	0,50	0,51
0,5	2	0,43	0,45	0,44
0,5	5	0,38	0,42	0,39

W przypadku większej zawartości chlorków należy je usuwać. Na ogół stosują w tym celu zawiesinę Ag_2O lub roztwór Ag_2SO_4 . Obecność srebra w roztworze odparowywanym jest szkodliwa, co wymaga z kolei usuwania nadmiaru jonów Ag^+ .⁸⁾ Nadmiar srebra można usuwać za pomocą fosforanu dwusodowego, miedzi lub żelaza^{8, 13)}. Do roztworu po odsączeniu osadu AgCl i Ag_3PO_4 Johnson i Ulrich⁸⁾ dodają przed odparowaniem zawiesiny CaCO_3 . Według Tarasa⁷⁾ po dokładnym oznaczeniu zawartości chlorków w próbce dodaje się tylko stechiometryczną ilość Ag_2SO_4 .

Tablica 4

Ilość NO_3^- w mg	Ilość Cl^- w mg	Ilość Ag_2SO_4 w ml	Ilość Na_2HPO_4 w ml	Gęstość optyczna D
0,5	—	—	—	0,52
0,5	5	10	10	0,48
0,5	5	10	10	0,49
0,5	5	25	10	0,47
0,5	5	25	10	0,48

Gericke¹⁴⁾ zamiast usuwania chlorków odparowuje roztwór po dodaniu odczynnika (2 ml) i dodatkowo 1,5 ml stęż. H_2SO_4 do objętości 6—14 ml. W tych warunkach jego zdaniem nie może dojść do reakcji między HCl i HNO_3 , natomiast ilościowo powinna przebiegać reakcja tworzenia się kwasu nitrofenolodwusulfonowego.

W związku z zagadnieniem oznaczania azotanów w obecności większych ilości chlorków w próbce wykonano następujące serie doświadczeń:

I. Oznaczanie NO_3^- bez usuwania Cl^- wg Gericke

Dla próbek zawierających 0,5 mg NO_3^- obok 5 mg chlorków otrzymano wyniki o wiele za niskie. Zamiast gęstości optycznej $D = 0,52$ otrzymano wartości w granicach 0,35—0,44.

Spróbowano też oznaczać azotany sposobem Gericke w roztworach nie zawierających chlorków. Otrzymano przy tym wyniki również za niskie. Wynika stąd wniosek, że w warunkach doświadczenia nie ma strat azotanów spowodowanych obecnością chlorków w roztworze. Obniżenie wyników może być spowodowane ułatwianiem się części HNO_3 podczas odparowywania do objętości ok. 10 ml przed wejściem w reakcję z odczynnikiem albo niecałkowitym przebiegiem reakcji NO_3^- z odczynnikiem w warunkach doświadczenia.

II. Oznaczanie NO_3^- po usunięciu Cl^- stechiometryczną ilością Ag_2SO_4 .

Stosując jak poprzednio roztwory zawierające 0,5 mg NO_3^- obok 5 mg chlorków otrzymano wyniki pomiarów ekstynkcji roztworów o wiele za niskie — wartości D w granicach 0,10—0,15.

IIIa. Oznaczanie NO_3^- po usunięciu Cl^- nadmiarem Ag_2SO_4 , wytrąceniu srebra za pomocą Na_2HPO_4 i odparowaniu roztworu z dodatkiem zawiesiny CaCO_3 .

Do próbek zawierających 0,5 mg NO_3^- dodawano 5 mg Cl^- , po czym strącano chlorki roztworem Ag_2SO_4 . Zakładając, że ilość chlorków nie jest dokładnie znana, dodawano znaczny nadmiar Ag_2SO_4 . W celu wytrącenia nadmiaru jonów Ag^+ dodawano

odpowiednio większą ilość Na_2HPO_4 . Po oddzieleniu osadu AgCl i Ag_3PO_4 dodawano do roztworu 3 ml zawiesiny CaCO_3 (1 g w 200 ml wody), odparowywano do sucha i postępowano dalej, jak poprzednio. Otrzymane wyniki, przedstawione w tablicy 4 są za niskie o około 8—10%.

1 ml roztworu Ag_2SO_4 odpowiada 1 mg Cl^- ,

1 ml roztworu Na_2HPO_4 odpowiada 10 ml roztworu Ag_2SO_4 .

IIIb. W następnej serii doświadczeń założono, że ilość chlorków jest dokładnie znana. Wobec tego dodawano stechiometryczną ilość Ag_2SO_4 , po czym małą ilość Na_2HPO_4 dla strącenia ewentualnych śladów Ag^+ w roztworze. Roztwór fosforanu był w tym przypadku dziesięciokrotnie słabszy od używanego w poprzedniej serii doświadczeń.

Otrzymano wyniki bardzo dobre, jak widać z tablic 5 i 6.

Tablica 5

Ilość NO_3^- w mg	Ilość Cl^- w mg	Ilość Ag_2SO_4 w ml	Ilość Na_2HPO_4 w ml	Gęstość optyczna D
0,5	—	—	—	0,52
0,5	5	5	1	0,52
0,5	5	5	1	0,51
0,5	10	10	1	0,53
0,5	10	10	1	0,52
0,5	10	10	1	0,52

Tablica 6

Ilość NO_3^- w mg wprowadz.	Ilość Cl^- w mg	Ilość Ag_2SO_4 w ml	Ilość Na_2HPO_4 w ml	Ilość NO_3^- w mg znaleziona
0,15	10	10	1	0,15
0,15	10	10	1	0,14
0,25	10	10	1	0,25
0,25	10	10	1	0,26
0,75	10	10	1	0,76
0,75	10	10	1	0,75
1,00	10	10	1	0,98
1,00	10	10	1	1,02

Dodatkowo wykonano próby jak w p. IIIb, lecz bez dodawania zawiesiny CaCO_3 przed odparowywaniem roztworów. Otrzymane wyniki były o wiele za niskie. Stąd wniosek, że użycie CaCO_3 posiada dla metody zasadnicze znaczenie. Nasuwa się przypuszczenie, że podczas odparowywania roztworu do sucha duże znaczenie musi mieć pewna stała wartość pH. Obecność węgla wapnia może utrzymywać wartość pH na właściwym poziomie.

Porównując wyniki doświadczeń p. IIIa i p. IIIb nasuwa się wniosek, że na pewne obniżenie wyników oznaczania NO_3^- w p. IIIa musi wywierać wpływ obecność znacznie większych ilości fosforanów w roztworze odparowywanym.

Można postępować wg p. IIIa, gdy nie jest dokładnie znana zawartość chlorków w roztworze badanym oraz gdy nie wymaga się dużej dokładności od wyników oznaczania NO_3^- . Postępowanie wg p. IIIb zapewnia bardzo dobre wyniki oznaczania NO_3^- obok znacznie większych ilości Cl^- .

Oznaczanie NO_3^- w obecności NO_2^-

Należy rozróżnić tu 2 przypadki: 1) zawartość azotanów w materiale jest tego rzędu co zawartość azotanów, 2) zawartość azotanów znacznie przewyższa zawartość azotanów.

Według literatury wobec małej zawartości azotanów wpływ ich na oznaczenie azotanów jest niewielki i można go nie

uwzględniać. Niektórzy zalecają oznaczenie osobno azotynów, następnie przeprowadzenie ich w azotany za pomocą KMnO_4 lub H_2O_2 i oznaczenie sumy azotanów. Z różnicy można wyliczyć pierwotną zawartość azotanów w próbce^{7, 12)}.

Tablica 7 zawiera wyniki naszych doświadczeń z małymi ilościami azotynów. Postępowano jak w przypadku, gdy próbka zawierała tylko NO_2^- . Jak widać podwyższenie wyników jest nieznaczne.

Tablica 7

Ilość NO_2^- w mg	Ilość NO_3^- w mg	Gęstość optyczna	
		D_1	D_2
0,5	—	0,52	0,52
0,5	0,2	0,52	0,52
0,5	0,5	0,52	0,53
0,5	1,0	0,55	0,54

Ponieważ jony NO_2^- nie reagują z kw. fenolodwusulfonowym, wyższe wyniki oznaczania NO_3^- , poczynając od pewnej ich zawartości w próbce, należy tłumaczyć częściowym przechodzeniem NO_2^- w NO_3^- w warunkach doświadczenia¹⁵⁾

Gdy ilość azotynów wielokrotnie przewyższa zawartość azotanów w próbce, konieczne jest usuwanie ich przed oznaczaniem NO_3^- . Można to osiągnąć przez ilościową redukcję azotynów bez naruszenia obecnych azotanów. Na podstawie danych z literatury stosuje się w tym celu: mocznik, hydrazynę, hydroksyloaminę, azydek sodowy, kwas sulfaminowy i in. Seaman i współpracownicy uważają azydek sodowy za najodpowiedniejszy z wymienionych odczynników¹⁵⁾

Ograniczyliśmy się w naszych doświadczeniach do usuwania azotynów za pomocą mocznika (I) i azydku sodowego (II). Nadmiar NO_2^- w stosunku do NO_3^- był stukrotny. Całkowitość rozkładu azotynu sprawdzano za pomocą odczynnika złożonego z jodku potasu, skrobi i kwasu siarkowego.

I. Próby oznaczania azotanów po uprzedniej redukcji azotynów mocznikiem dały wynik negatywny. Mocznik stosowano w nadmiarze (0,5 g mocznika na 15 mg NO_2^-) w środowisku słabo kwaśnym na gorąco (kilka kropel 2 n H_2SO_4 na 50 ml roztworu). Otrzymane wyniki były za duże. W każdym przypadku, niezależnie od czasu trwania procesu redukcji, stwierdzano w roztworze obecność NO_2^- . Podobne wyniki otrzymali w swej pracy Burriel i Suarez Acosta¹⁶⁾

II. Próby redukcji azotynu za pomocą azydku sodowego przeprowadzono zgodnie z pracą Seamana i współprac.¹⁵⁾ Brano ilości azydku równoważne do ilości obecnego w roztworze azotynu. Zakwaszenie wynosiło 3,5 l n H_2SO_4 na 50 ml roztworu. Otrzymane w tych warunkach wyniki na NO_3^- były nieco za niskie. Np. zamiast 6,5 mg NO_3^- otrzymano wyniki w granicach 5,5—6,0 mg. Mimo że niskich wyników stwierdzono przy tym obecność azotynów w roztworze. Po zaostrożeniu warunków redukcji przez mocniejsze zakwaszenie otrzymywano wyniki o wiele za niskie. W tym przypadku nie wykrywano już po redukcji azotynów. Azydek zatem redukuje częściowo także azotany. Przypuszczenie to znalazło potwierdzenie w próbie z użyciem azydku w nieobecności azotynu. Otrzymane bowiem wyniki oznaczania azotanów okazały się za niskie

Zastosowanie metody do oznaczania NO_3^- w odczynnikach

Przeprowadzono próby oznaczania azotanów za pomocą kw. fenolodwusulfonowego w różnych odczynnikach (tablica 8) o wysokim stopniu czystości. Do każdego z nich wprowadzano azotany w ilości: setnych części i tysięcznych części procenta, a następnie je oznaczano. Jednocześnie oznaczano azotany w próbkach, do których osobno NO_3^- nie dodawano.

Do suchych próbek (za wyjątkiem H_2SO_4) w ilości 1—5 g umieszczonych w parowniczkach porcelanowych dodawano od-

powiednie ilości NO_3^- w postaci roztworu KNO_3 . Zwilżone próbki odparowywano do sucha na łaźni wodnej. W przypadku kwaśnego węglanu sodowego i tlenku cynkowego próbki zadano następnie kwasem siarkowym do zobojętnienia. Zachodziło przy tym znaczne wydzielanie ciepła, wobec czego parowniczkę trzymało na łaźni chłodzącej. Z kolei dodawano odczynnika w ilości 2—6 ml zależnie od wielkości próbki. Po rozpuszczeniu w wodzie, zalkalizowaniu i dopełnieniu do odpowiedniej objętości roztwory kolorymetrowano. Otrzymane bardzo dobre wyniki przedstawione są w tablicy 8.

Tablica 8

Odczynnik	Dodano NO_3^- w %	Oznaczono NO_3^- w %	
		przed dodaniem	po dodaniu
Kwas siarkowy stężony	0,049	—	0,043
	0,006	—	0,007
siarczan potasowy	0,050	0,002	0,051
	0,002	0,002	0,0036
siarczan srebrowy	0,050	0,001	0,050
	0,005	0,001	0,005
kwaśny węglan sodowy	0,050	0,001	0,043
	0,001	0,001	0,0016
tlenek cynkowy	0,050	0,003	0,040
	0,001	0,003	0,0036
mocznik	0,050	—	0,049
	0,005	—	0,005

Możliwości zastosowania metody

Kolorymetryczna metoda z użyciem kwasu fenolodwusulfonowego może służyć do oznaczania małych ilości azotanów (np. 0,1—0,001%) w licznych przypadkach analiz spotykanych w przemyśle. Takim powszechnym zastosowaniem metody może być oznaczanie azotanów w wodzie. W tym przypadku otrzymuje się dobre wyniki, co potwierdziły nasze doświadczenia, nie omawiane bliżej w niniejszej pracy. Za pomocą kwasu fenolodwusulfonowego można oznaczać azotany w większości odczynników nieorganicznych i organicznych. Szczególnie korzystny jest przypadek, gdy do oznaczenia może być użyta bezpośrednio sucha próbka. Oszczędza się bowiem wtedy czas na odparowywanie roztworu.

Dużą zaletą metody jest fakt, że odczynnik jest tani i może być przygotowany w każdym laboratorium. Jeśli laboratorium nie posiada fotokolorymetru, można oznaczenie wykonać posługując się kolorymetrią wizualną. W takim przypadku do serii wzorców lub do kolorymetrycznego miareczkowania korzysta się z nastawionego żółtego roztworu soli amonowej kwasu nitrofenolodwusulfonowego.

Ogólny przepis wykonania oznaczenia

1. Przygotować odczynnik oraz roztwory wzorcowe azotanów A i B.
2. Sporządzić analityczną krzywą wzorcową z użyciem roztworu B dla stężeń od 0—10 $\mu\text{g NO}_3^-/\text{ml}$.
3. Przygotować próbkę badaną do reakcji z kwasem fenolodwusulfonowym.
 - a. Dobierać wielkość próbki zależnie od spodziewanej zawartości azotanów (najwyżej 1 mg NO_3^- w próbce).
 - b. Usunąć chlorki, jeżeli próbka zawiera je w nadmiarze w stosunku do azotanów. W tym celu dodać do roztworu stechiometryczną ilość siarczanu srebrowego (4,397 g Ag_2SO_4 w litrze, 1 ml roztworu odpowiada 1 mg Cl^-). Do-

dać 1 ml roztworu fosforanu dwusodowego (3,3671 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w litrze). Po upływie 30 minut osad odsączyć przemywając rozcieńczonym roztworem Na_2SO_4 . Dodać do przesączu 3 ml zawiesiny CaCO_3 (1 g w 100 ml wody) i odparować do sucha na łaźni wodnej w parowniczce porcelanowej o średnicy 12 cm.

c. W przypadku, gdy próbka chlorków nie zawiera lub ilość ich nie przewyższa znacznie zawartości azotanów, sprawdzić odczyn roztworu i, jeśli jest kwaśny, zobojętnić go przed odparowaniem do sucha rozcieńczonym roztworem NaOH wobec papierka fenoloftaleinowego.

