

1.125511

63

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (34)

NR 11

LISTOPAD 1954

Treść

I. Złotowski — Promieniotwórczość — ogólną własnością materii (W dwudziestą rocznicę śmierci Marii Skłodowskiej-Curie	553	lochlorosilanów i wyodrębnianie monomerów	570
T. Rogoziński — Aktualne problemy w przemyśle chloru	555	J. Opieńska-Blauth — Chromatografia bibułowa w codziennej pracy laboratoryjnej	574
Z. Eckstein i A. Żupański — N-metylo-N'-acetylomocznik	559	St. Tuszyńska, K. Myszkowska, W. Woźniak i K. Lewandowska — Mikrobiologiczna metoda oznaczania witaminy B ₆ w preparatach wielowitaminowych	577
M. Taniewski i M. Frycz — Wpływ żywic i zmiękczaczy na zasadnicze własności powłok lakierowych nitrocelulozowych	562	J. Młodecka — Kolorymetryczne oznaczanie oksymu cykloheksanonu za pomocą chlorku siarkowodoru	579
P. Rościszewski i Z. Sobiszewski — Synteza bezpośrednia metylochlorosilanów	565	KRONIKA	581
P. Rościszewski i Z. Sobiszewski — Rozdzielanie mety-			

BIBLIOGRAFIA



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
И. Зотовский — Радиоактивность — общее свойство материи. (В 20-ую годовщину смерти Марии Склодовской-Кюри)	553
Т. Рогозинский — Актуальные проблемы в промышленности хлора	555
С. Экштайн и А. Жупанский — N-метил-N ¹ ацетилмочевина	559
М. Таневский и М. Фрыч — Влияние смол и пластификаторов на основные свойства нитроцеллюлозных лакокрасочных покрытий	562
П. Росцишевский и З. Собичевский — Прямой синтез метилхлорсилана	565
П. Росцишевский и З. Собичевский — Разделение метилхлорсиланов и выделение мономеров	570
Я. Опеньская-Бляут — Бумажная хроматография в ежедневной лабораторной работе	574
Ст. Тушинская, К. Мышковская, В. Возняк и К. Левандовская — Микробиологический метод определения витамина B ₆ в мультивитаминных препаратах	577
Я. Млодецкая — Колориметрическое определение оксима циклогексанона при помощи хлористого сульфидирила	579
ХРОНИКА	581

БИБЛИОГРАФИЯ

CONTENTS

	P.
Radioactivity — Common Matter Property (In Connection with the 20-Anniversary of Maria Skłodowska-Curie Death) — by I. Złotowski	553
Actual Problems of Chlorine Industry — by T. Rogoziński	555
N-Methyl-N ¹ -Acetylurea — by Z. Eckstein and A. Żupański	559
Influence of Resins and Plasticizers on the Properties of Nitrocellulose Lacquer Coatings — by M. Taniewski and M. Frycz	562
A Direct Synthesis of Methyl Chlorosilanes — by P. Rościszewski and Z. Sobiczewski	565
Separation of Methyl Chlorosilanes and Insolation of Monomers — by P. Rościszewski and Z. Sobiczewski	570
Paper Chromatography in Everyday Laboratory Work — by J. Opieńska-Blauth	574
Microbiological Method of Determining Vitamin B ₆ in Multivitamin Preparations — by St. Tuszyńska, K. Myszowska, W. Woźniak and K. Lewandowska	577
Colorimetric Determination of Cyclohexanone Oxime Using Sulphuryl Chloride — by J. Młodecka	579
CHRONICLE	581

BIBLIOGRAPHY

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna

Kwartalna	27,—
Półroczna	54,—
Roczna	108,—

Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze większe i mniejsze. 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 przysyła się PPK „Ruch“, Warszawa, ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr 1-14000/110.

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, 1-21338/113, 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. Breitsznajder Stanisław, inż. Borucki Tadeusz, 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 OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Nakł. 3.150 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Pap. druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122.
Oddano do składania 21.9.54. Podpisano do druku 13.11.54. Druk ukończono 17.11.54.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1232c/54. 5-B-40303.



Promieniotwórczość — ogólną własnością materii (W dwudziestą rocznicę śmierci Marie Skłodowskiej-Curie)

539.16

I. Złotowski

W roku bieżącym mija lat dwadzieścia od dnia śmierci Marii Skłodowskiej-Curie. Niezwykle silny i odporny organizm genialnej uczoney uległ po zafarnej walce zabójczemu działaniu ciał promieniotwórczych, których zbadaniu poświęciła całe swoje życie.

„Maria Curie może być zaliczona do ofiar długotrwałego działania ciał promieniotwórczych, które odkryła wraz z mężem — pisał we wzruszającym wspomnieniu pośmiertnym prof. Régaud — Operacje... (chemiczne), które doprowadziły do przygotowania pierwszych decygramów radu, zmuszały oboje uczonych do przebywania w ciągu wielu długich dni w atmosferze zawierającej gaz promieniotwórczy, który dopiero później sami zidentyfikowali jako emanację radową. Żadna ostoja metalowa nie chroniła ich przy pracy przed szkodliwymi promieniami wysyłanymi w naczyniach, jakimi zwykle posługują się chemicy. Źródłem niezwykłego zmęczenia, jakie Maria i Piotr odczuwali w tym okresie jak i w latach późniejszych, nie rozumiejąc jego przyczyny, były prawdopodobnie rany wewnętrzne, których istnienia nikt nie podejrzewał”.

Wkrótce po wyodrębnieniu polonu i radu małżonkowie Curie przystąpili do zbadania tych dwu nowych pierwiastków chemicznych. W ciągu niespełna czterech lat pracowali bez wytchnienia w „historycznej” drewnianej szopie na dziedzińcu Miejskiej Szkoły Fizyki i Chemii Przemysłowej w Paryżu przy ulicy Lhomond, posługując się skromnym sprzętem laboratoryjnym i nie bacząc na brak ogrzewania, przeciekający dach i nieszczelne drzwi i okna. Piotr Curie zajmował się głównie poznaniem wszystkich niezwykłych własności nowo odkrytych pierwiastków, gdy tymczasem Maria z zadziwiającą wytrwałością przeprowadzała tysiące kolejnych krystalizacji soli radonośnych w celu wydzielenia z nich czystego chloru radu. „Przerabiałem do 20 kg materiału na raz” — pisała po latach w swym pamiętniku — co powodowało, że cała szopa pełna była wielkich naczyń wypełnionych osadami i plynami. Przenoszenie zbiorników, przelewanie płynów i mieszanie w ciągu długich godzin żelaznym drągami wrzającą masę w żeliwnym kotle było pracą bardzo wyczerpującą”.

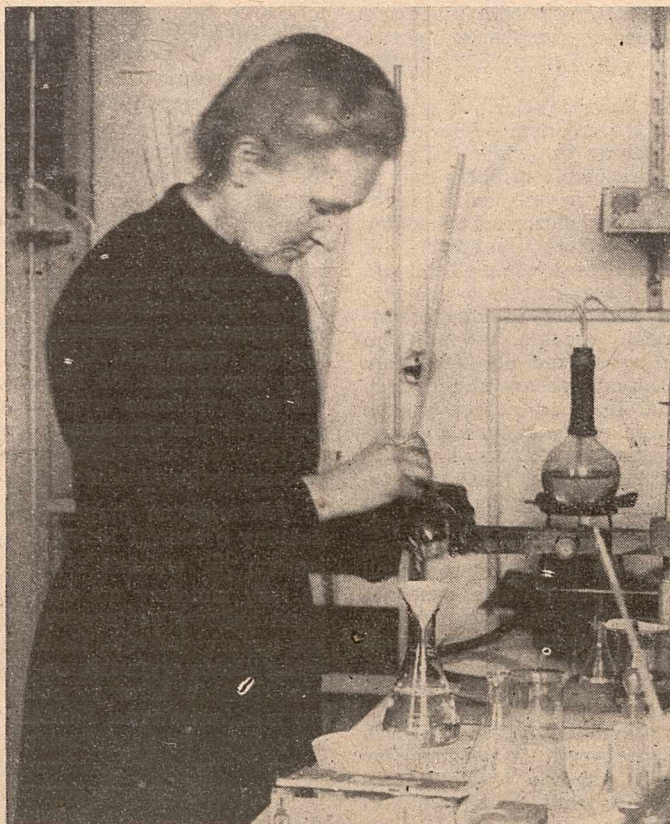
Po przerobieniu własnymi rękami całej tony odpadków blendy uranowej z Jachymowa Maria Skłodowska otrzymała wreszcie w roku 1902 pierwsze 100 mg czystej soli radowej. Niebawem też oznaczyła ciężar atomowy radu i zidentyfikowała chemicznie ten wzbudający powszechny podziw pierwiastek o aktywności przeszło milion razy większej niż aktywność macierzystego uranu.

Opracowana przez Marię Skłodowską-Curie metoda wydzielenia radu z minerałów uranowych nie nosiła bynajmniej charakteru wyłącznie laboratoryjnego. Była to metoda półtechniczna, nadająca się znakomicie do bezpośredniego wykorzystania w praktyce technologicznej. Lecz ani Maria ani Piotr nie opatentowali nigdy swych metod otrzymywania i oczyszczania radu, które przemysł uranowo-radowy stosuje prawie bez zmiany do dnia dzisiejszego. Ogłaszali drukiem wyczerpujące opisy procesów fabrykacyjnych i udzielali jak najdokładniejszych informacji technicznych nie tylko uczonym, ale także przemysłowcom francuskim i zagranicznym. „Nie ukryliśmy nawet najdrobniejszego szczegółu — stwierdza Maria Curie — i tylko dzięki ścisłości naszych publikacji przemysł radowy mógł się tak szybko rozwinąć”.

Istotnie już w roku 1904 powstała w miasteczku Nogent-sur-Marne pierwsza w świecie „fabryka radu”. Pod bezpośrednim kierunkiem Marii i Piotra Curie rozpoczęto produkcję radu na skalę techniczną, mając przede wszystkim na celu zaspokojenie wzrastającego z dnia na dzień zapotrzebowania na ten drogocenny pierwiastek o własnościach leczniczych. W ciągu kilku lat cena radu wzrosła niemal czterdziestokrotnie. Gram radu sprzedawany w roku 1902 za 3,000 dolarów, w roku 1906 miał już wartość ponad stu tysięcy dolarów. Rad stał się najdroższą rzeczą na świecie, gdy tymczasem jego odkrywcy, wierni swej humanitarnej zasadzie, że „jeżeli rad ma służyć jako środek leczniczy to nie wydaje się możliwe, abyśmy na nim zarabiali”, borykali się coraz z większymi trudnościami materialnymi i byli wciąż pozbawieni własnego laboratorium.

Zapoczątkowany dzięki epokowym pracom małżonków Curie przemysł radowy rozwijał się z niebywałą szybkością. Ubogie złoża rudy uranowej w Jachymowie ustąpiły wkrótce miejsca znacznie bogatszym pokładom uranu odkrytym w Kongo Belgijskim, zaś w latach późniejszych natrafiono na rozległe tereny uranowe w okolicach Wielkiego Jeziora Niedźwiedziego w Północnej Kanadzie. W miarę rozwoju nowej gałęzi medycyny zwanej cumenterapią rosła produkcja radu na świecie. Tak na przykład w roku 1933 wyprodukowano pierwsze 2 mg radu z rud kanadyjskich, w roku 1937 na rynku światowym było już 23,8 g radu pochodzenia kanadyjskiego, a w roku następnym kanadyjska produkcja radu przekroczyła 70 gramów.

Prowadzone na całym świecie prace poszukiwawcze wykazały niebawem, że uran jest pierwiastkiem występującym dość często w skorupie ziemskiej. Obfite złoża minerałów uranowych wykryto na terenie Zw. Radzieckiego, w St. Zjednoczonych, w Australii, w Południowej Afryce, na Madaga-



Marie Skłodowska-Curie w laboratorium chemicznym paryskiego Instytutu Radowego (1921 r.)

ziora Niedźwiedziego w Północnej Kanadzie. W miarę rozwoju nowej gałęzi medycyny zwanej cumenterapią rosła produkcja radu na świecie. Tak na przykład w roku 1933 wyprodukowano pierwsze 2 mg radu z rud kanadyjskich, w roku 1937 na rynku światowym było już 23,8 g radu pochodzenia kanadyjskiego, a w roku następnym kanadyjska produkcja radu przekroczyła 70 gramów.

Prowadzone na całym świecie prace poszukiwawcze wykazały niebawem, że uran jest pierwiastkiem występującym dość często w skorupie ziemskiej. Obfite złoża minerałów uranowych wykryto na terenie Zw. Radzieckiego, w St. Zjednoczonych, w Australii, w Południowej Afryce, na Madaga-

innych krajów. Niektóre złoża zawierały do 50% tlenku uranu, czy nawet jeszcze więcej. Na ogół jednak zawartość uranu w wydobywanych rudach nie przekracza kilku procent. Wskutek tego dla uzyskania 1 grama radu należy przerobić średnio kilkaset ton surowej rudy. Tym się tłumaczy dławczego w ciągu całego dziesięciolecia, które upłynęło od powstania pierwszej fabryki radu we Francji do wybuchu I wojny światowej, wyprodukowano ogółem około 40 gramów radu, zaś w ciągu następnego ćwierćwiecza (1914—1939) światowa produkcja radu wynosiła niespełna 800 gramów.

O ograniczonej produkcji radu nie decydowały wyłącznie względy natury technicznej. Czynnikiem hamującym poważnie rozwój przemysłu radowego była monopolistyczna polityka międzynarodowych karteli uranowych, które wyśrubowały cenę radu na rynku światowym, uniemożliwiając rozsiaśnięciu go świecie szpitalom i placówkom badawczym korzystającym z tej wielkiej zdobyczy nauki oddanej przez Marię i Piotra Curie bezinteresownie całej ludzkości. W celu utrzymania jak najwyższej ceny na rad dwa największe koncerny uranoworadowe: Union Minière de Haut Katanga w Belgii i Eldorado Gold Mines w Kanadzie zawarły w 1939 roku porozumienie, na mocy którego podzieliły pomiędzy siebie cały rynek świata kapalistycznego, przyznając 60% podaży Belgii, a 40% — Kanadzie. Rad był wciąż najdroższym pierwiastkiem chemicznym.

Wielkie koncerny zawdzięczające swe milionowe zyski odkryciu małżonków Curie nie kwapiły się z zaofiarowaniem paryskiemu Instytutowi Radowemu nawet skromnej ilości radu. W ciągu niespełna 20 lat Maria Skłodowska-Curie rozporządzała do swych badań niecałym gramem radu, który otrzymała własnoręcznie w szopie na rue Lhomond za cenę zrujnowanego raz na zawsze zdrowia. Gdy zaś później pragnęła zaopatrzyć w skromną ilość radu pierwszą polską placówkę radiologiczną, zmuszona była z własnych funduszy płacić firmie belgijskiej za wypożyczenie słabego preparatu chlorku radu.

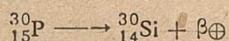
Nauka stanowiła dla Marii Skłodowskiej-Curie nierozdzielne połączenie teorii z praktyką. Nadrzędnym celem nauki była jej zdaniem służba dla dobra człowieka. Troska o zaopatrzenie w rad wszystkich pracowni radiologicznych i szpitali na świecie nieustannie dręczyła umysł wielkiej uczonki, która zdawała sobie sprawę z ograniczonych zasobów radu w nadających się do eksploatacji rudach uranowych, jak również ze złowrogiej polityki handlowej właścicieli kopalń uranu.

Gdy tylko poznano mechanizm przemian promieniotwórczych Maria Skłodowska-Curie śmiało orzekła, że zjawisko promieniotwórczości nie może się ograniczać do kilkunastu czy nawet kilkudziesięciu odmian atomowych występujących w stanie naturalnym w przyrodzie, lecz, że należy szukać sposobu wytwarzania substancji promieniotwórczych ze zwykłych trwałych pierwiastków chemicznych. Dokonana w 1919 roku przez Rutherforda pierwsza transmutacja jednego trwałego pierwiastka chemicznego w inny wskazała drogę ku realizacji słusznej myśli Marii Curie. W paryskim Instytucie Radowym zabrano się do pracy ze zdwojoną energią. W ciągu prawie 15 lat liczni pracownicy Instytutu prowadzili uparcie pod kierunkiem Marii Skłodowskiej-Curie systematyczne badania mierzące do wytyczonego celu, którym było opracowanie metody wytwarzania promieniotwórczych odmian atomowych zwykłych pierwiastków chemicznych.

Niespełna pół roku przed śmiercią genialnej uczonki cel został osiągnięty. W rezultacie pięknych doświadczeń przeprowadzonych pod koniec roku 1933 i w pierwszych miesiącach 1934 Irena i Fryderyk Joliot-Curie stwierdzili, iż bombardując cząstkami alfa polonu zwykłą płytkę glinową wywołuje się reakcję jądrową prowadzącą do wytworzenia promieniotwórczego izotopu fosforu w myśl równania:



Uzyskany w ten sposób izotop promieniotwórczy nie występujący w stanie naturalnym w przyrodzie ulega rozpadowi typu beta, dając jako produkt rozpadu trwały izotop krzemu:



Bombardując w tych samych warunkach związek boru małżonkowie Joliot-Curie zdołali wytworzyć promieniotwórczy skorze, w Indiach, w Portugalii, w Szwecji i w całym szeregu izotop azotu ${}_{7}^{13}\text{N}$, używając zaś zamiast boru w związków magnezu uzyskali promieniotwórczą odmianę atomową glinu:



W tym ostatnim przypadku rozpad otrzymanego izotopu promieniotwórczego prowadzący również do trwałej odmiany

atomowej (${}_{13}^{28}\text{Al} \longrightarrow {}_{14}^{28}\text{Si} + \beta^+$) polega jednak na emisji

elektronów ujemnych, a nie jak poprzednio dodatnich. Zdobyto więc ogólną metodę wytwarzania izotopów promieniotwórczych z występujących obficie w przyrodzie trwałych odmian atomowych. Utorowano drogę do uzyskania znacznych ilości rozmaitych substancji promieniotwórczych oraz — co szczególnie ważne — umożliwiono produkcję tych substancji po cenie znacznie niższej od rynkowej ceny radu.

Doświadczenia Ireny i Fryderyka Joliot-Curie, powtórzone wkrótce w licznych laboratoriach na świecie, zapoczątkowały nowy okres bujnego rozkwitu nauki o promieniotwórczości. „To nowe odkrycie — mawiała Maria Skłodowska-Curie — będzie miało skutki znacznie ważniejsze niż odkrycie radu”.

Istotnie już w 1934 roku wykazano, że źródłem „bombardujących” cząstek alfa nie muszą być wcale naturalne pierwiastki promieniotwórcze. Nawet niezbyt wielkie cyklotrony dostarczały strumieni helionów o energii wystarczającej do wywołania reakcji jądrowych zapoczątkowanych pracami małżonków Joliot-Curie. Wkrótce też przekonano się, że izotopy promieniotwórcze powstają w rezultacie bombardowania rozmaitych substancji nie tylko helionami, ale również obdarzonymi dostateczną energią protonami lub deutonami.

Wszystkie omawiane reakcje jądrowe cechują jednak niezwykle małe wydajności, wskutek czego dla uzyskania znaczniejszych ilości izotopów promieniotwórczych niezbędne jest rozporządzenie bardzo silnymi strumieniami cząstek bombardujących. W związku z tym w latach trzydziestych przystąpiono w różnych krajach do budowy potężnych przyspieszaczy, które umożliwiały produkcję preparatów promieniotwórczych licznych pierwiastków chemicznych i to o dość dużej aktywności. Otrzymywane tą drogą preparaty były już znacznie tańsze od radu, przy czym z racji swej różnorodności chemicznej rozszerzyły znacznie obszar zastosowań substancji promieniotwórczych do celów naukowych, medycznych i przemysłowych.

Poważnym krokiem naprzód w dziedzinie wytwarzania izotopów promieniotwórczych było wykorzystanie przemian neutronowych, odznaczających się szczególnie dużymi przekrojami czynnymi. Ale i tu dla sporządzenia silnego preparatu trzeba mieć do rozporządzenia obfite źródło neutronów, którego uzyskanie wymaga albo bardzo okazałych ilości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, albo potężnych cyklotronów lub innych przyspieszaczy, co oczywiście zmusza do zainwestowania stosunkowo dużych kapitałów.

Tak więc na przykład przy użyciu cyklotronu dającego deutony o energii 16 MeV, koszt wyprodukowania 1 milicurie izotopu ${}_{15}^{30}\text{P}$ wynosił zaledwie 0,6 dol., to znaczy był prawie 45 razy mniejszy niż ówczesna cena 1 miligramu radu. Lecz koszt budowy użytego cyklotronu wyrażał się sumą rzędu setek tysięcy dolarów. Godzi się też nadmienić, że dalsze obniżenie kosztu wytwarzania izotopów promieniotwórczych przez zastosowanie coraz to potężniejszych przyspieszaczy okazało się nieekonomiczne. Ponadto posługiwanie się przyspieszaczami pozwala na produkowanie silnych preparatów tylko takich izotopów promieniotwórczych, które mają względnie krótkie okresy połowicznego rozpadu, natomiast wytwarzanie w tych warunkach bardzo aktywnych preparatów o długich okresach połowicznego rozpadu jest praktycznie zupełnie niemożliwe.

Momentem przełomowym w dziedzinie wytwarzania izotopów promieniotwórczych było zrealizowanie po raz pierwszy w 1938 roku nowego rodzaju przemiany jądrowej, polegającej na rozszczepieniu ciężkich jąder uranu na dwa jądra lżejsze o zbliżonych do siebie masach i ładunkach. Wykorzystanie tej przemiany na skalę techniczną pozwoliło na skonstruowanie reaktorów atomowych produkujących olbrzymie ilości różnego rodzaju izotopów promieniotwórczych i to w niezmiernie szerokiej skali okresów połowicznego rozpadu — od sekund do tysięcy lat. Umożliwiając dostarczenie ludzkości dostatecznych zasobów substancji promieniotwórczych, reaktory atomowe wskazały wreszcie drogę techniczną do realizacji wielkiej myśli Marii Skłodowskiej-Curie o wykorzystaniu promieniotwórczości w służbie masowego lecznictwa.

Dla właściwej oceny doniosłości tego osiągnięcia technologicznego wystarczy wskazać, że wyprodukowanie 1 grama radu wymaga około sześciu tygodni przy pełnej obsadzie fabrycznej, przy czym trzeba przerobić około 500 ton rudy oraz zużyć drugie tyle różnych odczynników, ponad 1000 ton węgla i 10.000 m³ wody, gdy tymczasem otrzymanie równoważnej ilości izotopu promieniotwórczego o średnim okresie połowicznego rozpadu w reaktorze atomowym trwa kilka do kilkunastu godzin i wymaga zaledwie kilkusobowej obsługi oraz gramowych ilości materiału wyjściowego. Bardzo wymowne jest także następujące porównanie. Duży cyklotron (o prądzie jonowym ok. 100 mikroamperów) pozwala na wytworzenie w ciągu godziny 1 milicurie promieniotwórczego bromu. Natomiast strumień neutronów reaktora atomowego o średniej mocy (ok. 100 kW) może wytworzyć w tym samym czasie ponad 1200 milicurie tego samego izotopu promieniotwórczego.

Niedosć na tym. Wśród otrzymanych w reaktorach atomowych izotopów promieniotwórczych występują też odmiany atomowe pierwiastków nie spotykanych w skorupie ziemskiej, jak na przykład izotopy technetu, prometu, neptunu czy plutonu spośród których dwa ostatnie służą z kolei jako materiał wyjściowy do otrzymywania dalszych transuranowców.

Prace referatowe

Aktualne problemy w przemyśle chloru

T. Rogoziński

Inst. Chemii Nieorganicznej — Gliwice

661.41

Chlor jest produktem, którego znaczenie w światowym przemyśle w ostatnich latach ogromnie wzrosło, a to ze względu na zastosowanie do syntezy organicznej.

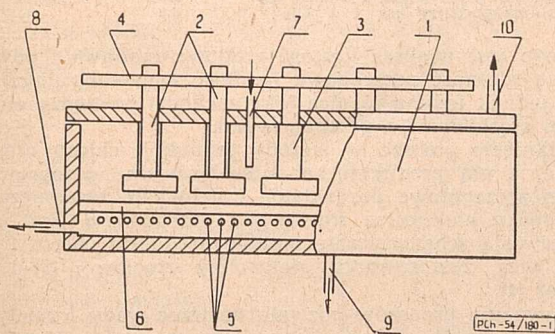
Do niedawna głównym odbiorcą chloru był jedynie przemysł papierniczy i tekstylny. Niewielkie jego ilości stosowano również do odkażania wód i ścieków. Dopiero rozwijający się przemysł organiczny spowodował znaczny wzrost produkcji chloru, jako jednego z podstawowych surowców do syntezy gospodarczo ważnych produktów, jak np. rozpuszczalników, insektycydów, mas plastycznych, barwników i wielu innych związków o różnym zastosowaniu. Również w przemyśle nie-

Ze względu na znaczenie chloru dla rozwoju gospodarki narodowej słuszne wydaje się omówienie i naświetlenie zagadnień związanych z tym przemysłem.

Do takich zagadnień należy przede wszystkim metoda produkcji, powiązanie produkcji chloru z innymi przemysłami oraz kierunki rozwojowe.

Pierwotnie otrzymywano chlor w przemyśle chemicznym przez utlenianie chlorowodoru powietrzem, stosując procesy znane pod nazwą *Weldon* a i *Deacon* a. Użyty do produkcji chloru chlorowódor był produktem ubocznym w przemyśle otrzymywania sody metodą Leblanca. Rok 1890 oznacza zasadniczy zwrot w produkcji chloru, gdyż po raz pierwszy zastosowano elektrolizę soli kamiennej. Nowa metoda produkcji, umożliwiająca otrzymywanie chloru wysokoprocentowego, bardzo szybko wyparła procesy dawniejsze i osiągnęła w krótkim czasie wysoki stan rozwoju.

Obecnie stosuje się w przemyśle dwa rodzaje elektrolizatorów: przeponowe o konstrukcji poziomej i pionowej oraz rtęciowe. W Europie przeważają elektrolizery przeponowe o konstrukcji poziomej, w Ameryce natomiast — o konstrukcji pionowej. Rys. 1 przedstawia budowę elektrolizera przeponowego-poziomego, systemu Siemens-Billitera. Elektrolizer



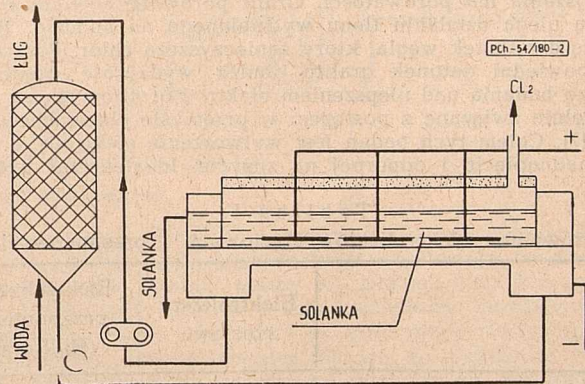
Rys. 1 — Elektrolizer Billitera

1. Wanna
2. Anoda grafitowa
3. Rura ochronna dla anody
4. Doprowadzenie prądu
5. Katoda z siatki drucianej
6. Diafragma azbestowa z BaSO₄
7. Dopływ elektrolitu
8. Odpływ wodoru
9. „ „ ługu
10. „ „ chloru

organicznym znalazł chlor szerokie zastosowanie do produkcji chlorowodoru, bezwodnego chlorku glinu, podchlorynów itd.

W Polsce przedwojennej produkcja chloru była początkowo nieznaczna i w roku 1930 wynosiła około 1500 t rocznie. Rozbudowa elektrolizy w Zakładach w Mościcach i Jaworznie umożliwiła wzrost produkcji, która w roku 1939 osiągnęła poziom 4000 t rocznie (1). Po wojnie, na skutek dewastacji fabryk, produkcja chloru spadła. W krótkim jednak czasie zdolano naprawić szkody i uruchomić produkcję.

W ramach inwestycji planu sześcioletniego rozpoczęto budowę instalacji do elektrolizy rtęciowej, która w krótkim już czasie spowoduje dalszy wzrost produkcji chloru.



Rys. 2 — Elektroliza rtęciowa

ten składa się z żelaznej skrzyni, wewnątrz której w pobliżu dna znajduje się żelazny ruszt pokryty siatką azbestową jako przeponą. Ruszt ten stanowi katodę. W przestrzeni ponad przeponą znajdują się anody grafitowe. Elektrolizer jest zamknięty pokrywą uszczelnioną azbestem i asfaltem. Elektrolit stanowiący roztwór soli kamiennej przepływa przez elektrolizer i ulega rozkładowi z wytworzeniem chloru na anodzie, a wodorotlenku sodowego i wodoru na katodzie.

W elektrolizerach rtęciowych (rys. 2) katoda jest ruchoma i stanowi ją rtęć. Podczas elektrolizy tworzy się na katodzie amalgamat sodowy, który w oddzielnej wannie rozkłada się w obecności wody z wytworzeniem wodorotlenku sodowego i wodoru. Uwolniona z amalgamatu rtęć wraca do wanny elektrolitycznej. Chlor tworzy się na anodach grafitowych nie przedzielonych diafragmą od katody rtęciowej.

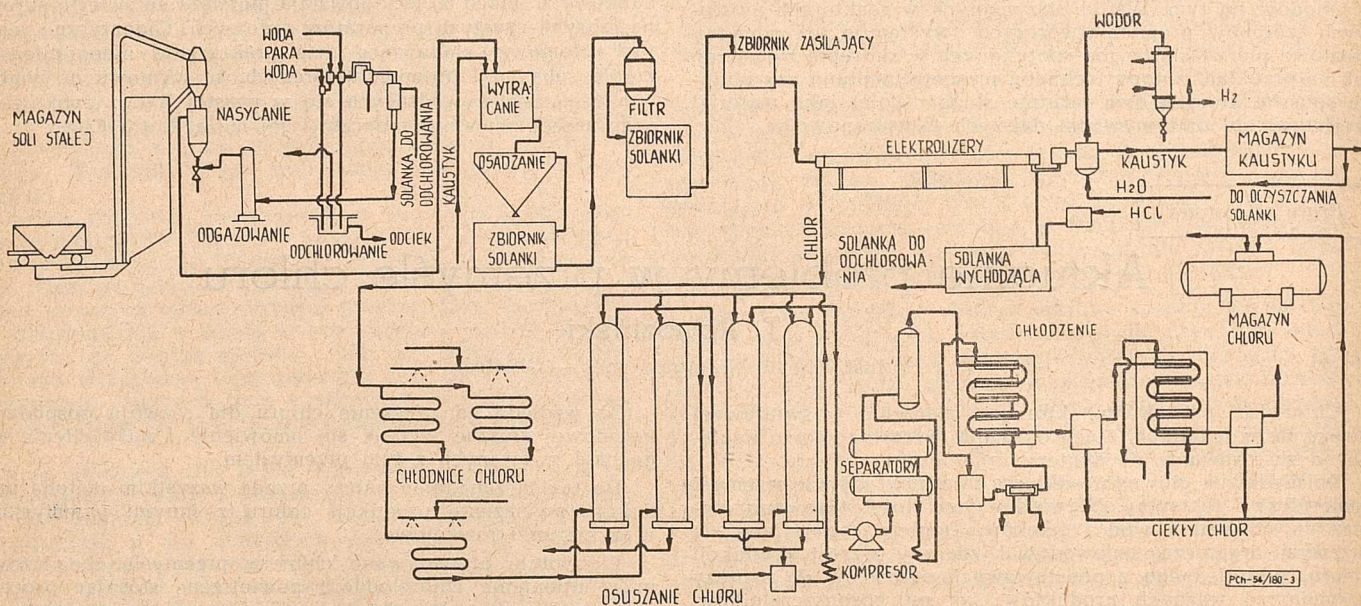
W elektrolizerach Siemens-Billitera napięcie wynosi w zależności od gęstości prądowej od 3,4 do 4,6 V. W elektrolizerach rtęciowych wynosi ono w korzystnych warunkach 4,2 V. Gęstość prądowa w elektrolizerach przeponowych waha się od 500 do 1000 A/m², a w elektrolizerach rtęciowych dochodzi do 3400 A/m².

Powstrzymanie wędrówki jonów wodorotlenowych od katody do anody oraz niedopuszczenie ich do reakcji z wolnym chlorem jest głównym czynnikiem, który decyduje o wy-

elektroda o działaniu permanentnym, to jest taka, która w miarę zużywania mogłaby być w sposób ciągły uzupełniana (6).

Czystość chloru z elektrolizy waha się w granicach 95 do 98,5%. Chlor stu procentowy otrzymuje się przez skroplenie. Głównym zanieczyszczeniem chloru z elektrolizy przeponowej jest dwutlenek węgla. Chlor z elektrolizy rtęciowej prócz dwutlenku węgla i powietrza może zawierać wodór w ilości 1 — 2%. Zanieczyszczenia (związki wapnia i żelaza) zawarte w solance wywołują przedwczesny rozkład amalgamatu w elektrolizerze i powodują obecność wodoru w chlorze z elektrolizy rtęciowej. Niektóre inne dane, umożliwiające porównanie elektrolizerów rtęciowych i przeponowych, podano w tabelicy I (2).

Przegląd danych umieszczonych w tabelicy I nasuwa tylko ten wniosek, że cechą odróżniającą proces rtęciowy od prze-



Rys. 3 — Schemat elektrolizy rtęciowej

Natężenie na elektrolizer, amp	15000	kWh/kg chloru	3,68—4,08
Napięcie na elektrolizer, wolt	4,5—5,0	Zużycie grafitu na 1 t Cl ₂ , kg	3,3
Wydajność prądowa %	95,0	Roboczo-godziny na 1 t Cl ₂	3,3

dajności prądowej. W elektrolizerze przeponowym osiąga się to przez wstawienie diafragmy oraz przez przepływ elektrolitu skierowany w kierunku przeciwnym do dyfuzji jonów wodorotlenowych. W elektrolizerze rtęciowym zaś dyfuzja jonów wodorotlenowych do anody jest praktycznie niemożliwa przez oddzielenie wanny rozkładowej amalgamatu od wanny elektrolitycznej. Ważnym zagadnieniem w elektrolizie przemysłowej jest materiał, z którego wykonane są anody. Stosuje się anody grafitowe impregnowane olejem lnianym dla zmniejszenia ich porowatości. Grafit porowaty bowiem z łatwością ulega działaniu tlenu wydzielonego na anodzie. Tworzy się dwutlenek węgla, który zanieczyszcza chlor. Poza tym nieodpowiedni gatunek grafitu obniża wydajność prądową. Dlatego badania nad ulepszeniem elektrod grafitowych są nierozdzielnie związane z postępem w przemyśle elektrochemicznym (7). Celem tych badań jest wytworzenie elektrody o małym nadnapięciu i odpornej na zużycie. Ideałem zaś byłaby

Tablica I

Porównanie elektrolizerów rtęciowych i przeponowych

	Elektrolizery rtęciowe	Elektrolizery przeponowe (Billitera)
Ilość amp. na elektrolizer	10000—16000	6000—12000
Napięcie elektrolizera, V	4,2—5,0	3,4—5,0
Wydajność prądowa, %	95,0—96,0	94,0
Kwh/l kg chloru	3,5—4,1	3,7—4,0
Zużycie grafitu na 1 t Cl ₂	3,0—4,0	4,5
Roboczo-godz. na 1 t Cl ₂	2,1—4,75	2,66—3,55
Anodowa gęstość prądowa Amp/m ²	2200—3400	1400—1900

ponowego jest większa gęstość prądowa-anodowa i powiązana z nią zdolność przerobowa (p. ilość amp/elektrolizer). Nie jest to jednak jedyna różnica jaka zachodzi pomiędzy elektrolizerami rtęciowymi a przeponowymi.

Wniknięcie głębsze w metodę produkcji chloru oraz powiązanej z nią produkcji kaustyku pozwala przeprowadzić bardziej szczegółowe porównanie i uchwycić zasadnicze różnice między elektrolizą rtęciową a przeponową. Rys. 3 i 4 przedstawiają schematycznie metodę produkcji chloru (i kaustyku), przy zastosowaniu elektrolizy rtęciowej (3) i przeponowej (4).

Porównanie procesów pozwala dostrzec wady i zalety obu metod produkcyjnych i wyciągnąć wnioski o charakterze ekonomicznym oraz co do celowości stosowania tych lub innych instalacji elektrolitycznych w przemyśle. Ważnym przede wszystkim czynnikiem, który stanowi o wyborze metody produkcyjnej jest postać surowca. Nie jest rzeczą obojętną, czy do elektrolizy będzie użyta sól stała, czy też solanka. Do elektrolizy przeponowej można stosować solankę nasyconą, która po przejściu przez baterię elektrolizerów zawiera (na skutek zaszczej przemiany) NaOH o stężeniu 3,0—3,5 n obok NaCl. Sól, która nie uległa przemianie, krystalizuje po odparowaniu roztworu. Po odsączeniu sól ta służy do dosycania napływającej do elektrolizy solanki. Elektroliza rtęciowa wymaga zaś stałej soli. Roztwór soli, po jednorazowym przejściu przez elektrolizer rtęciowy, zasadniczo zmienia tylko stężenie i może być użyty ponownie po dosyceniu stałą solą.

Słuszną wydaje się więc propozycja łączenia elektrolizerów rtęciowych i przeponowych w zespoły: wówczas sól wykrystalizowana z ługów po elektrolizie przeponowej mogłaby być użyta do zasilania elektrolizy rtęciowej (5).

Następną sprawą, która wymaga omówienia, jest zagadnienie oczyszczania roztworów soli stosowanych do elektrolizy. Elektroliza przeponowa wymaga usunięcia związków wapnia i magnezu, ażeby zapobiec zapchaniu się przepony na skutek wytrącenia się tlenków w obecności wodorotlenku sodowego.

Z tej samej przyczyny, jak również ze względu na czystość produktu, pożądane jest uwolnienie solanki od metali ciężkich. Siarczany mogą tutaj występować w ilości 10 g/l, chociaż w praktyce utrzymuje się ich stężenie w granicach 3–5 g, ażeby uchronić elektrody grafitowe przed nadmiernym zużyciem. W elektrolizie rtęciowej konieczne staje się usunięcie magnezu oraz żelaza, niklu i chromu, ponieważ metale te rozpuszczając się w rtęci tworzą tzw. masło rtęciowe i powodują przedwczesne wydzielenie się wodoru w wannie elektrolitycznej i w następstwie powstawanie niebezpiecznych mieszanin wybuchowych. Dopuszczalna zawartość siarczianów wynosi 5 g/l. Opracowano ciekawą metodę eliminowania nadmiaru siarczianów polegającą na utrzymywaniu stechiometrycznej równowagi jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} (6). Wypadający siarczan wapnia odsąca się przed zasilaniem solanki do elektrolizera. W solance pozostaje CaSO_4 o stężeniu nieszkodliwym dla procesu. Równowagę jonów utrzymuje się przez dodanie węglanu sodowego albo chlorku wapniowego. Obecność chlorku wapnia nie jest szkodliwa dla elektrolizy rtęciowej.

Obecność wolnego chloru w solance krążącej w elektrolizie rtęciowej jest niepożądana. Po opuszczeniu elektrolizera rtęciowego konieczne staje się uwolnienie solanki od chloru zaabsorbowanego. Przeprowadza się to przez zakwaszenie solanki i oddanie chloru w aparaturze próżniowej. W elektrolizie przeponowej przepływ solanki nie posiada charakteru obiegowego i wobec oddzielenia przeponowego przestrzeni katodowej od anodowej odpada proces odchlorowania.

Po oczyszczeniu solanka przechodzi do elektrolizerów, których praca w niektórych szczegółach była już omówiona. Chociaż sprawa nie wiąże się bezpośrednio z produkcją chloru, dla ogólnej charakterystyki elektrolizerów należy również poświęcić kilka słów produkowanemu równocześnie kaustykowi. Z elektrolizy rtęciowej otrzymuje się kaustyk o bardzo dużej czystości i o stężeniu równym 50% gotowy do użytku. W elektrolizie przeponowej zaś roztwór kaustyku opuszczający elektrolizer jest niskoprocentowy i wymaga oczyszczenia soli przez odparowanie i krystalizację. Pociąga to za sobą budowę stacji wyparek oraz kotłowni, które w elektrolizie rtęciowej odpadają. Kaustyk wyprodukowany na drodze elektrolizy przeponowej posiada mniejszą czystość i nie nadaje się np. do produkcji włókien sztucznych.

5. Koszty produkcji chloru (i kaustyku) są tego samego rzędu dla obu metod.

W przemyśle chloru jest więc rzeczą obojętną, czy zastujemy elektrolizery rtęciowe, czy też przeponowe. Natomiast, gdy chodzi o otrzymanie kaustyku o wysokiej jakości, konieczne staje się użycie elektrolizy rtęciowej.

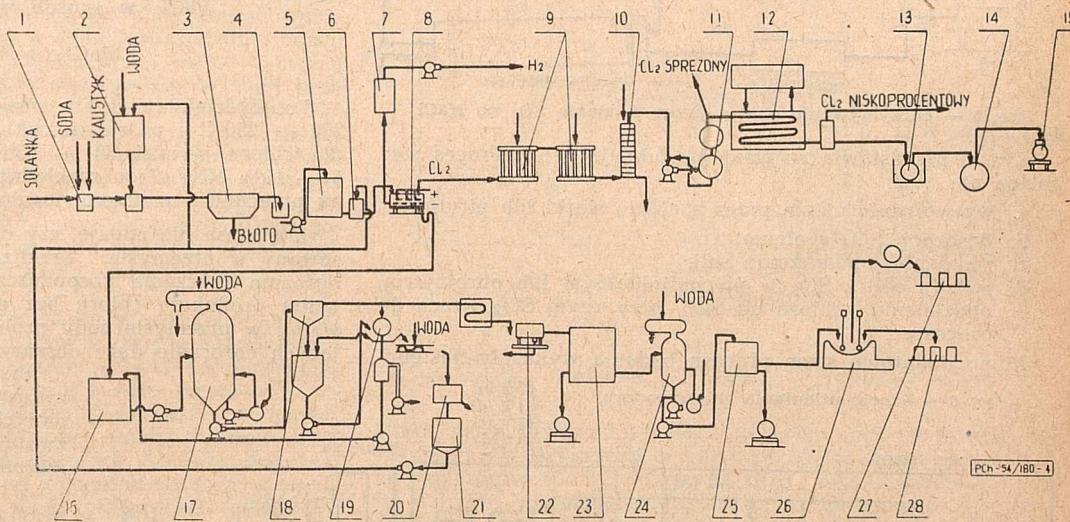
Wykorzystanie własności redukcyjnych amalgamatu daje możliwość użycia elektrolizy rtęciowej również do produkcji innych związków. Tą drogą otrzymuje się np. siarczek sodowy, wodę utlenioną, chloryn sodowy, hydroksylaminę, azobenzon i wiele innych związków nieorganicznych i organicznych (6). Przez elektrolizę zaś samego amalgamatu można otrzymać sód metaliczny.

Wymienione tutaj produkcje wskazują, że zakres stosowania elektrolizy rtęciowej w porównaniu z przeponową jest znacznie szerszy. W związku z powyższym nasuwa się więc pytanie co do tendencji rozwojowych w przemyśle elektrochemicznym: czy należy pójść w kierunku elektrolizy przeponowej, czy też rtęciowej?

Odpowiedź na to pytanie jest zasadniczo prosta i ułatwia ją porównanie rozwoju przemysłu elektrochemicznego w Niemczech i Stanach Zjednoczonych. W Niemczech rozwijający się na wielką skalę przemysł włókien sztucznych i syntezy organicznej wymagał dużych ilości kaustyku czystego, których nie mogły dostarczyć ani fabryki sody, ani też fabryki elektrochemiczne pracujące metodą przeponową i wytwarzające produkt niższej jakości. To stało się przyczyną rozbudowy elektrolizy rtęciowej.

W Stanach Zjednoczonych rozwój przemysłu włókien sztucznych szedł równoległe z ulepszeniem metod oczyszczania kaustyku z elektrolizy przeponowej i kaustyku wytwarzanego przez działanie wapna na sodę. Zdołano uzyskać produkt, który pod względem jakości mógł w przemyśle włókien sztucznych konkurować z kaustykiem z elektrolizy rtęciowej. Ponieważ okazało się jednak, że oczyszczanie kaustyku zgodnie z wymaganiami przemysłu włókien sztucznych pociąga dodatkowe koszty, zmieniono dotychczasowy kierunek rozwoju i obecnie Stany Zjednoczone powiększają liczbę instalacji rtęciowych (8).

1. Oczyszczenie solanki
2. Rozpuszczanie soli zawróconej
3. Osadnik
4. Filtr
5. Zbiornik solanki
6. Dosycanie solanki
7. Skrubler
8. Elektrolizer
9. Chłodzenie
10. Suszenie
11. Speżanie
12. Skraplanie
13. Ważenie chloru skroplonego
14. Zbiornik chloru
15. Cysterna
16. Zbiornik ługu po elektrolizie
17. Wyparka
18. Separator soli
19. Filtr próżniowy
20. Oddzielenie siarczianu
21. Zbiornik soli zawracanej
22. Filtr
23. Zbiornik 50% kaustyku
24. Wyparka
25. Zbiornik 73% ługu
26. Mięchy
27. Kaustyk w płatkach
28. Kaustyk topiony



Rys. 4 — Schemat elektrolizy przeponowej

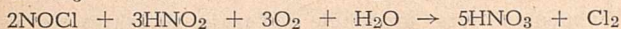
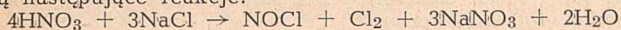
Porównanie elektrolizy rtęciowej i przeponowej pozwala wyciągnąć wnioski, które można ująć w następujących punktach (6):

1. Metodę przeponową stosuje się, gdy wymagania co do jakości kaustyku nie są wygórowane. Z punktu widzenia surowcowego korzystnym warunkiem dla tej metody jest użycie solanki do produkcji.
2. Metodę rtęciową stosuje się, gdy energia elektryczna jest stosunkowo tania, a energia cieplna droga.
3. Metoda rtęciowa nadaje się przede wszystkim wówczas, gdy wymagany jest kaustyk o dużej czystości (np. do produkcji włókien sztucznych lub fenolu).
4. Koszty inwestycyjne dla obu metod są tego samego rzędu (wysoki koszt rtęci dla elektrolizy rtęciowej wyrównuje koszty budowy wyparek w metodzie przeponowej).

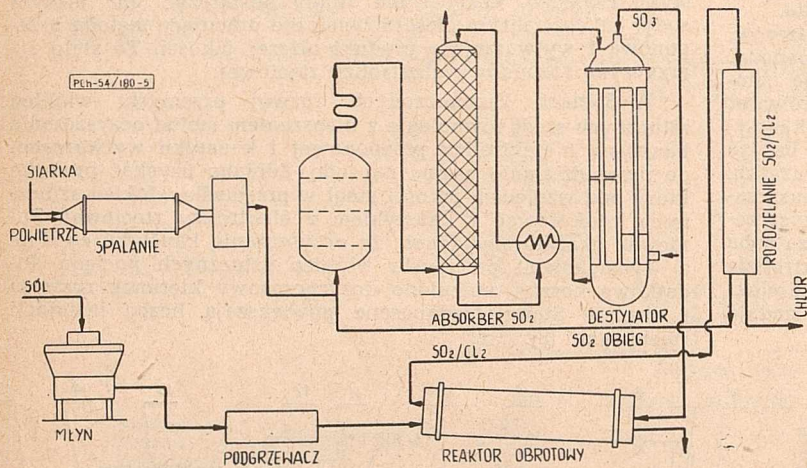
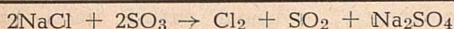
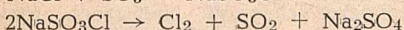
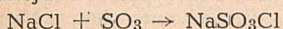
Porównanie kosztów wytwarzania chloru i kaustyku oraz doświadczenia wymienionych krajów wskazują, że elektroliza rtęciowa daje produkt tańszy (6). Dlatego kraj, którego przemysł chemiczny jest w stanie rozbudowy, powinien oprócz produkcji chloru i kaustyku na elektrolizie rtęciowej. Wniosek ten jest słuszny również dlatego, że elektroliza rtęciowa posiada możliwości rozwojowe, których nie ma elektroliza przeponowa. O możliwościach tych świadczą wyniki prac badawczych podejmowanych w kierunku usprawnienia elektrolizy rtęciowej. Dąży się przede wszystkim do zwiększenia przepustowości aparatury. Rezultatem tego jest budowa elektrolizerów rtęciowych o natężeniu 30000 A, o zdolności produkcyjnej jednego elektrolizera równej 1,0 t 97 — 98% chloru gazowego i 1,7 t 70% kaustyku na dobę (9). Przez zmianę konstrukcji elektrolizera na pionową i wprowadzenie katody obrotowej (2) osiąga się zmniejszenie ilości rtęci znajdującej się w obiegu i redukcję kosztów inwestycyjnych.

Wzrastające wciąż zapotrzebowanie na chlor, nie idące w parze z zapotrzebowaniem na kaustyk, zmusiło niektóre kraje do szukania nowych sposobów produkcji. Do tego przyczynił się również potęgający się brak energii elektrycznej dla rozwijającego się przemysłu elektrochemicznego. Wzbudziło to zainteresowanie metodami, które umożliwiają otrzymywanie chloru bez równoczesnej produkcji kaustyku sposobem czysto chemicznym (10).

W skali przemysłowej rozwiązały to zagadnienie jeszcze w roku 1935 Zakłady S o l v a y w Hopewell w Stanach Zjednoczonych, stosując proces polegający na działaniu 65% kwasu azotowego na sól warzelniczą. W procesie tym zachodzą następujące reakcje:



Proces ten opiera się, gdy istnieje zbyt na azotan sodowy jako nawóz. Bardziej atrakcyjną, ze względu na produkt uboczny (bezwodny siarczan sodowy), wydaje się metoda opracowana w skali półtechnicznej i polegająca na działaniu bezwodnika kwasu siarkowego na sól kamienną w myśli reakcji:



Rys. 5 — Otrzymywanie chloru przez działanie SO_3 na NaCl

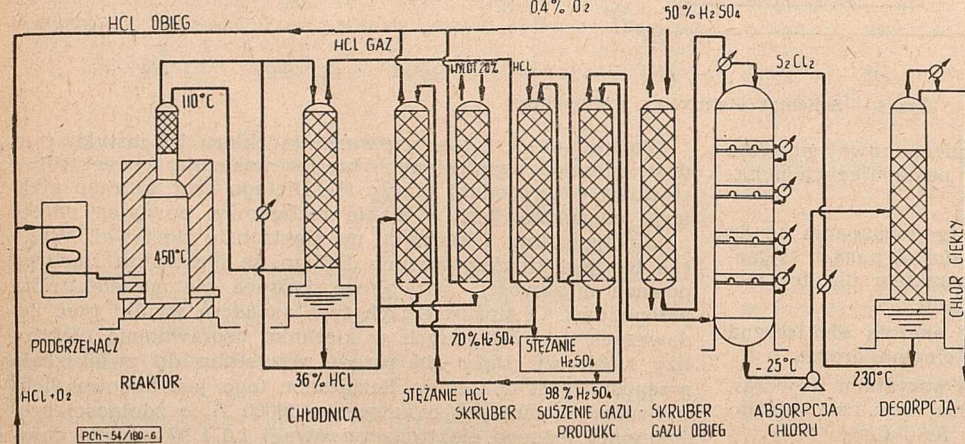
Rys. 5 przedstawia schemat produkcyjny (11). Proces sam polega na:

- wytworzeniu oleum przez spalanie siarki lub pirytów,
- desorpcji SO_3 z oleum,
- zmieleniu i podgrzaniu soli,
- reakcji soli z SO_3 w piecu fluidalnym lub obrotowym,
- oddzieleniu chloru od SO_2 , przy czym SO_2 wraca do procesu.

Mimo dodatnich stron procesu badania wykazały następu-

Rys. 6 — Proces utleniania chlorowodoru

42% O_2
41% HCl
17% N_2
0,4% O_2



jące jego braki: duży rozchód ciepła, trudności całkowitego rozkładu NaSO_3Cl , silną korozję aparatury, konieczność rozdzielania SO_2 od Cl_2 . Z punktu widzenia ekonomicznego god-

ny uwagi jest fakt, że w tym procesie otrzymuje się na 1 t chloru prawie 2 t siarczanu.

Zagadnienie połączenia produkcji chloru i bezwodnego siarczanu sodowego rozwiązały Niemcy (I. G. Farbenindustrie, Oppau) w nieco odmienny sposób w skali 10 t chloru na dobę. Wytwarzali oni przez działanie kwasu siarkowego na sól bezwodny siarczan sodowy i chlorowodór, który utleniał tlenem w procesie przedstawionym schematycznie na rys. 6 (11). Utlenienie zachodziło w piecu zawierającym jako katalizator stopianą mieszaninę chloru potasu i chloru żelazowego. Gaz po wyjściu z reaktora i przemyciu 36% kwasem solnym suszono w skruberze kwasem siarkowym, a następnie wprowadzano do absorbera zawierającego S_2Cl_2 pod ciśnieniem 8 at.

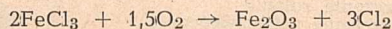
Następnie desorbowano chlor pod ciśnieniem, przy czym skraplał się on w tych warunkach bez ochładzania.

Literatura podaje cały szereg nieelektrolitycznych metod produkcji chloru (11) (12). Interesujący jest pomysł powiązania produkcji chloru z przemysłem sody amoniakalnej (13), (14). Można zmodyfikować produkcję sody amoniakalnej w taki sposób, że jako produkt uboczny otrzymuje się chlorek amonu (98% NH_4Cl , 1% NaCl). Jest to proces I. G. Farbenindustrie, Oppau, znanym pod nazwą „Kühl-Verfahren”. Przemiana otrzymanego chloru amonu na chlor i amoniak jest możliwa w procesie Grosvenor-Millera (14). W strumieniu gazu obojętnego (azotu) sublimuje się chlorek amonu w temperaturze 280 — 330°C i wprowadza gazy do konwertora zawierającego masę kontaktową złożoną z tlenku żelaza, chloru potasu i chloru kadmu. Chlorowodór, powstały z dysocjacji chloru amonu, reaguje z Fe_2O_3 zgodnie z reakcją:



Amoniak zaś uchodzi z gazami i może być zawrócony do produkcji sody.

Po przereagowaniu masy kontaktowej podnosi się temperaturę pieca do 425 — 450°C i wprowadza podgrzany tlen. Wskutek ciepła reakcji temperatura wzrasta do 500°C i następuje rozkład FeCl_3 w sposób następujący:



Po wydzieleniu chloru obniża się temperaturę pieca do 230 — 250°C i powtarza cykl przemian. Wydajność reakcji dla chloru wynosi 80 — 85%, dla amoniaku 75% (około 5 — 10% NH_3 ulega rozkładowi), a 15 — 20% chloru amonu przechodzi nieprzereagowane.

Literatura nie podaje, czy opracowany proces został zastosowany w przemyśle. Zrealizowany w przemyśle miałby ogromne znaczenie gospodarcze z wielu względów. Umożliwiłyby produkcję chloru bez energii elektrycznej i zlikwidowałyby w przemyśle sody problem „białych mórz” pochłaniających corocznie duże obszary ziemi ornej.

Przegląd problemów i koncepcji związanych z produkcją chloru i podanych w literaturze chemicznej pozwala wysunąć następujące wnioski, ważne dla przemysłu polskiego:

1. Dane statystyczne z różnych krajów wskazują na stale rosnące zapotrzebowanie chloru do syntezy organicznej oraz do produkcji związków nieorganicznych. Również w Polsce towarzyszy rozbudowie przemysłu chemicznego stale wzmagający się wzrost zużycia chloru. W miarę realizacji planowanych zadań chlor stanie się podstawowym surowcem dla wielu nowych produkcji. Celowe więc wydaje się dążenie do rozwinięcia w maksymalnym stopniu możliwości produkcyjnych polskiego przemysłu chlorowego i pokrycie nie tylko zapotrzebowania krajowego, lecz również zastawienie się na eksport chloru do innych krajów.

2. Rozwój przemysłu chlorowego powinien iść w kierunku powiększenia ilości agregatów elektrolizy rtęciowej. Elektroliza rtęciowa umożliwia bowiem otrzymanie obok chloru kau-

styku o dużej czystości. W porównaniu z elektrolizą przepionową elektroliza rtęciowa jest procesem tańszym i umożliwia przestawienie się na cały szereg nowych produktów.

3. Powinny być podjęte prace badawcze nad ulepszeniem stosowanych dotychczas metod oczyszczania solanki (zmniejszenie zużycia soli barowych), nad poprawieniem jakości elektrod, zwiększeniem wydajności prądowej i przepustowości aparatury. Celowe wydaje się również podjęcie prac nad znalezieniem najracjonalniejszych środków do transportu chloru na dalekie odległości.

4. Pożądane byłyby prace badawcze nad metodami nieelektrolitycznymi produkcji chloru. Wprowadzenie metod nieelektrolitycznych do przemysłu umożliwiłoby zaoszczędzenie kosztownej energii elektrycznej. Pomyślnym rozwiązaniem byłoby połączenie produkcji chloru z przemysłem sody amon-

iakalnej dla umożliwienia całkowitego wykorzystania surowca (soli kamiennej) i zlikwidowania odpadów.

Literatura

1. T. Borucki, *Przem. Chem.*, V (28) 596 (1949)
2. C. E. Mantell, *Industrial Electrochemistry*, New York, 1950
3. *Chem. Eng.* 57, 178 (1950)
4. *Chem. Metallurg. Eng.* 49, 114 (1942)
5. M. Bicz, *Przem. Chem.*, VI (29), 170 (1950)
6. R. B. Macmullin, *Chem. Inds.*, 61, 41 (1948)
7. R. N. Hader, B. W. Gamson, B. L. Bailey, *Ind. Eng. Chem.* 46, 2 (1954)
8. *Chem. Eng. News*, 30, 1375 (1952)
9. *Chem. Eng.* 59, 146 (1952)
10. *Chem. Eng. News*, 29, 3170 (1951)
11. H. F. Johnstone, *Chem. Eng. Progr.* 44, 657 (1948)
12. J. Gordon, *Chem. Eng.*, 60, 187 (1953)
13. *Chem. Inds.* 63, 371 (1948)
14. *Pat. USA* 2, 206, 399 (1940)
15. FIAT Final Report No. 430

Prace naukowo-badawcze

N-metylo-N'-acetylomocznik

Z. Eckstein i A. Żupański

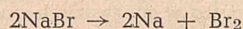
Zbadano możliwość otrzymania metyloacetylomocznika metodą elektrolityczną w skali laboratoryjnej i półtechnicznej. Wyniki osiągnięte wskazują, że metoda może być wprowadzona do przemysłu.

Разработан электролитический метод по получению метил-ацетилмочевины в лабораторном и полутехническом масштабе. Полученные результаты указывают на возможность применения метода в промышленности.

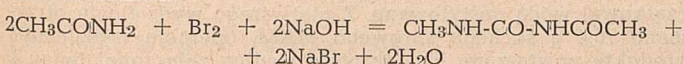
The possibility of preparing methyl acetyl urea on laboratory and pilot plant scale by an electrochemical method has been investigated. The results obtained show that the method is suitable to be introduced into the industry.

Jedną z metod syntezy kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylo-barbiturowego, opisaną w poprzedniej pracy¹⁾, polega na kondensacji metylocykloheksenylojancotanu metylu z N-metylo-N'-acetylomocznikiem (MAM) pod wpływem metoksyalanu sodowego w roztworze metanolu. Na przeszkodzie w realizacji tej metody na dużą skalę leży trudność przyrządzenia MAM. Ogólnie znana metoda Odendala³⁾ otrzymania tego półproduktu, oparta na reakcji Hofmanna²⁾ nie dała zadowalających wyników przy próbach jej przetransponowania na skalę półtechniczną, mimo że w skali laboratoryjnej stosując opisaną w literaturze⁴⁾ modyfikację tej metody można łatwo przyrządzić MAM z 70–85% wydajnością. W skali wielkolaboratoryjnej wydajności metody Odendala³⁾ wahały się w granicach 27–39% a niekiedy spadały do zera. Takie trudne do przewidzenia skoki wydajności naruszały reżim technologiczny. Badania wykazały, że przyczyną tego były trudności w utrzymaniu optymalnego pH mieszaniny reakcyjnej. Metoda Titherley⁵⁾ polegająca na reakcji N-bromoacetamidu z jego pochodną sodową nie może być brana pod uwagę w dużej skali, gdyż wymaga ona wydzielania stałej pochodnej sodowej acetamidu.

Zagadnienie syntezy N-metylo-N'-acetylomocznika (MAM) usiłowaliśmy rozwiązać w skali laboratoryjnej w oparciu o metodę elektrolityczną podaną w postaci notatki laboratoryjnej przez Lamchena⁶⁾. Notatka ta, zresztą bardzo lakoniczna, podaje że MAM można otrzymać elektrolizując nasycone roztwory acetamidu i bromku sodowego wobec elektrod platynowych przy gęstości prądu około 0,0465 amp/cm². Metodę powyższą skontrolowaliśmy i okazało się, że jej ogólne założenia są zgodne z prawdą. Reakcje zachodzące w tym procesie można by przedstawić przy pomocy równań:



Powstały sód metaliczny reaguje z wodą dając wodorotlenek sodowy, a ten i wydzielający się brom reagują sukcesywnie z acetamidem powodując znane przekształcenie dwu cząsteczek acetamidu:



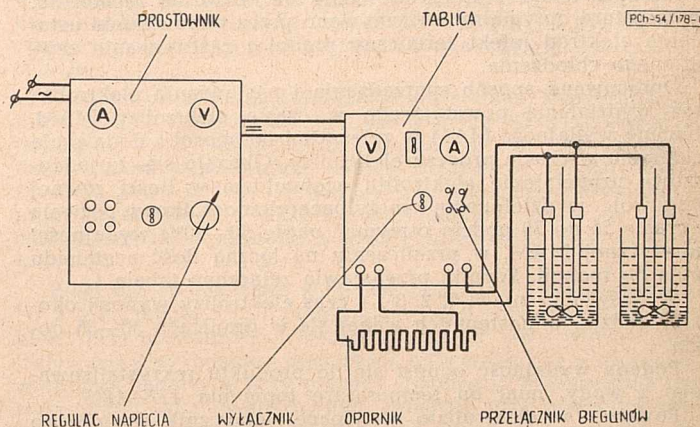
W ten sposób ilość użytego do reakcji bromku sodowego nie powinna praktycznie ulegać zmianie.

Próby laboratoryjne

W naszych doświadczeniach laboratoryjnych zastosowaliśmy szereg modyfikacji, gdyż według przepisu podanego przez autora⁶⁾ nie otrzymaliśmy pozytywnych rezultatów. Modyfikacje te były następujące. Zamiast platynowych zastosowano elektrody węglowe (drobnoziarnisty węgiel prasowany)

w kształcie płaskich sztabek o wymiarach 16 × 3,5 × 1 cm. Sposób ich zamontowania przedstawia załączony rysunek.

Odległość między elektrodami wynosiła około 2 do 2,5 cm, a zanurzone były w elektrolicie w ten sposób, że powierzchnia czynna wynosiła 24 cm². Po 800 do 1000 godzinach pracy elek-



trody miały powierzchnię silnie wyżartą, materiał łuszczył się i kruszył. Do wstępnych badań jako źródła prądu używaliśmy akumulatorów (12 V) dających prąd wyładowania do 4 A. W dalszym stadium pracy stosowano prostownik selenowy krajowej produkcji typu TFW 50/60/10 pobierając prąd 35 V do 45 V przy natężeniu 8 do 9,5 A, co w rezultacie dawało gęstość prądu 0,3 do 0,39 A/cm² przy podanej powierzchni elektrod węglowych. Pod koniec elektrolizy gęstość prądu wzrastała prawie dwukrotnie wskutek zmniejszenia się objętości elektrolicy (odparowanie wody, usunięcie MAM itp.), w związku z czym szybkość wydzielania się krystalicznego MAM wzrastała. To pozwoliło nam wysnuć przypuszczenie, że zwiększenie gęstości prądu, szczególnie w fazie początkowej, pozwoli znacznie skrócić czas procesu elektrolizy.

Do sporządzania elektrolicy stosowano techniczny acetamid (o czystości około 96%, destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem) oraz techniczny bromek sodowy o zawartości około 98,5% NaBr. Stosowany do reakcji acetamid powinien być obojętny lub słabo alkaliczny, gdyż kwaśny powoduje wydzielanie się bromu z roztworu wskutek zawartości w technicznym NaBr drobnych ilości bromianu sodowego. Roztwór elektrolicy przed włączeniem prądu należy starannie nastawić na pH około 7 przy pomocy roztworu 10% wodorotlenku sodowego (jeśli to jest konieczne).

Tabela 1.
Wyniki doświadczeń laboratoryjnych otrzymywania MAM

Nr	Użyto do reakcji				Otrzymano metyloacetylomocznika				
	NaBr	Acetamidu dodano			I raz	II raz	III raz	Razem	Wydajn. %
		I raz	II raz	III raz					
g	g	g	g	g	g	g	g		
1.	103	120	22	32	21,5	23,5	33,5	78,5	45,9
2.	103	120	25	25	30,5	26,0	27,5	84,0	50,2
3.	180	360	118	118	117,2	128,6	135,0	380,8	56,1
4.	180	360	59	59	74,7	54,7	69,1	198,5	42,2
5.	180	360	120	—	105,7	86,9	112,1	304,7	64,5
6.	180	360	120	—	120,2	149,6	—	269,8	57,1
7.	180	360	120	—	110,5	123,0	—	193,5	50,1
8.	180	360	—	—	178,2	—	—	178,2	50,3
9.	180	360	—	—	189,1	—	—	189,1	53,4

Decydujące znaczenie dla pozytywnego wyniku elektrolizy miało podniesienie temperatury elektrolitu do 65–70° i utrzymywanie jej na tym poziomie przez cały czas doświadczenia. W niższych temperaturach tworzenie się MAM nie zachodziło. Temperaturę optymalną utrzymywano przez odpowiednie ustawienie elektrod (efekt termiczny prądu) i zastosowanie zewnętrzne chłodzenia.

Opracowano sposób sporządzania i nastawiania elektrolitu oraz wydzielania powstającego w czasie elektrolizy MAM. Zbadano wydajność MAM w zależności od sposobu dodawania acetamidu w czasie procesu elektrolizy. Okazało się, że jednorazowe uzupełnienie elektrolitu acetamidem w ilości równej (wagowo) wydzielonemu metyloacetylomocznikowi pozwalała w czasie 55 do 70 godzin otrzymać około 50–60% wydajności teoretycznej MAM, w przeliczeniu na łączną ilość acetamidu użytą do reakcji. Wyniki przedstawia załączona tabela 1.

W doświadczeniach 1, 2, 3 i 4 czas elektrolizy wynosił około 70 godzin, w następnych wahał się w granicach 50–55 godzin.

Podana wydajność odnosi się do produktu rekrystalizowanego z wody, miał on temperaturę topnienia 177–180°.

Powstały w elektrolizie metyloacetylomocznik wydzielano z roztworu przez oziębienie i odsączenie. Surowy produkt krystalizowano z wody destylowanej, roztwór odbarwiano przy pomocy węgla aktywowanego. Należy zaznaczyć, że przy oczyszczaniu MAM nie należy zbyt długo ogrzewać jego roztworów, gdyż ulega on łatwo hydrolizie (odszczerpienie grupy acetylowej), co powoduje znaczne straty i obniżenie wydajności. Otrzymane w skali laboratoryjnej wyniki były zachęcające dla podjęcia prób na skalę większą.

Próby półtechniczne

W doświadczeniach tych oparto się na wynikach i sposobie wykonania opisanym szczegółowo w części doświadczalnej laboratoryjnej (doświad. Nr 5 patrz tabela 1 i 2). Jako źródło prądu stosowano prądnicę prądu stałego. Doświadczenia wykazały, że poważną rolę w skali półtechnicznej odgrywa stosunek masy elektrolitu do ilości przepływającego prądu, którego ze względu na typ prądnicy nie mogliśmy zmienić. Ten czynnik spowodował, że dla osiągnięcia około 40% wydajności MAM (w przeliczeniu na użyty acetamid) czas elektrolizy przedłużył się do 164,5 godziny. Takie przedłużenie czasu elektrolizy obniża wydajność metyloacetylomocznika w stosunku do zużytego prądu do granic zupełnej nieopłacalności. Mimo wszystko należy podkreślić, że metoda ta może mieć pewne znaczenie praktyczne dla otrzymywania MAM, gdyż daje ona niezawodne rezultaty w porównaniu z metodą Odendala³⁾.

Otrzymany metodą elektrolityczną metyloacetylomocznik użyto do syntezy kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego metodą opisaną w uprzednio ogłoszonej pracy¹⁾. Z 120 g MAM otrzymano 147 g 4-imino-3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbituranu, który hydrolizowany w znany sposób dał 137 g, tj. 58% wydajności kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego o t. t. 143–144°. Produkt ten był identyczny z materiałem porównawczym przyrządzonym przez nas innymi metodami oraz z produktem pochodzenia zagranicznego.

Część doświadczalna

Metoda laboratoryjna

W zlewce o pojemności 1000 ml (lub w naczyniu z dolnym spustem jak to przedstawiono na rysunku) umieszczono 180 g bromku sodowego i 360 g acetamidu, a następnie dolano 250 ml wody. Po wstawieniu elektrod, przy energicznym mieszaniu, włącza się prąd. W miarę rozgrzewania się mieszaniny reakcyjnej produkty rozpuszczają się i powstaje klarowny roztwór. Jego pH nastawiano przy pomocy 10% roztworu wodorotlenku sodowego (mianowanego), tak by wynosiło ono 6,5–7 na uniwersalny papiererek wskaźnikowy. W czasie pracy pH elektrolitu powinno wynosić około 6,5, przy jego zmianie w kierunku bardziej kwaśnym roztwór zabarwia się na żółto pod wpływem wydzielonego bromu. Temperaturę elektrolitu utrzymywano w granicach 65–70° przez lekkie chłodzenie z zewnątrz. Szczegółowy przebieg doświadczenia nr 5 przedstawia się w sposób następujący. Po nastawieniu elektrolitu dla regulowania pH użyto w pierwszych godzinach około 40 ml roztworu wodorotlenku sodowego (około 4,39 g stałego NaOH). Pierwsze kryształki metyloacetylomocznika pojawiły się po 5 godzinach elektrolizy, a po dalszych 4 godzinach przerwano dopływ prądu i odsączono (po ochłodzeniu elektrolitu do 10–12°) MAM. Elektrolit uzupełniono do 700 ml (objętość początkowa) wodą destylowaną. Z pierwszego wydzielania otrzymano 76,4 g suchego surowego MAM, operację wydzielania produktu powtarzano ośmiokrotnie według załączonej tabeli 2. W czasie elektrolizy wydziela się wodor, a w końcowych fazach łącznie gazy. Elektrolizę należy prowadzić usuwając wydzielające się gazy. W czasie elektrolizy elektrody ulegają polaryzacji, co niekiedy może spowodować całkowite zahamowanie procesu. W celu jej uniknięcia zmieniano co godzinę bieguny elektrod przy pomocy przełącznika. Przed odstawieniem elektrolitu do krystalizacji wyłączano prąd na 10–15 minut i przy ciągłym mieszaniu czekano aż ustanie wydzielanie się wodoru (wskautek rozkładu wody przez Na). Lepiej

Tabela 2

Kolejność wydziału MAM	Ilość surowego MAM g	Czas elektrolizy godz.	Ilość zużytego NaOH w g	Wydajność MAM rekrytalizowanego		U w a g i	
				g	%		
I.	1.	76,4	9			Objętość elektrolitu uzupełniano do 700 ml wodą destylowaną	
	2.	46,0	5	10,44			
	razem	122,4	14	10,44	105,7		29,8
II.	3.	64,6	13			Na początku II etapu dodano 120 g acetamidu	
	4.	46,5	5	4,94			
	razem	111,1	18	4,94	86,9		10,9
III.	5.	43,9	5			Elektrolit zagęszczano przez odparowanie do objętości 390 — 430 ml.	
	6.	24,1	4	5,49			
	razem	68,0	9	5,49	54,8		11,7
	7.	34,4	8				
	8.	31,7	6	7,80			
	razem	66,1	14	7,80	57,3		12,1
Łącznie	367,6 g	55 godz.	28,67 g	304,7 g	64,5%		

jest zmienić bieguny elektrod na krótko przed przerwaniem elektrolizy).

Rekrytalizacja MAM

122,4 g surowego MAM zawieszono w 326 ml wody destylowanej i ogrzewano do 80—85°. Do powstałego w tej temperaturze roztworu dodaje się 1—2 g węgla aktywowanego i po podgrzaniu do wrzenia natychmiast sący się na gorąco. Przesącz wymraża się i wydzielony MAM odsąca i suszy w 100—110° podnosząc powoli temperaturę w czasie suszenia. Wydajność krystalizacji 105,7 g produktu o t. t. 178—180°, tj. 86,4% wydajności teoretycznej. Długie ogrzewanie z węglem aktywowanym w tym przypadku mija się z celem, powoduje ono hydrolizę reszty acetylowej i tym samym duże straty produktu ze względu na wielką rozpuszczalność powstałego metylomocznika w wodzie. Ługi pokrytalizacyjne można używać 5—8 razy do krystalizacji nowych ilości MAM, a w końcu stosować je do uzupełniania objętości elektrolitu w następnych doświadczeniach zamiast wody destylowanej (w I i II fazie wydziału MAM).

Ługi po elektrolizie

Próbowano regenerować zawarty w nich nieprzereagowany acetamid i niewydzielony MAM różnymi sposobami (drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, ekstrakcji organicznymi rozpuszczalnikami itp.) lecz bez rezultatu. Ługi te po odparowaniu do sucha i spaleniu substancji organicznych dają popiół, z którego otrzymano techniczny bromek sodowy (czystość 95%) z wydajnością 75—85% w stosunku do użytego do reakcji. Bromek sodowy regenerowany nadawał się dobrze do nastawiania nowych elektrolitów, względnie do produkcji bromku etylu.

Metoda półtechniczna

Elektrolizer stanowił reaktor emaliowany pojemności około 150 l z płaszczem przystosowanym do chłodzenia lub ogrzewania. Reaktor ten był zaopatrzony w mieszadło drewniane (dębowe) napędzane pośrednio o około 30 obr./min oraz dolny spust dla usuwania elektrolitu. Elektrody stanowiły cztery

bloki węgla prasowanego o wymiarach 30 × 5 × 40 cm, umieszczone parami obok siebie w ten sposób, że wzajemne ich odległości można było regulować. Elektrolizer był umieszczony w oddzielnym pomieszczeniu posiadającym dobrą wentylację.

Źródłem prądu była prądnica prądu stałego, napędzana silnikiem, obcowzbudna bocznikowa o mocy 25 kW. Napięcie minimalne 25 V, maksymalne natężenie prądu 1000 A. Urządzenie miało odpowiednią tablicę rozdzielczą umożliwiającą kontrolę pracy silnika i prądnicy oraz włączanie i wyłączanie prądu na elektrody a także zmianę biegunów. Przewody prądu stałego zostały wykonane z blachy miedzianej odpowiedniej grubości.

Elektrolit sporządzano w sposób opisany dla doświadczenia Nr 5 (por. tabele 1 i 2) zwiększając ilości surowców 100 razy. Elektrolizę prowadzono w temperaturze 70°, pH roztworu kontrolowano przy pomocy papierków uniwersalnych oraz co pewien czas badano je przy pomocy jonometru. Maksymalna gęstość prądu jaką udało się nam osiągnąć przy podanych warunkach pracy wynosiła 0,562 A/cm². Mimo podwyższenia jej w porównaniu z warunkami doświadczeń laboratoryjnych czas elektrolizy wahał się w granicach 160—180 godzin dla osiągnięcia około 40% wydajności. Ogółem w podany sposób przerobiono 82 kg acetamidu, otrzymano 41,9 kg surowego metylomocznika, tj. 51,9% wydajności surowego produktu w przeliczeniu na użyty acetamid. Po krystalizacji wydajność wynosiła 33,5 kg, tj. 41,5% w stosunku do acetamidu, produkt miał t. t. 177—180° i nadawał się do syntezy kwasu 3,5-dwumetylo-5-cykloheksenylobarbiturowego.

Z ługów po elektrolizie regenerowano bromek sodowy z 70% wydajnością w stosunku do produktu użytego do nastawienia elektrolitu.