4. Ostudzoną suchą pozostałość zadać 2 ml odczynnika. Po 5 minutach rozcieńczyć 20 ml wody, przenieść roztwór ilościowo do kolbki miarowej o pojemności 100 ml, zobojętnić stężonym amoniakiem do pojawienia się intensywnego zabarwienia, po czym dodać jeszcze 5 ml. Uzupełnić kolbkę do kreski wodą, wymieszać i dokonać pomiaru gęstości optycznej roztworu.

Uwaga: Badane próbki suche, które nie wymagają usuwania chlorków, zadaje się bezpośrednio odczynnikiem.

5. Wyliczyć procentową zawartość NO_3^- w badanej próbce (X) ze wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{1000000 \cdot c} = \frac{a}{100 \cdot c}, \text{ w którym}$$

a — ilość μg NO_3^- odpowiadająca na krzywej wzorcowej wartości gęstości optycznej roztworu kolorymetrowanego,
c — odważka próbki w g.

Przepis wykonania oznaczenia w wodzie

Wielkość próbki badanej wody zależy od zawartości azotanów. Gdy zawartość wynosi 1–5 mg NO_3^- w litrze, wystarczy wziąć

100 ml; przy mniejszej zawartości próbka powinna być odpowiednio większa. Usunąć chlorki, odparować do sucha i postępować dalej, jak podano wyżej w przepisie ogólnym. Zawartość NO_3^- w mg na litr wody badanej obliczyć ze wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 1000 \cdot 100}{v \cdot 1000} = \frac{a \cdot 100}{v}, \text{ w którym}$$

a — ilość μg NO_3^- odpowiadająca na krzywej wzorcowej gęstości optycznej roztworu kolorymetrowanego,
v — próbka wody badanej w ml.

Otrzymano 15. IV. 54

Literatura

1. H. Sprengel, Pogg. Ann., 121; 188 (1863); w/g Welcher F. I., Organic Analytical Reagents t. 1
2. A. Grandval, H. Lajoux, Compt. rend., 101, 62 (1885)
3. A. Hazen, H. W. Clark, J. Am. Chem. Soc., 5, 301 (1891)
4. C. Montanari, Gazz. chim. ital. 32, I 87 (1902)
5. E. M. Chamot, D. S. Pratt, J. Am. Chem. Soc. 31, 992 (1909)
6. M. W. Aleksiejewa, S. S. Gurwic, Hig. Truda, 15, 65 (1937) wg C. A. II B 32, 4467 (1938)
7. M. J. Taras, Anal. Chem. 22, 1020 (1950)
8. C. M. Johnson, A. Ulrich, Anal. Chem., 22, 1526 (1950)
9. M. S. Nichols, J. Ind. Eng. Chem. 9, 586 (1917)
10. R. Steward, J. E. Greaves, J. Am. Chem. Soc. 32, 756 (1910)
11. H. Caron, D. Raquet, Bul. soc. chim. 7, 1021 (1910)
12. Amer. Publ. Health Assoc., „Standard Methods of Water Analysis“, 8 ed. 1936
13. H. J. Harper, J. Ind. Eng. Chem., 16, 180 (1924)
14. W. F. Gericke, J. Ind. Eng. Chem., 9, 585 (1917)
15. W. Seaman A. R. Norton, W. J. Mader, J. J. Hugonet, J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 420 (1942)
16. F. Burriel, R. Suarez Acosta, Anales real. soc. espan. fis. quim., 46 B, 429 (1950); wg C. A. 45, 1951 (1950)
17. F. J. Welcher „Organic analytical reagents“ Nowy Jork, 1947
18. F. D. Snell, C. T. Snel „Colorimetric methods of analysis“ New-York 1951.

Oznaczanie najczęściej stosowanych przyspieszaczy wulkanizacji w mieszankach surowych

J. Pohoska

Zakład Analityczny I. Ch. O.

678.044:543.8

Podano nieskomplikowane i wystarczająco pewne sposoby identyfikacji przyspieszaczy D, T, M, DM nadające się do analizy mieszanek gumowych. Opracowano metody ilościowego oznaczania dwufenyloguanidyny (wagową i miareczkową), metodę kolorymetrycznego oznaczania tiuramu przy użyciu wizomatu, dwa sposoby oznaczania ilościowego merkaptobenzotiazolu oraz sposób redukcji (przebiegającej ilościowo) dwumerkaptobenzotiazolu do merkaptobenzotiazolu i oznaczania przez miareczkowanie butyloftalanem miedziowym.

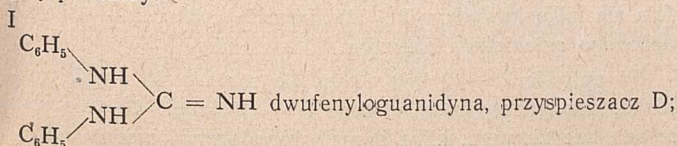
Рассмотрены простые и в достаточной степени надежные способы идентификации ускорителей Д, Т, М, ДМ, пригодные к анализу резиновых смесей. Разработаны методы количественного определения дифенилгуанидина (весовой и титрометрический), метод колориметрического определения тиурама при помощи визомата, два способа количественного определения меркаптобензотиазола. Дан способ восстановления (протекающего количественно) димеркаптобензотиазола до меркаптобензотиазола и также метод определения титрованием при помощи бутилфталата меди.

Simple and sufficiently exact methods of identifying accelerators: D, T, M, DM in rubber mixtures have been given. Methods of quantitative determining diphenyl guanidine (gravimetric and volumetric), of colorimetric determining tetramethyl thiuram disulphide by using visomate, two methods of quantitative determining mercaptobenzthiazole and the method of the quantitative reduction of dimercap to benzthiazole to mercaptobenzthiazole by using copper butyl phthalate have been worked out.

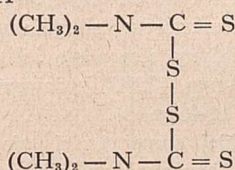
Wstęp

Dla celów kontroli produkcji gum bardzo ważna jest umiejętność jakościowego i ilościowego oznaczania przyspieszaczy wulkanizacji dodawanych do mieszanek gumowych, ponieważ od składu ich i rodzaju zależy przebieg procesu wulkanizacji oraz jakość gotowego wyrobu.

W praktyce stosowane są przede wszystkim następujące typy przyspieszaczy:

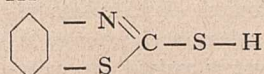


II



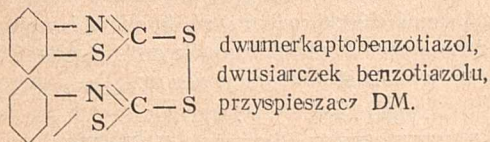
dwusiarczek czterometyloitiuramu, przyspieszcz T, tiuram;

III



merkaptobenzotiazol, przyspieszcz M, kaptaks

IV



PRZEGLĄD METOD

W przyjętych metodach¹⁻⁹) jakościowego oznaczania przyspieszaczy wykorzystano zdolność tworzenia przez nie barwnych kompleksów z kationami: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Be^{2+} , Au^{3+} . Reakcję prowadzono w środowisku wodnym, acetonowym, chloroformowym, kwasu octowego lodowatego, stosując ilości przyspieszaczy w granicach 0,0005 — 0,0001 g. Reakcje te mają zarówno zastosowanie do czystych substancji jak i do wydzielonych w czasie ekstrakcji z mieszanek kauczukowych.

Fischer W¹⁰⁾ podaje sposoby ilościowego oznaczania przyspieszacza T w ilości 0,5 — 1,0 mg.

Jeden z tych sposobów polega na kolorymetrycznym oznaczaniu barwnego kompleksu tiuramu z jonem miedziowym; drugi na oznaczaniu kolorymetrycznym rodanku żelazowego po przeprowadzeniu siarki tiuramu w jon rodanowy.

Frey H. F.¹¹⁾ podaje sposób identyfikacji tiuramu korzystając z faktu, że tiuram w obecności antyutleniacza „4010“, który jest pochodną p-fenylenodwuaminy, daje z siarczanem miedziowym czarne zabarwienie, przechodzące w czerwone po rozcieńczeniu. Turk i Reid¹²⁾ podają ilościową metodę oznaczania grup —SH za pomocą miareczkowania roztworem alkiloftalanu np. butyloftalanu miedziowego. Kolthoff i Harris podają ilościową¹³⁾ metodę oznaczania tychże grup za pomocą amperometrycznego miareczkowania solami srebrowymi (azotan srebrowy). Kolthoff, May¹⁴⁾ podają metodę ilościowego oznaczania grup —S—S— bądź drogą redukcji do grup —S—H, bądź utlenienia do SO_2 .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Metody oznaczania jakościowego

A. Dwufenyloguanidyna (przyspieszcz D), jak wynika z danych z literatury, posiada następujące charakterystyczne właściwości:

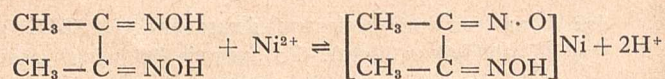
- 1) rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, acetonie, benzenie;
- 2) roztwory jej mają odczyn zasadowy;
- 3) nie daje natychmiastowej reakcji z solami miedziowymi⁹⁾;
- 4) tworzy fioletowo zabarwiony roztwór z benzenowym roztworem olejanu kobaltowego¹⁾;
- 5) tworzy nierozpuszczalny krystaliczny związek z pikrynianem wapniowym;
- 6) nie daje osadu z rozpuszczalnymi solami bizmutu trójwartościowego.

Korzystając z powyższego można dla wykrycia przyspieszacza D zastosować następujący sposób wykonania identyfikacji:

a) Około 0,3 — 0,4 g surowej mieszanki gumowej ekstrahuje się alkoholem etylowym. W ekstrakcie tym (po odparowaniu do małej objętości) zadaniem 4% roztworem pikrynianu wapniowego w obecności dwufenyloguanidyny strąca się żółty krystaliczny osad. Kryształy topią się w temp. 172°C (po ewentualnym przekształceniu z alkoholu etylowego).

b) Ekstrakt wodny otrzymany z takiej samej ilości mieszanki gumowej zadaje się roztworem benzenowym olejanu kobaltowego — powstawanie fioletowego zabarwienia jest dowodem obecności przyspieszacza D.

c) Korzystając z właściwości zasadowych dwufenyloguanidyny można dla wykrycia jej w surowej mieszance gumowej zastosować praktycznie bezbarwny równoważny roztwór dwumetylogliksymu i soli niklawej⁸⁾



Znikome ilości dwufenyloguanidyny przesuwając równowagę na prawo powodują strącanie zabarwionego na czerwono dwumetylogliksymianu niklawego. Należy pamiętać jednak o tym, że próba ta nie jest selektywna, gdyż wszelkie inne substancje zasadowe (jak np. wodorotlenek sodowy wyekstrahowany z kauczuków polimeryzowanych sodem, mydła, inne przyspieszacze o charakterze zasadowym itp.) zabarwią roztwór i w nieobecności dwufenyloguanidyny.

Próbie wykonuje się w następujący sposób:

Surową mieszankę gumową w ilości 0,3 — 0,4 g umieszcza się w probówce, dodaje 3 — 5 ml alkoholu etylowego, ogrzewa do wrzenia ciągle mieszając przez 5 — 7 min. Ekstrakt alkoholowy przelewa się do parownicy porcelanowej, odparowuje do sucha na łaźni wodnej, pozostałość zalewa się 1 — 2 ml eteru i dokładnie miesza w celu oddzielenia związków zasadowych nierozpuszczalnych w eterze. Wyciąg eterowy przelewa się do parowniczeki, odparowuje do sucha, suchą pozostałość starannie rozciera się i traktuje kilkoma kroplami równoważnego roztworu dwumetylogliksymianu niklawego. W obecności dwufenyloguanidyny ścianki parownicy zaraz, albo po upływie 1 — 2 min, zabarwiają się na różowo.

Należy więc w biegu analizy stwierdzić zasadowość reakcji za pomocą dwufenylogliksymianu niklawego, a potem przeprowadzić reakcję według punktu a) i b).

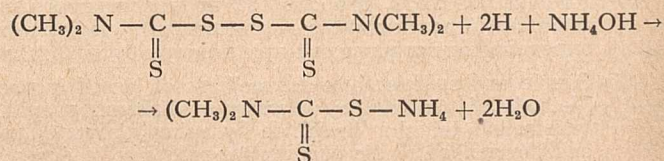
B) Dwusiarczek czterometyloitiuramu (tiuram) posiada następujące charakterystyczne właściwości:

- 1) rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i znikomo w wodzie;
- 2) wodne roztwory mają odczyn obojętny;
- 3) daje żółtawo-zielony roztwór z rozpuszczalną solą miedziową⁹⁾;
- 4) tworzy oliwkowo zabarwiony roztwór z benzynewym roztworem olejanu kobaltowego;
- 5) z solami bizmutu daje żółty osad rozpuszczalny w kwasach⁸⁾.

Dla wykrycia tiuramu nadają się następujące reakcje:

a) Ponieważ tiuram łatwo redukuje się na dwumetylodwu-tiokarbaminian, a dwualkilotiokarbaminiany są bardzo czuły na odczynnikami na metale ciężkie jak miedź, bizmut, kobalt itp., wykorzystano tę reakcję odwrotnie do wykrywania tiuramu po redukcji amalgamatem cynkowym w roztworze amoniakalnym.

Przebieg reakcji jest następujący:



Otrzymany karbaminian daje z roztworem soli miedziowej osad $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})_2\text{Cu}$, który rozpuszcza się w chloroformie

z zabarwieniem brunatnym przy dużych stężeniach, żółtym — w małych.

W celu wykrycia tiuramu około 0,3 — 0,4 g próbki zadaje się w probówce 3 — 5 ml acetonu i ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 min ciągle wstrząsając. Następnie do próbki dodaje się kilka kawałków 2% amalgamatu cynku, 2 — 3 krople stężonego amoniaku i wstrząsa.

Po upływie 2 — 3 min zlewa się roztwór do drugiej próbki, rozcieńcza wodą, dodaje 5 — 6 kropli 1% roztworu octanu miedziowego, kilka kropel chloroformu i mocno wstrzą-

sa. W obecności tiuramu warstwa chloroformowa zabarwia się na kolor żółty do brunatnego.

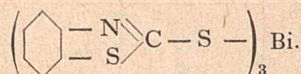
b) W celu wykrycia tiuramu około 0,3 — 0,4 g próbki zadaje się 5 ml wody destylowanej i ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 min ciągle mieszając. Następnie dodaje się do tej próbki kilka kropel siarczany miedziowego — powstanie intensywnej żółtawo-zielonej barwy⁹⁾ albo strącenie żółtego osadu świadczy o obecności tiuramu w próbce. Osad powstaje w przypadku większej zawartości tiuramu.

Reakcja przeprowadzona wg punktu b) jest prostsza niż wg a). Jest jednak tak samo czuła i wystarcza zupełnie do wykrycia tiuramu w obecności pozostałych przyspieszaczy.

C) *Merkaptobenzotiazol* (przyspieszczacz M, kaptaks) posiada następujące charakterystyczne własności:

- 1) rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i benzenie;
- 2) roztwory wodne mają kwaśny odczyn;
- 3) z roztworami soli miedziowych dają żółty osad łatwo strącający się całkowicie⁹⁾;
- 4) z benzenowym roztworem olejanu kobaltowego daje zielone zabarwienie;
- 5) z solami bizmutowymi daje pomarańczowe zabarwienie lub osad nierozpuszczalny w kwasach⁸⁾.

W celu wykrycia kaptaksu odrobinę mieszanki gumowej 0,3 — 0,4 g ługuje się paru kroplami alkoholu etylowego ogrzewając na łaźni wodnej do wrzenia. Kapilarą przenosi się otrzymaną ciecz na bibułę uprzednio zwilżoną kroplą 2 n roztworu azotanu bizmutowego. Otrzymaną plamę traktuje się kroplą 1% roztworu wodorotlenku sodowego. Po kilku minutach w obecności kaptaksu powstaje pomarańczowa plama. Reakcja ta jest wynikiem utworzenia się soli



W odróżnieniu od tej soli żółta sól bizmutowa tiuramu odbarwia się pod wpływem działania 10% roztworu kwasu azotowego.

Wykrycie kaptaksu w mieszance gumowej polega na traktowaniu badanej próbki roztworem wodorotlenku sodowego, w którym kaptaks się rozpuszcza. Wytworzony po dodaniu roztworu azotanu bizmutowego osad bada się na rozpuszczalność w kwasie azotowym. W celu wykrycia kaptaksu kilka kawałeczków badanej mieszanki traktuje się w niewielkim tygielku dwiema kroplami 1% wodorotlenku sodowego; po dodaniu 2 kropel alkoholu etylowego i dokładnym wymieszaniu nabiera się kapilarą szklaną połączoną z rurką gumową poprzez kawałeczek waty nieco klarownego roztworu, który zadaje się na dnie tygielka 2 kroplami 10% kwasu azotowego i 2 — 3 kroplami soli bizmutowej. Pojawianie się pomarańczowego osadu wskazuje na obecność kaptaksu. Obecność małych ilości tiuramu nie przeszkadza reakcji. Jeśli mieszanka gumowa zawiera oprócz kaptaksu duże ilości tiuramu, to wpływ tiuramu można usunąć wykorzystując jego łatwy rozkład podczas gotowania z alkalicznymi lub kwasami. W tym celu próbkę badanej mieszanki gotuje się 5 — 10 min z 5% roztworem wodorotlenku sodowego. Alkaliczny roztwór sączy się, mocno zakwasza kwasem solnym i gotuje do zupełnego usunięcia siarkowodoru. Pozostały w próbce przyspieszczacz ekstrahuje się benzenem; 0,5 — 1,0 ml benzenowego roztworu oddziela się i wytrąca 0,3 n roztworem azotanu bizmutowego. Pojawienie się pomarańczowego osadu świadczy o obecności kaptaksu.

D) *Dwusiarczek benzotiazolu* (przyspieszczacz DM) posiada następujące charakterystyczne własności:

- 1) Znacznie mniejszą rozpuszczalność w wodzie, alkoholu, acetonie, benzenie od przyspieszacza M,

2) Roztwór acetonowy przyspieszacza DM reaguje z solami miedziowymi, jak przyspieszczacz M; osad jest jednak jaśniejszy i tworzy się po kilku godzinach; roztwór nad osadem jest mętny⁸⁾,

3) Z roztworem benzenowym olejanu kobaltowego nie daje zabarwienia,

4) Pozytywną reakcję z solami bizmutowymi otrzymuje się po redukcji przyspieszacza DM amalgamowanym cynkiem do merkaptobenzotiazolu.

W celu wykrycia przyspieszacza DM próbkę 0,3 — 0,4 g mieszanki gumowej ekstrahuje się acetonem. Acetonowy ekstrakt odparowuje się na łaźni wodnej. Roztwór zlewa się z nad osadu i zadaje roztworem soli bizmutowej. Pomarańczowy osad świadczy o obecności przyspieszacza DM w mieszance.

Zestawienie podane niżej pozwala na łatwą orientację w przypadku identyfikacji przyspieszaczy w mieszkankach gumowych. Przyspieszacze D, M, T w roztworze wodnym wykrywa się za pomocą pikrynianu wapniowego (po stwierdzeniu zasadowości ekstraktu), azotanu bizmutowego lub siarczany miedziowego. Te trzy reakcje są specyficzne kolejno dla jednego z trzech przyspieszaczy. Trudniejsza jest sprawa wykrycia w mieszance przyspieszacza DM w obecności M. Trudność tę można pokonać do pewnego stopnia, korzystając z małej rozpuszczalności przyspieszacza DM. Usunąwszy łatwiej rozpuszczalne przyspieszacze sprawdza się obecność przyspieszacza DM po redukcji amalgamatem cynku do merkaptobenzotiazolu.

Rodzaj przyspieszacza	D	T	M	DM
Temp. top.	152°C	154°C	176°C	176°C
rozpuszcza się w wodzie	+	nieznacznie	+	trudno rozp
alkoholu	+	"	+	" "
acetonie	+	+	+	" "
benzenie	+	+	+	" "
reakcja z solami miedziowymi	początkowo klarowny roztwór po dłuższym czasie niebieski osad w żółtym roztworze	żółtawo-zielony roztwór z którego wypada żółty osad	żółty osad opadający łatwo	w pierwszej chwili brak osadu, wypada po kilku godzinach
reakcja z benzenowym roztworem olejanu kobaltowego	fiolkowe zabarwienie	żółtawo-oliwkowe zabarwienie	zielone zabarwienie	brak zabarwienia
reakcja z pikrynianem wapniowym	krystaliczny osad o temp. top. 172°C rozpuszczalny w kwasie octowym	—	—	—
reakcja z solą bizmutową	—	żółty osad rozpuszczalny w 10% kwasie azotowym	pomarańczowo-żółty osad nie rozpuszczalny w 10% kwasie azotowym	białe zmętnienie

2. Metody oznaczania ilościowego

A. Oznaczanie ilościowe przyspieszacza M

Opracowano sposób zarówno wagowego, jak i miareczkowego oznaczania zawartości przyspieszacza D.

Wagowy sposób oznaczania był zasadniczo przeróbką metody ilościowego oznaczania guanidyny Vozarika¹⁵⁾ ulepszonej przez Fainera¹⁸⁾.

Miareczkowy sposób oznaczania był zastosowaniem do mieszanek gumowych znanej metody miareczkowania dwufenyloguanidyny kwasem nadchlorowym¹⁷⁾ w środowisku niewodnym.

Metoda wagowa

a) Odczynniki

1) 30% roztwór pikrynianu wapniowego przygotowuje się przez gotowanie 280 g kwasu pikrynowego i 150 g węgla wapniowego z 500 ml wody aż ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla. Następnie roztwór chłodzimy, sącimy i uzupełniamy wodą do 1 litra. Z tego roztworu przygotowuje się roztwory o potrzebnym stężeniu do strącania przez odpowiednie rozcieńczanie 30% pikrynianu wapniowego.

2) nasycony roztwór pikrynianu dwufenyloguanidyny używa się do przemnywania.

b) Sposób wykonania oznaczenia.

Rozdrobnioną próbkę mieszanki gumowej w ilości 5–10 g ekstrahuje się w aparacie Graefego (PN/C-24212) alkoholem etylowym. Do alkoholowego ekstraktu przechodzą oprócz przyspieszacza, żywice, częściowo artyutleniacze, oleje, stearyna, częściowo smoła itp. Ekstrakt alkoholowy odparowuje się do sucha, pozostałość po odparowaniu rozpuszcza się w 50 ml eteru. Eter w rozdzielaczui wytrząsa się z 0,2 n kwasem solnym w 4 porcjach po 5 ml. Roztwór kwaśny doprowadza się do pH od 5 do 9 za pomocą amoniaku. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 50 ml roztworu gorącego 4% pikrynianu wapniowego, miesza i pozostawia do ostudzenia do temperatury pokojowej na 2 godz.

Następnie osad sący się przez zważony tygiel szklany Nr 3 stosując pompę. Osad przemywa się kilkakrotnie nasyconym wodnym roztworem pikrynianu dwufenyloguanidyny uważając, aby krople nie pozostały na ściankach tygla. Tygiel z osadem suszy się w temperaturze 110°C w ciągu 1 godz, studzi w eksykatorze i waży.

Wyżej podany wagowy sposób oznaczania dwufenyloguanidyny nadaje się do analiz kontrolnych, pozwala oznaczyć przy wprawnej pracy kilkanaście próbek z zadowalającą dokładnością w ciągu dnia roboczego. Zmiany pH roztworu dwufenyloguanidyny w granicach od 5 do 9 nie miały widocznego wpływu na wyniki, podobnie jak i temperatura strącania (w wyższej temperaturze strącały się większe kryształy łatwiejsze do odsączania). 2 godziny wystarczają do całkowitego opadnięcia kryształów.

Metoda miareczkowa

Korzystając z faktu, że dwufenyloguanidyna jest w środowisku lodowatego kwasu octowego silną zasadą, można uprościć metodę jej oznaczania odmiareczkując ją po odparowaniu acetonu i rozpuszczeniu pozostałości w lodowatym kwasie octowym. Jako kwas do miareczkowania stosuje się 0,1 n roztwór kwasu nadchlorowego w lodowatym kwasie octowym¹⁷⁾.

Sporządzanie 0,1 n HClO₄¹⁶⁾.

14,2 kwasu nadchlorowego dodaje się do 500 ml kwasu octowego lodowatego w kolbie miarowej o pojemności 1 litra. Dodaje się mieszając 23,3 g bezwodnika octowego i dopełnia do kreski kwasem octowym. (Dodanie bezwodnika octowego ma na celu związanie wody w kwasie octowym i w ca 40% kwa-

sie nadchlorowym; należy unikać nadmiaru bezwodnika, który może acetylować miareczkowane aminy).

Sposób oznaczania przeprowadzono jak następuje:

5 — 10 g rozdrobnionej próbki surowej mieszanki ekstrahuje się acetonem (PN/C-04219). Ekstrakt acetonowy odparowuje się na łaźni wodnej do sucha. Suchą pozostałość rozpuszcza się w kwasie octowym lodowatym (20 ml) i miareczkuje potencjometrycznie 0,1 n roztworem kwasu nadchlorowego w lodowatym kwasie octowym stosując elektrody: szklaną i kalomelową. Z danych miareczkowania wykreśla się krzywą zależności różnicy potencjałów (mV) od ilości ml kwasu nadchlorowego. Punkt przegięcia krzywej odpowiada równoważnikowemu zobojętnieniu dwufenyloguanidyny.

Rezultaty otrzymane metodą analizy wagowej i miareczkowej podano w tablicy 1

Tablica 1

Rodzaj próbki	Ilość przyspieszacza D w próbce w %	Wyniki oznaczeń miareczkowania w %	Wyniki oznaczeń pikrynianem wapniowym w %
Przyspieszczacz D techniczny	—	98,2	98,2
Przyspieszczacz D przekrystalizowany z alkoholu	100 100		99,5 99,8
Mieszanka Nr 2	0,78	0,79 0,70 śr. 0,75 0,76	0,79
Mieszanka Nr 6	0,34	0,23 0,29 śr. 0,26	0,25
Mieszanka Nr 7	0,54	0,52 0,53 śr. 0,53	0,54

B. Oznaczanie ilościowe tiuramu

Dla opracowania metody oznaczania skorzystano z następujących własności tiuramu: 1) z jego małej rozpuszczalności w wodzie⁹⁾, 2) zdolności tworzenia z solami miedziowymi roztworów o charakterystycznej żółto-zielonej barwie⁹⁾.

Przy opracowaniu metody kolorymetrycznej oznaczono przepuszczalność światła w % na spektrofotometrze Colemana

Tablica 2

Długość fali w mμ	Przepuszczalność światła dla związku tiuramu z solą miedziową w %	Przepuszczalność światła dla 10% roztworu siarczany miedziowego w %
400	42	79,5
425	20	87,0
450	12	95,0
475	21	97,0
500	55,5	95,5
525	80,8	—
550	—	90

dla roztworu związku tiuramu z solą miedziową (używając nadmiar tiuramu) oraz dla roztworu siarczanu miedziowego, który stosowany był w tym wypadku jako odczynnik. Pomiaru wykonano przy różnych długościach fal. W tablicy 2 podane są wyniki.

Z danych pomiaru przepuszczalności (położenie maksimum) wynika, że najodpowiedniejszym do zastosowania w pomiarach kolorymetrycznych będzie filtr niebieski. (Do pomiarów używano kolorymetru „Visomat”). Stosowalność prawa Beera sprawdzono przez pomiary zależności zmian absorpcji od zmian stężenia w granicach stężeń od 0,00097 g T*) (w 50 ml roztworu) do 0,00388 g T w 50 ml roztworze). Do pomiarów używano kiwetu o grubości — 2 cm. W celu przygotowania roztworów tiuramu o znanym stężeniu postępowano w sposób następujący: 0,0570 g tiuramu rozpuszczono w wodzie otrzymując 29,3426 g roztworu, czyli w 1 ml roztworu znajduje się 0,00194 g tiuramu. 1/2 ml, 1 ml, 1 1/2 ml, 2 ml tego roztworu po dodaniu wody i 5 ml 10% siarczanu miedziowego uzupełniano w kolbie miarowej do 50 ml. Po zmieszaniu badano absorpcję na wizomacie (filtr niebieski, fotokomórki niebieskie) odkładając na osi y wyniki pomiarów absorpcji, na osi x ilość ml roztworu tiuramu wlewanych do kolbki na 50 ml.

Badania ilościowe przyspieszacza T w surowych mieszaninach gumowych przeprowadzono w sposób następujący: 1/2 gramowe lub 1 gramowe próbki mieszanki gumowej pocięte na drobne części umieszczono w probówce, zalewając ca 8 ml gorącej wody destylowanej, ogrzewano do wrzenia wstrząsając w ciągu 1 minuty, roztwór zlewano przez dekantację do zlewki na 50 ml i nową porcją gorącej wody ekstrahowano ponownie, zlewając roztwór z wyekstrahowanym przyspieszaczem do zlewki. Czynność tę powtarzano 6-krotnie. Do zdekantowanego porcjami roztworu po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodawano 5 ml 10% roztworu siarczanu miedziowego, przesączało przez mały sączek do kolby miarowej na 50 ml, uzupełniano wodą do kreski, mieszano dokładnie i mierzono absorpcję na wizomacie. Wyniki pomiarów przedstawione są w tablicy 3.

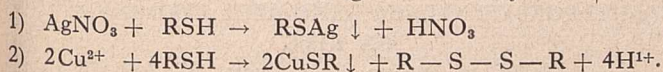
Tablica 3

Rodzaj surowej mieszanki gumowej	Zawartość tiuramu wyliczona na podstawie podanego składu w %	Obecność innych przyspieszaczy	Absorpcja	Zawartość tiuramu z krzywej wzorcowej i przeliczona na % mieszanki	Różnica w % pomiędzy wyliczoną i oznaczoną ilością T
Nr 4	0,59	brak	0,326	0,56	3,1
Nr 5	0,10	M	0,110	0,10	0
Nr 7	0,149	D	0,165	0,145	2,7
Nr 8	0,19	DM	0,205	0,18	5,3

Wyżej podany sposób ilościowego oznaczania tiuramu wydaje się prostszy, tańszy a równie dokładny jak metody podane w literaturze.