Otrzymano 26.VI.54

Literatura

1. Sacha A., Eckstein Z., Przemysł Chem., 10 (33), 263 (1954)
2. Hofmann A. W., Ber., 14, 2725 (1881)
3. Odendal H., Ann., 416, 228 (1918)
4. „Organic Synthesis“ Col. Vol II, New York 1948 r.
5. Titherley A. W., J. Chem. Soc., 71, 460 (1897); 79, 391 (1901)
6. Lamchen M., J. Chem. Soc. (1950), 748

Wpływ żywic i zmiękczaczy na zasadnicze własności powłok lakierowych nitrocelulozowych

M. Taniewski i M. Frycz

667.624.6:667.721:66.063.72

Na podstawie wyników badania powłok z lakierów nitrocelulozowych o znanym składzie (opartych na łatwo dostępnych surowcach krajowych) wyprowadzono wnioski odnośnie poprawy własności tych powłok. Dodatek żywicy niezależnie od jej rodzaju nadaje powłoce dostateczną przyczepność. Lakierzy z dodatkiem żywicy NL5 dały powłoki o najlepszej elastyczności. Lakierzy zawierające 25% plastyfikatora przy zmiennej zawartości nitrocelulozy (65—100% w stosunku do żywicy NL5) dają powłoki elastyczne i dobrze przyczepne o wystarczającej twardości.

На основании исследований лакокрасочных нитроцеллюлозных покрытий, полученных из местного доступного сырья, сделаны выводы относительно улучшения их свойств. Добавка смолы придает покрытиям достаточную сцепляемость. Покрытия с наилучшей эластичностью получаются добавкой к лакам смолы NL 5. Лаки, содержащие 25% пластификатора и по отношению к смоле NL5 от 65 до 100%, нитроцеллюлозы, образуют эластические, достаточно твердые и хорошо прилипающие покрытия.

On the basis of results of investigating coatings of nitrocellulose lacquers (from indigenous raw materials) of known composition, the conclusions leading to the improvement of lacquer coatings have been given. The addition of resin, independent of its type, imparts sufficient stickiness to the coating. Coatings of best elasticity gave lacquers with addition of NL5 resin. Flexible and sticky coatings of sufficient hardness have been obtained from lacquers containing 25% of plasticizer and nitrocellulose 65 to 100% (in proportion to NL5 resin).

Rozwój naszego przemysłu samochodowego wysuwa na czoło zagadnienie lakierów nitrocelulozowych nadających karoserii samochodowej estetyczny wygląd.

Zachowanie estetycznego wyglądu przez jak najdłuższy okres zależy w znacznym stopniu od elastyczności i przyczepności do podłoża powłok nitrocelulozowych.

Wobec tego że niskolepkociowa częściowo zdepolimeryzowana nitroceluloza, stanowiąca główny składnik lakierów nitrocelulozowych, posiada słabe własności mechaniczne, to dla polepszenia tych własności stosuje się dodatek odpowiednich żywic i zmiękczaczy.

Jakość użytych żywic i zmiękczaczy oraz wzajemny stosunek nitrocelulozy, żywic, zmiękczaczy decyduje o połysku powłoki, jej twardości, ścieralności, przyczepności do podłoża, odporności na promienie świetlne i wpływy atmosferyczne.

Badając własności mechaniczne powłok z lakierów nitrocelulozowych o znanym składzie można ewentualnie na podstawie uzyskanych wyników poprawić te własności przez zmianę wzajemnego stosunku ilościowego nitrocelulozy, zmiękczaczy i żywic.

W niniejszej pracy do badania stopnia elastyczności i przyczepności powłok posługiwano się aparatem Erichsena do wytłaczania blach pokrytych powłoką lakierową.

Ocena elastyczności polega na stwierdzeniu maksymalnej głębokości do jakiej blacha może być tłoczona nie wykazując pęknięcia powłoki.

Przyczepność ocenia się na podstawie rodzaju pęknięć. Jako składniki do wyrobu badanych lakierów służyły dostępne surowce krajowe, względnie takie, które mogą być łatwo wyprodukowane:

I. Nitroceluloza niskolepkociowa wysuszona do stałej wagi w temp 60—70°C

II. Zmiękczacze:

- Ftalan dwubutylny
- Fosforan trójkrezylu
- Stearynian butylu
- Olej rycynowy surowy
- Olej rycynowy zagęszczony przedmuchiowaniem powietrza do lepkości ok. 3.000 cP
- Olej rycynowy zagęszczony przedmuchiowaniem powietrza do lepkości ok. 32.000 cP

III. Żywice w postaci 50% roztworu w ksylole:

- Kalafonia estryfikowana o liczbie kwasowej około 15
- Żywica 133/II — ftalowa nieschnąca chuda, sporządzona na oleju rycynowym, zawierająca KFI (żywica krezolowo — formaldehydowa modyfikowana kalafonią).
- Żywica NL5 — ftalowa nieschnąca, sporządzona na oleju rycynowym (zawartość kwasów oleju rycynowego ok. 50%).
- Żywica N 233 — podobna do żywicy 133/II, ale nie zawierająca żywicy KFI.

Lakierami, których powłoki badano następnie na aparacie Erichsena, powlecano czarną blachę przez malowanie pędzlem. Aby uzyskać powłoki posiadające w przybliżeniu tę samą grubość, odważono bezpośrednio na płytce o wymiarach $9,5 \times 6,8 = 65,0 \text{ cm}^2$ około 1 g badanego lakieru i następnie rozprowadzono go pędzelkiem. Ponieważ stwierdzono, że po-

włoki z lakierów nitro zatrzymują w ciągu dłuższego czasu pewne ilości rozpuszczalnika, które wpływają na elastyczność powłoki w podobny sposób jak zmiękczacze, to po przeschnięciu na powietrzu poddawano je procesowi starzenia w czasie 72 godzin w temperaturze 60—70°C. Po upływie tego czasu badano elastyczność i przyczepność powłok na aparacie Erichsena.

Głębokość tłoczenia we wszystkich wypadkach wynosiła 5 mm, w niektórych tylko wypadkach okazało się celowe dalsze tłoczenie (zaostrenie warunków badania).

Badania te szły w kierunku ustalenia następujących zależności:

1) Wpływ ilości plastyfikatora na elastyczność i przyczepność lakieru nitrocelulozowego (nie zawierającego żywicy) (Tablica 1.).

2) Wpływ rodzaju plastyfikatora na elastyczność i przyczepność lakieru nitrocelulozowego (nie zawierającego żywicy) (Tablica 2.).

3) Wpływ ilości i rodzaju plastyfikatora na elastyczność lakieru nitrocelulozowego, zawierającego nitrocelulozę i żywicę w stałym stosunku (Tablica 3.).

4) Wpływ dodatku różnych ilości plastyfikatora na elastyczność i przyczepność lakierów nitro, zawierających nitrocelulozę i żywicę w zmiennym stosunku (Tablica 4.).

Tablica 1

L.p. lakieru	Skład części nietlotnej lakieru	Stan powłoki po tłoczeniu do 5 mm na aparacie Erichsena
1	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha	Powłoka nie przyczepna, mało elastyczna
2	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutylny w stosunku 10 : 2	jak wyżej
3	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutylny w stosunku 10 : 3	Powłoka nieco lepiej przyczepna niż nr 1 i 2, mało elastyczna
4	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutylny w stosunku 10 : 4	Powłoka dobrze przyczepna; w miejscu tłoczenia występują drobne pęknięcia.
5	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutylny w stosunku 10 : 5	Powłoka dobrze przyczepna elastyczna (przy tłoczeniu do 5 mm nie pęka, przy tłoczeniu do 6 mm występują pęknięcia)
6	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutylny w stosunku 10 : 6	Powłoka dobrze przyczepna i elastyczna, nie pęka przy tłoczeniu do 6 mm

Stwierdzono więc, że dodatek zmiękczacza w ilości poniżej 30% w stosunku do nitrocelulozy wpływa nieznacznie na poprawę elastyczności i przyczepności powłok. Dopiero po-

cząwszy od 40% polepszenie tych własności powłok jest wyraźne.

Opirając się na powyższych danych ustalono, że dla określenia wpływu rodzaju zmiekczacza na elastyczność i przyczepność powłoki stosować się będzie ten ostatni w ilości 50% w stosunku do nitrocelulozy.

T a b l i c a 2

L.p. lakieru	Skład części nietlotnej lakieru	Stan powłoki po tłoczeniu do 5 mm na aparacie Erichsena
6	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutyli w stosunku 10 : 5	Opisany w tablicy 1 poz. 5
7	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + fosforan trójkrezyli w stosunku 10 : 5	Powłoka wykazuje słabą przyczepność i małą elastyczność; pęka.
8	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + stearynian butyli w stosunku 10 : 5	Powłoka wykazuje b. wysoką elastyczność (pęka dopiero przy tłoczeniu do 7 mm). Powłoka jest jednak miękka, daje się łatwo zdrapać paznokciem.
9	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + olej rycynowy surowy w stosunku 10 : 5	Powłoka wykazuje złą przyczepność i b. słabą elastyczność
10	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + olej rycynowy dmuchany o lepkości ok. 3.000 cP w stosunku 10 : 5	Powłoka wykazuje złą przyczepność i b. słabą elastyczność
11	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + olej rycynowy dmuchany o lepkości 32.000 cP w stosunku 10 : 5	Powłoka wykazuje dobrą przyczepność i wystarczającą elastyczność, pęka nieznacznie, posiada wysoki połysk
12	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + ftalan dwubutyli i olej rycynowy dmuchany o lepkości 32.000 cP w stosunku 100 : 25 : 25	jak poz. 11

Dane zawarte w tablicy 2 pozwalają na uszeregowanie zmiekczaczy pod względem ich wpływu na elastyczność i przyczepność powłok lakierów nitro w następującej kolejności (począwszy od najlepszych): stearynian butyli, ftalan butyli, olej rycynowy dmuchany do lepkości 32.000 cP, fosforan trójkrezyli, olej rycynowy dmuchany do lepkości 3.000 cP i olej rycynowy surowy. Stearynian butyli posiada jednak wadę, gdyż powoduje miękkość powłok.

Lakiery wymienione w tablicy 2 badano na wodoodporność. W tym celu płytki metalowe wymalowane dwustronnie badanymi lakierami i zaparafinowane na brzegach zanurzano na przeciąg 7 dni do wody wodociągowej o temperaturze pokojowej.

Powłoki lakierowe po 4 dniach nie wykazały żadnych zmian, po 7 dniach stwierdzono wystąpienie zmiekczacza na powierzchnię powłoki (powłoki stały się śliskie), poza tym żadnej innej zmiany nie zauważono.

Płytki moczone 7 dni w wodzie (po usunięciu z brzegów parafiny), zanurzono do wrzącej wody na przeciąg 1 godziny.

Po upływie tego czasu stwierdzono następujące zmiany w powłokach: powłoki lakierów nr 7, 9 i 10 dają się bardzo łatwo zdrapać; w powłokach tworzą się pęcherze; powłoka lakieru nr 6 i 11 daje się zdrapać, tworzy się niewielka ilość drobnych pęcherzy; w powłoce lakieru nr 8 nie tworzą się pęcherze, daje się ona jednak zdrapać.

Wyniki otrzymane przy badaniu wodoodporności powłok lakierów nitro zawierających różne zmiekczacze pokrywają się z wynikami otrzymanymi odnośnie elastyczności i przyczepności powłok. Największą wodoodporność uzyskuje się przy zastosowaniu stearynianu butyli, w dalszej kolejności następuje ftalan dwubutyli, olej rycynowy dmuchany o lepkości

32.000 cP, fosforan trójkrezyli, olej rycynowy dmuchany do 3.000 cP i olej rycynowy surowy.

T a b l i c a 3

L.p. lakieru	Skład części nietlotnej lakieru	Stan powłoki po tłoczeniu do 5 mm na aparacie Erichsena
13	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/II w stosunku 65 : 100	Powłoka dobrze przyczepna, ale nieelastyczna krucha. W miejscu tłoczenia dużo drobnych pęknięć, powłoka daje się zdrapać
14	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/II + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 12	jak wyżej
15	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/II + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 19	jak wyżej, nieco większa kruchość
16	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/II + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 25	Dalszy wzrost elastyczności w porównaniu z nr 13, 14 i 15, powłoka jeszcze pęka
17	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/II + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 40	Powłoka dobrze przyczepna, wystarczająco elastyczna (nieliczne drobne pęknięcia w miejscu tłoczenia)
18	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 w stosunku 65 : 100	Powłoka dobrze przyczepna, krucha, daje się łatwo zdrapać
19	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 12	jak wyżej. Powłoka trudniej się zdrapuje.
20	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 19	Powłoka dobrze przyczepna, mało elastyczna (liczne drobne pęknięcia).
21	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyli + olej rycynowy dmuchany do lepkości 32.000 cP w stosunku 65 : 100 : 9,5 : 9,5	Powłoka pod względem przyczepności i elastyczności podobna do powłoki otrzymanej z lakieru nr 20; wykazuje większy połysk od tej ostatniej.
22	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 25	Powłoka elastyczna i dobrze przyczepna, nie pęka i nie daje się zdrapać
23	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyli + olej rycynowy dmuchany do lepkości 32.000 cP w stosunku 65 : 100 : 12,5 : 12,5	Powłoka elastyczna i dobrze przyczepna, wykazuje nieco większy połysk niż w wypadku lakieru nr 22
24	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 40	Powłoka elastyczna i dobrze przyczepna, o nieco większym połysku niż nr 22
25	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + kalafonia estryfikowana w stosunku 65 : 100	Powłoka bardzo krucha, niejednolita, o słabym połysku, po wytłoczeniu daje się zetrzeć palcem.
26	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 12	jak wyżej
27	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyli w stosunku 65 : 100 : 19	Powłoka nieco bardziej elastyczna i o większym połysku od nr 25 i 26

L.p. lakieru	Skład części nielotnej lakieru	Stan powłoki po tłoczeniu do 5 mm na aparacie Erichsena
28	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyłu w stosunku 65 : 100 : 25	użytej żywicy.
29	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyłu w stosunku 65 : 100 : 40	Powłoka słabo elastyczna, dająca się łatwo zdrapać w miejscu tłoczenia. Połysk powłoki zadowalniający.

Zachowanie się powłok, otrzymanych przez wymalowanie lakierami wymienionymi w tablicy 3, po tłoczeniu na aparacie Erichsena pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Dodatek żywicy nadaje powłoce lakieru nitrocelulozowego dostateczną przyczepność niezależnie od rodzaju użytej żywicy,
2. Dodatek zmiękczacza wpływa na wzrost elastyczności powłoki. Ilość zmiękczacza potrzebna do uzyskania elastyczności powłoki (przy stałym stosunku nitrocelulozy do żywicy) jest zależna od rodzaju żywicy i jest najmniejsza w wypadku użycia żywicy NL5, nieco większa dla żywicy 133/II, największa dla kalafonii estryfikowanej.

T a b l i c a 4

L.p. lakieru	Skład części nielotnej lakieru	Stan powłoki po tłoczeniu do 5 mm na aparacie Erichsena
30	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/III + ftalan dwubutyłu w stosunku 55 : 30 : 15	Powłoka o średniej przyczepności krucha, dająca się łatwo zdrapać w miejscu tłoczenia
31	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica 133/III + ftalan dwubutyłu + olej rycynowy dmuchany do lepkości 32.000 cP w stosunku 55 : 30 : 7,5 : 7,5	jak wyżej
32	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica N 233 + ftalan dwubutyłu w stosunku 55 : 30 : 15	Powłoka średniej przyczepności, krucha (przy tłoczeniu tworzy się dużo drobnych pęknięć), nie różni się od powłoki, otrzymanej z lakieru nr 30.
33	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu w stosunku 100 : 100 : 25	Powłoka elastyczna i dobrze przyczepna, nie pęka, ani nie daje się zdrapać.
34	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu w stosunku 80 : 100 : 25	jak wyżej. Powłoki, otrzymane przy użyciu lakieru nr 33 i 34 własnościami nie różnią się od powłoki otrzymanej przy użyciu lakieru nr 22

L.p. lakieru	Skład części nielotnej lakieru	Stan powłoki po tłoczeniu do 5 mm na aparacie Erichsena
35	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu + olej rycynowy dmuchany o lepkości 32.000 cP w stosunku 100 : 100 : 12,5 : 12,5	jak nr 34 Powłoka posiada nieco większy połysk
36	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu + olej rycynowy dmuchany do lepkości 32.000 cP w stosunku 80 : 100 : 12 : 12	jak nr 36
37	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu w stosunku 100 : 75 : 50	Powłoka dobrze przyczepna i elastyczna, nie pęka i nie daje się zdrapać. Powłoka jest miękka, daje się rysować paznokciem
38	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu w stosunku 100 : 50 : 75	jak wyżej
39	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + ftalan dwubutyłu w stosunku 100 : 25 : 100	jak wyżej
40	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyłu w stosunku 100 : 50 : 50 : 25	Powłoka średnio przyczepna, krucha, pęka w czasie tłoczenia. Daje się zdrapać w miejscu tłoczenia
41	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyłu w stosunku 80 : 50 : 50 : 25	jak nr 40
42	Nitroceluloza NC ₂ Z sucha + żywica NL5 + kalafonia estryfikowana + ftalan dwubutyłu w stosunku 65 : 50 : 50 : 25	jak nr 40

Z wyżej przytoczonych badań wynika, że:

1. Lakierzy zawierające żywicę 133/II, 233 N, estryfikowaną kalafonią lub mieszaniną kalafonii estryfikowanej z żywicą NL5, dają powłoki o gorszej elastyczności niż lakierzy zawierające samą żywicę NL5.
2. Lakierzy, zawierające 25% plastyfikatora w stosunku do żywicy NL5 przy zmiennej zawartości nitrocelulozy (65—100% w stosunku do żywicy NL5), dają powłoki elastyczne i dobrze przyczepne o wystarczającej twardości.

Otrzymano 8.IV.54

Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej,
Warszawa Al. Niepodległości 186,
dostarcza w prenumeracie KARTY DOKUMENTACYJNE
obejmujące literaturę fachową ze wszystkich dziedzin techniki.

Synteza bezpośrednia metylochlorosilanów

P. Rościszewski i Z. Sobiczewski

661.718.5:547.245-113.07

Instytut Tworzyw Sztucznych

Opierając się na dostępnych surowcach krajowych opracowano metodę bezpośredniej syntezy metylochlorosilanów. Zbadano szereg gatunków technicznego krzemu, katalizatorów, wprowadzanych dodatkowo gazów oraz wpływ zmian parametrów na przebieg syntezy i wyniki. Poznano bliżej skomplikowany proces wyjaśniając szereg rozbieżności i niejasności w opisach podawanych w literaturze. Metoda laboratoryjna posłuży za podstawę produkcji na skalę półtechniczną.

Разработан метод прямого синтеза метилхлоросиланов на базе местного доступного сырья. Исследован разного рода технический кремний, катализаторы, добавочно вводимые газы, влияние изменений параметров на ход синтеза и полученные результаты. Этот сложный процесс рассмотрен подробно, причем выяснен ряд противоречий и неясностей, приводимых в литературе. На основании этого лабораторного метода будет начата продукция в полутехническом масштабе.

On the basis of accessible indigenous raw materials a method of direct synthesis of methyl chlorosilanes has been worked out. The influence of: different kinds of technical silicon, various catalysts, introduction of different gases and the change of parameters on the course of the synthesis and the results of the reaction have been investigated. The complicated process has been studied and some discrepancies found in the literature have been elucidated. The pilot plant production will be based on the laboratory method.

Metylochlorosilany, związki o wzorze ogólnym $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$ są to monomery do otrzymywania na drodze hydroлізу i następnej polikondensacji, cennych tworzyw metylosilikonowych. Tworzywa te opisaliśmy już poprzednio (28), a obecnie zajmujemy się syntezą metylochlorosilanów.

Chociaż metod preparatywnych otrzymywania tych związków znamy dość dużo, znaczenie przemysłowe mają obecnie tylko dwie:

1) metoda pośrednia Kippinga oparta na klasycznej reakcji Grignarda związków magnezooorganicznych z chlorowcopochodnymi;

2) metoda bezpośrednia, opracowana około 11 lat temu przez Rochowa i niemal równocześnie przez Müllera, a polegająca na reakcji chlorku metylowego z krzemem wobec katalizatorów w temperaturze około 300°.

Schematy obu metod przedstawiliśmy w tabl. 1.

Tablica 1

Metoda pośrednia	Metoda bezpośrednia
I $\text{Si} + 2 \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiCl}_4$ II $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{eter}} \text{CH}_3\text{MgCl}$ III $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_3\text{MgCl} \xrightarrow{\text{eter}} (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{MgCl}_2$	$\text{Si} + 2\text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow[\text{Cu}]{\sim 300^\circ} (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

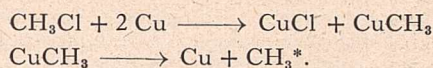
Jak widać, metoda pośrednia składa się z kilku etapów, wymaga zużycia znacznych ilości magnezu, którego regeneracja jest kłopotliwa oraz stosowania eteru jako rozpuszczalnika. Ze względu na pracę w rozcieńczonych roztworach wydajność z 1 m³ aparatury jest mała. Użycie eteru i możliwość samozapłonu na powietrzu roztworów związku Grignarda pociągają za sobą konieczność specjalnych instalacji zapewniających bezpieczeństwo pracy. Rozdzielanie produktów ze względu na powstający subtelny osad chlorku magnezowego przy znacznej wrażliwości metylochlorosilanów na wilgoć (hydroliza) jest szczególnie trudne. Poza tym jest to typowa metoda periodyczna „kociołkowa” kłopotliwa przy powiększeniu skali. Pomimo tych wad metoda pośrednia jako dobrze opanowana i jako dająca wysokie wydajności, została wprowadzona w ciąg ubiegłej wojny do przemysłu, gdzie jest dotychczas stosowana.

Synteza bezpośrednia jest procesem katalitycznym jedno-stopniowym i półciągłym, a łatwo może być całkowicie ciągłą. Nie jest to co prawda metoda tak opanowana jak poprzednia, aby można było dowolnie kierować proces otrzymując z wysoką wydajnością potrzebny monomer. Nie nadaje się także do otrzymywania silanów o mieszanym podstawnikach organicznych. Wymaga wreszcie większego nakładu energetycznego niż metoda pośrednia. Jednakże już obecnie jest znacznie bardziej obiecująca ekonomicznie i lepiej się nadaje do adaptacji na skalę przemysłową.

Procesy zachodzące przy przepuszczaniu chlorku metylowego przez mieszaninę kontaktową są znacznie bardziej skompli-

kowane niż zaznaczono na schemacie. Obok dwumetylodwuchlorosilanu (w skrócie D. D. S.) otrzymuje się, podobnie zresztą jak przy metodzie pośredniej tylko w większych ilościach, szereg produktów ubocznych a zwłaszcza: metylotrójchlorosilan (w skrócie M. T. S.), trójmetylochlorosilan (w skrócie T. M. S.), czterochlorek krzemu, czterometylosilan, a czasem również metyldwuchlorosilan ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) i inne niecałkowicie podstawione silany o wzorze ogólnym $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_{4-n}$.

Badanie mechanizmu syntezy bezpośredniej przeprowadzili D. Hurd i E. G. Rochow (17). Na podstawie ciekawych doświadczeń, z przepuszczaniem chlorku metylowego nad ogrzewanym stopem miedzi z krzemem, autorzy wysunęli hipotezę, że pierwszym stadium syntezy jest reakcja CH_3Cl z miedzią, przy czym powstaje chlorek miedziawy i lotny miedziometyl CuCH_3 . Średni czas istnienia CuCH_3 w 250° wynosi od 0,003 do 0,005 sek., po czym rozkłada się na miedź metaliczną i rodnik metylowy:



Następnym etapem jest wg tej hipotezy reakcja chlorku miedziawego z krzemem, przy czym tworzą się chlorki krzemu, które są już bardziej podatne na działanie rodników metylowych:



Gdy wszystkie wiązania zostaną w ten sposób podstawione, powstały silan uwalnia się z siatki krystalicznej krzemu i uchodzi z przestrzeni reakcyjnej.

L. Holtzapfer (16) sugeruje raczej powstawanie związków kompleksowych miedzi z chlorkiem metylowym, np.: CH_3CuCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CuCl}_3$ itp., dzięki czemu nie zachodzi tak szybko unoszenie z przestrzeni reakcyjnej i rozkład rodników metylowych, co w efekcie daje wyższe wydajności silanów o większym stopniu zalkilowania, a zwłaszcza dwumetylodwuchlorosilanu.

Drugim stadium, wg tej hipotezy jest rozkład soli kompleksowych z utworzeniem CuCH_3 i $\text{Cu}(\text{CH}_3)_2$, które z kolei reagują z przejściowymi związkami krzemu, np.:



Od chwili opublikowania pierwszej pracy nad syntezą bezpośrednią w 1945 r., ukazało się na ten temat kilka prac teoretycznych oraz z górą 30 patentów ujmujących wpływ katalizatorów, gazów wprowadzanych wraz z chlorkiem metylowym, sposobów przygotowania masy kontaktowej i warunków prowadzenia procesu na jego przebieg oraz na wydajność i skład produktów. Na ogół we wszystkich pracach przepuszczano chlorek metylowy przez ogrzaną do temperatury od 280 do 400°, reaktor z mieszaniną lub stopem zawierającym krzem i katalizator, a powstałe produkty skraplano w odpowiednich chłodnicach. Rozróżnić można rozwiązania statyczne, przy których ładunek w reaktorze jest nieruchomy i dynamiczne — z ciągłym mieszaniem mechanicznym lub na

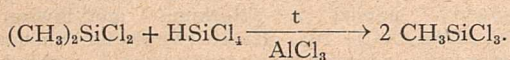
zasadzie fluidyzacji. Jeden z autorów zaleca prowadzenie syntezy pod ciśnieniem zwiększonym do 3—3,5 atm. Surowcami w większości przejranych prac były chlorek metylowy i krzem czysty lub techniczny (97—98% Si), albo jego stopy z miedzią — zwykle 50%. W jednej pracy podano żelazokrzem o zawartości Si około 75% (9), z którego otrzymano jednak głównie MTS (CH_3SiCl_3) i SiHCl_3 zamiast najcenniejszego DDS [$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$].

W podobny sposób, jak chlorek metylowy, reaguje również bromek metylowy, przy czym otrzymuje się łatwiejsze do rozdzielania metylobromosilany. W ZSRR przeprowadzono gruntowniejsze studia dotyczące tej metody (34). W warunkach polskich byłaby to jednak metoda znacznie mniej ekonomiczna niż z chlorkiem metylowym.

Początkowo nie używano żadnych katalizatorów (23, 25, 18 i 19), otrzymano jednak słabe wyniki. Większość autorów radzi stosowanie miedzi jako katalizatora obniżającego temperaturę reakcji i przyspieszającego proces. Rochow w pierwszych pracach używał miedzi metalicznej w postaci proszku, który mieszał z krzemem, albo w stopie z krzemem (22, 23, 24). Patnode dodaje, że miedź powinna być świeżo zredukowana i aktywację mieszanin kontaktowych prowadzi w atmosferze wodoru w temperaturze bliskiej temperatury topnienia miedzi (20). Zupełnie sprzeczne dane przynoszą inne patenty (25, 7, 3, 4, 5) zalecające stosowanie jako katalizatorów tlenków miedzi bądź też aktywację mieszanin kontaktowych powietrzem czy tlenem. Podobnych sprzeczności można zresztą w literaturze patentowej znaleźć więcej, co nakazuje znaczną ostrożność i krytycyzm w ich rozpatrywaniu.

Kilka patentów (2, 3, 7) oraz jedyny preparatywny przepis Rochowa (27) zaleca stosowanie chlorowców związków miedzi, a zwłaszcza chlorku miedziawego. Związki te w podwyższonej temperaturze ulegają redukcji przez krzem do miedzi metalicznej, przy czym powstają pewne ilości czterochloru krzemu i krzem częściowo aktywuje się.

Ilość dodanej miedzi wg różnych autorów waha się od 5 do 25% w stosunku do całego ładunku. Wg Rochowa i innych autorów (24, 33, 25, 7, 5) optymalna ilość wynosi 10% (tzn. 0,049 moli Cu na mol Si). W wypadku stosowania stopów miedzi z krzemem zawartość miedzi wynosi zwykle około 50% (24, 25). Jak na reakcję katalityczną są to ilości duże, po przyjęciu jednak opisanych wyżej hipotez, wg których miedź częściowo bierze udział w reakcjach składających się na proces syntezy metylochlorosilanów, najzupełniej możliwe do wytłumaczenia. Obok miedzi wypróbowano także inne katalizatory, jak srebro, kobalt, nikiel, cynę, antymon, mangan, tytan, cynk i glin. Miedź pozostała jednak najlepszym katalizatorem zasadniczym, którego działanie można jedynie nieco modyfikować przez dodawanie promotorów. Obecnie największe znaczenie spośród promotorów ma glin i cynk, które wpływają jakoby na zmianę składu produktów w kierunku wzrostu zawartości związków o wyższym stopniu zmetylowania, a więc przede wszystkim TMS i DDS (6, 7). Proces komplikuje się jednak z powodu katalitycznego działania soli zwłaszcza AlCl_3 na reakcje dysproporcjonowania metylochlorosilanów, w wyniku których otrzymuje się często zupełnie inne związki niż przewidywane (29), np.:



W sprawie sposobu przygotowania mieszaniny kontaktowej zwraca się w literaturze uwagę na rozdrobnienie składników, sposób zmieszania, rozwinięcie powierzchni oraz aktywację w celu skrócenia czasu doświadczenia, obniżenia temperatury procesu i zwiększenia wydajności produktów, względnie zmiany ich składu w pożądanym kierunku. Ponieważ reakcja gazowego chlorku metylowego z metalicznym krzemem zachodzi na granicy faz, pożądanym jest możliwie największe rozwinięcie powierzchni mieszaniny kontaktowej.

Przejrane opisy radzą stosować krzem zmielony do średnicy ziarn od 0,07 do 0,4 mm (24, 20, 14). Katalizatory powinny być możliwie najbardziej zmielone. Mieszanie krzemu z katalizatorami prowadzi się przy pomocy zwykłych metod mechanicznych albo przez stopienie i następne rozdrobnienie.

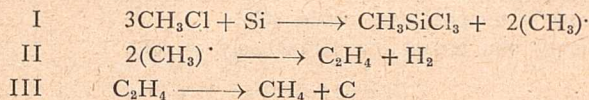
Kilka metod zaleca prasowanie ładunku pod ciśnieniem rzędu 3,5 — 5 tys. atm. na pastylki o średnicy około 12 mm i wysokości 6—9 mm. Pastylki te wypala się następnie w ciągu 2—3 godz., w temp. 1050°, w atmosferze wodoru, po czym, dzięki nadtopieniu miedzi nabierają one odpowiedniej struktury i wytrzymałości mechanicznej (20). Niektórzy autorzy dodają do mieszaniny pastylkowanej substancje nadające pastyl-

kom strukturę porowatą oraz rozmaite lepiszcza (10). Pastylkowanie jest jednak operacją kłopotliwą i kosztowną, a zysk przynosi niewielki.

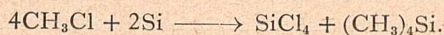
Zauważono, że aktywność ładunku można zwiększać metodami chemicznymi, np. działaniem chloru (18, 4), fluorowodoru (19), chlorowodoru (26), a nawet powietrza (25). Ostatnio opublikowano ciekawe i przekonujące dane na temat ujemnego wpływu powietrza na przebieg syntezy i skład produktów (11). Zauważono mianowicie, że gdy zarówno aktywację ładunku jak i jego reakcję z chlorkiem metylowym prowadzi w warunkach ściśle beztlenowych, to proces przebiega w niższej temperaturze (rzędu 280—325°) z jednakową niemal szybkością, dając produkty o nieznacznie rosnącej zawartości procentowej chloru. W warunkach natomiast umożliwiających obecność nawet śladów tlenu reakcja wymaga stopniowego podnoszenia temperatury nawet do 400°, a procent chloru dość ostro wzrasta, co świadczy o niepożądanym kierunku procesu na skutek pirolizy rodników metylowych.

W większości opisanych metod reaktor stanowiła rura szklana lub kwarcowa, rzadziej żelazna o średnicy 20—40 mm i długości 60—120 cm, ogrzewana wprost elektrycznie, w łaźni lub przy pomocy odpowiednich płaszczów grzejnych. Nowsze aparaty posiadają konstrukcje umożliwiające cienkie rozłożenie warstwy ładunku, precyzyjną regulację temperatury, mieszanie ładunku, ciągle doprowadzanie świeżego a usuwanie wypalek itp. (12, 13, 15, 21, 30).

Temperatura jest ważnym parametrem przy reakcji chlorku metylowego z krzemem. Proces zaczyna się przy dostatecznie aktywnym katalizatorze dopiero w temperaturze 270—290°, a prowadzony był nieraz w granicach 300—400°. Zaobserwowano, że najniższa temperatura pozwalająca na zapoczątkowanie reakcji prowadzi do wyższej wydajności najcenniejszego DDS (11). W temperaturach wyższych w mieszaninie poreakcyjnej pojawia się więcej produktów wyżej schlorowanych, a przede wszystkim MTS i SiCl_4 . Tłumaczymy to pirolizą rodników metylowych. Zachodzą prawdopodobnie reakcje:



Możliwa jest także reakcja:



Zauważono, że w temperaturach bliskich 400° chlorek metylowy w znacznym stopniu ulega pirolizie, a powstająca sadza dezaktywuje kontakt działając jednocześnie jako katalizator dalszej pirolizy (11). Syntezę należy więc prowadzić w temperaturach możliwie najniższych, dbając jednocześnie o ich równomierny rozkład w całej masie kontaktowej. Liczyć się przy tym należy z pewnymi, niewielkimi zresztą, efektami egzotermicznymi. Na ogół zaczyna się doświadczenie w temperaturze 300° lub niższej, a w miarę przebiegu, przy spadku szybkości procesu (np. poniżej 1,5 ml na godz. podwyższa temperaturę stopniowo lub skokami po 25° (7), kończąc doświadczenia w temperaturze 400°C lub niższej, gdy szybkość spadnie (np. poniżej 1 ml na godz.).

Szybkość przepuszczania chlorku metylowego przez strefę reakcyjną nie ma wpływu na szybkość procesu, ale ma pewien wpływ na skład produktów. Zazwyczaj przepuszcza się go dość powoli: 15 cm^3/min . (25), 35 cm^3/min . (7) lub 50 cm^3/min (2) przy przeciętnym ładunku około 100 g Si. Doświadczenia Sprunga i Gilliana (33) zdają się wskazywać, że zmniejszenie czasu styku przez jeszcze szybsze przepuszczenie chlorku lub rozcieńczenie go azotem jest pożądane. Tak np. przy szybkości 80 cm^3/min . mieszanina miała skład 73,5% DDS, 3% MTS, 6% TMS, podczas gdy poprzednio nie przekraczano 50% DDS. Po zmieszaniu z azotem: 40 cm^3/min . CH_3Cl i 100 cm^3/min N_2 kondensat zawierał aż 86,5% DDS i 4% MTS.

W literaturze opisuje się także wpływ innych gazów wprowadzanych wraz z chlorkiem metylowym, a mianowicie wodoru (32, 6), chlorowodoru (1, 26) i chloru (4, 18). Otrzymuje się jednak wówczas szereg mniej interesujących związków jak np. $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ przy wodorze a SiHCl_3 przy chlorowodrze, toteż stosowanie tych metod nie wydaje się specjalnie opłacalne.

W wyniku syntezy bezpośredniej otrzymuje się mieszaninę kilku, a czasem kilkunastu związków o różnych temperaturach skraplania (najważniejsze w zakresie od 57 do 70°) i dość wysokich prężnościach par w temperaturze pokojowej

(100 — 200 mm Hg). Nie jest więc dziwne, że większość przepisów stosuje *chłodzenie gazów* opuszczających reaktor do temperatur rzędu -10° do -20°C (23, 24). Niektórzy stosują skraplanie produktów wraz z nieprzereagowanym chlorem metylowym w temp. rzędu -80° (23, 27).

Wydajność ogólna metylochlorosilanów wynosi w poznanych opisach od 2,0 do 4,3 g/g Si. Skład jest rozmaity wg poszczególnych autorów. Zawartość najważniejszego monomeru dwufunkcyjnego np. waha się od 14,5% (23) do 86,5% (33). Wydajność produktów w stosunku do użytego chlorku metylowego waha się od 0,5 do 0,8 g/g CH_3Cl , malejąc w miarę przebiegu doświadczenia.

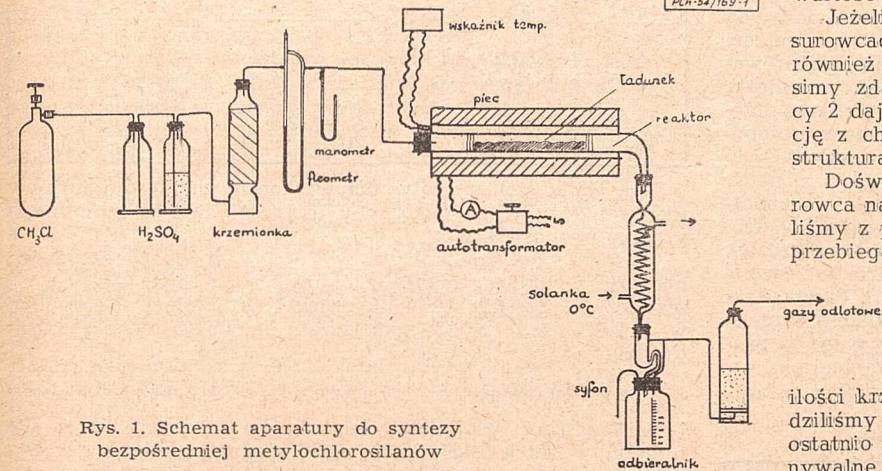
Poważną wadą syntezy bezpośredniej jest mała *szybkość* reakcji. W przeciętnych próbach laboratoryjnych przy ładunku krzemu 100 — 200 g szybkość tworzenia się ciekłych pro-

duktów waha się od 2 — 5 g/godz., malejąc w miarę wyczerpywania krzemu, a przeprowadzenie jednego doświadczenia wymaga 70 — 120 godz. (24, 27), a wg niektórych autorów nawet do 400 godz. (7).

Stożek przemiany krzemu dochodzi do 85%; przeciętnie jednak waha się w granicach 65 — 80% (24, 5). Jak można się zorientować z przytoczonych danych literaturowych metoda bezpośrednia jest procesem skomplikowanym, dotychczas jeszcze niedostatecznie poznany i opanowanym, zwłaszcza na odcinku składu produktów. Powtarzalność doświadczeń wciąż nie jest zadowalająca, a znaczne ilości produktów ubocznych poważnie komplikują rozdzielanie.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że krzem może w tych surowcach występować nie tylko w postaci czystszej, ale również w związkach (jak np.: SiFe_2 , SiC , SiO_2), to musimy zdawać sobie sprawę, że skład podany w tablicy 2 daje jedynie przybliżoną ocenę surowca. Na reakcję z chlorem metylowym może także mieć wpływ struktura krystaliczna.