C. Oznaczanie ilościowe przyspieszacza M (kaptaksu)

Do opracowania sposobu oznaczania ilościowego merkaptobenzotiazolu skorzystano z własności łatwego wytrącania się merkaptanu srebra lub miedzi, zgodnie z reakcjami:



Korzystając z reakcji 1) można przez miareczkowanie powstającego kwasu oznaczyć pośrednio ilości kaptaksu. Stosu-

jąc elektrody rtęciową i szklaną można przeprowadzić miareczkowanie potencjometrycznie lub używając wskaźnika Tashiro — miareczkować 0,1 n wodorotlenkiem sodowym w sposób zwykły.

Wyniki pomiarów podano w tablicy 4.

Tablica 4

Ilość przyspieszacza M wzięta do miareczkowania w g	Ilość przyspieszacza M oznaczona wobec wskaźnika Tashiro w g	% błędu
0,0673	0,0684	1,3
0,0832	0,0821	1,1
0,0591	0,0582	1,2
0,0564	0,0564	—
0,0872	0,0872	—

Korzystając z reakcji 2) miareczkuje się merkaptobenzotiazol specjalnie przygotowanym butyloftalanem miedziowym.

Przygotowanie odczynnika: do 50 ml n-butanolu dodaje się w kolbie o pojemności 50 ml 74 g bezwodnika ftalowego. Mieszaninę ogrzewa się początkowo powoli do 105°C, po czym silniej do 120°C, aż roztwór stanie się klarowny. Taki klarowny roztwór studzi się, wlewa do niego roztwór 20 g wodorotlenku sodowego w 1500 ml wody, miesza się i sączy do 4-litrowej zlewki.

Butyloftalan sodowy wlewa się wstrząsając energicznie do roztworu 65 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 500 ml wody. Wytrącony osad odsącza się przez lejek Büchnera, myje wodą, suszy w powietrzu, potem w eksykatorze próżniowym.

25,29 g suchego butyloftalanu miedziowego umieszcza się w kolbie miarowej o pojemności 1 litra, dodaje 50 ml kwasu octowego lodowatego, miesza i po rozpuszczeniu osadu uzupełnia alkoholem butylowym lub pentanolem do kreski.

Próbkę cz. kaptaksu w ilości 0,1000 — 0,3000 g rozpuszcza się w kolbie stożkowej na 150 ml w 50 ml alkoholu amyłowego, dodaje 2 — 3 ml 25% amoniaku i miareczkuje aż do otrzymania niebieskiego zabarwienia warstwy dolnej. Na podstawie kilku prób tak samo przeprowadzonych oblicza się ile gramów kaptaksu odpowiada 1 ml roztworu butyloftalanu miedziowego.

b) Próbę gumy w ilości 5 — 10 g ekstrahuje się acetonem w aparacie Graefego (PN/C-04219). Ekstrakt acetonowy odparowuje się do sucha na łaźni wodnej i albo: 1) rozpuszcza się w alkoholu ca 20 ml, dodaje pipetą 20 ml 0,1 n azotanu srebrowego i po wymieszanu miareczkuje się potencjometrycznie 0,1 n wodorotlenkiem sodowym; albo 2) rozpuszcza się w alkoholu amyłowym ca 20 ml i otrzymany roztwór miareczkuje się 0,1 n butyloftalanem miedziowym wobec amoniaku, jako wskaźnika końca reakcji (niebieskie zabarwienie).

W tablicy 5 podane są wyniki otrzymane przy zastosowaniu obu sposobów oznaczania.

Tablica 5

Rodzaj surowej mieszanki gumowej	Zawartość przyspieszacza M wyliczona ze składu w %	Zawartość przyspieszacza M wyliczona z pomiarów potencjometrycznych w %	Zawartość przyspieszacza M wyliczona z oznacz. butyloftalanem miedziowym
Nr 5	0,60	0,60	
Nr 1	0,71	0,72	
Nr 6	0,40	0,38	
Nr 1	0,71		śr. 0,74
Nr 5	0,60		śr. 0,60

Z dwóch podanych sposobów oznaczania kaptaksu w surowych mieszaninach gumowych sposób potencjometrycznego

*) T — tiuram

oznaczania jest prostszy i łatwiejszy, czasem jednak następcza pewne kłopoty. W czasie miareczkowania osadza się mianowicie na elektrodach smoła, która utrudnia miareczkowanie.

Sposób miareczkowania butyloftalanem miedziowym nie następcza tego rodzaju kłopotów, ale samo przygotowanie odczynnika jest kosztowne i niezbyt proste.

D. Oznaczanie ilościowe przyspieszacza

Dwumerkapto-benzotiazol można było oznaczyć ilościowo po uprzedniej redukcji, która prowadziła do otrzymania zeń merkaptobenzotiazolu. Próbkę przyspieszacza DM około 0,0500 g rozpuszczano w alkoholu etylowym na gorąco (ca 20 ml), dodawano ca 5 g amalgamowanego cynku i 5 ml 1 n kwasu solnego. Roztwór ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 — 3 godzin, następnie studzono.

Roztwór znad cynku zlewano bez strat, odparowywano alkohol do objętości ca 5 ml, dodawano 15 ml alkoholu amylogowego i miareczkowano 0,1 n butyloftalanem miedziowym wobec amoniaku do niebieskiego zabarwienia dolnej warstwy.

Wyniki otrzymane podano w tablicy 6.

Tablica 6

Ilość przyspieszacza DM wzięta do analiz. g	Ilość przyspieszacza DM wyliczona na podstawie miareczkowania g	% błędu
0,0326	0,0329	0,9
0,0326	0,0329	

b) Próbkę mieszanki gumowej w ilości 5 — 10 g ekstrahowano acetonem w aparacie Graefego (PN/C-04212). Ekstrakt acetonowy odparowuje się do sucha na łaźni wodnej, suchą pozostałość rozpuszcza się w ca 20 ml alkoholu etylowego, dodaje 5 ml 1 n kwasu solnego i 5 g amalgamowanego cynku. Całość ogrzewa się na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 — 3 godzin. Po ostudzeniu zlewa się roztwór znad cynku bez strat do kolbki stożkowej.

Odparowuje się do objętości 5 — 10 ml, dodaje się ca 20 ml alkoholu amylogowego i 5 ml 25% amoniaku i miareczkuje 0,1 n butyloftalanem miedziowym do niebieskiego zabarwienia warstwy dolnej. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tablicy 7.

Duże odchylenie w wypadku mieszanki Nr 8 spowodowane jest być może dużą zawartością asfaltu w surowej mieszance.

Ze świata

INHIBITORY KOROZJI ATMOSFERYCZNEJ

S. Balezin i W. P. Barannik, DAN SSSR, 45, 345 (1954)

Walka z korozją atmosferyczną ma większe znaczenie niż walka z korozją metali w elektrolitach. Inhibitory korozji atmosferycznej wywołanej działaniem pary wodnej i gazów zawartych w powietrzu, powinny odznaczać się określoną prężnością pary, sorpcją na powierzchni metalu i rozpuszczalnością w wodzie (powierzchnia metalu w każdych bowiem warunkach pokryta jest cienką warstwą wilgoci). Substancje stosowane jako inhibitory korozji atmosferycznej powinny poza tym być lotne i wykazywać działanie ochronne na pewną odległość. Do inhibitorów korozji atmosferycznej należą: 1) aminy, 2) azotyny, 3) węglany amin, 4) złożone estry organiczne. Niektóre z tych inhibitorów zabezpieczają przed korozją jedynie metale żelazne, inne — metale nieżelazne. Niektóre lotne inhibitory tworzą z metalami nieżelaznymi rozpuszczalne związki kompleksowe, czyli występują w tym wypadku nie jako inhibitory lecz jako stymulatory rozkładu powierzchni metalu. W pracy niniejszej zostały zbadane jako inhibitory korozji atmosferycznej metali żelaznych węglany i benzoesany aminoalkoholi i estry złożonych związków organicznych. W wyniku tych badań skonstatowano, że związki te dobrze zabezpieczają stal przed korozją w wilgotnej atmosferze, przy czym najbardziej efektywne wyniki osiągnięto przy stosowaniu jako inhibitorów benzoesanów i węglanów aminoalkoholi. Płytki metalowe bez

Tablica 7

Rodzaj surowej mieszanki gumowej	Ilość przyspieszacza DM wyliczona z podanego składu g	Ilość przyspieszacza DM wyliczona na podstawie wyników miareczkow.	Odchylenie w % od podanego składu
Nr 3	0,72	śr. 0,72	0,4
Nr 8	0,58	śr. 0,54	6,0

Tego rodzaju postępowanie przy oznaczaniu ilościowym przyspieszacza DM wydaje się jedynym sposobem prostym, który wprowadzie daje w pewnych wypadkach duże odchylenie, ale inne ogólnie stosowane sposoby przy oznaczaniu grup R-S-S-R (jak utlenienie do grup SO₂) nie nadają się w przypadku mieszanek gumowych.

Otrzymano 13.IV.54.

Literatura

- Shimada K., J. Soc. Rubber Ind. Japan, 5, 420, (1932)
- Szlapuszkina E., Kauczuk i Rezina (1937), 48
- Prose G., Angew. Chem., 53, 550 (1940)
- Kaye H. P., India Rubber J., 111, 145 (1946)
- Dutrais Ch., Jarrijon A., Compt. rend., 215, 181 (1942)
- Jarrijon A., Chim. Ind., 50, 34 (1934)
- Jarrijon A., Rev. gen. Caoutchouc, 20, 115. 177 (1943)
- Kress K. E., Anal. Chem., 23, 313 (1951)
- Ballamy L. J., Lavrie J. H., Press E. W., Trans. Inst. Rubber Ind., 22, 308 (1947)
- 23, 15 (1947); Rubber chem. Technol., 21, 195 (1948)
- Bloomfield C. F., Trans. Inst. Rubber Ind. 23, 172 (1947); Rubber Chem. Technol. 21, 735 (1935)
- Budig K. H., Kautschuk Gummi, 1, 305, (1948)
- Burmistrow C., Zawod. Łab. 14, 783 (1948)
- Kulberg A. M., Zawod. Łab., 14, 278 (1948)
- Schaefer W., Kautschuk Gummi, 1, 149 (1948)
- Fischer W., Z. anal. Chem., 137, 90 (1952)
- Frey H. F., Z. anal. Chem. 134, 273, (1951)
- Turk E., Reid E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 713 (1945)
- Kolthoff I. M., Harris W. E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 161, (1946)
- Kolthoff I. M., May D. R., Morgan P., Laitinen H., O'Brien A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 442 (1946)
- Vozarik A., Z. angew. Chem., 15, 670 (1902)
- Terry D. E., Eilar K. R., Anal. Chem. 24, 313 (1952)
- Keen R. T., Fitz J. S., Anal. Chem., 24, 564 (1952); Markunas P. C., Riddik J. A. Anal. Chem., 23, 337 (1951)
- Fainer P., Myers J. L., Anal. Chem., 24, 515 (1952)

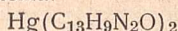
zastosowania inhibitora pokrywały się plamami rdzy po upływie 5—6 dni, podczas gdy przy użyciu inhibitora w tych samych warunkach doświadczalnych płytki (mimo że pokryte były rosą) nie zmieniały zupełnie swego wyglądu w ciągu paru miesięcy. Skonstatowano również, że lotne inhibitory przerywają już zapoczątkowany proces korozyjny. Lotne inhibitory można stosować w postaci 10% roztworów i przesycać nimi papier, w który należy zawinąć narażony na korozję przedmiot. Inhibitory te można także stosować w postaci smaru (5—10 części wagowych inhibitora) i pokrywać tym smarem narażone na korozję przedmioty. Inhibitor nie powinien w tym ostatnim wypadku tworzyć związków chemicznych ze składnikami smaru i powinien rozpuszczać się w smarze znacznie gorzej niż w wodzie. Zastosowanie inhibitorów powyższych dla przeciwdziałania korozji emalii i lakierów dały również wyniki dodatnie. Wyniki doświadczeń nad stosowaniem lotnych inhibitorów do ochrony przed korozją wyrobów ze stali były również dodatnie przy zastosowaniu jako inhibitora węglanu aminoalkoholu.

2-(o-HYDROKSYFENYL)-BENZIMIDAZOL JAKO ODCZYNNIK NA RTĘĆ

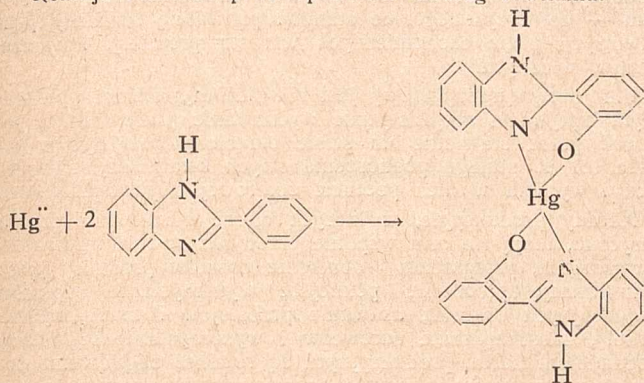
J. L. Walter, H. Freiser, Anal. Chem., 25, 127 (1953)

2-(o-Hydroksyfenyl)-benzimidazol jest nowym b. czułym odczynnikiem na rtęć, którą tym sposobem można oznaczyć wagowo i objętościowo w obecności innych kationów. Jedyny jon, który prawdopodobnie przeszkadza, — jeżeli stężenie jego jest większe niż kilka miligramów, — to F⁺.

Jeżeli do lekko zakwaszonego roztworu soli rtęci doda się alkoholowego roztworu odczynnika, wytrąci się żółty osad, którego skład po osuszeniu w temp. 130° odpowiada następującemu wzorowi sumarycznemu:



Reakcja zachodzi prawdopodobnie według równania:



Synteza odczynnika przebiega następująco: 1 m o-fenylendwuaminy proszkuje się dokładnie w moździerzu z 1 molem amidu kw. salicylowego. Mieszaninę tę ogrzewa się następnie w kolbie okrągłej na łaźni olejowej do temp. 160°C, w której następuje stopnienie, przy czym wywiązuje się amoniak i woda. Po całkowitym stopieniu temperatura podnosi się do 200°C i utrzymuje się tak długo, dopóki amoniak całkowicie nie przestanie się wydzielać. Czas całkowitego ogrzewania — około 4 godzin. Stopioną mieszaninę wlewa się do kolby destylacyjnej i destyluje pod ciśnieniem atmosferycznym.

Otrzymaną żółtą masę przekrystalizowuje się trzykrotnie z rozcieńczonego alkoholu etylowego. Czysty związek jest ciałem stałym silnie fluoryzującym w ultrafiolecie z niebieskim zabarwieniem o temp. topnienia 242°C. Przeprowadzono szereg prób jakościowych w obecności dużej ilości obcych kationów. Okazało się, że w roztworze buforowym: kw. octowy — octan sodu, odczynnik ten wytrąca tylko rtęć. Nie daje osadu z jonami: Al^{+++} , Bi^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Zn^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} , Ni^{++} , Ba^{++} , Pb^{++} , Co^{++} , Cr^{+++} , Ag^+ , Sn^{++} , As^{+++} , Na^+ , K^+ .