Doświadczenia nasze ujawniły znaczny wpływ surowca na przebieg syntezy i skład produktów. Stwierdziliśmy z pewnym zdziwieniem, że proces łatwiej i lepiej przebiega z żelazokrzemem o zawartości ok. 80% Si, niż z wyżej procentowymi gatunkami krzemu, a także lepiej, co było do przewidzenia, niż z ubogim żelazokrzemem 69%. Kilka przeciętnych wyników badań surowców podajemy w tabl. 3. Ze względu na brak dostatecznie dużej ilości krzemu wysoko procentowego (Nr 11) przeprowadziliśmy tylko jedno doświadczenie w sposób opisany ostatnio przez Rochowa (27) otrzymując wyniki porównywalne. Doświadczenia z krzemem Nr 3 (95% Si) wobec miedzi jako katalizatora dały bardzo słabą wydajność ogólną i znaczną ilość lotnych produktów ubocznych. Z żelazokrzemem Nr 1 i Nr 2 mieliśmy wyniki podobne i dość dobre w porównaniu z literaturą. Krajowy ubogi żelazokrzem Nr 7 przyniósł znacznie gorsze wydajności. Ostatnio przystąpiliśmy do badania nowego gatunku krajowego żelazokrzemu wysokoprocentowego oznaczonego Nr 12. Pierwsze



Rys. 1. Schemat aparatury do syntezy bezpośredniej metylochlorosilanów

Wyniki pozwalają przypuszczać, że będzie to surowiec odpowiedni do syntezy metylochlorosilanów po dobraniu optymalnych warunków, katalizatorów itp.

Wyniki pozwalają przypuszczać, że będzie to surowiec odpowiedni do syntezy metylochlorosilanów po dobraniu optymalnych warunków, katalizatorów itp.

Część doświadczalna

Rozpoczynając prace nad syntezą bezpośrednią metylochlorosilanów liczyliśmy się z koniecznością opracowania z rozmaitych danych literaturowych własnej metody, możliwej do zrealizowania w naszych warunkach. Aparaturę należało zbudować z dostępnych części, możliwie najprostszą, a jednocześnie pozwalającą na kontrolę wszystkich ważnych parametrów. Z powodu braku czystego krzemu doświadczenia zmuszeni byliśmy prowadzić na posiadanych próbkach krzemu technicznego oraz żelazokrzemu, co uniemożliwiało pełne porównanie wyników z danymi literaturowymi. Z drugiej strony dostrzeżone sprzeczności w literaturze patentowej zmuszały do bardziej szczegółowych badań nad różnymi czynnikami, przedłużając oczywiście zakończenie prac.

Aparatura. Początkowo sądziliśmy, że najwłaściwiej będzie przepuszczać chlorek metylowy w kierunku od dołu do góry przez pionowy reaktor rurowy napełniony mieszaniną kontaktową. Zbudowaliśmy więc aparaturę złożoną ze szklanego reaktora rurowego umieszczonego w piecu elektrycznym, a połączony od dołu ze źródłem oczyszczonym w płuczkach chlorku metylowego, a od góry z chłodnicami i odbieralnikami. Mieszaninę kontaktową nasypywaliśmy luźno w środkowej części reaktora na szklane wypełnienie. W układzie tym przepływ gazu nie był równomierny, powstawały znaczne opory (nierzadko do 700 mm Hg) i zakłócenie procesu, a powtarzalność wyników była niezadowalająca.

Skonstruowaliśmy następnie inną aparaturę z reaktorami ułożonymi poziomo, w których gaz przepływa swobodnie nad luźno nasypanym ładunkiem. Schemat tej aparatury podano na rys. 1. Pominęto tam drugą płuczkę z roztworem pirogallołu (oczyszczanie od tlenu), którą umieszczamy obecnie za bu-

Tablica 2

Oznaczn.	% Si	% Fe	Suma Si + Fe	Zanieczyszczenia metodą spektrograficzną
11	97,5	0,7	98,2	nie oznaczano
3	95	0,6	95,6	Ca, Mg, Al, Mn
1	83,3	13,8	97,1	Ca, Mg, Al, Mn
2	78,6	16,6	95,2	Ca, Mg, Al, Mn
7	69	28,6	97,6	Ca, Mg, Al, Ti
12	86,29	8,96	95,25	Al, Ti, Cr, Ca, Mn, Mg
		(Al 391)		

Tablica 3

Wyniki syntezy z różnych gatunków krzemu.

Nr dośw.	Krzem		Wydajność		
	Ozn.	% Si	Ogólna g/g Si	Zawartość %	
				D.D.S.	M.T.S.
105	11	97	1,7	30,8	11,5
82	3	95	1,1	16,3	50,6
70	1	83,1	2,7	29,4	44,8
96	2	78,6	2,5	17,9	52,0
84	7	69	1,8	16,3	46,5
118	12	~90	3,12	9,4	53,0

Drugim surowcem do syntezy jest chlorek metylowy również dostępny w kraju jako gaz do celów chłodniczych. Wydaje się, że baza surowcowa do syntezy bezpośredniej metylowych monomerów silikonowych jest stosunkowo łatwo dostępna, bogata i dość tania, co rokuje pomyślny rozwój tej kluczowej dla silikonów produkcji.

Katalizatory. Początkowo stosowaliśmy miedź w postaci mrowczanu miedzi, który mieszailiśmy z krzemem i rozkładaliśmy w podwyższonej temperaturze, osiągając dobre rozdrobnienie i wymieszanie katalizatora w ładunku. Późniejsze próby z miedzą strącaną cynkiem z roztworu siarczanu miedzi skłoniły nas do zarzucenia poprzedniej metody. Zauważyliśmy, że miedź tworzy lustro na ściankach reaktora, co świadczy, że ulega ona dobremu rozproszeniu dzięki reakcji z chlorkiem metylowym. Obecnie przygotowujemy ją przez redukcję wodorem w piecu elektrycznym tlenku strąconego ługiem sodowym z roztworu soli miedziowych. Na podstawie własnych obserwacji, prób z tlenkiem miedziowym i pewnych danych literaturowych (11) sądzimy, że należy używać miedzi świeżo zredukowanej, nie zawierającej tlenków. Przeprowadzone doświadczenia z chlorkiem miedziowym nie przyniosły wyraźnych dodatnich wyników w porównaniu z czystą miedzią, a nawet ze względu na dodatkowe tworzenie się niepożądanego przy rozdzielaniu czterochloru krzemu skłonni jesteśmy katalizator ten zdyskwalifikować.

Stwierdziliśmy, że optymalna dawka miedzi zależy w znacznym stopniu od gatunku i składu surowca. Ze względów ekonomicznych staraliśmy się zmniejszyć ją możliwie najbardziej. Kilka doświadczeń w tym kierunku przeprowadzonych na żelazokrzemie Nr 1 i Nr 2 zestawiliśmy w tablicy 4. Przy ocenie wyników należy wziąć po uwagę to, że na przebieg syntezy wpływa wiele czynników, które uniemożliwiały pełną powtarzalność doświadczeń utrudniając ich porównywanie.

Tablica 4
Wpływ katalizatora

Nr dośw.	Miedź		Wydajność		
	Sposób przygotowania	ilość %	Ogólna g/g Si	Zawartość %	
				D.D.S.	M.T.S.
70	redukowana	20	3,1	35,3	34,5
80	strącana	20	2,9	44,8	38,1
93	redukowana	13	2,6	24,5	50,9
95	redukowana	9	2,5	32,9	54,1
98	redukowana	4,8	2,2	4,0	45,3

Stwierdziliśmy, że cynk użyty obok miedzi wpływa na przebieg procesu i skład produktów. Zwiększa mianowicie wydajność ogólną i szybkość procesu, ale przesuwając skład w kierunku podwyższenia zawartości M. T. S., a przy zbyt dużej dawce w kierunku ubocznych związków niskowrzących. Zauważyliśmy, że działanie tego katalizatora związane jest z ilością miedzi i rodzajem krzemu. Szczególnie wyraźnie ujawa-

Tablica 5

Nr dośw.	Krzem ozn.	Miedź cz/100 cz. Si	Cynk cz/100 cz. Si	Stosunek Zn:Cu	Wydajność		
					Ogólna g/g Si	Związków użyt.	
						%	g/g Si
30	3	20	—	—	0,98	54,3	0,53
33	3	20	25	1,25	3,87	70,1	2,71
36	3	20	35	1,75	3,44	54,5	1,87
15	1	22,8	—	—	3,8	82,2	3,12
39	1	16	10	0,63	3,3	86,0	2,84
40	1	16	25	1,56	3,0	38,0	1,14
47	7	16	—	—	1,02	?	?
48	7	16	10	0,63	1,63	68,3	1,11
50	7	16	20	1,26	2,15	?	?

niło to się przy krzemie technicznym Nr 3 i ubogim żelazokrzemie Nr 7. Kilka charakterystycznych wyników zestawiliśmy w tablicy 5, podając obok wydajności ogólnej zawartość związków użytecznych, tzn. wrzących powyżej 530°C.

Dalej przekonaliśmy się, że glin również ma wpływ na przebieg syntezy. Ze względu jednak na trudności eksperymentalne wywołane zapychaniem przewodów przez powstający chlorek glinu, szczegółowych badań tego katalizatora nie prowadziliśmy.

Ze względu na poważne różnice wyników syntezy z żelazokrzemem Nr 1 zawierającym 13,8% Fe i krzemu Nr 3 uboższego w żelazo — 0,6%, postanowiliśmy do tego ostatniego domieszać żelazo, aby upodobnić oba surowce dla porównania przebiegu procesu. Badania te zilustrowaliśmy w tablicy 6

Tablica 6

Nr dośw.	Krzem ozn.	Miedź cz/100 cz. Si	Żelazo %		Wydajność		
			związane	wolne	Ogólna g/g Si	Związków użyt.	
						%	g/g Si
6	1	23,2	13,8	—	3,4	85	2,9
29	3	24,7	0,6	—	3,02	27,7	0,8
37	3	20	0,6	10	0,29	88,7	0,3
38	3	20	0,6	20	0,84	88,7	0,7

Jak widać, żelazo wolne domieszane mechanicznie ma inny wpływ niż związane i możnaby je raczej nazwać inhibitorem syntezy bezpośredniej.

Podobnie dodanie kobaltu w ilości 4 cz. do 16 cz. miedzi obniżyło wydajność ogólną z około 3,0 g/g Si na 0,93 g/g Si, przy czym powstały głównie związki skraplające się dopiero w — 20°. Jest to wynik sprzeczny z danymi jednego z patentów (8).

Przygotowanie mieszaniny kontaktowej

Używaliśmy zmielony żelazokrzem przesiany przez sito o średnicy oczek 0,450, 0,090 i 0,075 mm, nie stwierdzając wyraźnych różnic w wynikach doświadczeń z materiału o różnym stopniu rozdrobnienia. Do syntezy używaliśmy zwykle frakcję 0,075 do 0,090 mm. Katalizatory przesiewaliśmy przez sito 0,075 mm. Wyszuszone i odważone składniki mieszaaliśmy przez kilkuminutowe wytrząsanie. Próby oznaczenia powierzchni naszych mieszanin kontaktowych wykazały, że wielkość ta leży w granicach błędu pomiarów, a więc kontakty nie mają rozwiniętych powierzchni.

Doświadczenia nad aktywacją wysokotemperaturową (600 — 1050°C) w atmosferze powietrza i wodoru nie dały wyników porównywalnych z literaturą: ładunek nie ulegał spiekaniu, a syntezy dały wyniki znacznie gorsze, a w kilku wypadkach zupełnie negatywne. Przyczyn tego zjawiska szukamy w przemianach struktury żelazokrzemu lub wpływie zanieczyszczeń.

Kontrola procesu

Mierziliśmy następujące parametry: ilość wprowadzonego chlorku metylowego i szybkość przepływu, ciśnienie w aparaturze, natężenie prądu ogrzewającego piec, temperaturę w piecu, a niekiedy wewnątrz reaktora, szybkość skraplania produktów, temperaturę chłodnicy, ilość cieczy w odbieralnikach, a w pewnych doświadczeniach także gęstość produktów, skład gazów poreakcyjnych itp.

Szybkość przepuszczania CH₃Cl

Stwierdziliśmy, że podwyższenie szybkości przepływu ma wpływ na szybkość procesu tylko do pewnej granicy, a następnie wzrasta jedynie zawartość chlorku metylowego w gazach odlotowych. Wielkość ta zależy od rodzaju żelazokrzemu, katalizatorów i temperatury i wynosi około 60 cm³/min. 100 g Si, a przy bardziej aktywnym ładunku — 70 cm³/min. 100 g Si, co odpowiada 10 g/godz. 100 g Si. Szybkość liniowa gazu wynosiła w naszych warunkach około 20 cm/min., a czas styku z kontaktem ok. 2 min. Badania nad tym parametrem nie są jeszcze zakończone.

Temperatura procesu

Zauważyliśmy, że w wypadku aktywnego ładunku doświadczenie udaje się przeprowadzić w zakresie 270 — 300°, a gdy kontakt nie miał dostatecznej aktywności, dopiero powyżej 330°. Zanotowaliśmy wpływ temperatury na szybkość procesu, na gęstość produktów w kierunku niepożądanego wzrostu, a wreszcie na stopień pirolizy, którego wskaźnikiem była zawartość węgla oraz związków nienasyconych w gazach odlotowych. Obecnie rozpoczynamy doświadczenie w temperaturze

rze około 350°, a po zainicjowaniu reakcji obniżamy ją możliwie najbardziej: zwykle do 290°. Efekty egzotermiczne obserwowaliśmy tylko w okresach większej szybkości reakcji, zwykle na początku: temperatura wewnątrz reaktora przewyższała o 5 — 20°C temperaturę płaszcza, przy czym notowaliśmy zjawisko stopniowego przesuwania się strefy reakcyjnej od początku ładunku do końca.

Wpływ dodatkowo wprowadzanych gazów

W celu skrócenia długiego okresu aktywacji próbowaliśmy wprowadzać do reaktora chlor obok chlorku metylowego. W efekcie udało się obniżyć czas aktywacji takiego samego ładunku z 7 — 9 godz. do 4 — 5 godz. i podobnie czas reakcji z 65 godz. do 56. Z drugiej strony jednakże wprowadzanie chloru wywoływało niepożądany gwałtowny wzrost temperatury nawet o 100 — 200° na skutek reakcji egzotermicznych chlorkowania krzemu. W produktach pojawiał się czterochlorek krzemu, co również nie było dobre. Sądymy obecnie, że aktywowanie chlorem jest raczej nie wskazane. Znacznie korzystniejsze okazało się stosowanie przy aktywacji wodoru, gdyż zabieg ten skrócił czas jałowego przepuszczania chlorku metylowego do 2 — 3 godz. pozwolił na obniżenie temperatury syntezy oraz przesunął skład produktów w kierunku najcenniejszego D. D. S. Poprzednio głównym produktem był M. T. S., a monomeru dwufunkcyjnego mimo rozmaitych zabiegów nie otrzymywano wcale. Zastosowanie miedzi redukowanej wodorem i stosowanie wodoru przy aktywacji spowodowało, że obok M. T. S. pojawiły się pokaźne ilości D. D. S. rzędu 20 — 40% w surowej mieszaninie. Wynik ten potwierdza częściowo dane jednego z patentów o konieczności zachowania warunków beztlenowych (11) przy syntezie metylochlorosilanów. Planujemy dalsze prace nad badaniem wpływu rozmaitych gazów wprowadzanych przed i w czasie przepuszczania chlorku metylowego.

Skraplanie produktów

W pierwszych doświadczeniach próbowaliśmy dwustopniowego chłodzenia wodą i lodem, ale wkrótce przekonaaliśmy się, że jest to niewystarczające. Wprowadzenie skraplacza chłodzonego mieszaniną mrozącą alkoholu ze stałym CO₂ wykazało, że już w —20°C zbierają się znaczne ilości ciekłych produktów, a obniżenie temperatury jeszcze tę ilość powiększa. Kontynuowaliśmy badania w dwóch kierunkach: obniżania temperatury chłodnic i zwiększania ich powierzchni. Próby z dostawianiem dodatkowych chłodnic wykazały, że skraplanie zachodzi tylko w pierwszych, a więc, że powierzchnie ich są dostatecznie duże. Staraliśmy się wobec tego o obniżenie temperatury. Efekty tych doświadczeń ilustruje tablica 7.

Tablica 7.

Nr dośw.	Chłodnica I		Chłodnica II		Chłodnica III	
	temp. °C	ilość skroplona g	temp. °C	ilość skroplona g	temp. °C	ilość skroplona g
7	+15	224	—5	128	—25	33
14	+15	323	—5	129	—25	56
59	0	432	—25	233		
91	0	415	—50	506*		
106	0	190	—70	126*		
120	—15	851	—70	230*		

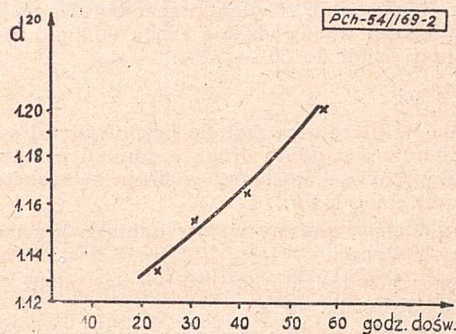
*) po odjęciu frakcji nieprzereagowanego chlorku metylowego.

Jak widać, do skroplenia produktów syntezy wskazane jest możliwie największe obniżenie temperatury chłodnic. Badanie składu produktów wykazało, że nawet przy chłodzeniu do —15° z gazami nieskroplonymi uchodzi jeszcze ok. 20% związków o temperaturze wrzenia powyżej +20°.

W celu uniknięcia strat cennych produktów, gazy te wprowadzamy do dużej płuczki z dnem porowatym, napełnionej butanolem. Ulegają tam one przemianom w wartościowe pochodne estrowe. Ważnym parametrem jest u nas szybkość skraplania produktów, sygnalizująca o przebiegu procesu. Mierzymy ilość kropli spływających z chłodnicy w ciągu 1 minuty, oraz ilość cieczy zebranej w odbieralniku w ciągu godziny. Przy normalnym przebiegu syntezy doświadczalnej (z 200 g Si)

wielkości te wahają się w granicach 7 — 15 kropli na min. i 5 — 12 g/godz.

O przebiegu syntezy orientuje nas także gęstość produktów, która stopniowo rośnie, sygnalizując o zmianie składu produktów w kierunku wzrostu zawartości M. T. S. na niekorzyść D. D. S. Dla przykładu podajemy zmiany gęstości produktów w doświadczeniu 110 (rys. 2).



Rys. 2

Wyniki doświadczeń nad syntezą

Doświadczenia ocenialiśmy na podstawie wydajności ogólnej produktów z jednostki wagi czystego krzemu, ich składu i szybkości procesu. Oznaczaliśmy także w niektórych próbach stopień przemiany krzemu i chlorku metylowego.

Jak już podawaliśmy (tabl. 3, 4 i 5), wydajność ogólna wahała się w granicach 2 — 3,5 g/g Si, a ostatnio osiągnęliśmy nawet 4,25 g/g Si. Są to cyfry całkowicie zgodne z danymi literatury. Znaczne wahania obserwujemy natomiast w składzie produktów, a szczególnie zawartości podstawowych monomerów. Jak wspomniano wyżej, w literaturze spotyka się również znaczne rozbieżności, a powtarzalność wyników nie jest ciągle jeszcze zadowalająca. Oznaczanie składu jest zadaniem trudnym, gdyż destylacja małych próbek na niewielkich kolumnkach laboratoryjnych nie daje czystych związków, ale mieszaniny. Metody analityczne wobec tego, że produkty składają się z kilku a czasem kilkunastu związków są również niepewne. Opracowaliśmy wobec tego metody porównawcze, a mianowicie destylację próbki surowych silanów na małej kolumnie wzorcowej w jednakowych warunkach, oraz estryfikację próbki alkoholem butylowym i następną oznaczenie na drodze rektyfikacji zawartości monomerów dwu- i trójfunkcyjnego.

Początkowo głównym produktem był M. T. S., stanowiąc do 70% mieszaniny surowej. Obok niego otrzymywaliśmy 10 — 20% frakcji odpowiadającej SiCl₄, około 1% frakcji mogącej zawierać azeotrop SiCl₄ — T. M. S. i wreszcie 10 — 15% niżej wrzących produktów ubocznych.

Obecnie po uzyskaniu większej aktywności kontaktów i obniżeniu temperatury syntezy otrzymujemy: 15 — 30% D. D. S., 40 — 60% M. T. S., ok. 5% frakcji mogącej zawierać SiCl i T. M. S. oraz 5 — 10% frakcji niżej wrzących. Kilkakrotnie zawartość D. D. S. przekroczyła 50%. Monomeru jednofunkcyjnego T. M. S. dotychczas nie wyodrębniliśmy.

Jak już podaliśmy, udało nam się kierować syntezę w kierunku zwiększenia wydajności M. T. S. przez użycie cynku jako promotora. Obecnie staramy się przesunąć skład w kierunku wzrostu zawartości monomeru dwufunkcyjnego — D. D. S. Słuszniejszą oceną syntezy, od opartej na zawartości procentowej, jest rozpatrywanie wydajności poszczególnych monomerów w stosunku do użytego krzemu obliczane z wydajności ogólnej i zawartości czystych związków. Stanowią one najwłaściwszą ocenę syntezy, podczas gdy wydajność ogólna obejmuje także bezużyteczne produkty uboczne. Wydajności te kształtowały się w granicach 0,5 — 1,0 g D. D. S./g Si i 1,0 — 2,0 g M. T. S./g Si. Przeciętnie można przyjąć obecnie 0,8 g D. D. S./g Si i 1,5 g M. T. S./g Si.

Szybkość procesu zależy od aktywności mieszaniny kontaktowej i warunków prowadzenia, a zwłaszcza od temperatury. Waha się ona w dość szerokich granicach: od 2 do 6 g/godz. 100 g Si.

Stopień przemiany krzemu wyliczaliśmy z zawartości krzemu w użytym surowcu i w wypoalkach. Tę ostatnią oznaczano nam w Dziale Fizyki Technicznej IChO, gdzie opracowano odpowiednią metodę analizy spektrograficznej (31). Osiągaliśmy wyniki 79 — 83% przemiany, najzupełniej zadowalające w zestawieniu z danymi literatury.

Stopień przemiany chlorku metylowego oznaczaliśmy kilkakrotnie na podstawie ważenia ilości wprowadzonej, skraplania całkowitego gazów odlotowych w -70°C i następnej destylacji skroplin na kolumnie Dewisa z oddzieleniem frakcji CH_3Cl w granicach -24° do -22°C . Konwersja ta zależy nie tylko od szybkości reakcji, ale przede wszystkim od szybkości wprowadzania chlorku metylowego. Przeciętnie zużyliśmy $7-9 \text{ g CH}_3\text{Cl/g Si}$, wprowadzając go z szybkością $0,1 \text{ g/g Si/godz.}$ i osiągając stopień przemiany 80 do 93% . Przy większej szybkości wprowadzania rzędu $0,13 \text{ g/g Si/godz.}$ stopień przemiany spadł do $50-72\%$.

Wnioski

1) Opisana w literaturze metoda bezpośredniej syntezy metylochlorosilanów jest dobrą drogą produkcji monomerów silikonowych w oparciu o dostępny w kraju żelazokrzem i techniczny chlorek metylowy.

2) Stwierdziliśmy znaczny wpływ gatunku krzemu na przebieg syntezy i wyniki.

3) Najlepszym katalizatorem jest wg nas miedź świeżo zredukowana w ilości ok. 10% .

4) Zanotowaliśmy wpływ cynku na skład produktów w kierunku wzrostu zawartości M. T. S. na niekorzyść D. D. S.

5) Optymalny przepływ chlorku metylowego wg dotychczasowych wyników wynosi 10 g/godz. 100 g Si .

6) Przy dostatecznie aktywnej mieszaninie kontaktowej syntezę można prowadzić w $280-300^{\circ}$.

7) Stosowanie przy aktywacji wodoru jest wskazane, gdyż obniża to temperaturę procesu, zmniejsza zużycie chlorku metylowego, skraca czas doświadczenia i przesuwają skład w kierunku monomeru dwufunkcyjnego — D. D. S.

8) Dla skroplenia produktów konieczne jest chłodzenie gazów poreaacyjnych do temperatury niższej od -15° .

9) Wydajność surowej mieszaniny wahała się od $2,5-3 \text{ g/g Si}$, zawartość D. D. S. od $15-30\%$ i wyżej, a M. T. S. $40-60\%$.

10) Stopień przemiany krzemu dochodzi do 83% , chlorku metylowego do 93% .

Otrzymano 16.VI.54.

Literatura

1. Barry A. J., De Prec L. (Dow Chemical Co.), Pat. amer. 2488487 (1949)

2. Brit. Thomson Houston Co., Pat. ang. 626519 (1949)
3. Brit. Thomson Houston Co., Pat. ang. 637941 (1950)
4. Brit. Thomson Houston Co., Pat. ang. 622516 (1949)
5. Brit. Thomson Houston Co., Pat. ang. 645314 (1950)
6. Brit. Thomson Houston Co., Pat. ang. 575674 (1947)
7. Compagne Fr. Th. Houston, Pat. franc. 961856 (1950)
8. Decker R., Holtz, Pat. szwajc. 282375 (1952)
9. Dow Chemical Co., Pat. ang. 609507 (1948)
10. Farbenfabr. Bayer, Pat. szwajc. 273697 (1951)
11. Farbenfabr. Bayer, Pat. szwajc. 275795 (1951)
12. Farbenfabr. Bayer, Pat. szwajc. 279908 (1952)
13. Farbenfabr. Bayer, Pat. szwajc. 280469 (1952)
14. Gilliam W. F., Meals R. N. (Gen. Elec. Co.) Pat. amer. 2466412 (1949)
15. Goldschmidt A., D. B. P. 3411 G (1951)
16. Holzapfer L., Z. Elektrochemie, **54**, 273 (1950)
17. Hurd D. T., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1057 (1945)
18. Hurd D. T. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2466429 (1949)
19. Levine A. A. (Du Pont de Nemours Co.), Pat. amer. 2478493 (1949)
20. Patnode W. J. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2380997 (1945)
21. Reed Ch. E., Coc J. T., Schaylor F. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2389111 (1945)
22. Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **67**, 963 (1945)
23. Rochow E. G. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2380995 (1945)
24. Rochow E. G. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2380996 (1945)
25. Rochow E. G., Gilliam W. F. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2380998 (1945)
26. Rochow E. G. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2483373 (1949)
27. Rochow E. G., Inorg. Synth., III, 56 (1950)
28. Rościszewski P., Przem. Chem., (**33**)**10**, 153 (1954)
29. Sauer R. D., Hedsell E. M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3590 (1948)
30. Sellers J. E., Scotia, Davis J. L. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2449821 (1945)
31. Skalska S., Przemysł Chem., (**33**)**10**, 90 (1954)
32. Spring M. M., Gilliam W. F. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2380998 (1945)
33. Spring M. M., Gilliam W. F. (Gen. Elec. Co.), Pat. amer. 2380999 (1945)
34. Topczew A. W., Namietkin N. S., Dokł. Akad. Nauk **78**, 295 (1951)

Rozdzielanie metylochlorosilanów i wyodrębnianie monomerów

P. Rościszewski i Z. Sobiczewski

661.718.5:547.245-113

Instytut Tworzyw Sztucznych

Przeprowadzono wstępne prace nad rozdzieleniem metylochlorosilanów na drodze destylacji frakcjonowanej nie osiągając zadowalających wyników. Opracowano metodę pośrednią rozdzielania przez pochodne butoksykowe, łatwiejsze do wyodrębnienia w stanie czystym.

Проведены вступительные исследования по разделению метилхлорсиланов путем фракционной дистилляции, причем получены неудовлетворительные результаты. Разработан косвенный метод разделения через производные бутоксила, которые удобнее выделить в чистом виде.

Separation of methyl chlorosilanes by fractional distillation did not give satisfactory results. An indirect method of separating through butoxylic derivatives which can readily be isolated in pure state has been given.

W wyniku syntezy bezpośredniej metylochlorosilanów otrzymuje się złożoną mieszaninę kilku, a czasem nawet kilkunastu związków. Ponieważ proces prowadzi się w temperaturach bliskich temperatury pirolizy chlorku metylowego, mieszanina poreaacyjna zawiera obok metylochlorosilanów $(\text{CH}_3)_x \text{SiCl}_{4-x}$ silny niecałkowicie podstawione $(\text{CH}_3)_x \text{SiH}_y \text{Cl}_{4-x-y}$; węglowodory złożone z 2-7 atomów C, a także ślady wielochloropochodnych tych węglowodorów. Tak np. przy syntezie metylochlorosilanów metodą bezpośrednią z frakcji trójmetylochlorosilanu (57°) wydzielono węglowodory z 6 atomami węgla: 2- i 3-metylopentan tworzące się w przybliżeniu w jednakowych ilościach (ogółem $14,7\%$ ciężaru frakcji). Z tej samej frakcji wydzielono także niewielką ilość chlorku etylidenu CH_3CHCl_2 . We frakcji dwumetylodwuchlorosilanu (70°) również zaobserwowano obecność węglowodorów (2-metyloheksan i 3-metyloheksan) w ilości $0,04\%$ (1). Temperatury wrzenia produktów głównych są bardzo zbliżone, co utrudnia dobre rozdzielanie (tab. 1).

Jak można się zorientować z poniższego zestawienia, rozdzielanie tych metylochlorosilanów na drodze prostej destylacji nie jest łatwe. Szczególną trudność przedstawia rozdzielanie metylotrójchlorosilanu i dwumetylodwuchlorosilanu (różnica t. wrz. 4°). Wg danych teoretycznych dotyczących destylacji dla mieszaniny o powyższej różnicy t. wrz. potrzeba kolumny o sprawności 68 pótek (2). Rozdzielenie jest dalej komplikowane tworzeniem mieszanin azeotropowych, przedstawicielem których jest azeotrop czterochlorku krzemu z trójmetylochlorosilanem o t. wrz. $54,7^{\circ}\text{C}$ zawierającym $35,2\%$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Poza omówionymi trudnościami, wynikłymi z własności fizycznych (jak bliskie temperatury wrzenia), proces destylacji komplikuje wybitna wrażliwość tych związków na działanie wody co pociągają za sobą konieczność stosowania absolutnie suchej aparatury.

Obszerną pracę na temat destylacji metylochlorosilanów opublikowali niedawno W. F. Gilliam i współprac. (7). Opisując prace innych autorów nad destylacją surowych metylo-

Tabela 1
Stałe fizyczne chloro- i metylochlorosilanów

W z ó r	N a z w a	t. wrz. °C	gęstość d
SiHCl ₃	trójchlorosilan (chloroform krzemowy)	31,8	1,35 (0°)
CH ₃ SiHCl ₂	metylodwuchlorosilan	41,0	1,105 (27°)
(CH ₃) ₃ SiCl	trójmetylochlorosilan	57,3	0,853 (27°)
SiCl ₄	czterochlorek krzemu	57,6	1,48 (20°)
CH ₃ SiCl ₃	metylotrójchlorosilan	66,2	1,27 (20°)
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	dwumetylodwuchlorosilan	70,2	1,06 (25°)

chlorosilanów na kolumnie o 88 półkach teoretycznych przy stopniu deflagmacji 20:1 do 50:1 autorzy ci stwierdzają, że: 1) frakcja odbierana w granicach 48—60° zawiera również związki wrzące w 27—70°, 2) czterochloru krzemu nie udało się wyodrębnić w stanie czystym ze względu na tworzenie się azeotropu z trójmetylochlorosilanem. 3) zawartość chloru w wyodrębnionym metylotrójchlorosilanie nie odpowiadała ilości teoretycznej. Reedowi i Schreiberowi udało się oddzielić metylotrójchlorosilan (MTS) od dwumetylodwuchlorosilanu (DDS), zawartość chloru dla obu związków nie odpowiadała jednakże teorii. Giliam powtórzył pracę swoich poprzedników, konstruując aparaturę całkowicie odciętą od wilgotnej atmosfery. Użył kolumny Stedmana o 72 półkach teoretycznych z precyzyjną głowicą i miernikiem, gdzie umieszczony areometr wykazywał gęstość poszczególnych frakcji. Destylację prowadzono w atmosferze azotu. Poszczególne frakcje rozdzielano na podstawie odczytów temperatur wrzenia i gęstości destylatu. W wyniku szeregu przeprowadzonych rektyfikacji autor ten stwierdził, że: 1) mieszaninę MTS z DDS można roz-

gają one na chemicznym przekształceniu metylochlorosilanów w pochodne łatwiejsze do rozdzielania. Droga dalszej przeróbki można z nich z powrotem otrzymywać metylochlorosilany już jako związki czyste, albo też używać ich zamiast tych ostatnich jako monomerów do otrzymywania tworzyw silikonowych.

Najwcześniej opisano estryfikację tlenkiem etylenu. R. O. Sauer opatentował rozdzielanie mieszaniny azeotropowej TMS i SiCl₄ (przez traktowanie tlenkiem etylenu w temperaturze 54—85°C w ciągu około 10 godzin) i destylację otrzymanych estrów chloroetylowych (13). Obszerną pracę na temat estrów chloroetylowych opublikowali R. O. Sauer i W. Patnode (14). Wysłęli oni hipotezę dotyczącą mechanizmu reakcji chlorosilanów z tlenkiem etylenu, wg której pierwszym stadium reakcji jest przyłączenie chlorowodoru obecnego zawsze w chlorosilanach na skutek ich hydrolizy do tlenku etylenu:

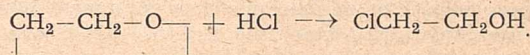


Tabela 2
Azeotropy trójmetylochlorosilanu i SiCl₄

SiCl ₄	T M S	T. wrz. skł. drugiego °C	T. wrz. azeotr.	Zawartość % w mieszaninie	
				(CH ₃) ₃ SiCl	SiCl ₄
Składnik drugi					
T M S	SiCl ₄	57,6	54,7	35,2	64,8
	Acetonitryl	57,3	54,7		
Akrylonitryl	Acetonitryl	82,0	49,0	92,6	90,6
	Akrylonitryl	82,0	56,0		
		79,0	51,2		
		79,0	57,0	93,0	89,0

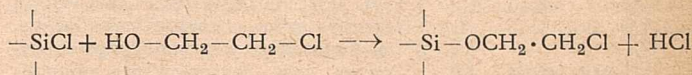
dzielić na drodze destylacji frakcjonowanej otrzymując czyste składniki, 2) oznaczył następujące temperatury wrzenia dla obydwóch metylochlorosilanów:

$$\text{MTS} : 66,1 \pm 0,1^\circ\text{C}, \text{DDS} : 70,2 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

Szczególnie trudne jest rozdzielanie trójmetylochlorosilanu (TMS) i czterochloru krzemu (SiCl₄), które jak wspomniano tworzą mieszaninę azeotropową. Metody rozdzielania na drodze chemicznej opiszemy później, a obecnie zajmiemy się metodami stosującymi dodawanie obojętnych czynników azeotropowych. Prace R. O. Sauera (12) pozwoliły na dobranie odpowiednich związków dających z obu składnikami tej mieszaniny azeotropy o różnych temperaturach wrzenia. Korzystne okazały się nityle alifatyczne (tab. 2). Jak widać dogodnie do rozdzielania azeotropy z obu interesującymi nas silanami dają acetonitryl i akrylonitryl, w obu przypadkach różnice temperatur wrzenia wynoszą 6—70°C, a ilość potrzebnego drugiego składnika waha się w granicach 7—11%. Wydaje się, że metoda ta powinna dawać zadowalający efekt rozdzielania w sposób dość ekonomiczny. Oba nityle nie powinny przeszkadzać przy dalszym przerobieniu chlorosilanów na drodze hydrolizy, gdyż ulegną w warstwie wodnej przemianom na odpowiednie kwasy rozpuszczalne.

Jak widzimy, rozdzielanie na drodze destylacji jest trudne i wymaga skomplikowanej i kosztownej aparatury. To też nie dziwnego, że opracowano inne metody rozdzielania. Pole-

Drugim stadium ma być normalna alkoholiza wiązania Si—Cl:



Wydzielony chlorowódz reaguje z następną cząsteczką tlenku etylenu.

R. O. Sauer opisał również otrzymywanie innych pochodnych estrów metylochlorosilanów, m. in. etoksy- i butoksy- (15, 16). Estryfikację prowadzi się przy użyciu absolutnego alkoholu, pirydyny i obojętnego rozpuszczalnika wysokiego wrzącego: toluenu w przypadku estrów metylowych, ksylenu dla etylowych. Otrzymane pochodne estrowe metylochlorosilanów mają dość znaczne różnice temperatur wrzenia, lecz rozdzielanie i oczyszczanie ich komplikuje powstawanie mieszanin azeotropowych z alkoholami. Przez działanie zaś organicznych chlorków, jak chlorek benzoilu (6, 16) oraz PCl₅ (10) z estrów tych otrzymać można z powrotem odpowiednie chlorosilany. Poniżej podajemy zestawienie własności fizycznych omówionych pochodnych estrowych różnych metylochlorosilanów (tab. 3).

Jeżeli z chlorosilanów mamy otrzymać odpowiednie polimery, można wychodzić również z estrów prowadząc ich hydrolizę rozcieńczonym kwasem solnym i oddestylowując wydzielający się alkohol.

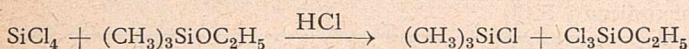
Tabela 3
Dane fizyczne chloro- i alkoksylsianów

Metylochlorosilany R_nSiCl_{4-n}	t. wrz. °C	Ester 2-chloroetylowy $R_nSi(OC_2H_4Cl)_{4-n}$				Ester metylowy $R_nSi(OCH_3)_{4-n}$				Ester etylowy $R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$				Ester butylowy $R_nSi(OC_4H_9)_{4-n}$				
		t. wrz. °C	p	d_4^{20}	n_D^{20}	% Cl	t. wrz. °C	p	d_4^{20}	n_D^{20}	t. wrz. °C	p	d_4^{20}	n_D^{20}	t. wrz. °C	p	d_4^{20}	n_D^{20}
$(CH_3)_3SiCl$	57,3	134,3	760	0,9443	1,4140	23,23	57,2	760	—	1,3679	75	760	0,7573	1,3741	124,6	760	0,7774	1,3925
CH_3SiHCl_2	41	95,7	18	1,1643	1,4431	34,91	81,7	760	—	—	—	—	—	140—142	760	—	—	—
$(CH_3)_2SiCl_2$	70,2	213	756	1,135	1,4420	32,66	—	—	—	—	111	760	0,8900	1,3839	187	760	0,8434	1,4058
CH_3SiCl_3	66,1	137	6	1,257	1,4562	37,77	121	760	—	—	143	760	0,8923	1,3835	234—235 115,0	760 10	0,8775	1,4106
$SiCl_4$	57,6	184	7	1,344	1,4641	40,98	50	760	1,031	1,3683	165,5	760	0,933	—	273—277 141—142 128—129	760 32 17	0,913 ²⁵ ₄	1,4131

Zamiast pirydyny przy estryfikacji chlorosilanów alkoholiemi alifatycznymi stosować można inne aminy trzeciorzędowe (17). Z podobny sposób otrzymuje się estry aromatyczne np. z fenolu.

Opisano ciekawą metodę rozdzielania azeotropu: TMS + $SiCl_4$ przez estryfikację fenolem (8). Estryfikację prowadzi się 10 godzin w temperaturze 70 — 225^o, a powstały trójmetylofenoksylsian $(CH_3)_3SiOC_6H_5$ oddestylowuje się w 174 — 185^o. Z pozostałości przez działanie rozcieńczonego ługu wyodrębnia się $Si(OC_6H_5)_4$, który ma t. t. 52—53^o t. wrz. 408^o.

Opatentowano także inną metodę rozdzielania tego azeotropu przez traktowanie trójmetyloetoksylsianem wobec HCl (9). Zachodzi reakcja:



Podobnie z równomolowej mieszaniny $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ i $SiCl_4$ wobec HCl w temp. 250 — 300^o odzyskuje się DDS (10).

Azeotrop TMS + $SiCl_4$ rozdzielć można także przez działanie wody (5). Otrzymuje się krzemionkę, którą rozpuszcza się w ługu sodowym oraz olej, z którego przez destylację wyodrębnia się sześciometylodwusiloksan (w skrócie MM) o wzorze $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$ o temp. wrz. 100,0—100,9^o. Związek ten dobrze zastępuje TMS przy otrzymywaniu polisiloksanów ulegając podczas tzw. linearyzacji*) wobec H_2SO_4 rozpadowi na grupy $(CH_3)_3SiO-$. Inną, dość rozpowszechnioną drogą rozdzielania metylochlorosilanów, a zwłaszcza wspomnianego azeotropu, jest otrzymywanie pochodnych fluorowych. Np. przez działanie fluorku cynku otrzymuje się trójmetylofluorosilan, który łatwo już można oddzielić od SiF_4 (4,11). Wygodne do rozdzielania okazują się również pochodne acetyloksylowe otrzymywane z bezwodnika octowego i metylochlorosilanów; mają one duże różnice temperatur wrzenia i są stosunkowo trwałe.

Spśród opisanych metod rozdzielania metylochlorosilanów największe znaczenie ma destylacja frakcjonowana. Wymagania stawiane kolumnom są duże: konieczna jest wysoka sprawność kolumn o 70 — 100 pólek teoretycznych i dobrze pracujące głowice. Ze względu na zbliżone temperatury wrzenia MCS słuszny jest wysoki stopień deflegmacji 20 : 1

do 50 : 1. Dla właściwej pracy kolumn konieczne jest zachowanie warunków adiabatycznych.

Wydaje się, że z pochodnych najlepsze są estry etylowe i butylowe. Pierwsze destylować można pod ciśnieniem atmosferycznym, są jednak mniej odporne na działanie wilgoci; drugie zaś wymagają destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym, ale są dość trwałe. Na uwagę zasługuje wymiana estrowa między chlorosilanami a metyloalkoksylsilanami, metyloacetoksylsilanami itp.

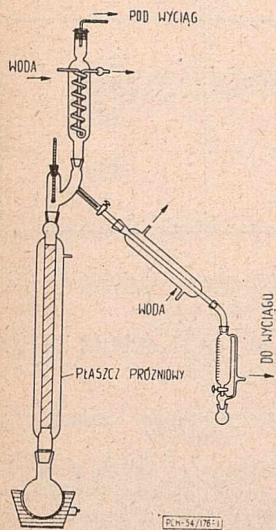
Omówiona literatura wykazuje, że rozdzielanie metylochlorosilanów jest zadaniem dość trudnym i kosztownym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

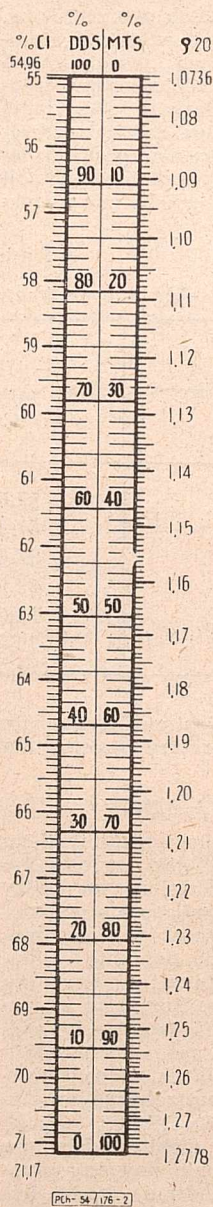
W oparciu o dane z literatury jak również doświadczenia z ČSR i NRD zbudowano możliwie sprawną w naszych warunkach aparaturę do destylacji frakcjonowanej (rys. 1). Wypełnienie kolumny o wysokości 1,2 m stanowiły heliski, tzn. szklane spiralki; sprawność jej oznaczono na 14 pólki, teoretycznych. Po zmianie wypełnienia na pierścienki z siatki fosforobronzowej wydajność układu zwiększyła się do 27 pólki teoretycznych. Układ skalowano mieszaniną benzenu i czterochloru węgla przez destylację z całkowitym zawracaniem flegmy, badając współczynnik refrakcji destylatu i cieczy w kubie.

Przeciętna ilość produktu doświadczenia bywa rzędu 500—600 g. Rozdzielenie tej ilości cieczy w celu zbadania składu wymagałoby przy dużym zawrocie flegmy długiego czasu. Wprowadzono więc metodę kontrolnej destylacji dla każdej partii produktu posługując się zestawem uwidocznionym na rys. 1. Polega ona na rozdestylowaniu określonej ilości surowca i odebraniu frakcji w ustalonym zakresie temperatur (tab. 4).

Frakcje III i IV pozwalały na ocenę w dużym przybliżeniu ilości podstawowych składników syntezy, tj. MTS i DDS. Wielkością charakterystyczną dla nich jest gęstość, na podstawie której z pomocą odpowiedniego nomogramu (rys. 2) określa się procentowy udział każdego składnika w mieszaninie poddanej destylacji. W taki więc sposób mając ilości głównych związków ocenia się wynik syntezy.



Rys. 1 — Zestaw do destylacji kontrolnej



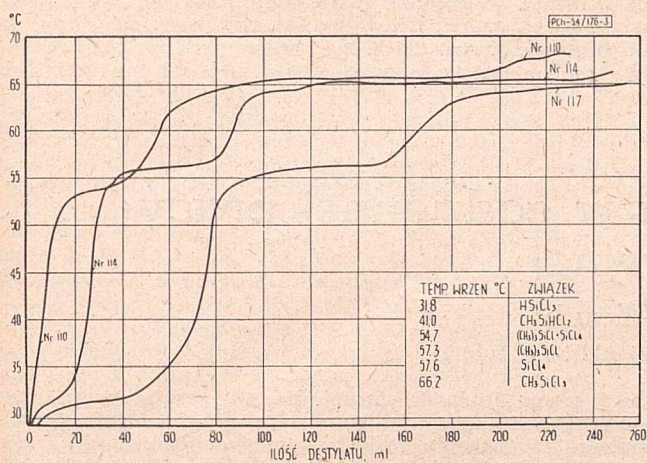
Rys. 2 — Skład procentowy MTS i DDS w mieszaninie w zależności od gęstości w temp. 20^o

*) Jest to jeden z etapów produkcji olejów silikonowych, dzięki któremu otrzymuje się olej o założonej długości łańcucha siloksanowego.

Tabela 4
Destylacja metylochlorosilanów

Nr frakcji	Zakres t. wrz. °C	Związki możliwe
I	≤ 53	(CH ₃) ₄ Si (26° C) SiHCl ₃ CH ₃ SiHCl ₂
II	53 — 59	(CH ₃) ₃ SiCl + SiCl ₄ (54°) azeotrop SiCl ₄ (CH ₃) ₃ SiCl gdy mało SiCl ₄
III	59 — 65	CH ₃ SiCl ₃ + SiCl ₄ CH ₃ SiCl ₃ + (CH ₃) ₂ SiCl ₂ gdy mało SiCl ₄
IV	65 — 68	CH ₃ SiCl ₃ + (CH ₃) ₂ SiCl ₂

Przebieg destylacji kontrolnych dokładnie obrazują krzywe wyniki z zależności temperatury wrzenia destylatu od jego ilości odebranej (rys. 3). Objętość produktu mierzono w równych odstępach czasu za pomocą wyskalowanego trójkąta Perkina, obserwując jednocześnie wzrost temperatury na szczycie kolumny. Dla przykładu omówimy wynik destylacji kontrolnej produktu doświadczenia 110. Mniej więcej 1/2 godziny po ustaleniu temperatury na szczycie kolumny otwierano kranik odbierając pierwsze porcje destylatu. Stopień



Rys. 3 — Przebieg destylacji kontrolnych surowych metylochlorosilanów

orosenia (deflegmacji) utrzymywano na poziomie ok. 15 ÷ 20 : 1. Temperatura destylacji wzrasta szybko przy stosunkowo małej objętości destylatu (ok. 20 ml) od 28,5^o do 53^o. W obszarze tym wrzesc mogą chloroform krzemowy (31,8^o) oraz metylochlorosilan (41^o). Kształt krzywej nie posiadającej odcinków poziomych w tym obszarze przemawia za nieobecnością tych związków lub ich nieznaczną ilością. Od temperatury 53,5^o na krótkim odcinku krzywa ma charakter zbliżony do prostej równoległej do osi odciętych; w tych warunkach wrzesc mieszanina azeotropowa czterochloru krzemu z trójmetylochlorosilanem (54^o). Ciąg dalszy krzywej jest mało charakterystyczny. Destylat złożony jest z mieszaniny czterochloru krzemu (57,6^o) lub trójmetylochlorosilanu (57,3^o) i wzrastającej zawartości metylotrójchlorosilanu. Od temperatury 62,5^o w miejscu przecięcia krzywej skład destylatu jest bardziej ustalony, a od temperatury 65,5^o krzywa przechodzi w prostą równoległą do osi odciętych; destylat o d₂₀ = 1,250 składa się prawdopodobnie z 88% metylotrójchlorosilanu i 12% dwumetylochlorosilanu**).

** Wzór nomogramu zapożyczono z NRD. Przedstawia on empirycznie uzyskaną zależność procentowej zawartości MTS i DDS w mieszaninie od jej gęstości w różnych temperaturach.

Po wyczerpaniu frakcji o powyższym składzie następuje wzrost temperatury do 67,5^o i dalej do 68,5^o, po czym destylacja ulega zakończeniu. Frakcja ostatnia o d₂₀ = 1,11 zawiera już tylko 20,5% MTS oraz 79,5% DDS. Jak widać, układ destylacyjny jest niewystarczająco sprawny do rozdzielania dwóch ostatnich monomerów. Uzyskać można przy jego pomocy wyodrębnienie mieszaniny tych związków z innych wrzających niżej. Mieszanina MTS i DDS w zależności od temperatury wrzenia może obfitować w składnik pierwszy (t. wrz. niższa) lub drugi (t. wrz. wyższa).

Nieco odmienny charakter posiada krzywa destylacji produktu doświadczenia 114. Stosunkowo powolny wzrost temperatury wrzenia obserwujemy na wysokości 30 — 32^o, co wydaje się wskazywać na obecność chloroformu krzemowego. Dalszy przebieg do temp. 54^o jest zbliżony do opisanego wyżej. Następnie mamy krótkotrwałe zatrzymanie temp. w 54^o (azeotrop) i dalej stopniowo wzrastającą temp. 55 — 56,2^o. Stałość temperatur obserwujemy od 65^o. Frakcja ostatnia posiada d₂₀ = 1,230 co równe jest zawartości 79,5% MTS i 20,5% DDS. Analogiczny do opisanego wyżej jest obraz destylacji kontrolnej produktu doświadczenia 117.

W przypadku zaś produktów syntezy prowadzonej w takich warunkach, że DDS nie powstawał, wyodrębnienie MTS było możliwe. Otrzymano ten monomer o czystości rzędu 99%.

Produkty destylacji kontrolnych wrzące poniżej 59^o zawierają obok azeotropu omówionego wyżej pewne ilości trójmetylochlorosilanu albo czterochloru krzemu nie związane w mieszaninie. Przez wielokrotną rektyfikację starano się wyodrębnić TMS. Rektyfikację takiej mieszaniny przedstawia wykres na rys. 4. Punkt przecięcia na wysokości 39 — 41^o odpowiada metylochlorosilanowi, dalej występuje długi odcinek w pobliżu temperatury wrzenia azeotropu. Frakcją odebraną w temp. 54,5 — 56,6^o wykazuje daleko idące podobieństwo własności fizycznych do TMS, gęstość jej wynosi d₂₀ = 0,962 (gęstość czystego TMS d₂₇ = 0,853). Dalszy ciąg destylacji mieszaniny niskowrzących metylochlorosilanów charakteryzuje się skokiem temperatury do 64^o i następnie systematycznym wzrostem do 65^o.

Z omówionego wyniku konieczność zainstalowania bardziej sprawnej aparatury do rozdzielania i wyodrębniania metylochlorosilanów. Prace w tym kierunku są już w stadium realizacji i być może, gdy artykuł ten ukaże się w druku, będziemy już w posiadaniu nowych wyników.

Rezultaty te skłoniły nas do obrania innych metod rozdzielania przez pochodne, które podobnie jak metylochlorosilany ulegają kondensacji na polimetylosiloksany. Najwygodniejsze do otrzymywania i rozdzielania okazały się pochodne butoksyłowe. Opracowano metodę stosowaną w ČSR, wg której wkrapla się z mieszaniną butanol do próbki metylochlorosilanów. Otrzymaną mieszaninę poddaje się destylacji pod ciśnieniem zmniejszeniem odpędzając chlorowódor i rozdzielając na frakcję alkoholową i estrową. Próby estryfikacji MTS na tej drodze dały dobre wyniki — osiągnęliśmy powtarzalną wydajność rzędu 80% przy stosunku molowym butanolu do MTS równym 3,3 : 1. Rozdzielanie okazało się łatwe na zwykłej aparaturze laboratoryjnej. Po szereg prób metoda estryfikacji MCS butanolem na zimno stała się zasadniczym kryterium oceny przebiegu syntezy oraz dobrą drogą dla otrzymania potrzebnych czystych monomerów w postaci estrów. Mieszaninę estrów rektyfikowano odbierając frakcje w stałym zakresie temperatur (tab. 5).

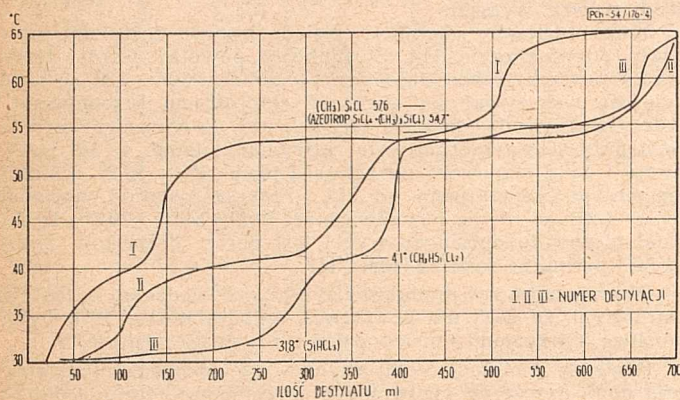
Tabela 5

Produkty estryfikacji kontrolnej

Frakcja	t. wrz. °C	d	Związek
I	poniżej 186	—	butanol i estry niżej wrzące
II	186 — 192	ca 0,845	surowy (CH ₃) ₂ Si(OC ₄ H ₉) ₂
III	192 — 230	ca 0,850	(CH ₃) ₂ Si(OC ₄ H ₉) i CH ₃ Si(OC ₄ H ₉) ₃
IV	230 — 236	ca 0,875	CH ₃ Si(OC ₄ H ₉) ₃

Główny nacisk położono na pochodną dwumetylodwubutoksy obok metylotrójbutoksy. Z międzyfrakcji przez powtórny rektyfikację wyodrębniono dwu- i trójmetylo pochodną w ilościach równoważnych. Wg prac czeskich estryfikacja monomeru DDS przebiega z wydajnością 70%.

Na tej podstawie wyliczono całkowitą ilość DDS w próbce kontrolnej. MTS z naszych doświadczeń ulega estryfikacji w 80% i ta wielkość służyła do obliczenia zawartości tego związku w mieszaninie wyjściowej. Estru trójmetylobutoksylowego nie wyodrębniono. Estry dwu- i trójbutoksylowe po powtórnej rektyfikacji wykazywały daleko idącą zgodność stałych fizycznych z teoretycznymi. Czystość ich była wystarczająca dla użycia ich jako monomerów do olejów i lakierów.



Rys. 4 — Destylacja niskowrzących MCS

Dla sprawdzenia przebiegu estryfikacji niecałkowicie podstawionych silanów przeprowadzono reakcję trójchlorosilanu (chloroformu krzemowego) z bezwodnym etanolem na gorąco. Otrzymano jako produkt frakcję 162—167° odpowiadającą estrowi ortokrzmowemu (165°) a nie przewidywanemu trój- etoksylianowi. Wynik ten mówi, że wiązanie Si—H uległo alkoholizacji podobnie jak wiązanie Si—Cl. Reakcja ta tłumaczy nam dławczy z produktów estryfikacji gazów odlotowych wyodrębnia się znaczne ilości całkowicie podstawionych estrów dwu- i trójfunkcyjnych, a nie znajduje się niecałkowicie podstawionych.

Obecnie pracujemy nad zastąpieniem butanolu alkoholem etylowym przy estryfikacji MCS ze względu na niższe tem-

peratury wrzenia odpowiednich estrów, co ma duże znaczenie w technice.

Na zakończenie podać należy wiadomości dotyczące stro- ny analitycznej rozdzielania. Dużą wagę przywiązywano do ścisłego oznaczania gęstości, wykorzystując w tym celu aparat używany w pracach nad silikonami w NRD, a opisany w „Chemische Technik“ Nr 1 z r. b. Aparat działa na zasadzie naczyn połączonej i pozwala na zbadanie próbki objętości 2 cm³. W czystych lub prawie czystych metylochlorosilanach oznaczano również chlor przez hydrolizę próbki i analizę metodą Volharda. Dla metylobutoksylianów opierano się na oznaczeniu gęstości i współczynnika załamania światła; analizy chemicznej nie robiono.

Stwierdzić należy, że chociaż posiadamy już obecnie metodę laboratoryjną wyodrębniania czystych monomerów, prac nad rozdzielaniem nie należy uważać za ukończone i będą one kontynuowane nadal.

Otrzymano 15.VI.54

Literatura

1. K. A. Andrianow i A. A. Zdanow, Usp. chim., 21, 207 (1952)
2. A. J. Bierlin, Technika laboratornej raboty w organiczeskiej chemii, Moskwa, 1952
3. A. F. Bidaud i P. Dumont, Pat. franc. 950 583 (1950)
4. Thompson, Pat. bryt. 629 719 (1949)
5. Thompson, Houston Co., Pat. bryt. 646 481 (1950)
6. Thompson, Houston Co., Pat. bryt. 591 857 (1947)
7. W. F. Gilliam, E. M. Hadsell, A. A. Liebafsky, M. M. Spring, J. Am. Chem. Soc. 73, 4252 (1951)
8. P. A. Di Giorgio, A. E. Newkirk, Pat. USA 2 485 366 (1949)
9. M. J. Hunter, Ph. C. Servais, Pat. bryt. 647 181 (1950)
10. E. Larsson, B. Smith, Svensk. Kem. Fiel., 62, 87 (1950)
11. A. E. Newkirk (General El. Co.), Pat. USA 2 449 818 (1948)
12. R. O. Sauer i E. M. Hadsell, J. Am. Chem. Soc., 70, 4258 (1948)
13. R. O. Sauer, Pat. USA 2 381 139 (1945)
14. R. O. Sauer, W. Patnode, J. Am. Chem. Soc., 67, 1548 (1945)
15. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 66, 1709 (1944)
16. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 68, 138 (1946)
17. W. Simpson i Matropol Wichers, Pat. bryt. 635 726 (1949)

Dział analityczny

Chromatografia bibułowa w codziennej pracy laboratoryjnej

J. Opieńska-Blauth

545.84

Zakład Chemii Fizjologicznej Ak. Med. Lublin

W zestawieniu nowoczesnych metod laboratoryjnych dla celów analitycznych szczególnymi zaletami odznacza się metoda chromatografii bibułowej. Systematyczny przegląd wszystkich metod chromatograficznych podaje Raczynski⁹⁾. W zasadzie wyróżniamy dwa główne kierunki w metodyce chromatograficznej: jeden oparty na zasadzie adsorpcji zwany chromatografią adsorpcyjną, która zapoczątkowana została w pracach Cwieta⁵⁾, i drugi oparty na zasadzie współczynników rozdzielenia między dwie fazy rozpuszczalników nie mieszające się ze sobą. O ile podporę mechaniczną dla jednej z faz stanowi bibuła, metoda nosi nazwę chromatografii bibułowej. Właściwego początku chromatografii rozdzielczej należy szukać w pracach nie tyle już Cwieta, ile Schönbeina¹⁰⁾ i Goppelsroedera⁶⁾ z zakresu analizy kapilarnej. Masowy ruch rozwojowy metodyki chromatografii bibułowej datuje ukazanie się podstawowej pracy metodycznej Consdena, Gordona i Martina²⁾. Powodem tej szybkiej adaptacji metody w różnych dziedzinach badań o znaczeniu teoretycznym i praktycznym są niewątpliwie zalety powyższej metody, z których bezsprzecznie najcenniejsze są teoretycznie nieograniczone możliwości stosowania jej do wszystkich znanych związków zarówno nieorganicznych jak i organicznych. Podkreślić również należy, że do rozdzielania chromatograficznego mieszanin potrzebne są nieznaczne, a nawet śladowe tylko ilości badanych substancji, że metoda nadaje się w szczególności do rozdzielania homologów, a w końcu, że aparatura jest niezmiernie prosta i dostępna dla każdego laboratorium chemicznego. Do cech ujemnych metody należą niewątpliwie: długotrwałość badań chromatograficznych w zestawieniu z innymi metodami analitycz-

nymi i szereg trudności raczej dla nas przejściowych, spowodowanych brakiem wysokogatunkowych bibuł filtracyjnych, większego asortymentu rozpuszczalników organicznych i substancji wzorcowych o wysokim stopniu czystości. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie możliwości rozwoju techniki chromatograficznej u nas i przystosowania jej do codziennych badań laboratoryjnych w oparciu o dotychczasowe osiągnięcia. Sporo danych do tego artykułu daje nam Krakowska Konferencja Chromatograficzna odbyta w maju w 1954 roku, która zgromadziła przeszło 400 uczestników z całej Polski z zakresu różnych specjalności chemicznych. W znacznej części uczestnikami byli sympatycy metody, którzy zachęceniu jej prostotą, dostępnością i sukcesami, chcieliby ją zastosować na swym terenie do codziennych badań laboratoryjnych. Głównym celem artykułu byłoby przedstawienie w oparciu o materiały Konferencji i doświadczenia własne sposobów opanowania trudności w dotychczasowych warunkach laboratoryjnych naszych ośrodków badawczych, usługowych i produkcyjnych w zakresie rozpowszechniania techniki chromatografii bibułowej. Omówienie teoretycznych podstaw chromatografii bibułowej nie będzie wchodziło w zakres tematu tego artykułu, ponieważ sami teoretycy metody prowadzą jeszcze dyskusje na temat roli samej bibuły. Wbrew pierwotnym bowiem przypuszczeniom należy przyjąć, że struktury żelowe stanowiące mechaniczną podporę (w naszym wypadku bibuła) same biorą udział czynny w procesie rozdzielania³⁾. Faza bowiem wodna nie stanowi czystej fazy płynnej lecz kompleks celulozowo-wodny o pewnych swoistych cechach. Bibuła filtracyjna stanowi z jednej strony oparcie dla żelu (część włók-

nista bibuły) a z drugiej strony ma charakter żelu, który zachowuje się aktywnie w stosunku do wody i rozdzielanych substancji. Jeden z teoretyków chromatografii bibułowej Burma (1953) widzi dwa procesy przebiegające podczas chromatograficznego rozdziału, jeden to właściwy proces rozdzielczy, główny szlak w chromatografii rozdzielczej bibułowej, a drugi poboczny oparty na adsorpcji samej bibuły. W dalszej części artykułu przedstawiamy udoskonalenia dotyczące aparatury i sprzętu chromatograficznego obecnie stosowanego i zwrócę uwagę w szczególności na odczynniki i bibułę stosowane w metodyce chromatografii bibułowej. W zasadzie główną aparaturę dla celów chromatografii bibułowej stanowią szczelne kamery, w których odbywa się spływ substancji po bibule. W piśmiennictwie opisane są różnorodne kamery zarówno pod względem rodzaju materiału, z którego są zbudowane, jak kształtu i wielkości. Naszym zdaniem kamery drewniane, pierwotnie zalecane, nie są najlepsze ze względu na wysychanie się i trudności w uszczelnianiu. Znaczenie lepsze pod tym względem są kamery szklane przykryte płytami szklanymi po uszczelnieniu ich odpowiednim smarem. Dobór wielkości i kształtu kamer uzależnia się od rodzaju i własności rozdzielanych substancji. Koniecznym warunkiem dobrych wyników jest uzyskanie stanu nasycenia kamery parami rozpuszczalników i utrzymanie go w czasie całego doświadczenia. Ponadto konieczne jest zachowanie stałej temperatury w czasie rozwijania się chromatogramu. Dopuszczalne różnice temperatur nie powinny przekraczać w zasadzie 2—5 stopni. Przy dłuższych, kilkanaście lub kilkadziesiąt godzin trwających doświadczeniach, pożądane jest umieszczenie kamer w odpowiednich dla tego celu termostatach. Doskonałe usługi oddają nam suszarki rentgenowskie do suszenia filmów, w których temperatura może być regulowana w granicach 20—30° z wahaniami nie przekraczającymi 2 stopni. W zależności od rodzaju techniki chromatograficznej dobieramy odpowiedni typ kamery. Do chromatografii zstępującej stosujemy kamery raczej kształtu szafkowego z rynienkami u góry dla fazy. Arkusze bibuły krajemy w paski o różnych dostosowanych do potrzeb wymiarach. Faza niewodna spływa przy tej technice pionowo z góry na dół po pasku bibuły. Przy stosowaniu techniki wstępującej używane są często kamery cylindryczne, walcowe, a bibuła pod postacią pasków albo, przy chromatogramach dwukierunkowych, kwadratów zwiniętych w kształcie walców. Faza niewodną umieszcza się na dwie kamery w krystalizatorach albo płytkach Petriego. Faza niewodna wznosi się po bibule pionowo z dołu do góry. W technice krążkowej używane są jako kamery krystalizatory, płytki Petriego lub eksykatory, a bibułę stosuje się pod postacią sączków o różnych średnicach. Najtrudniejszy problem stanowi w naszych obecnych warunkach odpowiednia bibuła filtracyjna wysokogatunkowa nadająca się dla celów analizy chromatograficznej. Ogólnie wiadomo, że dobre wyniki w analizie chromatograficznej zależą głównie od jakości bibuły. Dotychczas bezkonkurencyjne są jeszcze bibuły Whatmana. Do rozdzielania większości substancji stosuje się bibułę Whatmana nr 1. Dla uzyskania szybszego spływu używany jest nr 4, a gatunek nr 54 wykazuje szczególną wytrzymałość mechaniczną i nadaje się dla długotrwałych spływów. W Niemczech stosowane są niektóre gatunki bibuły Schleicher-Schüllla. W monografiach Cramera⁴⁾ i Blocka⁵⁾ podana jest charakterystyka bibuły różnych gatunków. Dowiadujemy się, że z bibuły Schleicherowskich najbardziej zbliżone do bibuły Whatmana nr 1 są bibuły o numeracji 2043 b, a bibuły o numeracji 2040 a i b do Whatmana nr 4. W ZSRR przygotowuje się dla celów chromatograficznych bibuły lniane specjalnej jakości. Z bibuły niemieckich wymienić jeszcze należy firmę Macherey, Nagel, Co Duren, która zaleca różne gatunki swoich bibuły dla celów chromatografii.

W Polsce nie jest przewidziana, jak nas poinformowano, w najbliższym czasie produkcja bibuły wysokogatunkowych. Dlatego sprawa zaopatrzenia naszych pracowni w bibuły przez centrale importowe stanowi problem doniosłej wagi. Nawet bibuły wysokogatunkowe specjalne dla celów chromatograficznych wymagają dla niektórych analiz wstępnego oczyszczenia na drodze przemycania kwasami lub rozpuszczalnikami organicznymi, np. 8-oksychinoliną, która usuwa ślady metali zanieczyszczających bibułę. Jak to wynika z naszych wielokrotnych doświadczeń, zabiegi te niszczą bibułę, powodują jej kruchość i nieodporność na czynniki wywołujące. Zabiegiem tym można poddawać niekiedy tylko odporniejsze gatunki bibuły. W technice chromatograficznej ważną rolę odgrywa odpowiednie przygotowanie roztworów do analizy chromatograficznej. Ilość substancji wykrywanych na bibule jest uzależniona w pierwszym rzędzie od czułości reakcji barwnej. W samej już tylko grupie aminokwasów spotykamy znaczne różnice w czułości odczynu ninhydrinowego. Podczas gdy dla niektórych

aminokwasów dolną granicą czułości są nawet dziesiąte części mikrograma, to dla innych uzyskujemy zabarwienie dopiero przy 25 mikrogramach i wyżej. Na ogół jednak dla większości analizowanych substancji 20—30 mikrogramów daje już plamy zbyt duże, rozlane, niekształtne, z zaciekami. Największą trudność sprawiają nam zbyt duże różnice stężeń poszczególnych składników w badanych mieszaninach. W analizie chromatograficznej niekorzystne są na ogół substancje towarzyszące, a w szczególności sole mineralne, które utrudniają rozdzielanie się mieszaniny i wpływają wybitnie na zmiany w współczynnikach R_f . Zniekształcanie plam na skutek obecności soli mineralnych jest spowodowane naruszeniem równowagi między fazami na skutek obecności jonów hydrofilowych. Usuwanie soli mineralnych przeprowadza się albo przy pomocy elektrodializy w prostych aparatach konstrukcji Gordona⁷⁾ albo przez zastosowanie wyciągów pirydynowych dla cukrowców, w końcu przy pomocy wymienników jonowych. Należy przypuszczać, że produkcja krajowych wymienników jonowych, dzięki pracom Katedry Technologii Organicznej pod kierunkiem prof. Rabka, zastąpi nam niedostępne zagraniczne wofatyty, amberlity i lewatyty. Do nakrapiania, czyli nanoszenia badanych roztworów służyć mogą zwykle mikropipetki odpowiednio wykalibrowane. Zalecane są dla tych celów mieszalniki stosowane do prób hematologicznych. Dolną część mikropipety obejmującą około 4 mikrolitrów kalibrujemy przy pomocy rtęci. Dopływ płynu może być regulowany przy pomocy zacisku sprężynowego w rurce według Borkowskiego (Opieńska-Blauth 1954)⁸⁾. Najdoskonalsze dla celów ilościowych są strzykawki Agla produkcji angielskiej. Przy roztworach rozcieńczonych stosuje się nakrapianie wielokrotne. Po każdej kropli należy wysuszyć plamę przy pomocy suszarki fryzjerskiej. Przy organizowaniu pracowni chromatograficznej należy pamiętać, że suszarka fryzjerska stanowi niezbędny sprzęt w zestawie aparatury chromatograficznej. Z rozpuszczalników organicznych stosowanych najczęściej do przygotowywania mieszanek dla układów fazy niewodnej wymienić należy: fenol, butanole, pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, propanol, alkohol amyłowy, kolidynę, pikolinę, i inne. Źródła nabycia tych związków w kraju nie są jeszcze ogólnie znane i zaopatrzenie się w nie w centralach odczynnikowych budzi duże trudności. Konieczne jest oczyszczenie nawet najlepszych technicznych produktów. Pożądane jest przygotowywanie świeżych układów, a w szczególności wtedy, gdy stosuje się obok alkoholu w układzie również kwasy. Zachodząca w układzie estryfikacja zmienia właściwości jego w stosunku do rozdzielanych substancji. Obecnie zalecane jest stosowanie w miejsce pierwszorzędowych alkoholi trzeciorzędowych nie ulegających estryfikacji. Niektórzy autorzy zwracają uwagę na zjawisko demiksji w czasie spływu, z którym należy się liczyć w szczególności wtedy, gdy w układzie są kwasy o wysokim współczynniku hydrofilności, np. kwas solny, względnie octowy.

Dla celów identyfikacji rozdzielanych substancji służą reakcje barwne przystosowane do bibuły. Odczynniki silnie kwaśne, względnie zasadowe, niszczą bibułę, nie znajdują wobec tego zastosowania dla celów chromatografii bibułowej. Najkorzystniejsze dla powyższych celów są odczyny grupowe odpowiadające pewnej grupie substancji zbliżonych chemicznie. Np. wymienić tu należy odczyn redukujący z azotanem srebra i amoniakiem, odczyn ninhydrinowy dla aminokwasów, odczyn z chlorkiem żelazowym dla fenoli, odczyn jodowy dla wielu substancji, reakcję fluorescencji przy pomocy lampy kwarcowej i wiele innych. Niektóre z nich są dlatego cenne, ponieważ wywołane plamy mogą być z łatwością usuwane bez zniszczenia bibuły. Ze względu na szybkość wysychania plam pożądane jest stosowanie roztworów acetonowych względnie alkoholowych. Technika wywoływania może być dwójaka: przez zanurzenie albo rozpylanie. W zasadzie technika rozpylania jest lepsza i ogólnie jest stosowana. Przy zanurzeniu chromatogramów może nastąpić przesunięcie plam. Warunkiem dobrego rozpylenia pod postacią rosy a nie spryskiwania kroplami jest posługiwanie się dobrym rozpylaczem. Dotychczasowej konstrukcji rozpylacze nie są jeszcze doskonałe. Sprawa opracowania projektu dobrego rozpylacza szklanego dla celów chromatograficznych jest niezmiernie aktualna.

W końcu podkreślić należy konieczność posługiwania się w chromatografii bibułowej substancjami wzorcowymi. Identyfikacja związków na podstawie współczynników R_f w piśmiennictwie jest na ogół zawodna i prowadzi do wielu błędów. Pełny asortyment substancji wzorcowych jest rzadko spotykany w naszych pracowniach. Brak substancji wzorcowych stanowi obok bibuły najpoważniejszą może bolączką pracowni chromatograficznych.

Do niedawna chromatografia bibułowa służyła wyraźnie tylko dla celów jakościowych. W ciągu ostatnich dwu lat zaznaczyło się wyraźnie przesunięcie w kierunku metodyki ilościowej. Dotychczasowe próby oznaczeń ilościowych oparte na liniowych zależnościach między wielkością plamy, natężeniem barwy i stężeniem substancji nie dały zadowalających wyników. Obecnie zalecana jest technika bezpośredniego oznaczania intensywności plam przy pomocy densimetrii. W końcu technika eluowania plam i zastosowanie do oznaczeń w eluatach mikrometod kolorymetrycznych jest najczęstszą stosowaną i uznana za najlepszy ze sposobów oznaczeń ilościowych w chromatografii bibułowej. Reasumując charakterystykę aparatury i sprzętu dla celów chromatografii bibułowej, należy stwierdzić, że wyposażenie pracowni chromatograficznej powinno obejmować:

- 1) Kamery różnych typów dla techniki wstępującej, zstępującej i krążkowej.
- 2) Rynienki dla techniki zstępującej.
- 3) Termostaty dla kamer.
- 4) Bibułę wysokogatunkową w arkuszach i krążkach.
- 5) Mikropipety (mieszalniki hematologiczne) wykalibrowane.
- 6) Suszarki fryzjerskie.
- 7) Rozpuszczalniki organiczne do przygotowania układów.
- 8) Rozdzielacze do przygotowywania układów.
- 9) Suszarki do suszenia chromatogramów.
- 10) Rozpylacze.
- 11) Odczynniki do wywoływania.
- 12) Lampę kwarcową analityczną.
- 13) Maski ochronne przed trującymi parami.
- 14) Przyrządy do oznaczania współczynników R_f .
- 15) Fotokolorymetr, względnie fotometr, spektrofotometr dla celów oznaczeń ilościowych w eluatach.
- 16) Densimetry.

Konferencja chromatograficzna w Krakowie w maju 1954 roku wykazała, że szereg ośrodków w Polsce pracuje już przy pomocy metod chromatograficznych i zwycięsko pokonywuje trudności w zaopatrzeniu. Sądzą, że celowe i uzasadnione będzie zaznajomienie czytelników z pracami chromatograficznymi naszych ośrodków badawczych na podstawie materiałów z Konferencji. Z konieczności pominięte te ośrodki, które nie ujawniły się w referatach lub dyskusji i nie są mi znane z innych zjazdów względnie publikacji. Pozwoli to wszystkim zainteresowanym metodą, zarówno tym, którzy już wprowadzili ją do swoich badań, jak i tym, którzy zaczynają się nią interesować, pokonać pewne trudności metodyczne i zaopatrzeniowe.

I. Kraków: 1) Zakład Chemii Fizjologii. Ak. Med. zajmuje się elektroforezą białek i cukrowców i rozdzielaniem aminokwasów przy pomocy różniczkowych testów barwnych.

2) Zakład Chemii Nieorganicznej U. J. przeprowadza badania nad demiksją układów w czasie rozwijania się chromatogramów i zmian we współczynnikach.

3) Zakład Chemii Ogólnej U. J. podał projekty kilku prostych przyrządów do pomiarów R_f i przeprowadził analizę chromatograficzną glukozydów występujących w liściach tytoniu i naparstnicy purpurowej.