Z polki księgarskiej

J. Minczewski i J. Świętosławska

METODY INSTRUMENTALNE W ANALIZIE CHEMICZNEJ

PWT, Warszawa 1954; str. 136; cena zł 13.—

J. Minczewski i J. Świętosławska należą do entuzjastycznych propagatorów stosowania przyspieszonych i najbardziej nowoczesnych metod analitycznych w naszym przemyśle. Z nieustraszoną energią i zapałem walczą oni od wielu lat o uruchomienie i stosowanie aparatury, na którą władze nasze nigdy nie szczędzą pieniędzy.

Mała książeczka wydana przez PWT ma charakter doskonale napisanej broszurki propagandowej. Mimo istnienia bardzo poważnego zaopatrzenia naszych laboratoriów w aparaturę, źle wygląda u nas stosowanie metod instrumentalnych. Brak przede wszystkim literatury wprowadzającej. „W celu częściowego chociażby poprawienia istniejącej sytuacji chciałibyśmy — piszą autorzy w przedmowie — aby niniejsza praca zapoczątkowała cykl praktycznych monografii poświęconych poszczególnym cennym i użytecznym metodom instrumentalnym w analizie chemicznej”.

Autorzy słusznie ograniczyli się do omówienia metod, które na świecie znalazły już szerokie praktyczne zastosowanie w przemyśle, jak refraktometria i interferometria, spektrofotometria w zakresie widzialnych fal świetlnych i w nadfiolecie, spektrografia emisyjna, potencjometria, konduktometria i polarografia. Mniej szczegółowo omówione zostały: metoda fluorescencyjna, spektrofotometria w podczerwieni, miareczkowanie kulometryczne i amperometryczne.

Praca jest niestety zbyt skromna w swoich rozmiarach, co pozwoliło autorom tylko na rozwinięcie szczegółowe kilku bodaj przykładów opisanych metod instrumentalnych. Brak wobec tego w tej broszurce propagandowej najbardziej przekonującej części.

Co prawda autorzy w końcu każdego rozdziału książki cytują bardzo wyczerpująco przykłady zastosowań i literaturę. Dla przykładu cytujemy zastosowanie spektrofotometrii w widzialnej części widma (str. 77):

Wytrącony osad b. nieznacznie rozpuszcza się w alkoholu metylowym, etylowym, acetonie, chloroformie, benzenie i czterochloroku węgla. Dobrze natomiast rozpuszcza się w lodowatym kw. octowym z niebieskim zabarwieniem. Podano metodę wagowego i objętościowego oznaczenia rtęci przy pomocy tego odczynnika.

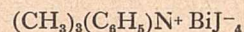
J. W.

JODEK TROJMETYLOFENYLOAMONIOWY JAKO ILOŚCIOWY ODCZYNNIK NA BIZMUT

T. S. Burkhalter, J. F. Solarek, *Anal. Chem.*, 25, 1125 (1953)

Spośród wielu znanych dotychczas odczynników organicznych na Bi^{+++} żaden nie dawał zadowalających wyników przy wytrącaniu tego jonu z roztworów jego soli, zwłaszcza w obecności innych kationów.

Za najlepszy ze znanych dotychczas do jakościowego i ilościowego oznaczania bizmutu może uchodzić jodek trójmetylofenyloamoniowy. Otrzymać go można drogą prostej syntezy dwumetyloaniliny z jodkiem metylu. Powstałe połączenie z bizmutem ma wzór:



i zawiera 24,5% Bi.

W warunkach laboratoryjnych wytrąca się ten związek jako 4-wodny osad koloru pomarańczowego, który może być ogrzewany (suszony) do temp. 120°C. Stężenie Bi może wahać się od 0,001 do 0,1 m.

Wytrącony osad pozostawia się na 2 godz. w temp. pokojowej, od czasu do czasu mieszając. Zaniechanie tego powoduje niekompletne wytrącenie się czterowodnego związku i tym samym niższe wyniki (ilościowe). Prawdopodobnie z początku wytrąca się osad w postaci bezwodnej i dopiero później przechodzi w postać trwałą jako 4-wodnian. Otrzymane osady wprowadza się na sączek szklany i przemywa roztworem odczynnika strącającego, następnie roztworem kwasu siarkowego i w końcu 95% alkoholem etylowym. Zawartość Bi oblicza się mnożąc ciężar osadu przez 0,226 (mnożnik). Rezultaty otrzymane i porównane z wyjściowymi wykazały błąd zaledwie 1%.

J. W.

„Liczne prace współczesne dotyczą oznaczania związków organicznych, np. alkohol etylowy (231), alkohol etylowy we krwi (114), aldehyd mrówkowy (40), aldehyd mrówkowy w obecności aldehydu octowego (228), aldehyd octowy (161), aldehyd epihydrinowy (64), trójchloroetylen (39), metyloamina (167), 2, 3, 5, 6-czterochloronitrobenzen (10), sym-trójklorobenzen (53), fenol (201), 4-aminofenol (21), dwufenyloamina w powietrzu (178), chloronafaleny (135), homologi pirydyny (99), pirymidyny (194), kwas chromotropowy w technicznym kwasie H (110), sacharoza (66), pentozy (221), piramidon (92), kwas nikotynowy (89, 212), kwas askorbinowy (147), witamina A (2), witamina A w mleku (202), witamina A w tranie (38), benzylopinicylina (37, 108), chloromycetyna (28), streptomycyna (189, 191), tryptofan (203, 204), kwasy nukleinowe (160), aminokwasy (84), hemoglobina (30), uroporfiryna (184)“.

Czyż nie jest to imponujące? Niemniej imponująca jest literatura do wyżej cytowanego rozdziału obejmująca 242 pozycje.

Zachodzi jedynie obawa, że czytelnik może się zrazić, że trudno mu będzie znaleźć dostęp do podanych w literaturze pozycji oraz pokonać trudności językowe i trudności adaptacji cytowanych metod.

Domyślamy się, że nie wszystkie metody były wypróbowane przez autorów, ale należało wybrać przynajmniej jeden przykład typowy, który by wyjaśnił zasadę metody i sposób jej stosowania. Taki przykład mający na celu wyjaśnienie metody miareczkowania kulometrycznego znajdujemy na str. 14: „Jeśli... podda się elektrolizie roztwór zawierający bromek potasowy w nadmiarze i nieznaną ilość np. 8-hydroksychinoliny, wówczas w odpowiednich warunkach na amodzie wydzielać się będzie brom. Wydzielający się brom będzie natychmiast zużywany na bromowanie 8-hydroksychinoliny, dopóki będzie ona obecna w roztworze. W momencie zbromowania całej zawartej 8-hydroksychinoliny wydzielający się nadmiar bromu zmieni potencjał elektrody wskaźnikowej. Zmiana ta obserwowana na przyrządzie pomiarowym wskazuje pośrednio na ukończenie bromowania 8-hydroksychinoliny. Znając stałe natężenie prądu

i czas trwania procesu można obliczyć ilość wydzielonego bromu, a tym samym ilość 8-hydroksychinoliny obecną w roztworze".

Szkoda, że podobnych przykładów nie znajdujemy w tekście więcej. Styl jasny i przejrzysty cytowanego przykładu cechuje zresztą wszystkie bez wyjątku rozdziały tej poza tym doskonałej książki.

Rewelację zaś stanowi literatura, która na 136 stron zajmuje około 25. Stosunek taki jest bez precedensu w naszym piśmiennictwie. Autorzy nie tylko wyczerpująco podali literaturę światową, ale odnosimy wrażenie, że nie pominęli ani jednej pracy polskiej. Poza tym na podkreślenie zasługuje fakt, że książka wydana na początku r. 1954 doprowadza literaturę „up to date”, bo do 1953 r. (prace Stoljarowa, Stoljarowej, Szczurkowa i Andreewa z dziedziny stosowania spektrofotometrii w nadfiolecie). Przykład godny naśladowania.

M. Axt

St. Leszczyński i J. Siwicki

TECHNOLOGIA SOLI MINERALNYCH

PWT, Warszawa 1954 r., str. 488; cena zł 18.—

Właściwy tytuł książki powinien raczej brzmieć: „Technologia sody i innych soli nieorganicznych”.

Opis produkcji sody zajmuje bowiem prawie połowę książki, opisano zaś tylko te sole nieorganiczne, które produkowane są w ramach administracyjnych Centralnego Zarządu Przemysłu Nieorganicznego, a więc związki chromu, baru, fluoru, siarki, chloru, fosforu, manganu, arsenu, baru, magnezu i związki cyjanowe. W rozdziale o sodzie podano również technologię sody oczyszczonej, sody krystalicznej, sesquikarbonatu sodowego, sody żrącej, chlorku wapniowego i węglanu wapniowego po-kautyfikacyjnego.

Autorem pierwszej części książki — Technologia sody — jest St. Leszczyński.

Pierwszą pracę St. Leszczyńskiego omawialiśmy niedawno na łamach „Przemysłu Chemicznego”. Tym razem autor stworzył nową wersję technologii sody przeznaczoną dla Techników Chemicznych. Z badania swego Leszczyński wywiązał się doskonale. W sposób jasny, przejrzysty i bardzo interesujący dał wyczerpujący opis technologii sody amoniakalnej, jednego z najważniejszych artykułów produkowanych przez przemysł chemiczny. Soda amoniakalna stawiana jest na drugim miejscu po kwasie siarkowym pod względem znaczenia dla gospodarki narodowej.

Niestety — tak samo jak w uprzednio wydanej „Technologii sody amoniakalnej” — autor i tym razem troszczy się tylko o swoją część książki pozostawiając zupełną swobodę współautorowi.

Tylko tym można sobie wytłumaczyć, że wstęp, który utartym zwyczajem znajduje się na początku książki, w tym wypadku czytelnik znajduje na stronie 214.

W rozdziale VIII pt. „Związki chromu” — po opisie własności i zastosowań dwuchromianów — czytamy (cytujemy dosłownie kilka fragmentów ze str. 214—215).

„Dwuchromian polskiej produkcji na rynkach zagranicznych posiada ustaloną markę i jest artykułem bardzo poszukiwanym.

Przez wciągnięcie załogi zakładów produkcyjnych do pracy nad realizacją planu i jego kontroli, przez zapoznanie poszczególnych brygad z ustalonym planem, socjalistyczny system gospodarczy stwarza warunki do zwalczania istniejących trudności, do wykorzystywania ukrytych rezerw produkcyjnych, racjonalnego wykonywania procesów, zwiększenia rytmiczności produkcji, szerszego udziału we współzawodnictwie — słowem — do wszystkiego, co stanowi podwalinę realizacji podstawowych praw ekonomicznych wzrostu produkcji i obniżki kosztów własnych.

Plan wewnątrzzakładowy jest również czynnikiem wywierającym wpływ na socjalistyczne wychowanie pracowników, ponieważ przez stawianie im ściśle określonych wymagań pobudza ich do stałego podnoszenia swych kwalifikacji zawodowych i wyrabia w nich poczucie zbiorowej odpowiedzialności.

Narady produkcyjne, w których bierze udział cała załoga fabryczna, mają na celu wspólne przedyskutowanie możliwości powiększenia, polepszenia i obniżenia kosztów produkcji przez intensyfikację procesów, pełniejsze wykorzystanie zdolności produkcyjnych zakładu, usuwanie przestojów i tzw. „wąskich gardeł”, zaoszczędzenie surowców i wykorzystanie odpadków. Przedmiotem narad produkcyjnych są również zagadnienia polepszenia warunków higieny i bezpieczeństwa pracy w zakładach przemysłowych”.

Taka niespodzianka jest dość oryginalna, na szczęście jednak sporadyczna. W dalszym ciągu części opracowanej przez J. Siwickiego nie spotykamy już tego rodzaju usterek.

Siwicki jest pierwszym autorem polskim, który umiejętnie i systematycznie wpłótł normy jakościowe do tekstu poszczególnych rozdziałów swej książki. Jest to wielka zasługa autora i metoda jest godna naśladowania.

Od czasu do czasu spotykamy niedociągnięcia, których przy staranniejszej redakcji można było uniknąć.

Np. (str. 214): „Pokłady dolomitu występują w Polsce oraz w Związku Radzieckim”. Czy należy wyciągnąć wniosek, że inne kraje złóż dolomitowych nie posiadają?

(Str. 250): „Bogate pokłady barytu występują w Związku Radzieckim, NRD i w Polsce”. Autorowi chyba wiadomo, że baryt krajowy nie zaspokaja potrzeb naszego przemysłu.

Natomiast uwagi autora o ubogich pokładach siarki (str. 326) są już nieaktualne.

Jedyne zastosowanie dla cyjanowodoru J. Siwicki widzi w produkcji chlorku cyjanuru (str. 463). Widocznie zapomniał, że jest to podstawowy półprodukt do produkcji żywic metakrylowych, kauczuku syntetycznego odpornego na benzynę i oleje, włókna akrylonitrylowego itd.

W ogóle Siwicki słabiej panuje nad materiałem niż Leszczyński. J. Siwicki rejestruje to, co obecnie dzieje się w naszym przemyśle, zapominając, że rola autora podręcznika z dziedziny technologii polega również na propagowaniu do pewnego stopnia postępu technicznego. Mamy tu na myśli przede wszystkim problemy krystalizacji, przemiatu i suszenia. Na ogół jednak należy ocenić książkę pozytywnie. Technika chemiczna otrzymała bardzo dobry podręcznik technologii.

M. Axt

W notatce mojej o popularyzacji chemii w ramach Polskiego Towarzystwa Chemicznego, zamieszczonej w nr 6 „Przemysłu Chemicznego” z br. na str. 327, wskutek przestawienia wiersza uległ zniekształceniu pierwszy ustęp. Powinien on brzmieć:

„O ile z jednej strony fizyka z astronomią, a z drugiej biologia stanowią nieprzebrane źródło wdzięcznych 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 popularnonaukowa z zakresu fizyki, astronomii i biologii, a nawet matematyki, natomiast w całej literaturze światowej na palcach można wymienić bardziej wartościowe pozycje popularnonaukowe z chemii. Do takich wyjątków potwierdzających regułę należą np. słynne „Dzieje świecy” Faradaya. Ale bo też wyjątkowy talent popularyzatorski miał wybitny uczony, jakim był autor tego arcydzieła”.

Józef Hurwic

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII C. Masy plastyczne. Guma

269 W 679.5023.8:66.083.4 25 — 8,54
p. 678.5/8:678.027.7

Butzko R. (Auto-Vac Co.): **Formowanie próżniowe.** „Vacuum forming.” SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 4, kw. 53, s. 26; A4, 2 str., 1 fot. — Przeprowadzono porównanie pomiędzy maszynami i kosztami formowania próżniowego i wtryskowego tworzyw sztucznych, przy czym udowodnione zostały korzyści stosowania metody próżniowej zamiast wtryskowej, gdy tylko kształt wypraski nie stoi temu na przeszkodzie.

270 W 679.5.023.8:66.083.4 25 — 8,54
p. 678.073:678.027.7

Botzko R. L. (Auto-Vac. Co., Fairfield, Conn.): **Formowanie próżniowe.** „Techniques of vacuum forming.” Mod. Plastics, t. 30, Nr 9, maj 53, s. 103; A4, 5 str., 9 fot. — Opisano metodę próżniowego formowania cienkościennych wyrobów z termoplastycznych arkuszy. Arkusze układane są szczelnie na formę, następnie ogrzewane przez element grzejny, umieszczony nad arkuszem, i formowane przez zastosowanie próżni, która przysysa zmiekkany arkusz do formy. Podano sposoby barwienia tych wyrobów oraz wycinania. Metoda jest szybka (1 cykl 40–120 sek), a dzięki wyższej wytrzymałości arkuszy wyroby mogą być cienkościennie. Przewyższa ona pod względem ekonomicznym formowanie wtryskowe wielu przedmiotów.