II Lublin: 1) Zakład Chemii Fizjologii. Ak. Med. posiada doświadczenia w zakresie chromatografii kwasów organicznych, cukrowców, α -ketokwasów, aminokwasów, estrów heksozofosforowych. Zajmuje się elektroforezą białek. Stosuje metody chromatograficzne do badań metabolizmu bakteryjnego i dla celów analizy klinicznej.

2) Zakład Chemii Ogólnej Ak. Med. opracował metodę zagęszczania rozcieńczonych roztworów na bibule przy pomocy odwróconej techniki krążkowej.

3) Zakład Chemii Ogólnej i Fizjologii. Wydz. Wet. UMCS przeprowadza badania nad składem aminokwasowym w materiałach biologicznych roślinnych o ważnym znaczeniu praktycznym.

III Łódź: 1) Zakład Chemii Fizjologii. Ak. Med. bada skład kwasów nukleinowych przy pomocy metodyki chromatograficznej.

2) Zakład Chemii Organicznej Ak. Med. stosuje metodę chromatografii bibułowej do rozdzielania glukozydów i kwasów organicznych.

IV Poznań: 1) Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Ak. Med. przeprowadza rozdzielanie witamin z grup B przy pomocy chromatografii bibułowej.

2) Zakład Chemii Ogólnej U. P. przeprowadza rozdzielanie anionów z mieszanin metodą chromatografii bibułowej i mikrochromatograficzne analizy niektórych stopów.

3) Zakład Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Ekonomicznej przeprowadza badania metodyczne nad rozdzielaniem substancji w zmodyfikowanej technice krążkowej i badania nad alkaloidami w polskich łubinach.

V Warszawa 1) Państw. Zakł. Hig. — Oddział Antybiotyków przeprowadza badania składu i budowy penicilin, streptomycyny i oznaczanie witaminy B₁₂ przy pomocy chromatografii bibułowej.

2) Państw. Zakł. Hig. — Dział Inżynierii Sanitarnej przeprowadza wykrywanie niektórych pierwiastków śladowych w wodach naturalnych metodą chromatografii bibułowej.

3) Państw. Zakł. Hig. — Dział Badania Żywności stosuje metodę chromatografii bibułowej do rozdzielania barwników używanych w przemyśle spożywczym.

4) Zakład Chemii Ogólnej Ak. Med. stosuje metodę chromatografii bibułowej do badań hydrolizatów białek.

VI Wrocław: Zakład Chemii Fizjologii. Ak. Med. stosuje metodę chromatografii bibułowej do badań peptydów, aminokwasów w hormonie ACTH.

Na zakończenie wnoszę projekt o utworzenie na łamach „Przemysłu Chemicznego” działu informacyjnego z zakresu chromatografii. W dziale tym byłyby ewentualnie zamieszczane komunikaty o postępach metodycznych chromatografii, bliższe dane o aparaturze, bibule, sprzęcie, odczynnikach, pomysły racjonalizatorskie, pozycje bibliograficzne ciekawszych artykułów, książek, monografii, podręczników, ich oceny i charakterystyka.

Literatura

1. R. J. Block, Paper Chromatography, New York, 1952
2. Conden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin, Biochem. J. 38, 224 (1944)
3. M. Kotake, F. Sakan, M. Nakamura, S. Seroch, J. Am. Chem. Soc. 73, 2973 (1951)
4. F. Cramer, Papierchromatographie, Weinheim 1953.
5. M. S. Cwiet, Trudy Warszawskiego Obszczestwa Jestestwoispyta-telej Otdielenija Biologii (1889)
6. F. Goppelsroeder, Über Kapillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen sowie über Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen, Wien 1889
7. A. H. Gordon, Angew. Chem. 61, 367 (1949)
8. J. Opieńska-Blauth, Post. Hig. Med. Doświad. 8, 289 (1954)
9. R. R. Raczyński, T. B. Gapon, Chromatografia w biologii, Moskwa — Leningrad 1953.
10. Schönbein, Verhandlungen der Naturforschung Ges. Basel III (1) 1861

Mikrobiologiczna metoda oznaczania witaminy B₆ w preparatach wielowitaminowych

St. Tuszyńska, K. Myszkowska, W. Woźniak, K. Lewandowska

Instytut Leków — Warszawa

577.16B₆

Opierając się na badaniach Atkina opracowano mikrobiologiczną metodę oznaczania zespołu witaminy B₆ w preparatach wielowitaminowych przy pomocy *Saccharomyces carlsbergensis* 4228. Podano sposób otrzymywania hydrolyzatu kazeiny wolnego od witaminy B₆ za pomocą naświetlania promieniami nadfioletowymi. Ustalono optymalne stężenie zawiesiny szczepu oraz technikę równomiernego posiewania. W celu dokładnego nasycenia tlenem zastosowano jednolite wstrząsanie próbek w stałej temperaturze. Opracowana metoda umożliwia oznaczanie witaminy B₆ w preparatach wielowitaminowych zawierających duże ilości witaminy B₁ (tiaminy).

На основании метода Аткина разработано микробиологическое определение комплекса витамина В₆ в мультивитаминных препаратах при помощи *Saccharomyces carlsbergensis* 4228. Изложен метод получения гидролизата казеина без витамина В₆ при помощи ультрафиолетового излучения. Установлена оптимальная концентрация суспензии штамма и техника равномерного посева. Целью точного насыщения кислородом пробы встряхивались равномерным образом при постоянной температуре. Разработанный метод сделал возможным определение витамина В₆ в мультивитаминных препаратах, содержащих большое количество витамина В₁ (тиамина).

On the basis of the Atkin test a microbiological method of determining vitamin B₆ complex in multivitamin preparations using *Saccharomyces carlsbergensis* 4228 has been found. Means of preparing casein hydrolysate free of vitamin B₆ using ultraviolet rays have been given. Optimal concentration of strain dispersion and the technic of homogeneous inoculation have been established. To provide saturation with oxygen uniform shaking of samples at constant temperature has been applied. The method enables determining vitamin B₆ in multivitamin preparations containing large quantities of vitamin B₁ (thiamine).

Witaminę B₆ można oznaczać metodami chemicznymi, biologicznymi i mikrobiologicznymi.

Metody chemiczne mają zastosowanie przy oznaczaniu czystych preparatów tej witaminy, biologiczne zaś są długotrwałe i kosztowne. Dlatego też zwrócono uwagę na możliwość oznaczania witaminy B₆ przy pomocy mikroorganizmów.

W roku 1938¹⁾ zauważono, że kompleks witaminy B₆, w skład którego wchodzi pirydoksyna, pirydoksal i pirydoksamina, sprzyja rozwojowi bakterii i drożdży. Ponieważ bakterie kwasu mlekowego jak *Lactobacillus casei* i *Streptococcus faecalis* nie reagują jednakowo na obecność wszystkich form witaminy B₆²⁾, badacze zwrócili uwagę na drożdże.

Najbardziej odpowiednimi organizmami dla oznaczania całego kompleksu witaminy B₆ okazały się drożdże należące do różnych gatunków rodzaju *Saccharomyces*.

Stosowano drożdże *Saccharomyces cerevisiae*³⁾, *Saccharomyces carlsbergensis*⁴⁾, *Saccharomyces oviformis*⁵⁾ i *Saccharomyces Ludwigi*⁶⁾. Okazało się, że mikroorganizmem, dla którego czynnikiem wzrostowym w jednakowym stopniu są wszystkie postacie witaminy B₆, jest *Saccharomyces carlsbergensis*⁷⁾, w przeciwieństwie do *Saccharomyces cerevisiae*, dla którego pirydoksamina wykazuje 40%, a pirydoksal 46% aktywności pirydoksyny. Natomiast aktywność *Saccharomyces oviformis* w stosunku do pirydoksalu i pirydoksaminy jest o 40% wyższa niż w stosunku do pirydoksyny⁷⁾.

Później badacze jak Snell i Rannefeld, Miller i Bauman⁹⁾ oraz Hopkins¹⁰⁾ opierali się w swych pracach na metodzie Atkina, wprowadzając niewielkie modyfikacje.

Badacze radzieccy oznaczali pirydoksynę przy pomocy *Saccharomyces Ludwigi* K. M. Wprowadzili oni uproszczone podłoże, w którym ekstrakt drożdżowy dostarczał niezbędnych dla rozwoju mikroorganizmów czynników wzrostowych⁴⁾.

Celem naszej pracy było opracowanie metody ilościowego oznaczania zespołu witaminy B₆ w preparatach leczniczych wielowitaminowych, w badaniu których metody chemiczne oznaczania witaminy B₆ wobec dużych ilości tiaminy były bardzo utrudnione.

Część doświadczalna

Mając do dyspozycji szczep *Saccharomyces carlsbergensis* 4228 oraz otrzymany przez nas bezwitaminowy hydrolyzate kazeiny zastosowano następującą pożywkę podstawową⁴⁾:

1. Roztwór soli i cukru	25 ml
2. Cytrynian potasu	5 ml
3. 10% hydrolyzate kazeiny	4 ml
4. Roztwór chlorowodoru tiaminy	2,5 ml
5. Roztwór inozytoli	2,5 ml
6. Roztwór biotyny	1,0 ml
7. Roztwór pantotenianu wapnia	2,5 ml

Po dokładnym wymieszaniu podanych składników roztwór dopełniono wodą destylowaną do 50 ml.

Składniki pożywki podstawowej

1. Roztwór soli i cukru:

2,2 g KH ₂ PO ₄
1,7 g KCl
0,5 g CaCl ₂ ·2H ₂ O, lub 0,38 g CaCl ₂ bezwodnego
0,5 g MgSO ₄
0,01 g FeCl ₃
0,01 g MnSO ₄

200,0 g bezwodnej glikozy

Rozpuszczono i dopełniono do 1000 ml wodą destylowaną.

2. Roztwór cytrynianu potasu:

100,0 g cytrynianu potasu
20,0 g kwasu cytrynowego rozpuszczono i dopełniono wodą destylowaną do 1000 ml.

3. Hydrolyzate kazeiny przygotowany wg naszej metody¹¹⁾ poddano naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi, aby zniszczyć ślady witaminy B₆. W tym celu 20 ml hydrolyzatu kazeinowego naświetlano lampą kwarcową w ciągu 4 godz. na płytce Petriego umieszczając ją w odległości 20 cm od źródła światła.

4. Roztwór chlorowodoru tiaminy o stężeniu 10 µg/ml

5. Roztwór inozytoli o stężeniu 1 mg/ml

6. Roztwór biotyny o stężeniu 0,8 µg/ml

7. Roztwór pantotenianu wapnia o stężeniu 100 µg/ml

Standardowy roztwór chlorowodoru pirydoksyny

50 mg chlorowodoru pirydoksyny wysuszonego w ciągu 24 godz. w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu rozpuszczono w 500 ml 25% etanolu. Roztwór przechowywano w chłodni.

Z tak przygotowanego roztworu macierzystego sporządzano każdorazowo roztwór roboczy o stężeniu 10 mµg/ml.

Przygotowanie próbki do oznaczenia

Do badania odważano lub odmierzano pipetą próbkę odpowiadającą 2 mg witaminy B₆. Po dokładnym rozpuszczeniu próbki w wodzie destylowanej przygotowywano roztwór o stężeniu 10 mµg/ml.

Pożywka stała dla przechowywania szczepu

Kulturę *Saccharomyces carlsbergensis* 4228 przechowywano na skośnym agarze słodowym o składzie: agar 2%, brzczełka 4⁰/₀.

Kulturę przeszczepiano co trzy tygodnie, inkubowano w ciągu 24 godz. w temp. 30°C i przechowywano w chłodni.

Przygotowanie zawiesiny szczepu do oznaczania

Ze świeżej 24-godzinnej kultury stałej spłukiwano jałowo solą fizjologiczną pewną ilość komórek drożdżowych do pro-

bówki. Po dokładnym wymieszaniu przygotowywano taką zawiesinę komórek drożdżowych, aby zmętnienie odpowiadało zmętnieniu zawiesiny 1 mg drożdży piekarskich w 1 ml soli fizjologicznej.

Pomiary zmętnienia przeprowadzano na fotokolorymetrze Bonet-Maury przy długości fali 650 milimikrona i filtrze czerwonym.

Po doprowadzeniu zawiesiny komórek drożdżowych do odpowiedniego zagęszczenia rozcieńczano ją dziesięciokrotnie solą fizjologiczną. Tak przygotowana zawiesina zawierała 0,1 mg drożdży w 1 ml.

Standart i próbki witaminy B₆ szczepiono 1 ml tej zawiesiny.

Przebieg oznaczenia

Do szeregu równoległych próbek o pojemności ok. 20 ml odmierzano po 5 ml pożywki podstawowej. Następnie do części próbek dodawano standartowy roztwór pirydoksyny w ilościach wzrastających od 0 do 40 µg na próbkę. Zawartość każdej próbki dopełniano wodą destylowaną do 9 ml.

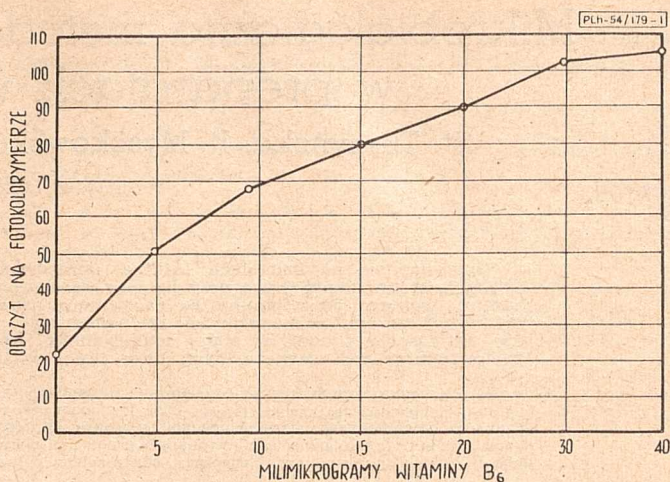
Analogicznie postępowano z szeregiem próbek, do których odmierzano badaną próbkę. Zakorkowane próbki wyjaławiano ogrzewając na łaźni wodnej w ciągu 20 minut. Po oziębieniu do ok. 30°C, każdą próbkę, oprócz ślepej próby, szczepiono 1 ml zawiesiny drożdży jałową pipetą lub strzykawką.

Celem równomiernego nasycenia tlenem zaszczipione próbki wstrząsano na trzęsawce w ciągu 16—18 godz. w stałej temp. 30°C. Bezpośrednio przed pomiarem zawartość każdej próbki dokładnie mieszano. Następnie przeprowadzano pomiary zmętnienia na fotokolorymetrze Kletta przy filtrze czerwonym. Otrzymane wyniki podano w tablicy 1.

Tablica 1

Odczyty na fotokolorymetrze w zależności od ilości witaminy B₆ dodanej do próbki

L. p.	standart			próbka		
	ml wit. B ₆ na prob.	µg wit. B ₆ na prob.	odczyty na fotokolorymetrze	ml wit. B ₆ na prob.	µg wit. B ₆ na prob.	odczyty na fotokolorymetrze
1	0	0	22	0	0	25
2	0,5	5,0	50	0,5	5,0	51
3	1,0	10,0	68	1,0	10,0	63
4	1,5	15,0	80	1,5	15,0	75
5	2,0	20,0	90	2,0	20,0	93
6	3,0	30,0	103	3,0	30,0	104
7	4,0	40,0	105	4,0	40,0	109



Krzywa standartowa witaminy B₆ uzyskana za pomocą pomiaru zmętnienia

Obliczanie wyników

W celu oznaczenia ilości witaminy B₆ wykreślano krzywą standartową w układzie współrzędnych. Na osi odciętych odmierzano ilości milimikrogramów witaminy B₆, a na osi rzędnych wartości otrzymane z pomiarów zmętnienia. Zawartość witaminy B₆ w badanych próbach obliczano przez przeniesienie wyników uzyskanych przy pomiarze zmętnienia na krzywą standartową.

Z otrzymanych wartości obliczano średnią, a z niej zawartość witaminy B₆ w 1 ml badanego roztworu. Zawartość witaminy B₆ w 1 gramie badanej próbki obliczano według wzoru:

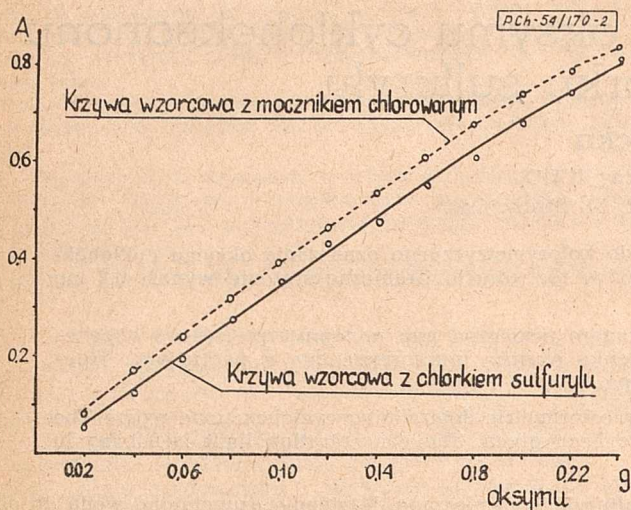
$$\mu\text{g wit. B}_6/\text{1g próbki} = \frac{\mu\text{g/1 ml} \times \text{objętość}}{\text{wagi próbki}}$$

Otrzymano 19.VI.54

Literatura

- Praca zbiorowa, Witaminy, Łódź, 1949
- E. E. Snell, J. biol. chem., 143, 519 (1942)
- R. J. Williams, Texas Bull., 4137, 24 (1941)
- Lawrence, Atkin, Schulz, Ind. Ing. Chem. Anal. Ed., 15, 141 (1943)
- P. Burkholder, Am. J. Bot., 30, 206 (1943)
- N. A. Pomożcznikow, M. N. Mejsel, Biochimia, 17, 5, 593 (1952)
- P. György, Vitamin Methods, New York 1950
- D. Melnick, M. Hochberg, J. Biol. Chem. 149, 361 (1943)
- E. E. Snell, A. N. Rannefeld, J. Biol. Chem. 149, 361 (1943)
- R. H. Hopkins, R. J. Remington, Bioch. J. 41, 110 (1947)
- St. Tuszyńska, K. Myszkowska, W. Woźniak i K. Lewandowska, Przem. Chem. 10 (33), 93 (1954)

Każdy naukowiec, inżynier, technik, racjonalizator musi wiedzieć co zostało opublikowane w prasie światowej na temat jego pracy — informują go o tym KARTY DOKUMENTACYJNE Instytutu Dokumentacji Naukowo-Technicznej, Warszawa, Al. Niepodległości 188



Oznaczenie stężenia granicznego (wykrywalności)

Oznaczenie to wykonano w następujący sposób: 10 ml roztworu zawierającego 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 mg oksymu cykloheksanonu umieszczono w rozdzielaczu, dodano 2 krople chlorku sulfurylu, 1 ml chloroformu i wytrząsano. Równocześnie wykonano z taką samą ilością wody, chlorku sulfurylu i chloroformu próbę ślepą. Po wytrząsaniu mieszaniny stwierdzono, że niebieskie zabarwienie warstwy chloroformowej występuje wyraźnie w próbce zawierającej 2 mg oksymu cykloheksanonu. W pozostałych próbkach nie zauważono zmiany zabarwienia warstwy chloroformowej. Następnie roztwory chloroformowe przeniesiono na płytkę porcelanową (z wgłębieniami) i obserwowano w miarę odparowywania chloroformu występowanie zabarwienia. Wraz z mniejszą zawartością oksymu cykloheksanonu intensywność barwy malała. W próbce zawierającej 0,2 mg oksymu niebieskie zabarwienie było jeszcze dostrzegalne. Poniżej tej ilości zabarwienia nie zaobserwowano.

Z powyższego wynika, że przy stosowaniu do chlorowania chlorku sulfurylu, najmniejszą ilością oksymu cykloheksanonu, którą jeszcze można wykryć, jest 0,2 mg w 10 ml roztworu.

Oznaczanie oksymu cykloheksanonu w roztworach

Wyodrębnianie oksymu cykloheksanonu. Reakcja chlorowania oksymu cykloheksanonu zachodzi ilościowo jedynie w stężonym kwasie octowym, (dopiero po otrzymaniu chloronitrozowej pochodnej można rozcieńczyć roztwór wodą, lecz nie więcej niż trzykrotnie). Z tego powodu w przypadku oznaczania oksymu cykloheksanonu w roztworach powstaje konieczność wyodrębniania go i rozpuszczania w lodowatym kwasie octowym.

W pracach tych wyodrębnianie przeprowadzano za pomocą wytrząsania z chloroformem w rozdzielaczu. Przy wyborze rozpuszczalnika kierowano się tym, że oksym rozpuszcza się łatwo w chloroformie, a ten ze względu na swój ciężar właściwy jest bardzo wygodny do rozdzielania.

Szczegółowy bieg postępowania był następujący: Próbkę oksymu cykloheksanonu rozpuszczono w 100 ml wody i wytrząsano w rozdzielaczu trzykrotnie z 15 mililitrowymi porcjami chloroformu. Połączony wyciąg chloroformowy umieszczono w kolbie destylacyjnej. Pozostały wodny roztwór zbadano w sposób podany przy oznaczeniu stężenia granicznego, w celu sprawdzenia do jakiego stopnia został wyekstrahowany oksym cykloheksanonu — niebieskiego zabarwienia nie

Tablica 1

Próbka	Zawartość oksymu w próbce w g	Odczyty absorpcji	Odpowiada zawartości oksymu w g	Błąd względny w %
I	0,125	0,42	0,122	- 2,4
II	0,150	0,505	0,146	- 2,7
III	0,175	0,59	0,170	- 2,9

stwierdzono. Następnie z połączonych wyciągów chloroformowych oddestylowano chloroform a pozostałość w kolbie rozpuszczono w 50 ml lodowatego kwasu octowego i oznaczono kolorymetrycznie. Otrzymane wyniki podaje tablica 1.

Powyższe wyniki wskazują, że zachodzi prawie całkowite wyekstrahowanie oksymu cykloheksanonu. Dokładność przeprowadzanego w ten sposób oznaczenia można uważać za wystarczającą.

Wpływ pH roztworu na oznaczenie oksymu cykloheksanonu. W celu zbadania wpływu pH roztworu postępowano w następujący sposób: Odważono trzy próbki po 0,2 g oksymu cykloheksanonu. Do próbki A dodano 10 ml 1n H₂SO₄ i po upływie 1/2 godziny 190 ml wody; do próbki B dodano 10 ml 1n H₂SO₄ i po upływie 15 minut 10 ml 1n NaOH a po następnych 15 minutach 180 ml wody. Próbkę C rozpuszczano w 200 ml wody. Po przeprowadzeniu ekstrakcji chloroformem, chloroform oddestylowano. Pozostałość rozpuszczono w 50 ml lodowatego kwasu octowego i oznaczono kolorymetrycznie.

W celu wyeliminowania ewent. błędów pomiarowych, spowodowanych małą dokładnością skali kolorymetru „Visomat”, pomiary wykonano za pomocą znacznie dokładniejszego absorpcjometru Hilgera typ 760, stosując te same filtry, a kiuwety o grubości 40 mm. Otrzymane z kilku pomiarów wyniki podaje tablica 2.

Tablica 2

	Odczyty absorpcji		
	Próbka A	Próbka B	Próbka C
Pomiar I	0,335	0,483	0,478
„ II	0,372	0,475	0,481
„ III	0,288	0,471	0,475

W próbce A w kwaśnym środowisku nastąpiła prawdopodobnie hydroliza oksymu cykloheksanonu, w wyniku której mniejsze ilości oksymu przeszły do warstwy chloroformowej, a więc absorpcja powstałej pochodnej chloronitrozowej była mniejsza. Natomiast w próbce B po zobojętnieniu mogła nastąpić reakcja odwrotna, w wyniku której oksym przeszedł całkowicie do warstwy chloroformowej, świadczy o tym wielkość absorpcji równa w granicach błędu metody absorpcji próbki C.

Dlatego też, aby otrzymać wyniki najbardziej zbliżone do właściwych, należy roztwory, w których ma być oznaczany oksym cykloheksanonu, zobojętnić — najlepiej wobec papierka Kongo. Przetrzymany kwaśnych roztworów powoduje otrzymanie niewłaściwych wyników pierwotnej zawartości w nich oksymu cykloheksanonu.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych prób można wyprowadzić następujące wnioski:

1) Do kolorymetrycznego oznaczania oksymu cykloheksanonu właściwsze jest stosowanie jako czynnika chlorującego zamiast mocznika chlorowanego chlorku sulfurylu, gdyż jest on trwały i łatwo dostępny a daje również dobre wyniki jak mocznik chlorowany.

2) Oznaczanie oksymu cykloheksanonu w roztworach należy przeprowadzać po uprzednim wyekstrahowaniu go chloroformem z zobojętnionego roztworu i oddestylowaniu chloroformu. Przetrzymany kwaśnych roztworów powoduje otrzymanie niewłaściwych wyników pierwotnej zawartości w nich oksymu cykloheksanonu, dlatego też roztwory, w których ma być oznaczony oksym cykloheksanonu, powinny być zobojętniane.

3) Graniczne stężenie oksymu cykloheksanonu dającego się wykryć za pomocą chlorku sulfurylu wynosi 0,2 mg w 10 ml roztworu.

Otrzymano 26.V.54.

Literatura

1. Wichterle, Hudlicky, Collection Trav. Chim. Tchechoslov. 12, 661 (1947)

KOŁOKWIUM CHROMATOGRAFICZNE

W dniach od 27 do 29 maja br. odbyło się w Krakowie organizowane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne kolokwium poświęcone chromatografii.

Miało ono na celu, w oparciu o referaty podstawowe i komunikaty z bieżących prac, zaznajomienie krajowych placówek badawczych z rozwojem chromatografii i zakresem rozwiązań u nas zagadnień chromatograficznych.

Na zjeździe obecnych było około 300 osób.

Liczenie reprezentowane były ośrodki badawcze fizjologiczne, biologiczne i medyczne (Państwowy Zakład Higieny, Akademie Medyczne w Lublinie, Łodzi, Krakowie i Warszawie). Również licznie przybyli przedstawiciele Uniwersyteckich Zakładów Chemii Fizycznej i Ogólnej z Lublina, Krakowa i Poznania, oraz Zakładów Chemii Nieorganicznej i Fizycznej z Warszawy i Zakładu Technologii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej. Słabiej natomiast reprezentowane były (z wyjątkiem I. Ch. O.) przemysłowe instytuty chemiczne.

Referaty podzielono na grupy odpowiadające poszczególnym metodom chromatografii. W pierwszej grupie były referaty poświęcone chromatografii kolumnowej, w drugiej — chromatografii potencjometrycznej, dalej chromatografii bibułowej i jonoforetycznej, elektroforetycznej, chromatopolarografii i w końcu chromatografii jonowymiennej.

Krótkie komunikaty z prac z każdej wymienionej dziedziny poprzedzone były dłuższymi referatami wstępnymi poświęconymi omówieniu ich podstaw teoretycznych, rozwoju i zastosowań.

Chromatografia kolumnowa. Prace prof. A. Waksmundzkiego i jego współpracowników z Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie nad zagadnieniami chromatografii kolumnowej dotyczyły matematycznego ujęcia selektywności rozdziału chromatograficznego, wpływu pH na adsorpcję selektywną kwasów i zasad organicznych, wpływu rodzaju adsorbenta i rozpuszczalnika na selektywność rozdziału zasad pirydynowych.

Komunikat z pracy J. Ościka i A. Waksmundzkiego pt. „Ilościowe wyrażenie selektywności rozdziału chromatograficznego i czynniki wpływające na zmianę jego wartości” podawał nowy zaproponowany przez A. Waksmundzkiego sposób ilościowej oceny selektywności, bardziej ogólny od dotychczas stosowanych i dogodniejszy w użyciu.

Omawiając pomiar adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów o różnym pH przeprowadzone na węglu aktywnym prof. A. Waksmundzki podał, że ze wzrostem pH adsorpcja najpierw wzrasta powoli, a następnie bardzo gwałtownie aż do pewnej wartości granicznej odpowiadającej roztworowi do połowy zobojętnionej zasady. Te graniczne wartości adsorpcji są różne dla poszczególnych zasad.

Wyniki badań nad wpływem rodzaju adsorbenta i rozpuszczalnika na selektywność rozdziału chromatograficznego zasad pirydynowych omawiane były w komunikacie J. Ościka.

Inne referaty związane z zagadnieniami chromatografii kolumnowej dotyczyły rozdziału chromatograficznego mieszanin azeotropowych (A. Waksmundzki UMCS Lublin) badań antybiotyków (Z. Kowczyk PZH w Warszawie) i rozdzielania aminokwasów na kolumnie skrobiowej metodą Steina — Moore'a (F. Lisowska, Zakład Chemii Fizjologicznej A. M. we Wrocławiu).

Chromatografia potencjometryczna. Podstawy chromatografii potencjometrycznej omówił prof. dr B. Kamiński z Krakowa we wstępnym referacie. Jako elektroda wskaźnikowa, która stosuje się do kontroli potencjometrycznej wycieku z kolumny, służy mikroelektroda antymonowa. Elektroda porównawczą jest elektroda kalomelowa. Małe zmiany potencjału spowodowane różnym składem wycieku wymagaia zastosowania bardzo czułego aparatu pomiarowego jakim jest elektrometr kwadrantowy lub binantowy. Do badań, od wyciek z kolumny jest cieczą nieprzewodzącą, mikroelektrode po zeszlifowaniu pokrywa się warstewką żelazku, krzemionkowego albo tytanowego o grubości dochodzącej do 10⁻⁷ cm. Warstewka ta zawierająca zawsze ok. 20% wody zapewnia właściwe środowisko do obserwacji zmian potencjału. Na jej powierzchni adsorbowane są i desorbowane substancje zawarte w onylwającej elektrode cieczy. Mogą to być substancje o charakterze zasad lub kwasów o własnościach redukujących lub utleniających itp. Mikroelektroda antymonowa wykazuje również zmiany potencjału wskutek adsorbowania niektórych substancji gazowych (np. brom,

chlor, acetylen, tlenek węgla itp.), co pozwala wykrywać te gazy w mieszaninach gazów obojętnych.

Podczas referatu rzucano na ekran obraz wskazówki elektrometru kwadrantowego połączonego z mikroelektrodą. Następowaly jej znaczne wychylenia, gdy do elektrody zbliżano naczynie z roztworem kwasu octowego lub amoniaku.

Jak wynika ze słów prof. B. Kamińskiego wykonanie elektrody antymonowej nie przedstawia większych trudności i są już specjaliści mogący dostarczyć ją na zamówienie placówek badawczych. Większą trudnością w stosowaniu tego typu chromatografii potencjometrycznej stanowi brak u nas w sprzedaży czułych elektrometrów. W niektórych jednak przypadkach mogą być one zastąpione elektrometrami produkowanymi w kraju.

W czasie kolokwium dostępne były do obejrzenia zestawy urządzeń samorejestrujących do kontroli wycieku z kolumny chromatograficznej lub z paska bibuły za pomocą aparatu z mikroelektrodą antymonową lub rtęciową elektrodą polaro graficzną. Ciągłą rejestrację osiąga się rzucając obraz wskazówki elektrometru na przesuwaną się błonę filmową.

Z zakresu chromatografii potencjometrycznej wygłoszono kilka komunikatów omawiających praktyczne zastosowanie tej metody. Dotyczyły one głównie prac nad kontrolą rozdziału chromatograficznego alkaloidów takich jak strychnina i brucyna. Ciekawszą pracę stanowi zastosowanie mikroelektrody antymonowej do chromatografii potencjometrycznej w roztworach benzynowo-alkoholowo-wodnych. (K. Gustaw i Z. Doliński, Zakład Chemii Fizycznej U. J. Kraków). Stwierdzono doświadczalnie, że zmiany potencjału w tym środowisku są znaczne i przeprowadzono rozdzielanie kwasów stearynowego i olejowego. Rozdzielenie jest lepsze w roztworach rozcieńczonych.

Chromatografia bibułowa. Szczegółowy referat z tej dziedziny napisany przez prof. J. Opieńską-Blauth zamieszczony jest w bieżącym numerze. W uzupełnieniu należy wspomnieć o ciekawych komunikatach z prac stosujących te metody, jak np. praca M. Wiewiórkowskiego (Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Ekonomicznej w Poznaniu) nad wpływem szeregu czynników wpływających ze sposobu wykonania chromatogramów na ich jakość i wartości współczynników R_f.

Na uwagę zasługuje również praca prof. A. Lewandowskiego (Zakład Chemii Ogólnej U. P.) nad ilościowym i jakościowym oznaczeniem szeregu kationów nieorganicznych. W tym samym Zakładzie W. Kiełczewski opracował metodę mikrochromatograficznej analizy niektórych stopów. Polega ona na stosowaniu bibuły impregnowanej odpowiednimi odczynnikami w postaci osadów, które reagują z rozdzielanymi jonami tworząc plamki barwnych związków. Powierzchnia plamki jest proporcjonalna do zawartości substancji.

Prof. P. Wierzchowski (Zakład Chemii Ogólnej A. M. Warszawa) omówił metodę chromatografii na płytach pokrytych adsorbentem i podał sposób pokrywania płytek oraz technikę przeprowadzenia rozdziału.

Nowa metoda chromatograficzna izolowania i zageszczania badanych substancji z rozcieńczonych roztworów została omówiona przez dr I. Krzeczowską (Zakład Chemii Ogólnej A. M. Lublin).

Chromatografia elektroforetyczna. Referat wprowadzający na powyższy temat wygłosił dr J. Krystosik (Zakład Chemii Fizjologicznej A. M. Lublin). Rozdzielanie odbywa się na bibule nasyconej roztworem buforowym, przez który przepływa stały prąd elektryczny. Metoda znajduje zastosowanie do rozdzielania substancji wędrujących w polu elektrycznym, głównie substancji wielkocząsteczkowych obdarzonych w roztworach koloidalnych ładunkiem elektrycznym, jak np. substancje białkowe. Rozdział następuje na związki o różnej szybkości wędrowania w polu elektrycznym. Elektrochromatogram wywołuje się przez zabarwienie, a stosunki ilościowe pomiędzy poszczególnymi frakcjami związku określa za pomocą analizy retencyjnej lub kolorymetrycznej. Metoda chromatografii elektroforetycznej odgrywa dużą rolę w badaniach enzymologicznych, endokrynologicznych i toksykologicznych, wprowadzana jest również do przemysłu farmaceutycznego i chemicznego. Zastosowania te ilustrują komunikaty z szeregu prac wykonanych w Akademii Medycznych w Lublinie, Krakowie, Łodzi i Poznaniu.

Metoda chromatopolarograficzna i jej zastosowanie zostało omówione w artykule prof. W. Kemuli zamieszczonym w 9 zeszytce czasopisma.

Chromatografia jonowymienne. Referaty poświęcone chromatografii jonowymiennej stanowiły pod pewnym względem odrębną część kolokwium.

Mając na względzie istniejące aktualne potrzeby, wielkie zainteresowanie tymi zagadnieniami w kraju oraz możliwości szerokiego zastosowania wymienniczy jonowych w chemicznych laboratoriach i w przemyśle wypada stwierdzić, że ta nowa dziedzina wiedzy potraktowana została na kolokwium zbyt marginesowo.

Omawiana na zjeździe tematykę da się w ogólnym zarysie podzielić na trzy kierunki dotyczące: 1) syntezy jonitów, 2) zastosowania jonitów w chemii analitycznej, 3) prac badawczych nad nowymi możliwościami zastosowania wymienniczy jonowych w przemyśle.

Zagadnienia związane z syntezą jonitów zreferowane zostały przez prof. T. Rabka i mgr inż. J. Lindemana (Polit. Wrocław) oraz prof. W. Kuczyńskiego i dr L. Ramlau (Zakład Techn. Chem. U. P.).

T. Rabek i J. Lindeman omówili budowę jonitów, zwracając szczególną uwagę na cechy układu szkieletu wielkocząsteczkowego, gęstość siatki przestrzennej i rolę polarnych grup solubilizujących oraz na własności mechaniczne, własności pęcznienia i wymagania stawiane wymienniczom jonowym. W dalszym ciągu podali możliwości syntezy układów polikondensacyjnych i polimerizacyjnych oraz metody wprowadzenia do nich grup jonogennych charakterystycznych dla odpowiednich anionitów lub kationitów. Następnie omówiono kwestię selektywności jonitów i metody uzyskiwania wysokiej zdolności selektywnego rozdzielenia — jonity silnie, średnio i słabo kwaśne lub zasadowe, jonity amfoteryczne, redoksowe, optycznie czynne, oraz posiadające układ N^- . Na zakończenie zreferowano własne osiągnięcia z dziedziny syntezy jonitów.

Referat W. Kuczyńskiego i L. Ramlau dotyczył serii doświadczeń nad otrzymywaniem wymienniczy jonowych z węgla brunatnego, oceny wyprodukowanych przez nich jonitów oraz możliwości ich zastosowań.

Do ciekawszych prac o kierunku analitycznym należały omówione przez A. Waksmundzkiego badania nad adsorpcją wymienną zasad pirydynowych i ich chlorowodoroków z rozтворów wodnych na jonitach escarbo wodorowe i escarbo sodowe. W wyniku badań otrzymano dwa szeregi adsorpcyjne: 1) na escarbo wodorowym szeregi wolnych zasad — pirydyna, 4-pikolina, 3-pikolina, 2-pikolina, 2,6-lutydina, sym. kolidyna; 2) na escarbo sodowym — chlorowodoroki pirydyny, 3-pikoliny, 4-pikoliny, 2-pikoliny, 2,6-lutydyny.

Kolejność tych szeregów wykazała wzrost sorpcji ze wzrostem stałych dysocjacji i ciężaru cząsteczkowego. Znaczna selektywność tych związków wskazuje na możliwości ich rozdzielania i oznaczania.

Referowane również w części analitycznej prace mgr H. Witkowskiego (Zakład Chemii Ogólnej U. P.) dotyczyły preparowania bibuły obsadzonej jonitem. Kationit karboksylowy o jasnej barwie po dokładnym zmieleniu zmieszany był z papką bibułową, z której została zrobiona bibuła zawierająca między włóknami celulozy ziarenka jonitu. Przy pomocy takiej bibuły przeprowadzono oznaczania twardości wody i otrzymano powtarzalne wyniki.

Metoda oddzielania żelaza trójwartościowego od kationów dwuwartościowych opracowana przez mgr W. Kielczewskiego (Zakład Chemii Ogólnej U. P.) polegała na reakcji wtórnej na anionicie obsadzonym grupami funkcyjnymi $-H_2PO_4^-$, który posiada zdolność wiązania żelaza trójwartościowego podczas gdy inne jony (Cu, Ni, Co) przechodzą niezwiązane.

Mgr B. Borowiecka (Państw. Zakład Higieny) podała opracowaną przez siebie metodę oznaczania streptomycyny na amberlicie IRC-50 o grupach funkcyjnych obsadzonych sodem.

W części komunikatów dotyczących zastosowań jonitów w przemyśle prof. St. Zagrodzki (Zakład Techn. Środków Spoż. Pol. Łódź) omówił możliwości oddzielania kwasu cytrynowego i szczawiowego za pomocą wymienniczy jonowych. Praca w tym kierunku przeprowadzona była na kolumnie anionitowej obsadzonej kwasem cytrynowym. W pierwszej fazie kwas szczawiowy jest wiązany z anionitem ilościowo. Po pewnym czasie ustala się na anionicie równowaga między obu kwasami. Anionit może służyć do oczyszczania kwasu cytrynowego od małych ilości kwasu szczawiowego.

Tematem komunikatu dr Z. Błaszowskiej (Instytut Chemii Ogólnej w Warszawie) były zagadnienia sorpcji i pęcznienia jonitów. Przedstawione zostały wyniki badań nad oceną pęcznienia jonitów w środowisku cieczy polarnych i niepolarnych (woda, etanol, benzen), zależności objętości właściwej jonitów spęczniałych w wodzie od stopnia hydratacji i wreszcie wyniki badań nad selektywną sorpcją z cieczy dwuskładnikowych (metanol-benzen). Wydaje się, że przez dobór odpowiedniej mieszaniny rozpuszczalników można zmieniać sto-

pień pęcznienia jonitu w pożądanym kierunku tak, aby uzyskać selektywność dyfuzji jonów.

Mgr H. Tatur (I. Ch. O. w W-wie) podał wyniki własnych badań nad ustaleniem się równowag pomiędzy jonami sodowymi, potasowymi i wodorowymi na kationicie oraz nad związanym z tym zagadnieniem wpływem energii wymiennej jonów na zdolność wymienną jonitów. Jednocześnie podane zostały wyniki badań dotyczące wpływu stężenia kwasu użytego do regeneracji szeregu kationitów na wartość zdolności wymiennej. Przedyskutowano możliwości wykorzystania tych wyników do rozdzielania i zateżawienia elektrolitów do potrzeb laboratoryjnych i przemysłowych.

Mgr H. Zaorska (Zakład Techn. Śr. Spoż. P. Ł.) omówiła pracę wykonaną na temat możliwości rafinacji soli potasowych za pomocą kationitów. Przeprowadzone laboratoryjne próby wymagają jednak jeszcze dalszych badań przed wprowadzeniem ich do półtechniki.

Dr T. Korzybski i mgr Z. Kowszyk (PZH w W-wie) zreferowali wyniki prac nad zastosowaniem wymienniczy jonowych do uzyskiwania streptomycyny i aureomycyny z brzocek fermentacyjnych.

Komunikat mgr S. Bieganowskiej (Zakład Chemii Fiz. UMCS. Lublin) zawiera informacje na temat adsorpcji wymiennej jonów Cu^{++} i $Cu(NH_3)_4^{++}$ na jonitach escarbo i dowex. Adsorpcja jonów miedzi ma duże znaczenie praktyczne w przypadku odzyskiwania miedzi z ługów odpadkowych.

Komunikat mgr Wł. Wóycickiego zawierał informacje dotyczące blokowania własności sorpcyjnych jonitów.

Jak wynika z treści referatów i komunikatów wygłoszonych na kolokwium w Krakowie obecnie w Polsce prace z zakresu chromatografii prowadzone są w dwóch kierunkach: pierwszy dotyczy rozszerzenia teoretycznych podstaw procesów adsorpcyjnych, ustalenia wpływu na ich przebieg szeregu ważnych parametrów oraz opracowywania nowych i doskonalenia istniejących już metod, drugi natomiast — zastosowania metod chromatograficznych i jonowymiennych do rozwiązywania problemów analitycznych i przemysłowych.

Omawiane na kolokwium prace wchodzące w zakres drugiego kierunku dotyczą głównie zastosowań do rozdzielania i analizy mieszanin biologicznych. W mniejszym natomiast stopniu stosowana jest chromatografia do badań mieszanin spotykanych w laboratoriach i przemyśle chemicznym. Daje się zauważyć brak zainteresowania wyższych uczelni tego rodzaju zagadnieniami.

Z drugiej strony zwraca uwagę brak prac chromatograficznych w instytutach chemicznych. Na okoliczność tę zwrócono uwagę podczas dyskusji, podkreślając konieczność wprowadzenia chromatografii do planów instytutów resortu chemicznego.

Wnioski z dyskusji końcowej kolokwium chromatograficznego wskazują na konieczność uruchomienia w kraju produkcji wymienniczy jonowych na dużą skalę pod względem asortymentu i ilości. Pozwoli to na zaspokojenie potrzeb przemysłu dla procesów technologicznych opartych na jonitach jak również potrzeb laboratoryjnych: analitycznych, syntetycznych i badawczych.

Niezależnie od tego należy podkreślić, że już w tej chwili Politechnika Wrocławska dysponuje szeregiem otrzymanych przez siebie próbek jonitów syntetycznych, które mogłyby ewentualnie być dostarczone zainteresowanemu placówkom badawczym.

W dyskusji podkreślono również konieczność produkowania na szerszą skalę adsorbentów chromatograficznych (tlenek glinu, bibuła specjalna) oraz sprzętu chromatograficznego.

Na zakończenie zjazdu wyłoniono komisję nomenklaturową mającą za zadanie ujednoczenie i poprawne ustalenie nazw i terminów z dziedziny chromatografii.

W. Czerwiński i H. Tatur
IChO — Warszawa

KONFERENCJA NAUKOWA POŚWIĘCONA CHEMII POLIMERÓW

W dniach 8—10 kwietnia br. odbyła się w Łodzi konferencja naukowa poświęcona chemii polimerów, zorganizowana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne z udziałem przedstawicieli PAN i resortu.

Konferencja miała na celu:

1. zapoznanie uczestników z najnowszymi poglądami i osiągnięciami chemii polimerów;
2. zreferowanie oryginalnych prac polskich z dziedziny chemii, chemii fizycznej i technologii polimerów;

3. wzbudzenie szerszego zainteresowania placówek naukowych problematyką prac badawczych w tej dziedzinie;
4. osiągnięcie drogą dyskusji i wymiany myśli ściślejszego powiązania prac badawczych z potrzebami przemysłu.

Zadanie postawione w punkcie pierwszym wypełniły referaty informacyjne obejmujące poszczególne działy chemii i technologii polimerów. Prace własne przedstawiane były przez autorów w postaci 10-minutowych komunikatów, zgrupowanych w czterech sekcjach: chemii fizycznej, włókien sztucznych, tworzyw sztucznych i kauczuków. Prace w sekcjach prowadzone były w podanej wyżej kolejności (nie równoległe) w celu umożliwienia uczestnikom konferencji wystąpienia wszystkich interesujących ich komunikatów.

Konferencję otworzył przewodniczący Komitetu Organizacyjnego prof. dr S. Kiełbasiński. Mówca scharakteryzował cele konferencji oraz działalność Komitetu Organizacyjnego i Komisji Programowej i wskazał na konieczność nawiązania ściślejszej współpracy chemików z fizykami, elektrykami, matematykami i biologami oraz z przedstawicielami przemysłów użytkujących tworzywa.

Po wyborze przewodniczącego i członków Komisji Wnio-skowej następnym punktem porządku dziennego wypełniony został przez referat dyr. mgr Wajnryba pt. „Perspektywy rozwoju przemysłu tworzyw sztucznych w Polsce”. Referent stwierdził na wstępie, że w porównaniu z ogólnym poziomem uprzedysławienia kraju rozwój polskiego przemysłu tworzyw sztucznych jest wciąż jeszcze opóźniony i nie odpowiada naszym potrzebom, jednakże stan obecny wskazuje na znaczny postęp w dziedzinie produkcji i stosowania tworzyw. Kierunki dalszego rozwoju naszego przemysłu tworzyw sztucznych powinniśmy ustalić w oparciu o analizę naszych potrzeb i możliwości, uwzględniając również w pewnej mierze tendencje rozwojowe obserwowane za granicą. Rozważając nasze możliwości w dziedzinie surowców mgr Wajnryb stwierdził, że racjonalna i szeroka rozbudowa przemysłu przeróbki węgla zapewni nam wystarczające ilości benzenu, fenolu, acetyleny, etylenu i innych podstawowych surowców.

Następnie mówca scharakteryzował potrzeby różnych przemysłów użytkujących tworzywa sztuczne, a przede wszystkim potrzeby przemysłu maszynowego, elektrotechnicznego oraz przemysłu budowy sprzętu komunikacyjnego. Na tle przeprowadzonej analizy referent stwierdził, że żywice fenolowe będą nadal szeroko stosowane dzięki temu, że można z nich otrzymywać tworzywa o najrozmaitszych właściwościach. Obok fenoplastów będziemy produkować również żywice mocznikowe i melaminowe. Z tworzyw termoplastycznych wysuwa się na pierwszy plan polichlorek winylu, który będzie wytwarzany w dużych ilościach. W dalszej przyszłości należy dążyć do uruchomienia produkcji polistyrenu i polietylenu. Już obecnie mamy rozwiązane najważniejsze problemy w dziedzinie polimerów winylowych i akrylowych, a szereg żywic epoksydowych, krzemowych i innych znajduje się w stadium opracowań laboratoryjnych. W zakończeniu swego referatu mgr Wajnryb podkreślił, że do najbardziej aktualnych należą obecnie zagadnienia związane z produkcją aparatury do przerobu tworzyw i konstrukcją form oraz sprawy normalizacji metod badań gotowych tworzyw.

Sekcja chemii fizycznej polimerów

Prof. dr E. Turska wygłosiła referat podstawowy pt. „Aktualne zagadnienia fizykochemii polimerów”.

W referacie swoim prelegentka zobrazowała kierunki badań o szczególnie dużym znaczeniu teoretycznym i praktycznym, które prowadzą do powstania teorii o charakterze ogólnym oraz posiadają doniosłe znaczenie przemysłowe i z tych względów zasługują na miano aktualnych. Autorka dała przegląd najnowszych prac z całego świata. Na wstępie omówione zostały prace dotyczące oznaczania ciężaru cząsteczkowego różnymi metodami. Drugim bardzo ważnym i ciekawym zagadnieniem związanym z makrocząsteczką w roztworze jest polimolekularność i sposoby jej określenia. Po omówieniu najnowszych materiałów dotyczących frakcjonowanego strącania i rozpuszczania, prelegentka zwróciła uwagę na analityczne metody charakteryzowania niejednorodności cząsteczkowej za pomocą miareczkowania nefelometrycznego oraz na możliwości teoretycznego obliczenia funkcji podziału ciężarów cząsteczkowych w oparciu o znajomość kinetyki polireakcji.

W dalszej części swego referatu prof. Turska omówiła badania nad kinetyką procesów polimeryzacji, wskazując na prace Korszaka i Floryego. Należy podkreślić, że badania Rogowina (ZSRR) i Matthesa (Szwajcaria) podważyły przyjęte dotychczas wyjaśnienia mechanizmu reakcji otrzymywania po-

liamidów. Autorka omówiła poza tym zagadnienia wszystkich trzech etapów polimeryzacji adycyjnej, uwzględniając badania reakcji łańcuchowej w układzie niejednorodnym oraz badania układów utleniacz -- reduktor. Na zakończenie prof. Turska wskazała na ogrom zagadnień związanych z makrocząsteczką w stanie stałym, przerastający ramy chemii fizycznej i wkraczający w zakres fizyki ciała stałego.

Po referacie nastąpiły komunikaty sekcji chemii fizycznej polimerów (w ogólnej liczbie 21), które obejmowały różnorodne zagadnienia zgrupowane wokół kilku wyraźnych kierunków.

Prof. W. Kuczyński (Poznań) zreferował badania nad rozpuszczaniem i pęcznieniem węgla brunatnych zmierzające do wyjaśnienia struktury węgla.

Współpracownicy prof. Skowrońskiego (Wrocław) zapoznali słuchaczy z wynikami prac nad określaniem własności tworzyw posiadających znaczenie dla przemysłu elektrotechnicznego.

Prace zespołu prof. Turskiej (Łódź) dotyczyły kinetyki polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu oraz badania polimolekularności i własności sorpcyjnych poliamidów.

Z tą samą dziedziną związane były komunikaty kol. Ziabickiego (chemiczna modyfikacja poliamidów) i współpracowników prof. Nowakowskiego (katalityczna polimeryzacja ϵ -kaprolaktamu, oznaczanie grup końcowych poliamidów). Z Zakładu prof. Nowakowskiego pochodziły również dwie prace nad niejednorodnością cząsteczkową celulozy.

Mgr Kryszewski zreferował prace obejmujące fotopolimeryzację bromku winylu, starzenie się chlorowcopochodnych winylowych i badania nad cząsteczką polibromku winylu w roztworze.

Pozostałe 2 komunikaty wygłosili: mgr Brejdygant (działanie ługu sodowego i alkoholów na celulozę i metylcelulozę) oraz prof. Sokalski (o niektórych własnościach fizykochemicznych tworzyw polimetakrylowych).

Sekcja włókien sztucznych

Prof. T. Rosner wygłosił referat podstawowy pt. „Postęp w dziedzinie włókien sztucznych”, którego pierwszą część poświęcił omówieniu włókien viskozowych. Prowadzone na tym polu prace badawcze zmierzają do zwiększenia wytrzymałości włókien, zmniejszenia stopnia pęcznienia i uzyskania włókien o zmienionej strukturze.

Prelegent podał szereg nowości dotyczących merceryzacji celulozy, przedzenia w dwóch i trzech kąpielach, zabiegów zmierzających do otrzymania struktury usieciowanej za pomocą związków dwu i polifunkcyjnych, barwienia w masie itd. W dziedzinie aparatury wprowadzane są urządzenia do ciągłej merceryzacji, siarczkowania i przedzenia. Jednym z osiągnięć przemysłu włókien sztucznych jest wprowadzenie jedwabiu viskozowego do produkcji kordów i wyeliminowanie z tej produkcji bawełny. Włókna cięte otrzymywane obecnie zagranicą posiadają wytrzymałość o 50% większą dzięki zabiegowi rwanu, lub stopniowanego ciącia.

Do nierozwiązanych dotychczas problemów prelegent zaliczył: ustalenie metod analizowania przydatności celulozy, regenerację siarki, opracowanie kryteriów przydatności włókien dla przemysłu włókienniczego. W tym miejscu należy wymienić osiągnięcia profesora dr Boryńca, który opracował metodę przedzenia w rurze pozwalającą na ekonomiczne regenerowanie siarki przez spalenie gazów w piecu Clausa.

W dalszej części swego referatu prof. Rosner omówił zalety włókna octanowego oraz przedstawił nowe kierunki w produkcji włókien białkowych, których produkcję wg zdania referenta Polska mogłaby oprzeć na białku pochodzącym z orzeszków ziemnych, które dotychczas (po wyłóczeniu oleju) nie jest w należyty sposób wykorzystywane.

Po omówieniu polimerów syntetycznych, z których produkuje się obecnie na świecie około 15 różnych rodzajów włókien, prelegent bardziej szczegółowo przedstawił zagadnienia związane z wytwarzaniem włókien poliakrylonitrylowych i terylenowych omawiając szereg ciekawych kopolimerów.

Na zakończenie prof. Rosner naszkicował szerokie możliwości modyfikowania własności włókien i tkanin, jakie posiada w swym ręku przemysł włókienniczy. Dobieranie mieszanek różnych włókien syntetycznych, kombinowanie włókien naturalnych z syntetycznymi, stosowanie rozmaitych środków uszlachetniających, impregnowanie tworzywami sztucznymi itd. stwarzają wielkie możliwości udoskonalenia gotowych produktów, które często nie są jeszcze dostatecznie wykorzystywane.

Następnie wygłoszono szereg komunikatów. Mgr Tomaszewski (Katedra prof. Nowakowskiego) zreferował doświadczenia nad otrzymywaniem kwasu tereftalowego z p-cymenu.

Zagadnień surowcowych dotyczył również komunikat mgr Kwapińskiego (Katedra prof. Boryńca).

W pracach tych stwierdzono, że masy celulozowe pochodzące z paździerzyny lnianych mogą znaleźć szerokie zastosowanie do wytwarzania włókien, lakierów i klejów. Prof. Boryniec stwierdził, że mleczne plamy na jedwabiu wiskozowym w świetle najnowszych jego prac powstają na skutek hydrolyzy zachodzącej bądź na powierzchni włókna, bądź w jego wnętrzu.

Dwa komunikaty wygłosili prof. Nowakowski (o uniwersalnej metodzie udoskonalenia włókna naturalnego, sztucznego i syntetycznego) oraz mgr Antczak (zastosowanie związków wielkocząsteczkowych do uszlachetniania włókien i tkanin).

Sekcja tworzyw sztucznych

Prof. T. J. Rabek w referacie podstawowym pt. „Najnowsze osiągnięcia światowego przemysłu tworzyw sztucznych” dał obraz światowych osiągnięć chemii i technologii polimerów, zwracając również uwagę na postępy w dziedzinie zastosowań i aparatury przetwórczej.

Podkreślił on, że chemia fenoplastów posiada nadal szereg nierozwiązanych problemów, a chemizm procesu polikondensacji nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony. Jednakże otrzymano szereg nowych typów tworzyw, dzięki czemu zakres technicznych zastosowań fenoplastów znacznie się rozszerza. Zanotowano również pewien postęp w metodach produkcji.

Podobnie wygląda sytuacja w dziedzinie aminoplastów. W następnej części referatu prelegent omówił pokrótce najnowsze osiągnięcia w dziedzinie poliesterów, poliamidów i silikonów. Więcej uwagi poświęcił prof. Rabek chemii i technologii poliuretanów i żywic epoksydowych, posiadających niezwykle cenne własności techniczne. Podano również szereg interesujących informacji dotyczących specjalnych smarów, żywic lakierniczych, barwników itd.

W dalszej części referatu prof. Rabek omówił nowoczesną chemię acetylenu, stanowiącą podstawę do otrzymywania większości tworzyw sztucznych, a następnie chemię modyfikowanych polimerów naturalnych. Podkreślano szerokie perspektywy, jakie otworzyły się w dziedzinie wymienniczy jonowych dzięki możliwości otrzymywania selektywnych wymienniczy na drodze modyfikowania syntetycznych substancji wielkocząsteczkowych.

Zastanawiając się nad materiałami doświadczalnymi opublikowanymi po 1950 roku autor dochodzi do wniosku, że prace chemiczne idą w dwóch kierunkach:

1. zbadania i wyjaśnienia chemizmu procesów od dawna znanych i stosowanych w dużej skali;
2. otrzymanie nowych, nieznanych dotychczas, związków wielkocząsteczkowych i znalezienia dla nich odpowiednich zastosowań.

Poruszając zagadnienia związane z technologią i zastosowaniem tworzyw sztucznych prof. Rabek podkreślił udoskonalenia w budowie aparatury produkcyjnej, a następnie przeszedł do omówienia szeregu nowych metod produkcji i nowych zastosowań tworzyw, ilustrując osiągnięte rezultaty przezroczaami.

W zakończeniu autor zanalizował sytuację Polski na tle osiągnięć zagranicznych i stwierdził, że likwidacja opóźnień i wielkiego zacofania na tym polu wymagać będzie od nas intensywnej i dobrze planowanej pracy. Prelegent podkreślił trudności, z jakimi borykają się niejednokrotnie wyższe uczelnie z powodu braku aparatury.

W następnym referacie pt. „Potrzeby przemysłu elektrotechnicznego w dziedzinie polimerów” prelegent prof. Skowroński scharakteryzował wymagania stawiane tworzywom sztucznym przez przemysł elektrotechniczny i opisał ważniejsze tworzywa konstrukcyjne i izolacyjne.

Prof. Skowroński podkreślił, że przemysł chemiczny produkujący tworzywa sztuczne nie zawsze docenia potrzeby elektrotechniki i nie kontroluje w należyty sposób tych własności, które posiadają decydujące znaczenie dla użytkowników. Bardzo wielki nacisk należy położyć na normalizację wyrobów i opracowanie jednolitych metod badań poszczególnych własności.

Wprowadzenie nowych tworzyw do elektrotechniki wymaga szerokiej współpracy chemików z elektrykami, toteż w zakończeniu swego referatu prof. Skowroński apelował do przemysłu chemicznego i chemicznych placówek naukowo-badawczych o nawiązanie ścisłego kontaktu z Instytutem Elektrotechniki.

Po referacie wygłoszono 40 komunikatów.

Pierwsza grupa komunikatów dotyczyła syntezy i polimeryzacji metakrylanu metylu i niektórych innych monomerów

akrylowych. Prace prowadzone w tej dziedzinie przez Instytut Tworzyw Sztucznych (ITS), Katedrę prof. Kiełbasińskiego i Instytut Syntezy Chemicznej (ISChem) doprowadziły do uruchomienia kilku procesów w skali półtechnicznej i wyświetliły szereg ciekawych problemów teoretycznych. W dalszych komunikatach omawiano wpływ wibracji mechanicznej na polimeryzację emulsyjną i blokową metakrylanu metylu (dr S. Porejko) i wpływ pola ultradźwiękowego na polimeryzację emulsyjną (mgr J. Sobański). O zastosowaniach polimerów akrylowych w naukach biologicznych i w przemyśle mówili prof. H. Szarski (Toruń) i prof. Sokalski (Oświęcim).

Druga grupa komunikatów obejmowała zagadnienia syntezy organicznych wymienniczy jonowych. Prace te, prowadzone przez prof. Rabka i jego współpracowników, dały pozytywne wyniki. Nie tylko uzyskano szereg typów jonitów, nie ustępujących zagranicznym pod względem własności, ale podjęto również pionierskie prace nad wymienniczymi optycznymi.

Chemia silikonów była przedmiotem badań pracowników katedry prof. Nowakowskiego oraz ITS. Pracownicy ITS referowali również prace nad żywicami epoksydowymi i nad syntezą dwumetylowinyloetyloetynylokarbinolu oraz badania chemizmu kondensacji fenolu z formaldehydem.

Z dalszych prac syntetycznych można wymienić badania nad chlorowaniem polimerów w łańcuchach bocznych (prof. Rabek i współpracownicy), syntezę m- amino i m- hydroksystyrenu (dr Dahlig), otrzymywanie polikondensatów chloru p-ksylilenu (dr Porejko).

Pozostałe komunikaty dotyczyły głównie zastosowań żywic sztucznych do wytwarzania klejów (dr Bursztyn — ITS), powłok (inż. Szymański), płyt fonograficznych (dr Porejko) itd.

Jako jedno z ciekawych wartościowych osiągnięć należy wymienić zastosowanie żywicy fenolowej do formowania skorupowego metali opracowane przez Instytut Odlewnictwa i Katedrę prof. Rabka.

Wygłoszone komunikaty niewątpliwie nie dały pełnego obrazu prac prowadzonych u nas w dziedzinie tworzyw, a dotyczyły szczególnie niektórych instytutów, takich jak ITS i ISChem. Przyczyną tego jest fakt, że nie zgłaszano prac o charakterze czysto odtwórczym nie zawierających pierwiastka nowości w stosowanych metodach, względnie uzyskanych wynikach. Mimo to można było stwierdzić, że opracowywana tematyka jest dość obszerna i choć nie wyczerpuje wszystkich naszych potrzeb, to jednak stanowić będzie zarodek dalszych intensywnych prac naukowych i technicznych.

Sekcja kauczków

Prof. dr S. Kiełbasiński wygłosił referat pt. „Zagadnienia kauczków naturalnych i syntetycznych”. Po krótkiej historii syntezy kauczuku, w której podkreślone zostały wielkie osiągnięcia chemii radzieckiej, prelegent scharakteryzował własności różnych kauczków syntetycznych i porównał je z własnościami kauczków naturalnych. Różnorodność i cenne własności kauczków syntetycznych stwarzają coraz to nowe możliwości zastosowań i sprawiają, że produkcja tych kauczków stale wzrasta.

Hodowla roślin kauczukowych strefy umiarkowanej prowadzona z wielkim powodzeniem w Związku Radzieckim oraz rozwój przemysłu syntezy kauczuku złamały kolonialno-kapitalistyczny monopol w dziedzinie kauczków, co posiada duże znaczenie gospodarcze i polityczne.

W Polsce, pomimo że już na kilka lat przed wojną prowadzono prace nad syntezą kauczuku, a nawet uruchomiona została fabryka doświadczalna, problem ten nie został całkowicie rozwiązany, gdyż opracowana metoda od początku wykazywała szereg usterek, które do chwili obecnej nie zostały usunięte.

Prof. Kiełbasiński stwierdza, że rozpoczęte przy Katedrze Technologii Kauczków Politechniki Łódzkiej badania nad syntezą kauczuku butadienowego nie otrzymały należytego poparcia ze strony ministerstw przemysłowych, skutkiem czego to ważne dla gospodarki narodowej zagadnienie leży nadal odłogiem. W ostatniej części referatu prelegent omówił szereg ciekawych zagadnień z dziedziny przetwórstwa kauczków i zwrócił uwagę na konieczność rozszerzenia asortymentów surowców pomocniczych (napełniaczy, przyspieszaczy, przeciwutleniaczy itd.) oraz na potrzebę ich znormalizowania. W zakończeniu prof. Kiełbasiński poruszył niektóre problemy chemii kolidów, niedostatecznie dotychczas uwzględniane w pracach badawczych i dydaktycznych.

Komunikaty sekcji kauczków potwierdziły tezę referatu prof. Kiełbasińskiego o braku prac z dziedziny syntezy butadienu, styrenu i innych monomerów kauczukowych. Zagad-

nienia syntezy omawiane były tylko w trzech komunikatach, z których dwa dotyczyły kauczuku butadieno-akrylonitrylowego, a trzeci kauczuków wielosiarczkowych. Mgr Tokarzewska (ISChem) mówiła o odwadnianiu etylenocyjanohydryny do nitylu kwasu akrylowego, katalizowanym przez produkty polimeryzacji etylenocyjanohydryny.

Mgr Brojer przedstawił badania przeprowadzone w ITS, w wyniku których opracowano metodę syntezy kauczuku butadienoakrylonitrylowego w oparciu o butadien produkowany w kraju.

Prace Katedry prof. Kiełbasińskiego dotyczyły impregnacji i powlekania tkanin za pomocą tiokolu otrzymanego z dwuchlorohydryny, gliceryny i niektórych innych pochodnych dwuchlorowców.

Mgr Maison (Instytut Elektrotechniki) przedstawił doświadczenia uzyskane przy długoletnim stosowaniu tiokolu A w kablownictwie.

O możliwościach zastosowania murszu drzewnego jako aktywnego napełniacza do gumy mówił dr Porejko (Warszawa).

Mgr Ruciński (Katedra prof. Kiełbasińskiego) zreferował badania nad otrzymywaniem gumy komórkowej i mikrokomórkowej za pomocą różnych środków spieniających. Badania doprowadziły do otrzymania wartościowych produktów z mieszanek kauczuku naturalnego i z polichloru winylu.

Inż. Bik (ISChem) mówił o separatorach wysokiej porowatości, otrzymywanych przez spiekanie polichloru winylu z dodatkiem substancji wymywalnych wodą.

Ostatni komunikat dotyczył regeneracji gumy. Zespół pracowników Instytutu Przemysłu Gumowego wspólnie z mgr Saganowskim (Poznań) opracował oryginalną metodę bezciśnieniowej regeneracji gumy w strumieniu powietrza o temperaturze 125–130° używając jako peptyzatora merkaptioantracenu.

W dyskusji plenarnej zabierało głos 14 uczestników, poruszając bardzo szeroki zakres zagadnień. Zwracano uwagę na sprawę szkolenia kadr, koordynacji prac, zaoptymizowania w literaturze zagraniczną i wykorzystania potencjału naukowego wyższych uczelni, choć sprawy te nie były właściwie tematem konferencji. Podsumowano dotychczasowe osiągnięcia naszej nauki i przemysłu w dziedzinie polimerów i uwypuklono braki. Dyskutowano sprawę wytyczenia kierunków dalszych badań i sprawę organizacji prac naukowo-badawczych. W dyskusji zabierali głos chemicy, włókiennicy, elektrycy, przedstawiciele PKN i innych instytucji, podkreślając konieczność jak najściślejszej wzajemnej współpracy.

Rezolucja i wnioski

Konferencja dotycząca Chemii Polimerów, zwołana w dn. 8–10 kwietnia br. z inicjatywy Polskiego Tow. Chemicznego i zorganizowana przez Oddział Łódzki PTCh pod protektoratem Polskiej Akademii Nauk stwierdza, że:

1. Tezy IX Plenum KCPZPR i uchwały II Zjazdu PZPR wytyczają dalszy kierunek rozwoju przemysłu i nauki w dziedzinie polimerów, których wytwórczość stanowi nieodłączną część przemysłu zaspokajającego potrzeby materialne ludności naszego kraju.
2. Konferencja odbyła się w 10 lat po wyzwoleniu naszego Kraju i podsumowała osiągnięcia 10-lecia Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej w dziedzinie teorii i praktyki wielkich cząsteczek.
3. Kadry nasze — najszlaby punkt zaledwie kilka lat temu — wzrosły bardzo poważnie. W Konferencji wzięło udział około 300 chemików, fizyków i technologów aktywnie pracujących w dziedzinie polimerów i reprezentujących 40 ośrodków badawczych, w tej liczbie kilkanaście ośrodków badawczych elektrotechniki, mechaniki, optyki, biologii i innych nauk teoretycznych i stosowanych. Należy podkreślić, że 70% uczestników stanowiła młoda kadra naukowa.
4. Dziesięciolecie stanowi zamknięcie początkowego etapu rozwoju tej ważnej dziedziny naszej gospodarki narodowej i naszej nauki. Rozbudowano poważnie przemysł tworzyw sztucznych. Zanołowano znaczne osiągnięcia w zakresie zarówno starych jak i nowych produkcji tworzyw sztucznych w naszym kraju. Rozwinięto szereg nowych metod badawczych w zakresie procesów technologicznych.
5. Mimo tych osiągnięć należy podkreślić pewne zacofanie naszego przemysłu tworzyw sztucznych i nauki w porównaniu z bratnimi państwami demokracji ludowej oraz w stosunku do rzeczywistych potrzeb naszej gospodarki narodowej. Tak np. notujemy szereg opóźnień: nie produkujemy wciąż jeszcze mocznika, polichloru winylu, polistyrenu i innych surowców nie-

zbędnych dla dalszego rozwoju przemysłu mas plastycznych.

6. W pierwszym etapie naszego rozwoju przyswoiliśmy sobie częściowo zdobycze wyżej od nas stojących krajów przemysłowych. Nie zdołaliśmy jednak w dostatecznym stopniu rozwinąć polskich oryginalnych metod i procesów technologicznych.
7. Z radością należy stwierdzić, że realizacja hasła wysuniętego na II Zjeździe PZPR przez tow. Bieruta o powiązaniu teorii z praktyką została już rzeczywiście zapoczątkowana. Podstawą dla takiego stwierdzenia był program Konferencji zawierający w przeważającej ilości referaty o charakterze przemysłowym, referowane przez reprezentantów poszczególnych ośrodków badawczych przemysłowych i uczelnianych.

Organizatorzy Konferencji nie potrafili jednak ustrzec się błędów, z których głównym było zbytne przeładowanie programu ilością referowanych prac o nierównym poziomie. Z przebiegu obrad wynika konieczność rozbudowy prac teoretycznych zarówno w ośrodkach uczelnianych, jak i przemysłowych, gdyż jedynie wówczas będzie zabezpieczony prawidłowy rozwój przemysłu.

W podsumowaniu obrad należy stwierdzić, że kierunki teoretycznych badań były mało reprezentowane. Istnieje kilka ośrodków, które zajmują się badaniami w zakresie roztworów polimerów oraz kinetyki i mechanizmu procesów polimeryzacji kondensacyjnej. Uznając ważność tej tematyki Konferencja zaznacza, że brak jest następujących kierunków badawczych szczególnie ważnych ze względu na ich znaczenie przemysłowe:

1. Badania nad procesem polimeryzacji addycyjnej ze szczególnym uwzględnieniem polimeryzacji emulsyjnej w układach redoksy.
2. Badania właściwości polimerów w stanie stałym ze zwróceniem uwagi na metodykę tych badań.

Szczególną uwagę należy zwrócić na prace zespołowe przy udziale chemików, fizyków, matematyków, elektryków i innych specjalistów.

W dziedzinie problematyki przemysłowej uznano za konieczne:

- 1) Opracowanie zagadnień związanych z produkcją i stosowaniem tworzyw fenolowych i aminowych. Należy wykorzystać fenole zawarte w krajowej smołe węglowej i prasmołe z półkoksowania.
- 2) Opracowanie zagadnień związanych z rozszerzeniem stosowania żywic aminowych w związku z możliwością zastąpienia nimi żywich fenolowych, których produkcja może natrafić na trudności surowcowe.
- 3) Opracowanie metod produkcji i formowania polichloru winylu i kopolimerów polichloru.
- 4) Opracowanie metod produkcji ulepszonych kopolimerów styrenu.
- 5) Opracowanie metod produkcji i sposobów zastosowania ważniejszych nowych polimerów takich jak silikony, poliestry i wymiennicze jonowe.
- 6) Opracowanie zagadnień związanych z technologią formowania tworzyw oraz narzędziami i aparaturą przetwórczą.
- 7) Opracowanie zagadnień związanych ze stosowaniem tworzyw.
- 8) Zacieśnienie współpracy między placówkami naukowo-badawczymi chemicznymi i elektrycznymi w dziedzinie studiów nad własnościami tworzyw syntetycznych i możliwościami wszechstronnego zastosowania ich w przemyśle elektrotechnicznym.

Szczególną uwagę należy poświęcić polimerom mogącym pracować w temperaturze podwyższonej.

Należy opracować zagadnienia związane z rozszerzeniem zastosowania kauczuku wielosiarczkowego (tiokolu A) w elektrotechnice w celu wykorzystania krajowych możliwości produkcji tego kauczuku.

- 9) Zbadanie możliwości przerobu paździerzy na masę celulozową do włókien i tworzyw.
- 10) Rozwinięcie prac badawczych nad uproszczeniem metod wytwarzania włókien na bazie celulozowej.
- 11) Podjęcie prac nad regeneracją surowców pomocniczych w wytwórczości włókien sztucznych.
- 12) Rozwinięcie prac badawczych nad syntetycznymi polimerami i kopolimerami włóknotwórczymi.

Rozwój badań w dziedzinie chemii polimerów w Polsce Ludowej, jak również osiągnięcia produkcyjne, w pełni uzasadniają potrzebę zwiększenia wysiłków w kierunku wypracowania jednolitych metod badań i ocen w tej dziedzinie.

Niezbędne jest również kontynuowanie pracy nad ujednoczeniem terminologii naukowo-technicznej, nad klasyfikacją surowców, produktów, urządzeń i procesów technologicznych.

Mając powyższe na uwadze Konferencja wskazuje na potrzebę zacieśnienia współpracy między katedrami wyższych

uczelni, instytutami naukowo-badawczymi i Polskim Komitetem Normalizacyjnym, zmierzającej do dalszej normalizacji terminologii, metod badań, urządzeń i procesów produkcji w zakresie sztucznych tworzyw.

J. Ruciński

Z półki księgarskiej

Lehrbuch der Organischen Chemie von Paul Karrer, XX, 949, 12, verbesserte Auflage. 1954, Georg Thieme Verlag Stuttgart.

Podręcznik Karrera ma ustaloną opinię. Cyfrowym wyrazem wysokiej wartości i popularności tej książki jest już dwunaste jej wydanie. W wielu krajach (np. Związek Radziecki) jest przyjęta jako podręcznik akademicki. W każdym nowym wydaniu książki Karrera widzimy zmiany i ulepszenia. W szczególności porównanie wydania 11-go z 12-tym uderza znacznym zwiększeniem faktycznego materiału i to, rzecz niezwykła, bez zwiększenia objętości książki. Stało się to możliwe przez usunięcie mniej potrzebnych wzorów, staranne opracowanie graficzne tekstu i pominięcie tablic, które w poprzednich wydaniach były dodane na końcu książki. Pozostała jedynie bardzo cenna tablica chronologiczna najważniejszych odkryć z dziedziny chemii organicznej doprowadzona do 1951 r.

Nowe rozdziały omówione w książce, to: rozdział o fluor-

kach alkali, o wolnych rodnikach, tropolonach, alkaloidach seneccjo i tropanowych. Uzupełnione zostały rozdziały, w których mowa o antybiotykach.

Znacznie rozszerzone zostały miejsca traktujące o elektrodowej interpretacji wiązań chemicznych i mechanizmów reakcji, dzięki czemu książka, mająca dotychczas opinię podręcznika „klasycznej” chemii organicznej, zyskała również nowoczesną oprawę.

Np. w nowym wydaniu obszernie i nowocześnie została wyłożona teoria substytucji w pierścieniu aromatycznym (str. 412—413).

Czytelnikowi polskiemu sprawa przyjemność cytowanie przez Karrera prac polskich chemików: Nenckiego (str. 743), Marchlewskiego (str. 751), Freunda (str. 620), Kostaneckiego (str. 508, 510), Miłobędzkiego, Lampego (str. 510) i innych.

Całość, pięknie wydana, stanowi książkę niewątpliwie bardzo wartościową. Ponieważ przygotowywane jest tłumaczenie polskie podręcznika Karrera, byłoby pożądane, aby w miarę możliwości uwzględnione było przy tym dwunaste wydanie.

T. U.

Listy do redakcji

DIGESTORIUM, DYGESTORIUM CZY WYCIĄG?

Mój artykuł „Nowe rozwiązania dygestoriów laboratoryjnych” ukazał się w zeszycie czerwcowym „Przemysł Chemiczny” (str. 320) ze zmianami w słownictwie. Główna zmiana polega na usunięciu rzeczownika „digestorium” występującego w tytule i prawie w każdym zdaniu artykułu, a wprowadzeniu na to miejsce rzeczownika „wyciąg”.

Pomijam tu kwestię słuszności czynienia zmian bez porozumienia z autorem, jak również pomijam fakt, że w danym wypadku zmiana ta wpłynęła niekorzystnie na styl artykułu. Mianowicie wyrazy w rodzaju wyciągać, wciągać, wyciągawy itp. umieszczane przeze mnie obok „digestorium” stały się rażące przy „wyciągu”. Chciałbym jedynie wypowiedzieć się w obronie nazwy „digestorium”.