271 W 679.5.023.8 25 — 8,54
p. 678.5/8:678.027.73

Borro E. (Durez Plastics et Chem. Co.): **Technika prasowania w zamkniętych formach.** „Closed mold molding technique.” SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 4, kw. 53, s. 10 i 41; A4, 7 str., 3 fot., 10 rys., 4 tabl. — Po omówieniu znaczenia kształtu wypraski i doboru tłoczywa w procesie przetłocznego prasowania tworzyw sztucznych podane są wyniki badań konstrukcji form przetłocznych, a w szczególności wpływu długości oraz kształtu i wielkości przekroju kanałów na czas czynności przetłaczania i niezbędne dla niej ciśnienia, jak również na własności fizyko-mechaniczne i wymiarowe wyprasek.

272 W 668.395.004.14:679.564:674-419.3.02 25 — 8,54
p. 678.652

Ritter E. J.: **Kleje syntetyczne w praktyce przemysłowej.** „Die Kunstharzbindemittel im Arbeitsfluß der industriellen Fertigung.” Kunststoffe, t. 43, Nr 5, maj 53, s. 205; A4, 3 str., 2 tabl., 1 wykr., 3 rys., 4 poz. bibl. — Omówiono problemy, związane ze stosowaniem syntetycznych klejów termoutwardzalnych (mocznikowe, melaminowe) na skalę wielkoprzemysłową do produkcji konstrukcyjnych ustrojów drewnianych. Podano przeciętny czas trwania poszczególnych operacji oraz sposoby jego skrócenia przez zastosowanie nowoczesnych metod pracy (mechanizacja, ogrzewanie prądami wysokiej częstotliwości itp.).

273 W 679.5.023.8:679.5.025.2 25 — 8,54
p. 678.5/8:678.027.73:678.025.2

Vail E. W. (Bakelite Co.): **Prasowanie przetłoczne — wstępne podgrzewanie pastylek.** „Transfer molding — preheating of preforms.” SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 4, kw. 53, s. 7; A4, 3 str., 1 fot. 3 poz. bibl. — Omówiono czynniki, mające wpływ na wyniki wstępnego podgrzewania spastykowanych tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania przetłocznego. Rozpatrzono metodę podgrzewania pojemnościowego, piecowego i za pomocą promieniowania podczerwonego.

274 W 681.846.7:681.85.035:679.5.004.14 25 — 8,54
p. 678.5/8.06

Fagan C. D.: **Wyrób taśm magnetofonowych.** „The manufacture of magnetic tapes.” Plastics (Lond), t. 18, Nr 184, wrześ. 53,

s. 323; A 4, 2 str., 1 rys. — Opisano sposoby otrzymywania magnetycznych gamma-tlenków żelazowych (metoda mokra i sucha) oraz omówiono materiały stosowane do wyrobu taśm. Dawniej stosowano prawie wyłącznie „trójoctan” celulozy. Obecnie stosuje się również — kalandrowany papier siarczanowy, wstępnie naprężony polichlorek winylu, orientowany polistyren. Podano skład lakierów z zawieszoną magnetycznych tlenków do okrywania taśm oraz sposób nakładania ich na taśmy.

VII D Półprodukty i barwniki

275 W 574.652 25 — 8,54

Ufimcew W. N., Manaczkina M. M. (Nauczno-issledowatelskij institut organiczeskich poliproduktow i krasitielej im. K. E. Woroszyłowa.): **Ruchliwość haloide w pierścieniu naftalenowym.** „Podwiznost' galoida w naftalinowom jadrie.” Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 92, Nr 3, list. 53, s. 581; B5, 4 str., 3 wykr., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Stwierdzono, iż wprowadzenie nitrogrupy do pierścienia naftalenu w każdym wypadku zwiększa ruchliwość haloide, wprowadzonego uprzednio. I tak: 2- i 4-nitro-1-bromonaftaleny oraz 1- i 3-nitro-2-bromonaftaleny reagują z piperdyną poniżej 100° bez katalizatora; 3-nitro-2-bromonaftalen, 8-nitro-1-bromonaftalen i 4-nitro-2-bromonaftalen zajmują przejściowe położenie; pozostałe okazują się mniej aktywne.

276 W 66.091:668.8:667.245:667.248 25 — 8,54

DeWitt C. C., Shroff P. D. (Michigan State College, East Lansing, Mich.): **Synteza barwników hydrofobowych.** „Synthesis of water-repellent dyes.” Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 2, luty 53, s. 302; A4, 5 str., 2 wykr., 2 tabl., 21 poz. bibl. — Stwierdzono doświadczalnie, że wprowadzenie do barwnika długiego łańcucha alkilowego zwiększa hydrofobowość barwionego włókna. Szczególnie włókna bawełniane po barwieniu zwiększają swoją hydrofobowość około 20 razy. Opisano metody syntezy szeregu barwników tego rodzaju. Podano sposób barwienia wełny i bawełny barwnikami zaprawowymi i azowymi, posiadającymi w cząsteczce łańcuchy alkilowe. Opisano również sposób badania hydrofobowości włókna i porównano otrzymane wyniki.

VII. G. Tłuszcze, Oleje, Woski i Detergenty

277 W 665.452.2:547.5 25 — 8,54

Brantley F. E., Gox R. J., Sohns H.W. (Bureau of Mines, Laramie, Wyo.): **Olej łupkowy otrzymany w wysokiej temperaturze. Produkcja i użytkowanie.** „High temperature Shale Oil. Production and utilization.” Industr. a. Engng. Chem., t. 44, Nr 11, list. 52, s. 2641; A4, 5,5 str., 2 rys., 3 wykr., 6 tabl., 9 poz. bibl. — Opisano przebieg prac doświadczalnych nad otrzymywaniem oleju łupkowego z łupków, ogrzewanych w retorcie w granicach temperatur 650–980°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Podano fotografię i rysunek schematyczny używanej aparatury. Stwierdzono, że olej otrzymany w tych warunkach zawiera dużo więcej niskowrzących związków aromatycznych, niż olej wyprodukowany w niższej temperaturze. Ilość związków organicznych dla procesu prowadzonego w temperaturze 650°C wynosi 70%, a dla procesu prowadzonego 980°C — 90%. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta gwałtownie ilość otrzymanego gazu. Podano porównawcze cyfry odnośnie ilości powstającego gazu w 650°C i 980°C i ilości gazu, wytwarzanego w procesie Fischera. Wymieniono składniki gazu tworzącego się w temperaturze 715°C (CH₄, H₂, C₂H₄, CO₂) i w temperaturze 980°C (CO, H₂). Stwierdzono, że zawartość związków aromatycznych we frakcji nafty wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, osiągając liczbę 100% w temperaturze 715°C. Podano możliwości przemysłowego zastosowania produktów z opisanego procesu.

278 W 665.36 25 — 8,54

Wosk z otrąb ryżowych podobnych do wosku karnauba. „Carnauba — like wax from rice-bran.“ Chem. Prod. chem. News., t. 16, Nr 6, czerw. 53, s. 243; A4, 0,5 str. — Opracowano dwie metody otrzymywania wosku z otrąb ryżowych, posiada on własności podobne do wosku karnauba, jednak nie jest tak twardy, posiada niższą temperaturę topnienia. (75, 3-79.9°C).

279 W 665.345.4:66.095.263:667.621.53 25 — 8,54

Seavell A. J., Sleightholme J. J.: Czynniki wpływające na termiczną polimeryzację oleju lnianego. „Faktory wpływające na termiczny proces polimeryzacji oleju lnianego.“ Chim. chim. Technol., t. 4, Nr 12, grud. 53, s. 165; B5, 0,5 str. — Badano wpływ rodzaju naczynia, stopnia załadowania olejem, nadmiaru powietrza, przedmuchiwania gazem obojętnym, zastosowania próżni, mieszania i temperatury ogrzewania na przebieg polimeryzacji oleju lnianego. Stwierdzono, że polimeryzacja przebiega najbardziej intensywnie w otwartym naczyniu, bez mieszania, w temperaturze 303°C lub w naczyniu zamkniętym, przedmuchiwany powietrzem. Naczynie powinno być całkowicie napelnione olejem. Zastosowanie próżni lub przedmuchiwanie gazem obojętnym opóźnia polimeryzację, lecz pozwala na otrzymanie jasno zabarwionego produktu. (wg J. Oil Co. Chem. Ass., 36, 393 119—126, 1953).

VII. H. Środki lecznicze

280 W 547.92.07 25 — 8,54

Nowa synteza kortizonu. „New cortisone synthesis.“ Chem. Prod. chem. News, t. 16, Nr 6, czerw. 53, s. 243; A4, 0,5 str. — Opracowano nową metodę syntezy kortizonu i innych pochodnych biologicznie czynnych związków. Metoda polega na wyprowadzeniu tlenu do pozycji C(11) steroidów. Podano szczegóły odnośnie przebiegu procesu.

281 W 615.778:615.37 25 — 8,54

Videau D. (Labor, du prof. Baunoy): Próby sterylności antybiotyków. „Sur l'épreuve de la stérilité des antibiotiques.“ Ann. pharm. franc. (Paris), mies., t. 10, Nr 3, marz. 52, s. 204; B5, 8 str., 1 tabl., 2 poz. bibl. — Metoda polega na wyeliminowaniu działania antybiotyku podczas badania sterylności preparatu. Przeprowadza się centrifugowanie i przemycanie. Doświadczenia przeprowadzono z chlorowodorkiem aureomycyny, jednak dotyczą one i innych antybiotyków. Metoda jest czuła i stosuje się do różnych rodzajów zanieczyszczeń (bakterii, grzybów i drożdżaków mikroskopijnych).

282 W 615.521:615.361.37 25 — 8,54

Barnard R. D., Saperstein A. N.: Notatka dotycząca działania opóźnionego soli insuliny ze streptomycyną. „Note concernant l'action retard de l'insuline de streptomycine.“ Schweiz. Apoth. Ztg. (Zurich), tyg., t. 91, Nr 2, stycz. 53, s. 18; B5, 6 wierszy. — Insulina strącona wobec streptomycyny tworzy sól, która może być stosowana jako środek o działaniu opóźnionym u pacjentów uczulonych na protaminę i globulinę. Wg Am. Pharm. Ass. Sc. Ed. 40,55 (1951).

283 W 547.92.07 25 — 8,54

Mondon A. (Chemisches Institut der Univ. Kiel): Całkowita synteza steroidów naturalnych. „Die Totalsynthese der natürlichen Steroide.“ Angew. Chem., t. 64, Nr 5, marz. 52, s. 121; A4, 7,5 str., 44 poz. bibl. — Omówiono zagadnienia związane z syntezą steroidów. Opisano dwie drogi, którymi szła synteza tych połączeń: metodą Robinsona i nowoczesną metodą Woodward'a. Wykazano, że metoda Woodward'a umożliwia robudowę układu pierścieni steroidowych przez naturalne wiązanie z atomem węgla. Surowce do syntezy są łatwo dostępne. Na przykładzie syntezy cholesterolu i kortizonu omówiono bliżej i wskazano zalety nowoczesnej metody.

284 W 615.724.8:547.826—298.61:547.783:547.867.4:547.822.7 25 — 8,54

Carrara G., Ettore R., Fava F. (Milano Laboratori di Ricerche della Lepelit S.p.A.): Syntezy analogów hydrazynu kwasu izoni-kotynowego i ich własności przeciwrzucicze. III. Hydrazony związków N-aminoheterocyklicznych. „Sintesi di analoghi dell'idrazide dell'acido isonicotinico e loro proprietà antitubercolari III. Idrasoni di composti N-amminoheterociclici.“ Gazz. chim. ital. t. 83, Nr 7—8, lip-sierp. 53, s. 609; B5, 12 str., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Przeprowadzono syntezy czterech serii związków, w których jeden z atomów azotu hydrazynu wchodzi w skład

pierścienia heterocyklicznego. Poddano kondensacji z szeregiem związków, zawierających grupę ketonową lub aldehydową, 1-aminohydantoinę, 1-amino-2-tiohydantoinę, 1-amino-piperidynę, i 4-aminomorfolinę. Otrzymano 32 związki i podano ich własności fizyczne i metody otrzymywania. Żaden z otrzymanych związków nie wykazał szczególnej czynności in vitro.

285 W 615.9:547.426.7.09 25 — 8,54

Ritter V. (Rodleben): Dwutiogliceryna, nowy środek w leczeniu zatruczeń metalami ciężkimi. „Dithioglycerin, ein neuartiges Spezifikum zur Behandlung von Schwermetallvergiftungen.“ Chem. Techn., t. 5, Nr 7, lip. 53, s. 374; A4, 1 str., 1 tabl. — 2,4-dwumerkaptopropanol, znany pod nazwą dwutiogliceryny lub „Bal“ okazał się b. skutecznym środkiem w leczeniu zatruczeń metalami ciężkimi. Częścią czynną są obie grupy SH, posiadające duże powinowactwo do metali. Preparat handlowy „Dithioglicerin Rodleben“, otrzymuje się przez addycję bromu do alkoholu alilowego i reakcję dwubromopropanolu z wodorosiarczkiem sodu.

286 W 615.71:547.814.1-233.2.07 25 — 8,54

Vejdelek Z. J., Tročka V., Chyba O (Výzkumný ústav pro farmácii a biochemii, Praha): Nowe pochodne kwasu chromono-2-karbonowego jako czynniki rozszerzające naczynia wieńcowe. „Nové deriváty kyseliny chrom-2-karbonové jako koronární dilatancia.“ Chem. Listy, t. 47, Nr 4, kw. 53, s. 575; B5, 5 str., 2 tabl., 10 poz. bibl. — Otrzymano trzy nowe estry kwasu chromono-2-karbonowego. Otrzymano pięć nowych amidów przez kondensację estru etylowego tego kwasu z pierwszo- i drugorzędowymi aminami. Porównywano ich działanie z khelliną. Kilka z otrzymanych związków wykazało znacznie silniejsze działanie rozszerzające na naczynia wieńcowe.

VII J Fermentacja. Środki spożywcze

287 W 547.458.23.33:2.664.1.039.2 25 — 8,54

Austerweil G.: Przeciwdziałanie inwersji sacharozy przez wymiennicze jonów. „Empêchement de l'inversion du saccharose par des échangeurs d'ions.“ C.r. t. 234, Nr 12, marz. 52, s. 1289; A4, 2 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Stosowanie wymienniczy jonowych do oczyszczania soku cukrowego z buraków jest niekorzystne (choć próbowano to robić od dawna) ze względu na jednoczesną inwersję cukru (najczęściej stosowany wymiennicz, wielosulfostyreny, powoduje inwersję tego rzędu, co 1/20 n HCl). Wykazano, że można całkowicie zatrzymać proces inwersji jeśli zastosuje się wymiennicze mieszane (kationity z anionitami łącznie). Podano wytłumaczenie zjawiska.

288 W 547.261.04:543.854.1:663.253.1 25 — 8,54

Bertrand G., Silberstein L.: O zawartości metanolu w winie. II. „Sur la teneur des vins en méthanol. II.“ C.r., t. 234, Nr 5, stycz. 52, 491; A4, 2,5 str., 2 tabl., 2 poz. bibl. — W uzupełnieniu badań nad zawartością alkoholu metylowego w winie [C.r. 229, 1281 (1949)] badano różne gatunki win (francuskie, włoskie). Stwierdzono, że wina białe zawierają metanol w ilości 40—114 mg na litr, wina czerwone zaś 125—200 mg na litr. Wynik ten nasuwa myśl o jakiejś zależności biologicznej między zawartością metanolu a barwą wina. Nie podano opisu metody wykrywania metanolu.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

289 W 66.01:615.77 25 — 8,54

Problemy inżynierii biochemicznej. „Problems of biochemical Engineering.“ Chem. Age, t. 69, Nr 1796, grud. 53, s. 1231; A5, 2 str. — Streszczenie referatu wygłoszonego w Inst. Inż. Chem. w Londynie w dn. 8.12.53 przez przedstawiciela spółki The Distillers Co J. J. Hastings'a. Autor rozważa niektóre problemy technologiczne w biochemii w zastosowaniu do nowych przemysłów fermentacyjnych. W przemysłach tych w stosunkowo dużych fabrykach otrzymuje się niewielkie ilości końcowych produktów takich, jak witaminy, antybiotyki itp. i powstają nowe problemy nie spotykane w przemyśle dawnym fermentacyjnym. Opierając się na doświadczeniach zdobytych w wytwórni penicyliny autor stawia 10 pytań, które winny być uwzględnione przy projektowaniu produkcji przemysłowej. W referacie poruszono szereg zagadnień jak: sterylizacji powietrza, filtrów, źródeł infekcji itp.

290 W 541.122.5 25 — 8,54

Pennington E. N., Marwill S. J. (Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla.): Przewidywanie równowag fazowych ciecz—ciecz

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

„Prediction of liquid-liquid phase equilibria.“ *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 6, czerw. 53, s. 1371; A4, 6,5 str., 11 wyk., 8 tabl., 11 poz. bibl. — Zaproponowano metodę obliczania równowagi fazowej w układzie ciecz — ciecz z danych wzajemnej rozpuszczalności. Metoda ta opiera się na umownym założeniu, że w mieszaninach węglowodorów z poszczególnymi węglowodory dają ze sobą roztwory idealne, a współczynniki aktywności są funkcjami stężenia rozpuszczalników. Jakkolwiek założenie takie nie jest teoretycznie ścisłe, jednakże wyniki obliczeń są dostatecznie dokładne do obliczeń projektowych, co sprawdzono bezpośrednimi pomiarami. Najlepszą zgodność z doświadczeniem otrzymuje się dla mieszanin węglowodorów alifatycznych i naftenowych z aniliną i furfurem jako rozpuszczalnikami.

291 W 66.041.83:661.721.4:536.2.023 25 — 8,54

Wirth G. (Leuna): **Obliczanie i budowa wysokociśnieniowych pieców do syntezy z chłodzeniem przy pomocy kotła parowego.** „Berechnung und Bau von Hochdrucksynthesöfen mit Dampfkesselkühlung.“ *Chem. Techn.*, t. 5, Nr 5, maj 53, s. 253; A 4, 7 str., 3 rys., 13 wyk., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Przeprowadzono obliczenie pieca z płaszczem parowym do syntezy wysokociśnieniowej na przykładzie pieca do metanolu. Wykorzystano przy tym opublikowane materiały teoretyczne i doświadczenia. Obliczenia wykazują, że w piecach wysokociśnieniowych o dużej wydajności, w przypadku wysokiego ciepła reakcji, na kontakcie ustalają się temperatury o ok. 500°C wyższe od temperatury medium chłodzącego. Spowodowane jest to termicznym oporem przy przechodzeniu ciepła z kontaktu do medium chłodzącego. Ten znaczny spadek temperatury ustala się mimo wysokiego przewodnictwa cieplnego warstwy kontaktu (współczynnik przewodzenia do 30 kcal) (mH°C) i wysokiej wartości współczynnika przenikania ciepła (do 5000 kcal) (mH°C).

292 W 016.681.14:32 25 — 8,54

Rose A., Schilk J., Johnson R. (Washington University, St. Louis, Mo): **Maszyny do liczenia, metody statystyczne i matematyczne.** „Computers, statistics and mathematics.“ *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 5, maj 53, s. 933; A 4, 8 str., 1 wyk., 3 tabl., 227 poz. bibl. — Zestawienie bibliograficzne za lata (głównie) 1950—1952. Rosnące znaczenie metod matematycznych i inżynierii chemicznej przejawia się m. in. w coraz szerszym zastosowaniu automatycznych maszyn do liczenia do rozwiązywania zagadnień przepływu płynów, obliczania procesów wielostopniowych (kolumny absorpcyjne i destylacyjne) cieplnych i kontaktowych. Zastosowanie rachunku statycznego do planowania doświadczeń, opracowywania wyników i kontroli produkcji.

293 W 66.08:533.16 25 — 8,54

Trawiński H. (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen): **Efektywna lepkość i niejednorodność układów fluidalnych.** „Effektive Zähigkeit und Inhomogenität von Wirbelschichten.“ *Chemie-Ing.-Techn.*, t. 25, Nr 5, maj 53, s. 229; A4, 9,5 str., 8 wyk., 37 poz. bibl. — Omówiono teorię lepkości układów fluidalnych, dotychczasowe rezultaty badań doświadczalnych oraz wyniki własnych doświadczeń nad lepkością „warstw upłynionych“. Pomiary prowadzono metodą, opartą na obserwacji opadania kuli. Z lepkością wiąże się pojęcie niejednorodności niestabilnej „pseudofazy“ fluidalnej. Na lepkość fazy fluidalnej, wyprowadzono wzór, uwzględniający wpływ wielkości cząstek, „ekspansji warstwy“, stosunku gęstości i szybkości przepływu. Zgodność z doświadczeniem zadowalająca. Ze stosunków energetycznych przy tworzeniu się pęcherzy gazu w warstwie fluidalnej wyprowadzono „stopień niejednorodności“, który zawiera jako czynniki: lepkość warstwy fluidalnej, tarcie między cząstkami i ekspansję warstwy. Lepkość warstwy fluidalnej wraz z wielkością charakterystyczną wprowadzoną przez Wilhelma i stopniem niejednorodności pozostaje w ścisłym związku z liczbą Frouda. Wartości tarcia między cząstkami w układach, wytworzonych przez przepływające gazy lub ciecze związane wzajemnie wielkością, zdefiniowaną jako „smarność“.

294 W 621.43.056 25 — 8,54

Longwell J. P., Frost E. E., Weiss M. A. (Standard Oil Development Co. Linden N. J.): **Stabilność płomienia w wirowych strefach za kształtkami stabilizującymi.** „Flame stability in bluff body recirculation zones.“ *Industr. Engng. Chem.*, t. 45, Nr 8, sierp. 53, s. 1629; A4, 5 str., 5 wyk., 11 poz. bibl. — W komorach spalania typu silnikowego (np. w silnikach odrzutowych) stosuje się niekiedy specjalne kształtki, które umieszczone w

strumieniu gazów, mają własność stabilizacji płomienia. Strefa gazowa za kształtką może być rozpatrywana jako obszar reaktora jednofazowego. Zakładając, że spalanie zachodzi według reakcji drugiego rzędu, opracowano teoretyczne równanie, pozwalające przewidzieć cieplne obciążenie przestrzeni spalania, a uzyskane wyniki rachunkowe są zgodne z bezpośrednimi pomiarami.

295 W 662.987.9:546.287.09 25 — 8,54

Mills H. D. (Hydrotherm Engineering Ltd., London): **Systemy pośredniego ogrzewania i chłodzenia za pomocą cieczy krzemooorganicznych.** „Indirect process heating and cooling systems using organo-silicate liquids.“ *Chem. Prod. chem. News*, t. 16, Nr 2, luty 53, s. 45; A4, 4,5 str., 5 fot., 1 wyk., 1 tabl. — Doprowadzanie lub odprowadzanie ciepła za pośrednictwem cieczy krzemooorganicznych. Podano ogólne wymagania, stawiane nośnikom ciepła, i zalety cieczy krzemooorganicznych. Omówiono następujące szczegóły instalacji: generatory ciepła, pompy cyrkulacyjne, przewody rozprowadzające, oddzielacz par, kontrolę procesu, niebezpieczeństwo pożaru, gospodarkę cieplną, konserwację urządzenia, prace badawcze.

296 W 66.041.491 (088.8) 25 — 8,54

Bojner G.: **Udoskonalenia pieców obrotowych.** „Perfectionnements aux fours rotatifs.“ Opis patentowy francuski, Nr 985, 121, gr. 7, kl. 1, 7.3.51; D, A4, 3 str., 6 rys. — Działanie pieców obrotowych, stosowanych do wypalania cementu, wapna itd., może być poprawione przez poszerzenie części kalcynacyjnej, tj. tej części pieca, w której jest najwyższa temperatura i zachodzi proces właściwego wypalania. Poszerzenie to ma kształt dwóch zestawionych podstawami stożków o różnych wysokościach. Kształt stożkowy pieca powoduje nagromadzenie się wypalanego materiału; jednocześnie uzyskuje się zwiększenie wytrzymałości wyłożenia pieca.

297 W 641.123.28:66.074.511 (088.8) 25 — 8,54

Urządzenie do aparatów absorbujących małe ilości par z mieszanin gaz-pary. „Dispositif pour appareils destinés à absorber a partir de melanges gaz-vapeurs, de faible quantites de vapeur.“ *Chimie et Ind.* t. 67, Nr 5, maj 52, s. 768; A4, 27 wierszy, 1 rys. — Opis automatycznego urządzenia do utrzymywania stałości stężenia absorbenta, stosowanego do absorpcji par. Urządzenie składa się z absorbera, zraszanego roztworem soli, oraz urządzenia stężącego absorbent, rozcieńczany w procesie absorpcji pochłanianą parą. (Opis pat. szwedz. Nr 132997, 16.6.47. 25.9.51).

IX. APARATURA

IXa. Aparatura laboratoryjna

298 W 621.928.3 25 — 8,54

Wirówka kątowna szybkoobrotowa MSE „13“. „MSE high-speed angle centrifuge „13“.“ *Chem. Prod. chem. News*, t. 16, Nr 8, sierp. 53, s. 316; A4, 1,5 str., 1 fot., 1 rys. — Opis laboratoryjnej wirówki. Wirówka, silnik i urządzenia kontrolne (zegary, regulatory i wyłącznik) znajdują się we wspólnej osłonie, stanowiąc z wózkiem przesuwaną całość. Obroty — do 13 tysięcy na minutę; pojemność wirujących, umieszczonych pod kątem ok. 45° do osi, naczyń wynosi 8 × 50 ml. Ewtl. zwiększenie pojemności do 400 ml lub zmniejszenie do 56 ml. Opis techniczny (wyłącznik czasowy, regulacja obrotów, głowica, silnik.).

299 W 621.65:542.2 25 — 8,54

Sheen R. T., Feil A. D. (Milton Ray Co., Philadelphia, Pa.): **Pompowanie małych ilości płynów o kontrolowanej objętości.** „Controlled volume pumping of minute flows.“ *Chem. Engng. Progr.*, t. 49, Nr 6, czerw. 53, s. 299; A 4, 4 str., 5 fot., 2 poz. bibl. — Opis nowej pompy o kontrolowanej wydajności objętościowej (w granicach 3—3000 ml/godz.) do celów doświadczalno-laboratoryjnych. Ciśnienie na wylocie od 1 do 70 atm. Jest to pompa tłokowa o skoku 2,5 cm (maks.). Ilość suwów tłoka zmienna w granicach 1—100 na minutę. Omówiono szczegóły konstrukcyjne i zastosowania pompy.

300 W 542.12 25 — 8,54

Unterstenhöfer L. (Ludwigshafen): **Nowoczesny stół laboratoryjny.** „Der moderne Laboratoriumstisch.“ *Chemie-Ing. Techn.*, t. 25, Nr 8/9, sierp.-wrzes. 53, s. 510; A4, 1,5 str., 1 fot. 2 rys. — Opisano budowę stołu laboratoryjnego, który wypróbowany został w laboratoriach Badeńskiej Fabryki Sody i Aniliny. Zasadnicza różnica w stosunku do wcześniejszych konstrukcji polega na tym, że przewody doprowadzające energię umieszczone są nie pod stołem, lecz w łatwych wymiennych kasetach w półce stołu.

301 W 542.48 25 — 8,54

Jost W., Sieg L., Brandt H. (Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule, Darmstadt): **Kolumny z wirującym cylindrem o wysokiej zdolności rozdzielczej przy średnich ilościach obrotów.** „Kolonnen mit rotierendem Zylinder für hohe Trennleistung bei mässigen Drehzahlen.“ Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 6, czerw. 53, s. 291; A4, 1,5 str., 3 rys., 3 wyk., 6 poz. bibl. — Laboratorijne kolumny destylacyjne z wirującym cylindrem wewnętrznym i wąską pierścieniową szparą przelotową wyróżniającą się bardzo wysoką zdolnością rozdzielczą przy małym spadku ciśnienia i małej objętości roboczej. Typy dotychczasowe wymagały jednak stosowania b. wysokich obrotów do 8000/min. Opisano aparat, pozwalający uzyskać w pewnych warunkach wysoką zdolność rozdzielczą przy niewielkich obrotach (poniżej 50/min). Działanie kolumn tego typu uwarunkowane jest raczej równomiernym spływaniem cienkiej warstwy cieczy po ścianie kolumny, nie zaś burzliwym ruchom gazu.

IX c. Aparatura Fabryczna.

302 W 679.5.053.8
p.678.5/8:678.027.74

Wtryskarka z dwuślimakowym urządzeniem preplastyfikującym. „Spritzgussmaschine mit Doppelschnecken — Vorplastizierung.“ Kunststoffe, t. 43, Nr 10, październik 53, s. 401; A4, 1,5 str., 4 rys., 2 fot., 1 tabl. — Podano opis wtryskarki do tworzyw sztucznych, firmy R. H. Windsor Ltd., typ Autoplas 1014, w której nowością jest zastosowanie urządzenia preplastyfikującego. Składa się ono z dwóch ślimaków, wykonujących, prócz ruchu obrotowego, również okresowy ruch posuwisto-zwrotny, dzięki któremu następuje wtrysk tłoczywa do formy.

303 W 66.02.001:665.51 25 — 8,54

Blatz L. (Standard Oil Development Co., Linden, N. J.): **Aparatura półtechniczna w przemyśle przetwórczo-naftowym.** „Pilot plants in the petroleum refining industry.“ Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 8, sier. 53, s. 1620; A 4, 1 str. — Szczegółne znaczenie poprawnego zaprojektowania i prawidłowego wykorzystania aparatury półtechnicznej w przemyśle przetwórczo-naftowym spowodowane jest wielkimi rozmiarami badań w tej skali. Ponieważ koszty inwestycyjne i eksploatacyjne półtechniki przeleczone na jednostkę czasu są stosunkowo bardzo duże, aparatura ta powinna być obsługiwana przez starannie dobrane zespoły o wysokich kwalifikacjach technicznych. Aparatura półtechniczna powinna być tak skonstruowana, aby można było na tej samej instalacji wykonać badania różnorodnych procesów, jednie przedstawiając lub eliminując poszczególne aparaty.