Nie ulega wątpliwości, że już sam wyraz „digestorium” wywołuje w umyśle chemika pojęcie danego ściśle określonego przedmiotu. W przeciwieństwie do tego „wyciąg” bez dalszych określeń nie oznacza nic, gdyż może to być zarówno wyciąg ziołowy, wyciąg z literatury jak i wyciąg na Gubałówkę. Jeżeli zmianę wprowadzono w celu spolszczenia, to jest ona niepotrzebna, albowiem w języku polskim, a zwłaszcza w jego odmianie naukowej wyraz łaciński, jeżeli tylko jest przyjęty i zrozumiały, bynajmniej nie razi obcością w związku z łacińską bazą naszej kultury. Przeciwnie, wydaje mi się, iż zastosowanie w tym wypadku czysto polskiego wyrazu „wyciąg” wywołuje wrażenie, że usiłowano znaleźć odpowiednik niemieckiej nazwy „Abzug”.

Wyraz „digestorium” pochodzi od „digero, digessi, digestum, digere” — rozdzielać, w danym wypadku wytrawiać kwasem. Stanowi on cenną zdobycz dla języka polskiego, ponieważ w innych językach nazwy danego przedmiotu są niezbyt odpowiednie, np. la sorbonne, the fume hood. Może stosunkowo szczęśliwszą nazwę posiada ten przedmiot w języku rosyjskim „wytiażnyj szkał”, ale i ta nie jest doskonała, bo po pierwsze przedmiot ten nie jest szafą, a po drugie nazwa składa się z dwóch wyrazów.

Proponuję Szanownej Redakcji odniesienie się do szerokiej reszcy czytelników dla rozstrzygnięcia: digestorium czy wyciąg?

Mgr inż. W. Hennel

Zagadnienie poruszone przez mgr inż. W. Hennela dotyczy szeroko dziś dyskutowanej dziedziny słownictwa technicznego. Dziedzinę tę, trzeba przyznać bardzo u nas zaniedbaną, zaczyna się obecnie normalizować, dąży się do uporządkowania pojęć.

Poruszony przez Kol. Hennela konkretny przypadek „wyciąg” — „digestorium” (wydaje się zresztą, że należy pisać „dygestorium” zgodnie z duchem obecnego pisania słów pochodzenia łacińskiego) stanowi jeden z wielu spornych punktów.

Trzeba tu od razu zaznaczyć, że samo zagadnienie zostało przez mgr inż. Hennela niewłaściwie postawione. Z listu wynika jakoby ogólnie przyjęte słowo „dygestorium” miało być zastąpione nowoutworzonym terminem „wyciąg”. Dalecy

jesteśmy od przeprowadzania historycznych dociekań, w którym roku słowo „wyciąg” zostało wprowadzone do słownictwa laboratoryjnego, było to jednak dostatecznie dawno, aby dziś można było uznać oba terminy za co najmniej równouprawnione. Dlatego też zagadnienie nie polega na zastąpieniu „dygestorium” przez „wyciąg”, lecz na wyborze, które słowo stosować jako właściwsze.

Stojąc na stanowisku terminu polskiego „wyciąg” z niezawsze koniecznym dodatkiem „laboratoryjny”, postaramy się przytoczyć parę argumentów za „wyciągiem” i przeciw „dygestorium”.

W ogólnych zasadach jakimi należy się kierować tworząc słownictwo można, zdaje się, wyłonić parę wyraźnych punktów, na które na ogół wszyscy dyskutanci się zgadzają, a mianowicie:

1) Należy stosować w zasadzie słowa polskie.

2) Słowo obce „spolszcza” się głównie wtedy, kiedy jest ono ogólnie przyjęte w innych językach i kiedy brak krótkiego, zwartego terminu ściśle polskiego. Wtedy (ma to miejsce przeważnie odnośnie nowotworzonych słów) stojąc na stanowisku łatwiejszej zrozumiałości dla czytelnika, często wcześniej znajdującego obcy termin, pozostawia się takie wyrazy jak: spektrofotometria, polarografia itp.

3) W przypadkach tych wyraz obcy jest przeważnie jednoznaczny w dosłownym tłumaczeniu, np. fotometria z dosłownego tłumaczenia wskazuje na pomiar światła. Tego rodzaju termin dla znającego język źródłowski nasuwa od razu właściwe znaczenie wyrazu.

Jak jest z bronionym przez Kol. Hennela „dygestorium”?

Jak sam podaje wyraz ten pochodzi od słowa: digero — rozdzielać. W przystosowaniu zatem tego słowa do przedmiotu „wyciągu” jest bardzo duży skrót myślowy. Można przypuszczać, że ponieważ rozdzielenie wykonuje się często za pomocą stężonych kwasów, stąd miejsce gdzie to rozdzielenie się wykonuje nazwano właśnie „dygestorium”. Wyraz ten zatem nie oddaje w swym zwykłym sensie pojęcia wyciągu.

Jak również pisze mgr inż. Hennel, nie ma on zupełnie odnośników w innych językach, nawet tak związanych z łacińską jak francuski i angielski.

Natomiast wyraz „wyciąg”, do którego od czasu do czasu dodać można przymiottki „laboratoryjny”, odpowiada wydatnie się podanym wyżej punktom. Jest krótki i dobrze brzmi po polsku. Oddaje dobrze sens przedmiotu: „wyciąg” wyciąga rzeczywiście powietrze z gazami i parami. Zastrzeżenie Kol. Hennela, że „wyciąg” może sugerować „wyciąg ziołowy” nie jest zupełnie istotne. Może on jeszcze sugerować wyciąg narcyjski lub wyciąg stosowany w chirurgii urazowej, ale tylko ludziom nie znającym języka i laikom w przedmiocie, a dla tych wiele będzie również niezrozumiałych pojęć w słownictwie technicznym. Zupełnie podobne zarzuty można postawić odnośnie terminu „lewar”, który może być hydrauliczny lub mechaniczny; „igła” może być do szycia, do zastrzyków, patefonowa. Słowa te używa się potocznie i nie obserwuje specjalnych trudności, ani się ich nie stara zmienić.

Głosujemy za „wyciągiem”!

mgr inż. J. Minczewski
mgr inż. K. Tuszyński

I CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

W 388 661.862.22 25 — 11,54

Harwood J. H.: **Nowe technologiczne zastosowania aktywnego tlenku glinu.** „Recent technological applications of activated alumina.” *Industr. Chemist*, t. 28, Nr 324, stycz. 52, s. 16; A4, 7 str., 5 fot., 2 rys., 4 wyk., 5 tabl., 7 poz. bibl. — Omówiono zasadnicze własności fizyko-chemiczne tlenku glinu i jego wodorotlenków oraz podano opory hydrauliczne warstwy tego materiału o różnym uziarnieniu przy przepływie powietrza. Nowe dane o kinetyce odwadniania $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Główne zastosowanie: suszenie gazów (m. in. w instalacjach do skraplania i rektyfikacji powietrza), odzyskiwanie węglowodorów, usuwanie wilgoci z powietrza w pomieszczeniach zamkniętych, chromatografia, nośnik katalizatorów. Krótka charakterystyka aparatów ilustrujących zastosowania.

W 389 547.422.22—931.07 25 — 11,54

Sherwood P. W.: **Produkcja tlenku etylenu na drodze utleniania bezpośredniego.** „Production d'oxyde d'éthylène par oxidation directe.” *Chimie et Ind.*, t. 70, Nr 6, grud. 53, s. 1078; A4, 3 str. — Proces zachodzi wg równania $O_2H_2 + 1/2O_2 \rightarrow (C_2H_4)O$, w obecności katalizatora (podstawą jest srebro na nośniku glinowym. Podano ogólne dane charakterystyczne procesu oraz specjalne warunki (wykluczenie korozji ze względu na katalizacyjne działanie w kierunku tworzenia formaldehydu i kwasu mrówkowego, stężenie i czystość etylenu, stosowanie antykatalizatora). Omówiono oczyszczanie produktu.

G 390 546.763—31:542.973 25 — 11,54

Voltz S., Weller S.: **Wpływ wody na aktywność katalityczną tlenku chromowego.** „Effect of water on the catalytic activity of chromic oxide.” *J. Amer. chem. Soc.*, t. 75, Nr 21, list. 53, s. 5231; A4, 2 str., 1 wyk., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Zarówno zredukowany jak i utleniony tlenk chromowy po poddaniu działaniu próżni w 500⁰ może absorbować duże ilości wody przy niskich ciśnieniach w 30⁰. Aktywność katalityczna zredukowanego tlenku chromowego dla wymiany wodorodeuteru w 78 i w 124⁰ zostaje całkowicie zahamowana przez zaabsorbowanie wody w ilości odpowiadającej 15% pokrycia powierzchni. W 195⁰ już połowa tej ilości wody wystarcza do kompletnej dezaktywacji. Dużo mniejsza ilość wody zatrąwa katalizator utleniony. W —78⁰ uzyskuje się całkowitą jego dezaktywację na skutek adsorpcji wody w ilości odpowiadającej pokryciu tylko 2% powierzchni.

W 391 621.357.8:546.226.171 25 — 11,54

Tajima S., Mori T.: **O elektropolerowaniu w roztworach kwasu sulfaminowego.** „Sur le polissage électrolytique dans les solutions d'acide sulfamique.” *C.r.*, t. 234, Nr 20, maj 52, s. 1976; A4, 2 str., 1 tabl., 9 poz. bibl. — Próbowano zastosować roztwory kwasu sulfaminowego, $NH_2 \cdot HSO_3$, jako elektrolitu przy elektropolerowaniu. Spośród metali: Al, Mg, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd, Mo, W, Ag, tylko kadm, cynk i molibden ulegają elektropolerowaniu. Ustalono warunki procesu (stężenie elektrolitu, napięcia prądu, gęstość prądu).

W 392 541.183.576 25 — 11,54

Timofiejew D. P.: **O równaniu kinetyki adsorpcji na węglach aktywnych.** „Ob urawnieniji kinietiki adsorpciji dla aktiwnych uglej.” *Z.fiz. Chim.*, t. 27, Nr 11, list. 53, s. 1642; B5, 8 str., 1 rys., 4 wyk., 8 poz. bibl. — W równaniach szybkości adsorpcji par na ziarnistych adsorbentach należy uwzględnić trzy składowe: „zewnątrzna” szybkość dyfuzji — ze strumienia pary do powierzchni adsorbenta, „wewnętrzna” szybkość dyfuzji w porach adsorbenta, i szybkość właściwej adsorpcji. Wyprowadzono równanie przy założeniu, że szybkość właściwej adsorpcji jest nieskończenie wielka, i wykonano pomiary szybkości adsorpcji par benzenu na węglu aktywnym w 20⁰C. Dość dobra zgodność krzywych teoretycznych wskazuje że: 1⁰ szybkość właściwej adsorpcji jest b. duża, 2⁰ oba typy dyfuzji praktycznie nie wpływają na szybkość dyfuzji.

W 393 543.973:542.941.7:665.128.1:546.743.226 25 — 11,54

Catravas G. N.: **Rola siarki w aktywności katalicznej niklu osadzonego na ziemi okrzemkowej w procesach uwodornienia tłuszczów.** „Role du soufre dans l'activité catalytique du nickel porté sur des terres de Diatomées vis-a-vis de l'hydrogénation des lipides.” *C.r.*, t. 236, Nr 6, luty 53, s. 617; A4, 1,5 str., 9 poz. bibl. — Wiadomo, że siarka przeszkadza procesom uwodorniania; z drugiej strony znana jest rola współdziałania niektórych pierwiastków w katalizatorze niklowym. Postanowiono zbadać działanie wzrastających ilości siarki na katalizacyjne własności niklu osadzonego na ziemi okrzemkowej. Ilości siarki, pod postacią siarczynu niklu, wynosiły przed redukcją od 0,5 do 2% katalizatora (bez ziemi okrzemkowej). Doświadczenia przeprowadzono na oleju arachidowym. Stwierdzono, że obecność siarki w granicach 0,5—1% sprzyja procesowi uwodorniania. Przy zawartości siarki 1,5% aktywność katalizatora spada gwałtownie.

W 394 541.115 25 — 11,54

Fomin W. W.: **O obliczaniu ciepła tworzenia związków nieorganicznych.** „K wycisleniju tieploty obrazowanija nieorganicznych sojedinenij.” *Z.fiz. Chim.*, t. 27, Nr 11, list. 53, s. 1689; B5, 3,5 str., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Autor wyprowadza równanie $\frac{QAC' - QAC''}{QAC'' - QAC'''} = \frac{QBC' - QBC''}{QBC'' - QBC'''}$ gdzie Q ciepło tworzenia związku AC lub BC, przy czym A i B oznaczają atomy metali, C — atomy chlorowców, a przecinki wskazują wzrost ciężaru atomowego chlorowca. Z równania tego można obliczyć ciepło tworzenia związku, znając ciepło tworzenia pięciu innych. Błąd obliczenia waha się w granicach kilku procent.

II CHEMIA NIEORGANICZNA

W 395 536.421.1:541.7:546.33/34—36:546.32—36 25 — 11,54

Chitrow W. A., Chitrowa N. N., Chmielnikow W. F. (Woroneżsk. Gosud. Piedagog. Inst.): **O temperaturach topnienia i polimorficznych przemianach wodorotlenków litu, sodu i potasu.** „O tiempieraturach plawlenija i polimorfnych priewraszczenjach gidrookisiej litrja, natrija i kalja.” *Z.obszcz. Chim.*, t. 23, Nr 10, październ. 53, s. 1630; B5, 2 str., 3 wyk., 5 poz. bibl. — Wodorotlenki litu, sodu i potasu o wysokiej czystości mają wyższą temperaturę topnienia niż wzmiankowana w literaturze: LiOH — 462⁰C; NaOH — 322⁰C; KOH — 406⁰C. Z zakresów ogrzewania czystych wodorotlenków wnioskowano o liczbie i temperaturach przemian polimorficznych.

III CHEMIA ORGANICZNA

W 396 547.392.4:541.634 25 — 11,54

Malejewa Je. G.: **Budowa i własności nienasyconych kwasów i ich pochodnych. Zdolność do reakcji estrów kwasów olejowego i elaidynowego.** „Konfiguracija i swojstwa niepriedielnich kislot i ich proizwodnych. Rieakcionnosposobnost' efirów elinowoj i elaidinowoj kislot.” *Z. obszcz. Chim.*, t. 23, Nr 10, październ. 53, s. 1662; B5, 3 str., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Otrzymano oleinian benzylu i elaidynian benzylu oraz opisano ich własności. Stwierdzono, że zgodnie z teorią przeszkód przestrzennych oleiniany zmydlają się trudniej niż elaidyniany; utlenianie i uwodornianie oleinianów zachodzi szybciej niż elaidynianów. Badania reakcji zmydlenia, utleniania i uwodorniania potwierdzają budowę kwasów: olejowego i elaidynowego jako cis- i trans- izomerów.

W 397 547.58—939.09:547.568.07 25 — 11,54

Capp C. W., Hawkins E. G. E. (The Distillers Company Ltd., Epsom Surrey): **Reakcja nadtlenuków organicznych. Część VI. Reakcje z aminami.** „Reactions of organic peroxides. Part VI. Reactions with amines.” *J. chem. Soc.* grud. 53, s. 4106; B5, 3 str., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Stwierdzono, że hydronadtlenki alkilobarylowe reagują z aminami, tracąc atom tlenu i dając odpowiednio karbinole. Mechanizm tej reakcji jest nieznan; stwierdzono jedynie, że tylko część aminy zużywa się w czasie reakcji oraz że woda powstaje w ilości stechiometrycznej

w stosunku do tlenu uwolnionego przez grupę hydronadtlenku. Szybkość reakcji zależy od rodzaju użytej aminy; kolejność ich: III-rzęd. aminy > II-rzęd. aminy > I-rzęd. aminy; zdarzają się jednak wyjątki, np. etylenodwuamina i etanolamina reagują bardzo gwałtownie.

W 398 542.944.2:547.592.13 25 — 11,54

Langenbeck W., Losse G., Fürst H. (Magdeburg): **Wpływ nadtlentków na addytywne chlorowanie benzenu.** „Der Peroxydeinfluss auf die additive Benzolchlorierung.” Chem. Techn. t. 5, Nr 10, październik 53, s. 561; A4, 4,5 str., 2 wykr., 4 tabl., 31 poz. bibl. — Badano wpływ aktywujący rodników organicznych nadtlentków na rozpoczęcie reakcji addytywnego chlorowania benzenu. Dla poszczególnych klas nadtlentków znaleziono przy tym cechy charakterystyczne, warunkujące wpływ podstawników na aktywność nadtlentków i prawidłowości podstawiania. Dzięki aktywującemu podstawieniu nadtlentków szybkość wywołanej przez nadtlentki reakcji chlorowania jest znacznie zwiększona. W ten sposób otrzymywanie sześciochlorocykloheksanu może być znacznie przyspieszone i prowadzone bez silnego naświetlania.

W 399 547.458.6:641.61:542.48 25 — 11,54

Picon M.: **Badania nad różnymi gatunkami skrobi za pomocą frakcjonowania termicznego.** „Etude des amidons par la méthode du fractionnement thermique.” C.r., t. 236, Nr 2, styczeń 53, s. 208; A4, 2 str., 1 tabl., 1 poz. bibl. — Metodą frakcjonowania termicznego (opisaną w C. r. 231,259 (1950)) badano różne rodzaje skrobi celem ustalenia ich struktury. Stwierdzono wyraźną różnorodność skrobi naturalnych, pochodzących z różnych roślin (groch, owies, zboże, ryż ziemniaki). Oznaczano objętość (V) części gazowej, procent (d) części destylującej pod próżnią oraz wartość $K=V(100-d)$. Stała ta zdaje się być w zależności od zmian stosunku $C:H_2O$ w zasadniczym składzie skrobi.

W 400 547.631.107 25 — 11,54

Maquin Cl., Gault H.: **O niektórych nowych węglowodorach pochodnych dwufenylometanu.** „Sur quelques nouveaux hydrocarbures dérivés du diphenylméthane.” C.r., t. 236, Nr 4, styczeń 53, s. 383; A4, 2 str., 1 poz. bibl. — W uzupełnieniu poprzedniej pracy (C.r. 234, 629 (1951)) ogłoszono wyniki syntezy nowej serii węglowodorów, wychodząc z mono- i dwuchlorometylo-dwufenylometanów. Zastosowanie reakcji Friedel-Craftsa (a kondensacja p-monochlorometylo-dwufenylometanu z różnymi węglowodorami) pozwala otrzymać p-dwubenzylbenzen oraz (p — benzylo) benzylo — α naftylometan. Własności fizycznych otrzymanych połączeń na razie nie podano z powodu trudności z otrzymaniem połączeń w stanie czystym. W przyszłości zostaną ogłoszone wyniki badań spektrofotometrycznych.

W 401 547.571—264.07 25 — 11,54

Lagrange G., Mastagli P., Zafiriadis Z.: **Otrzymywanie acetalu aldehydu benzoowego za pomocą kationitów.** „Préparation des acétals de l'aldehyde benzoïque par les échangeurs de cation.” C.r., t. 236, Nr 6, luty 53, s. 616; A4, 1 str., 3 poz. bibl. — W uzupełnieniu poprzednich prac (C.r., 235, 1038, 1402) (1952) badano działanie kationitów na mieszaninę aldehydu benzoowego i różnych alkoholi (każdego oddzielnie): butylowego, heksylowego, heptylowego. Stwierdzono, że obecność kationu sprzyja powstawaniu odpowiednich acetalu. Kationy odgrywają rolę katalizatora. Podano krótko sposób postępowania.

W 402 547.412.133:547.262:547.281.2:547.412.74 25 — 11,54

Razuwajew G. A., Sorokin Jz. A. (Gorkow, Gosud. Univ.): **Reakcja czterochloru węgla z alkoholem etylowym.** „Rieakcja czteryochloristowo ugleroda s etil'owym spirtom.” Z. obszcz. Chim., t. 23, Nr 8, wrzesień 53, s. 1519; B5, 3,5 str., 5 poz. bibl. — Przy ogrzewaniu CCl_4 z C_2H_5OH otrzymano aldehyd octowy, chloroform i HCl. Reakcji zasadniczej towarzyszą procesy wtórne. Reakcja fotochemiczna między CCl_4 i C_2H_5OH biegnie innym torem i prowadzi do otrzymywania aldehydu octowego obok HCl i C_2Cl_6 .

W 403 542.951:547.539.2:547.593 25 — 11,54

Sidorowa H. G., Łapowok I. S. (Labor. Organ. Chim. Średnio-wiąz. Gosud. Univ.): **Aktywowanie związkami cyklicznymi związków aromatycznych VII. Kondensacja cykloheksanolu**

z chlorobenzenem. „Cikloalkilowanie aromaticznych sojedinenij. VII. Kondensacja ciklogieksanola s chlorobenzolom.” Z. obszcz. Chim., t. 23, Nr 9, wrzesień 53, s. 1509; B5, 3 str., 12 poz. bibl. — Badano reakcję kondensacji chlorobenzenu z cykloheksanolem w obecności $AlCl_3$ i znaleziono warunki pozwalające otrzymać cykloheksylochlorobenzen z wydajnością 85%. W podwyższonej temperaturze powstaje p-cykloheksylobenzen, a w temp. 0—20°C mieszanina o- i p-izomerów.

W 404 547.861.2.07 25 — 11,54

Guillaumin R.: **O syntezie czterometylopirazyiny.** „Sur une synthèse de la tétraméthylpyrazine.” C.r. t. 234, Nr 21, maj 52, s. 2076; A4, 1,5 str., 4 poz. bibl. — Otrzymano czterometylopirazyinę, $C_8H_{12}N_2$, działając amoniakiem na 2,3 — butandiol w obecności katalizatora odwodniającego: żelu krzemionkowego lub glinki. Samą azynę wyizolowano albo przez destylację z parą wodną, albo przez krystalizację. Synteza jest prosta i przebiega łatwo z substancji technicznych. Obok czterometylopirazyiny stwierdzono obecność zasad pirydynowych.

W 405 679.567.1.02:542.951.3—9.p.678.674.02 25 — 11,54

Szkolman Je. Je., Worosiłowa N. M. (Centr. lab. Czelabinskowo Łakokrasocznowa zawoda): **O wtórnej anhidrydyzacji przy reakcji bezwodnika ftalowego z alkoholami wielowodorotlenowymi.** „K woprosu o wtóricznoj angidridizacji pri reakcji wzaimodiejstwa ftalewowo angidrida s mnogoatomnymi spirtami.” Z. prikl. Chim., t. 26, Nr 9, wrzesień 53, s. 969; B5, 7 str., 5 tabl., 11 poz. bibl. — Badano wydzielanie się wolnego bezwodnika ftalowego z produktów jego reakcji z gliceryną i glikolem za pomocą wytrącania z roztworu acetonowego i dalszego rozdzielania przez sączenie. W wyniku doświadczeń stwierdzono, że nie zachodzi anhidrydyzacja grup karboksylowych kwaśnego dwuustru glikolu etylowego, ani karboksylowych grup poliestrów — produktów procesu poliestryfikacji kwaśnych estrów tak gliceryny, jak i glikolu etylenowego. Obecność wolnego bezwodnika ftalowego i kwasu ftalowego w żywicach alkidalowych, jak również zwiększenie się ich ilości w miarę postępującego procesu poliestryfikacji, jest związane z przebiegającymi równocześnie procesami destrukcji.

IV CHEMIA ANALITYCZNA

W 406 677.474.772 25 — 11,54

Reif W.: **Identyfikacja orlonu i rozróżnienie nylonu i perlonu.** „Nachweis von Orlon und die Unterscheidung von Nylon und Perlon.” Melliland Textilber., t. 34, Nr 3, 1953, s. 219; A4, 0,5 str., 2 poz. bibl. — Włókna syntetyczne można odróżnić od siebie za pomocą prób rozpuszczalności w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach. Orlon można poza tym odróżnić od innych włókien, wykrywając cyjanowodór, który wydziela się z niego podczas suchej destylacji.

W 407 545.223:543.812:546.212.04:547.024 25 — 11,54

Eberius E.: **Oznaczanie wody odczynnikiem K. Fischera.** „Wasserbestimmung mit Karl — Fischer — Lösung.” Angew. Chem., t. 66, Nr 5, marz 54, s. 121; A4, 2 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Krótko omówiono nowe zastosowania odczynnika K. Fischera zarówno w chemii organicznej, jak i nieorganicznej: do badań nad mechanizmem procesów w środowiskach niewodnych, oznaczania wody adsorpcyjnej, oznaczania ilościowego grup funkcyjnych. Omówiono szereg zastosowań w chemii przemysłowej i w chemii środków spożywczych. Po bliższe dane autor odsyła do monografii Nr 65 (E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, str. 138).

W 408 545.844:547.56 25 — 11,54

Sweeney T. R., Bultman J. D. (Naval Research Laboratory, Washington): **Rozdzielanie fenoli za pomocą chromatografii podziału.** „Separation of phenols by partition chromatography.” Anal. Chem., t. 25, Nr 9, wrzesień 53, s. 1358; A4, 5 str., 1 rys., 12 wykr., 5 poz. bibl. — Rozdzielanie przeprowadzono na kolumnie z żelazem krzemionkowym, zwilżonym wodą; jako rozpuszczalnik stosowano izooktan. Poszczególne porcje odcieków badano spektrofotometrycznie, mierząc ich absorpcję. Stwierdzono możliwość rozdzielania szeregu mieszanin fenoli tą metodą. Czynniki, decydującymi o skuteczności rozdzielania są: wielkość podstawnika i pozycja podstawienia w pierścieniu, jak też stopień zwilżenia żelu wodą.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutu MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BLAŻEWSKI S.: **Pomiary twardości metali.** Wyd. 2. popraw. i uzup. S. 195, zł 17.— (opraw.)
Kalendarz chemiczny. Część 1 ogólna. Praca zbiorowa. S. 1823, zł 150.— (opraw.)
 KONARZEWSKI T.: **Bhp w rzemiośle elektromechanicznym.** Biblioteka Ochrony Pracy. S. 71, zł 4.—
 MODLIŃSKI E.: **Ochrona pracy w gospodarce socjalistycznej.** Biblioteczka Wykładowcy BHP. S. 47, zł 2.—
 MIRSKI H., SZPIGLER Z.: **Kablowe linie telekomunikacyjne.** S. 440, zł 35.— (opraw.)
 STEFAŃSKI H.: **Telegrafia.** S. 226, zł 10.— (opraw.)
 STRUSZYŃSKI M.: **Analiza ilościowa i techniczna.** Tom 2. Wyd. 3 popraw. i uzup. S. 376, zł 32.— (opraw.) Tom. 3. Wyd. 2 popraw. i uzup. S. 623, zł 50.— (opraw.)
 SZUREK W., STEFANOWSKI T.: **Konfekcjonowanie obuwia gumowego.** S. 52, zł 3.—
 WESOŁOWSKI K.: **Metaloznawstwo.** Tom 1. Badanie metali. S. 376, zł 37.— (opraw.)
 WOLFF B.: **Syntetyczne środki piorące.** S. 230, zł 17.—
 ZIĘBORAKOWA M.: **Ochrony osobiste.** Biblioteczka Wykładowcy BHP. S. 64, zł 2,50
Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

KURS APARATURY POMIAROWEJ

W najbliższym czasie rozpocznie się Korespondencyjny Kurs Aparatury Pomiarowej dla ruchowców-chemików, w pierwszym rzędzie dla inżynierów-chemików i kierowników oddziałów.

Kurs ma na celu zapoznanie z korzyściami, jakie daje stosowanie aparatury pomiarowej, zarówno pod względem ułatwienia prowadzenia reakcji i dotrzymywania reżimów technologicznych, jak i prawidłowego ujęcia rzeczywistego rozchodu surowców, umożliwiającego racjonalną walkę o obniżkę kosztów własnych.

Skrypty będą wysyłane uczestnikom kursu stopniowo w miarę ukazywania się z druku.

Poszczególne rozdziały skryptu:

	ilość stron w przybl.
Wstęp, pojęcia ogólne, mgr inż. Artur Krzetuski	40
Ważenie, mgr inż. Artur Krzetuski	50
Pomiar przepływu, mgr Kazimierz Heller	100
„ ciśnienia, mgr Kazimierz Heller	50
„ temperatury, prof. Edmund Romer	140
„ poziomów, mgr inż. Henryk Zarębski	60
„ składu chemicznego, mgr inż. Artur Krzetuski	50
„ pH, prof. Bolesław Modrzejewski	30
„ przewodnictwa elektr., prof. Bolesław Modrzejewski	20

Pomiary różne, Zespół autorów	50
Urządzenia rejestrujące, prof. Bolesław Modrzejewski	20
„ przekątnikowe, prof. Bolesław Modrzejewski	30
Wstęp do regulacji automatycznej, mgr inż. Henryk Zarębski	80
Dane katalog. apar. pom. kraj. i import., mgr inż. Henryk Borman	70
Pomiary w przemyśle mat. budowl. Zespół autorów	200

Celem ułatwienia pracy uczestnikom kursu przewiduje się zorganizowanie w dużych centrach chemicznych specjalnych ośrodków konsultacyjnych, w których wybitni fachowcy będą wyjaśniali wątpliwości i udzielali porad. Na zakończenie odbędzie się egzamin i zwiedzanie wzorowych ośrodków pomiarowych przemysłu chemicznego.

Koszt całkowity Kursu wyniesie 286 zł i może być wpłacony w 10 miesięcznych ratach na konto NBP Gliwice 417-9-423 z zaznaczeniem celu wpłaty. Informacji udziela Kierownictwo Kursu Gliwice, Rynek 2, tel. 46-58 lub Zwycięstwa 21, tel. 36-88, gdzie również należy kierować zgłoszenia.

ERRATA

W numerze 7 naszego czasopisma na str. 378 w dziale „Ze Świata” w notatce pt. „Udoskonalone metody fabrykacji etylenu” zauważono następujące błędy:

w. 6, szpalta lewa	jest	powinno być
	„etyleno-glikolu, z którego fabrykowany jest antyzel do silników...”	„glikolu-etylenowego, z którego fabrykowany jest płyn przeciwmroźny do silników...”
w. 9, szpalta lewa	„dwuchlorek winylu”	„dwuchloroetan”
w. 13, szpalta lewa	„kondensację katalityczną”	„polimeryzację addycyjną w obecności katalizatora”

Warunki prenumeraty czasopism technicznych na rok 1955

Administracja Czasopism Technicznych Naczelnej Organizacji Technicznej, Wydawnictwa Górniczo-Hutnicze, Wydawnictwa Komunikacyjne i Filmowa Agencja Wydawnicza wprowadzają następujące warunki prenumeraty czasopism technicznych na rok 1955:

PRENUMERATA NORMALNA

Zgłoszenia na prenumeratę normalną na rok 1955 przyjmują urzędy pocztowe oraz listonosze miejscy i wiejscy. Ponadto można zamawiać prenumeratę normalną przez wpłacanie należności na odpowiednie konto przekazem PKO.

L. D.	Nazwa czasopisma	A b o n a m e n t					
		Opłata normalna			Opłata ulgowa		
		roczna	półroczna	kwartalna	roczna	półroczna	kwartalna
1	2	3	4	5	6	7	8
CZASOPISMA NAUKOWO-TECHNICZNE							
1.	Architektura	180,—	90,—	45,—	90,—	45,—	22,50
2.	Budownictwo Przemysłowe	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
3.	Cement, Wapno, Gips	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
4.	Drogownictwo	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
5.	Energetyka (dwumies.)	72,—	36,—	—	36,—	18,—	—
6.	Energetyka Przemysłowa (Gospodarka Ciepła) (dwumies.)	48,—	24,—	—	24,—	12,—	—
7.	Gazeta Cukrownicza	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
8.	Gaz, Woda i Technika Sanitarna	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
9.	Gospodarka Wodna	96,—	48,—	24,—	54,—	27,—	13,50
10.	Hutnik	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
11.	Inżyniera i Budownictwo	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
12.	Materiały Budowlane	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
13.	Nafta	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
14.	Odzież	54,—	27,—	13,50	—	—	—
15.	Ochrona Pracy	72,—	36,—	18,—	—	—	—
16.	Poligrafika (dwumies.)	36,—	18,—	—	18,—	9,—	—
17.	Przegląd Budowlany	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
18.	Przegląd Elektrotechniczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
19.	Przegląd Geodezyjny	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
20.	Przegląd Górniczy	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
21.	Przegląd Kolejowy	36,—	18,—	9,—	—	—	—
22.	Przegląd Mechaniczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
23.	Przegląd Odlewnictwa	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
24.	Przegląd Papierniczy	60,—	30,—	15,—	36,—	18,—	9,—
25.	Przegląd Skórzany	60,—	30,—	15,—	36,—	18,—	9,—
26.	Przegląd Spawalnictwa	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
27.	Przegląd Techniczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
28.	Przegląd Telekomunikacyjny	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
29.	Przemysł Chemiczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
30.	Przemysł Drzewny	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
31.	Przemysł Rolny i Spożywczy	90,—	45,—	22,50	54,—	27,—	13,50
32.	Przemysł Włókienniczy	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
33.	Szkło i Ceramika	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
34.	Technika i Gospodarka Morska	72,—	36,—	18,—	—	—	—
35.	Technika Lotnicza (dwumies.)	54,—	27,—	—	36,—	18,—	—
36.	Technika Motoryzacyjna	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—

CZASOPISMA POPULARNO-TECHNICZNE

37.	Chemik	54,—	27,—	13,50	18,—	9,—	4,50
38.	Gospodarka Łączności	54,—	27,—	13,50	—	—	—
39.	Gospodarka Węgłem	36,—	18,—	9,—	—	—	—
40.	Horyzonty Techniki	36,—	18,—	9,—	—	—	—
41.	Kinotechnik	36,—	18,—	9,—	—	—	—
42.	Mechanik	108,—	54,—	27,—	36,—	18,—	9,—
43.	Motoryzacja	60,—	30,—	15,—	18,—	9,—	4,50
44.	Przegląd Kolejowy Drogowy	36,—	18,—	9,—	—	—	—
45.	Przegląd Kolejowy Elektro-techniczny	36,—	18,—	9,—	—	—	—
46.	Przegląd Kolejowy Mechaniczny	36,—	18,—	9,—	—	—	—
47.	Przegląd Kolejowy Rucnowo-Handlowy	36,—	18,—	9,—	—	—	—
48.	Radioamator	48,—	24,—	12,—	—	—	—
49.	Technik Przemysłu Spożywczego	36,—	18,—	9,—	—	—	—
50.	Transport	72,—	36,—	18,—	—	—	—
51.	Wiadomości Elektrotechniczne	36,—	18,—	9,—	18,—	9,—	4,50
52.	Wiadomości Telekomunikacyjne	36,—	18,—	9,—	18,—	9,—	4,50
53.	Wiadomości Górnicze	54,—	27,—	13,50	18,—	9,—	4,50
54.	Wiadomości Hutnicze	54,—	27,—	13,50	18,—	9,—	4,50
55.	Włókiennictwo	36,—	18,—	9,—	—	—	—

PRENUMERATA ULGOWA

A. CZASOPISMA

NAUKOWO-TECHNICZNE

Z prenumeraty ulgowej czasopism naukowo-technicznych na rok 1955 korzystać mogą jedynie:

- 1) członkowie stowarzyszeń naukowo-technicznych zrzeszonych w NOT,
- 2) członkowie Klubów Techniki i Racjonalizacji,
- 3) studenci szkół wyższych.

B. CZASOPISMA

POPULARNO-TECHNICZNE

Z prenumeraty ulgowej czasopism popularno-technicznych na rok 1955 korzystać mogą:

- 1) członkowie stowarzyszeń naukowo-technicznych,
- 2) członkowie Klubów Techniki i Racjonalizacji,
- 3) studenci szkół wyższych,
- 4) uczniowie szkół zawodowych.

Sposób zamawiania prenumeraty ulgowej

Zamówienia na prenumeratę ulgową powinny być sporządzane zbiorowo, imiennie, z podaniem dokładnego adresu oraz okresu prenumeraty, na każdy tytuł oddzielnie.

Zamówienia te, łącznie z należnością, przyjmować będą koła zakładowe, a od członków niezrzeszonych w kołach - oddziały stowarzyszeń naukowo-technicznych, przekazując je w odpowiednich terminach bezpośrednio do PPK „Ruch” w Warszawie, Stalinogrodzie lub Łodzi, w zależności od miejsca wychodzenia czasopisma.

Analogiczny tryb postępowania obowiązuje studentów i uczniów szkół zawodowych z tym, iż na uczelniach prenumeratę przyjmować będą koła naukowe uczelni, a w szkołach zawodowych - dyrekcja szkoły.

Terminy składania zgłoszeń na prenumeratę ulgową

Nieprzekraczalny termin przekazania zamówień i należności do PPK „Ruch” na I kwartał 1955 r. przez koła zakładowe, oddziały stowarzyszeń naukowo-technicznych, koła naukowe uczelni i dyrekcje szkół - upływa 1 grudnia 1954 r. (obowiązuje data stempla pocztowego).

Zamówienia na następne kwartały 1955 r. należy zgłaszać w terminach:

II kwartał - do 1 marca 1955 r.

III kwartał - do 1 czerwca 1955 r.

IV kwartał - do 1 września 1955 r.

Należność za wszystkie rodzaje prenumerat wpłacać należy na następujące konta:

dla czasopism: poz. 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52

PPK „Ruch”, Warszawa, Centralna Ekspedycja, Srebrna 12, konto PKO Nr I-110/14000

dla czasopism: poz. 14, 24, 25, 32, 55

Oddział PPK „Ruch” w Łodzi, konto PKO Nr VII-579/110.

dla czasopism: poz. 3, 5, 10, 13, 20, 23, 37, 39, 53, 54
Oddział PPK „Ruch”, Stalinogrod, konto PKO Nr III-17763/110.

UWAGA: Przy zamawianiu prenumeraty czasopism technicznych prosimy podawać dokładnie: nazwisko, adres, okres prenumeraty oraz tytuł czasopisma.

Przy czasopismach „Gospodarka Łączności”, „Odzież”, „Ochrona Pracy”, „Przegląd Kolejowy”, „Technika i Gospodarka Morska”, „Gospodarka Węgłem”, „Horyzonty Techniki”, „Kinotechnik”, „Przegląd Kolejowy Drogowy”, „Przegląd Kolejowy Elektrotechniczny”, „Przegląd Kolejowy Mechaniczny”, „Przegląd Kolejowy Rucnowo-Handlowy”, „Radioamator”, „Technik Przemysłu Spożywczego”, „Transport” i „Włókiennictwo” - ze względu na niskie ceny obowiązuje tylko prenumerata normalna.