304 W 66.02.001 25 — 8,54

Corn A. (Standard Oil Co., Whiting, Indiana): **Podstawowe czynniki w pracy aparatury półtechnicznej.** „Basic factors in pilot plant work.“ Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 8, sier. 53, s. 1625; A 4, 3 str., 2 rys. — Podno wytyczne budowy i eksploatacji aparatury półtechnicznej, wielkości aparatury, osprzętu pomiarowo-kontrolnego, urządzeń bezpieczeństwa pracy; omówiono kwalifikacje załogi obsługującej półtechnikę i sposób składania raportów z przebiegu badań.

304 W 66.047.54 25 — 8,54

Broughton D. B., Mickley H. S. (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.): **Projektowanie przemysłowych suszarek tunelowych, ciągłych.** „Design of full-scale continuous-

tunnel driers.“ Chem. Engng. Progr., t. 49, Nr 6, czerw. 53, s. 319; A4, 6 str., 2 rys., 7 wyk., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Omówiono aparaturę doświadczalną, umożliwiającą otrzymywanie niezbędnych danych do projektowania suszarki dla dowolnego procesu suszarniczego. Metoda ta pozwala ominąć wszelkie założenia dot. mechanizmu suszenia. Omówiono warunki ograniczające stosowanie metody. Porównano metodę nową z metodą typową (doświadczenia mające na celu wyznaczanie okresów suszarniczych — stałego i zmiennego — oraz obliczanie współczynnika suszarniczego). Wyższość nowej metody przedyskutowano na przykładzie suszenia wyrobów twardejgących powierzchniowo (mydło).

305 W 679.576.21:679.5.053.8:621.979.27:621.833.382 25 — 8,54
p.678.742.2:678.057.3-2

McKelvey J. M. (E. I. du Pont de Nemours & Co.): **Konstrukcja ślimaków do wytłaczania polietylenu.** „Design of screws for polyethylene extrusion.“ SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 3, marz. 53, s. 12; A4, 6,5 str., 1 fot., 5 rys., 9 wyk., 1 tabl. — Po opisie zadań ślimaka w wyciarkach do tworzyw sztucznych i wytycznych jego budowy oraz zużycia prądu przytoczone są dane odnośnie pracy i konstrukcji ślimaka do wytłaczania taśmy z polietylenu.

306 W 621.944-2:621.822:679.5.004.14 25 — 8,54
p.678.5/8.06

Platz K. (Dessau): **Łożysko z tworzywa prasowniczego w wielkich walcarkach.** „Pressstofflager in Riesenwalzwerken.“ Chem. Techn., t. 5, Nr 11, list. 53, s. 681; A4, 2,5 str., 4 rys., 4 tabl. — Zastosowano łożyska ze sztucznych tworzyw prasowniczych do walcarki o średnicy walca 665 i szerokości 2100. Nowe tworzywo ma 100 razy mniejsze przewodnictwo cieplne w porównaniu z brązem, jest dostatecznie mocne, znosi znaczne przeciążenie i zużywa mniej smaru. Zastosowanie takich łożysk pozwoli na zaoszczędzenie metali kolorowych. Podano wymiarowane szkice łożysk.

IX D Aparatura. Materiały konstrukcyjne

307 W 669.247 25 — 8,54

Przemysł niklowy w 1953 r. „The nickel industry in 1953.“ Chem. Age, t. 70, Nr 1800, stycz. 54, s.179; A5, 1 str. — Podano streszczenie sprawozdania przedstawiciela International Nickel Co of Canada Ltd. dr J. F. Thompsona. Zapotrzebowanie światowe na nikiel utrzymuje się na wysokim poziomie. Stwierdzono, że około połowy produkcji „wolnego świata“ zostało przydzielone na potrzeby militarne, energii atomowej itp. Ponad 65% tej produkcji zużyły USA dla celów militarnych i pokojowych. Wysokość produkcji „wolnego świata“ w roku 1953-im wyniosła 340 milj. funtów, przekraczając o 20 milj. funtów produkcję w 1952 r. i o 50 milj. f. w 1951-ym. Omówiono zastosowania niklu. Najważniejszym odbiorcą był przemysł metalurgiczny (stale uszlachetnione). Duże ilości niklu zastosowano do powłok ochronnych oraz do wyrobu różnych stopów. Własności skurczu magnetycznego niklu wyzyskane między innymi do produkcji przyrządów do pomiarów głębinowych i innych.

308 W 542.2:542.944.1 25 — 8,54

Aparatura do chlorowania. „Chlorination plant.“ Chem. Age, t. 69, Nr 1776, lip. 53, s. 176; A5, 1 str., 1 fot. — Zalety aparatury technicznej, sporządzonej ze szkła borokrzemianowego, w procesie chlorowania związków organicznych. Zastosowanie aparatury z tego tworzywa rozwiązuje problem korozji urządzeń.

KSIAŻKI NADESŁANE

T. Hobler — **Ruch ciepła i wymienniki.** PWT, Warszawa, 1953, str. 536. Cena zł 57.— (w oprawie)

Omówiono typowe zagadnienie ruchu ciepła oraz budowę wymienników. Książka przeznaczona jest przede wszystkim dla inżynierów konstruktorów aparatury chemicznej oraz studentów kursu magisterskiego specjalizujących się w inżynierii chemicznej.

H. Borman, N. Majchert-Planeta i M. Perec — **Pokrycie galwaniczne.** PWT, Warszawa, 1953, str. 170. Cena zł 11.70

Omówiono metody niklowania, chromowania, kadmowania, mosiądźowania i ołowiowania. Podano spis czynności przygotowawczych, dane dotyczące składu i analizy stosowanych kąpiei oraz własności i sposoby badania otrzymanych powłok. Książka przeznaczona jest dla wykwalifikowanych robotników, mistrzów i techników.

W. Nowakowski — **Metody oczyszczania wody zasilającej kotły parowe.** Wyd. II, PWT, Warszawa, 1953, str. 192. Cena zł 13.60

W pracy podano najnowsze metody przygotowania wody do kotłów parowych nisko- oraz wysokoprężnych z uwzględnieniem podstaw teoretycznych i wskazówek praktycznych. Książka przeznaczona jest dla techników, inżynierów i osób zatrudnionych we wszystkich gałęziach przemysłu interesujących się zagadnieniami związanymi z gospodarką cieplną i wodną w przemyśle.

N. Prianisznikow — **Preparatyka chemiczna organiczna** (tłum. z rosyjskiego T. Bleszyński). PWT, Warszawa, 1953. Str. 294. Cena zł 15.—

Książka przeznaczona jest dla studentów szkół wyższych i stanowić ma pomoc w czasie zajęć praktycznych z chemii organicznej. W części pierwszej opisano ogólne metody pracy labora-

toryjnej w tej dziedzinie chemii. Część druga zawiera opis 97 syntez związków organicznych zgrupowanych wg typów reakcji. Część trzecia podaje metody analizy elementarnej (jakościowej i ilościowej) substancji organicznych.

M. Smiałowski — **Podstawy chemii fizycznej.** PWT, Warszawa, 1953. Str. 260. Cena zł 12.—

Podano podstawowe wiadomości z chemii fizycznej objęte programem nauczania w szkołach zawodowych typu technikum. Z książki mogą korzystać pracownicy przemysłowi pragnący uzupełnić swą wiedzę dla lepszego zrozumienia zagadnień technologicznych.

J. S. Turski — **Barwniki kadziowe. Indygo i indygoiny.** PWT, Warszawa, 1953. Str. 384. Cena zł 56.50 (w oprawie)

Książka jest monografią indyga i indygooidów, zawiera opis metod produkcji ważniejszych barwników tej grupy, przygotowania past i mikroproszków, wzorcowych metod badania oraz sposobów ich zastosowania. Książka przeznaczona jest dla inżynierów zatrudnionych w przemyśle barwnikarskim i w wykoncziarniach przemysłu włókienniczego oraz dla studentów chemii.

Praca zbiorowa — **Preparatyka organiczna.** PWT, Warszawa, 1954. Str. 1086. Cena zł 98.—

Praca ta jest pierwszą polską publikacją zbiorową z zakresu preparatyki organicznej. Składa się z części ogólnej obejmującej podstawy procesów fizykochemicznych stosowanych w praktyce laboratoryjnej, zawiera opis podstawowych czynności i aparatury oraz podaje zasady bezpieczeństwa pracy. Część szczegółowa obejmuje opisy typowych reakcji i zawiera 355 oryginalnych przepisów preparatywnych. Książka przeznaczona jest dla studiujących chemię słuchaczy szkół wyższych oraz dla pracowników laboratoriów naukowych i przemysłowych.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

Ciborowski J.: **Problemy rachunkowe w inżynierii chemicznej.** S. 407, zł 28.— (w oprawie)

Józefik A., Kaczmarek J.: **Wysokowydajne wiercenie i nacinanie gwintów.** Instytut Obrabiarek i Obróbki Skrawaniem. S. 43, zł 2.50

Kassenberg K., Ruciński J.: **Elementy łączeniowe, sygnalizacyjne i zabezpieczające.** Tom II. S. 543, zł 49.—

Koberecki R.: **Produkcja tlenu i obsługa aparatury.** S. 176, zł 10.— (w oprawie)

Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym. Tom I. **Przemysłowe laboratorium analizy chemicznej.** Praca zbiorowa. S. 264, zł 28.— (w oprawie)

Mazanek E.: **Bezpieczeństwo pracy przy wielkich piecach.** Biblioteka Ochrony Pracy. S. 87, zł 4.—

Mechanik. Poradnik techniczny. Praca zbiorowa pod red. A. T. Trokoleńskiego. Tom III. Część 1 — 2. — Obróbka pla-

styczna metali. Wyd. 3 całkowicie przerobione. S. 512, zł 42.— (w oprawie)

Mielecki T.: **Węgiel. Wiadomości o własnościach i badaniu.** S. 64, zł 4.—

Olaszek A.: **Zarys metod badań gumy i wyrobów gumowych.** S. 188, zł 15.— (w oprawie)

Skarbiński M.: **Projektowanie procesów technologicznych w odlewni.** S. 387, zł 50.— (w oprawie)

Turk W. I.: **Pompy i pompownie.** Tłum. z ros. M. Arkuszewski. S. 206, zł 12.— Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ

Zagajewski T., Malzacher S., Kuliszkiwicz W.: **Elektronika przemysłowa.** Zastosowanie urządzeń elektronowych do grzejnictwa, pomiarów przemysłowych, sterowania i automatyzacji. Wyd. 2. S. 387, zł 33.— (w oprawie)

Zerwie G. K.: **Przemysłowe badania maszyn elektrycznych.** Tłum. z ros. Z. Koter. S. 302, zł 26.— (w oprawie)

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

DO AUTORÓW

W SPRAWIE SZATY ZEWNĘTRZNEJ ARTYKUŁÓW
DLA „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

TEKST

1. Artykuły należy dostarczać w maszynopisie w dwóch sztywnych egzemplarzach.
2. Maszynopis należy wykonać z podwójną interlinią i marginesem z lewej strony, o szerokości ok. 4 cm.
3. Do maszynopisu należy załączyć nazwisko i imię autora (lub autorów) w pełnym brzmieniu oraz uwagę czy artykuł można traktować jako oryginalny, referatowy, dyskusyjny, notatkę, sprawozdanie itp.
4. W tekście należy podać — w tym miejscu, w którym powinien być umieszczony rysunek — numer rysunku i pełny tytuł rysunku.
5. W wykazie literatury należy zachować numerację zgodną z odnośnikami stosowanymi w tekście artykułu, oraz:
 - a) w przypadku cytowanej książki: na pierwszym miejscu wymienia się nazwisko autora i pierwszą literę imienia, (jeżeli dwa imiona, to pierwsze litery obu imion), potem oryginalny pełny tytuł książki, miejsce i rok wydania. Np. Zawadzki J., Technologia chemiczna nieorganiczna, Warszawa 1948; Ciborowski J., Inżynieria chemiczna, Warszawa 1952.
 - b) w przypadku cytowania artykułu: nazwisko autora i pierwsza litera imienia (lub pierwsze litery imion), skrót tytułu czasopisma, wg ogólnie przyjętych oznaczeń, numer tomu podkreślony, numer strony i w nawiasie rocznik. Np. Rushton J. H., Chem. Eng. Prog. 46, 467, (1950). (Nazwisko i tytuły rosyjskie pisze się w transkrypcji fonetycznej).
6. Wzory i tabele w tekście artykułu należy podawać w sposób jasny i czytelny. Wszystkie oznaczenia greckie należy na marginesie podać również w fonetycznym brzmieniu.
7. Należy w tytułach rozdziałów i we wzorach oznaczać rodzaj czcionki ($\sim$ kursywa, — druk wytłuszczony, - - - - spacja).
8. Na końcu tekstu artykułu należy podać zwięzłe streszczenie tematu w języku polskim.
9. Prosimy o staranne przeglądanie tekstów, gdyż żadne poprawki niezgodne z tekstem maszynopisu nie będą mogły być wprowadzane.

RYUNKI

1. Rysunki powinny być wykonane czytelnie i starannie. Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za błędy wynikłe z winy nieczytelności dostarczonych rysunków.
2. Rysunki mogą być wykonane w ołówku lub w tuszu.
3. Rysunki należy wykonać w takiej skali aby po zmniejszeniu były jeszcze łatwo czytelne.
4. Należy liczyć się ze zmniejszeniem rysunku do trzech znormalizowanych w „Przem. Chem.” formatów:
 - a) na szerokość dwóch szpalt, tj. do ok. 17 cm. (format ten jest stosowany tylko w razie konieczności dla wyjątkowo skomplikowanych i dużych rysunków).
 - b) na szerokość jednej szpalty, tj. do ok. 8 cm. (normalnie),
 - c) na szerokość pół szpalty, tj. do ok. 4,5 cm. (dla prostych i małych rysunków).Redakcja zastrzega sobie prawo decyzji co do wyboru najodpowiedniejszego zmniejszenia rysunku.
5. Wykresy należy wykonywać z odpowiednią gęstą siatką rzędnych i odciętych, (jednak nie za gęstą).
6. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi rzędnych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami lub skrótami literowymi: pionowo w lewym, górnym rogu (np. % N, kg, mm/sek),
 - b) przy oznaczeniach słowami: wzdłuż osi pionowej (np. wydajności %, użytek mm/rok itp.).
7. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi odciętych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami i skrótami: w dolnym prawym rogu (np. sek. godz. %, mm),
 - b) przy oznaczeniach słowami: pod osią poziomą (np. stężenie H_2SO_4 , wydłużenie mm/m itp.).
8. Schematy technologiczne należy opracowywać zgodnie z obowiązującą normą resortową M. P. Chem. RN-53/Ch/B1-0004.
9. Rysunki techniczne należy opracować zgodnie z zasadami wykonywania rysunku technicznego.

Redakcja zawiadamia autorów, że w sprawie odbitek należy się zwracać z zamówieniami do Centralnej Redakcji Czasopism Technicznych NOT, Warszawa, ul. Mickiewicza 18. Odbitki wykonywane będą za zwrotem kosztów w ilości od 50 sztuk wzwyż, przy czym uwzględniane będą tylko te zamówienia, w których potrzeba odbitek umotywowana jest względami dydaktycznymi lub potrzebami przemysłu.