

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 12

GRUDZIEŃ 1954

Treść

M. Sarnowski i J. Zygadło — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładniko- wych	587	T. Adamski i E. Buntner — Otrzymywanie chlorku glinu metodą fluidalną (Komunikat)	599
J. Ciborowski, B. Młodziński i J. Roszak — Fluidyzacja w skali przemysłowej	589	W. Kozak i W. Leśniański — Zachowawcze sulfonowa- nie kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego	600
J. Potyński i W. Sobotkowski — Energetyczne pomiary pieca karbidowego	589	M. Olechowa — Syntetyczne żywice z epichlorohydryny M. J. Hetman — Obkłady naprężone z polichlorku winylu W. Kuczyński, M. Durka, Z. Klatkiewicz i R. Pawłety — O aktywności półkoksu z krajowych węgla brunat- nych	603 607 608
H. Jodko i M. Wiekiera — Korozja stali w stopionych solach i ługach w temp. 475—500°	593	K. Wiszniowski — Przegląd normalizacji produktów wę- glopochodnych	610
T. Adamski i E. Buntner — Usuwanie żelaza z boksytu i innych materiałów zawierających żelazo (Komu- nikat)	599	KRONIKA	611
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

М. Сарновский и Я. Зыгадло — Исследования упругости паров в водных трехкомпонентных растворах	587
Я. Циборовский, Б. Млодзинский и Г. Рошак — Метод кипящего слоя в промышленном масштабе	589
Я. Потыньский и В. Сobotковский — Энергетические измерения карбидной печи	589
Г. Иодко и М. Векара — Коррозия стали в расплавленных солях и щелочах при температуре 475—500°	593
Т. Адамский и Э. Бунтнер — Удаление железа из боксита и других веществ содержащих железо	599
Т. Адамский и Э. Бунтнер — Получение хлористого алюминия в кипящем слое	599
В. Козак и В. Лесянский — Избирательное сульфирование 1,8-нафтиламинсульфоокислоты	600
М. Олехова — Синтетические смолы из эпихлоргидрина	603
М. Г. Гетман — Напряженные полихлорвиниловые покрытия	607
В. Кучинский, М. Дурка, З. Кляткевич и Р. Павленты — Об активности полукокса из местных бурых углей	608
К. Вишневецкий — Стандаризация продуктов коксохимической промышленности	610
ХРОНИКА	611

БИБЛИОГРАФИЯ

CONTENTS

Investigation of Vapour Pressure in Three-Component Aqueous Solutions — by M. Sarnowski and J. Zygaadlo	587
Fluidization on Industrial Scale — by J. Ciborowski, B. Młodziński and J. Roszak	589
Energetic Measurement of Carbide Furnace — by J. Potyński and W. Sobotkowski	589
Corrosion of Steel in Melted Salts and Alkali at 475—500°C — by H. Jodko and M. Wiekiera	593
Removal of Iron from Bauxite and Other Iron Containing Materials — by T. Adamski and E. Buntner	599
Preparation of Aluminium Chloride by Fluidization — by T. Adamski and E. Buntner	599
A Preservative Sulphonation of 1,8-Naphthyl Amino Sulphonic Acid — by W. Kozak and W. Leśniański	600
Synthetic Resins of Epichlorhydrin — by M. Olechowa	603
Shrink Covering with Polyvinyl Chloride — by M. J. Hetman	607
About Activity of Semi-Coke from Indigenous Brown Coal — by W. Kuczyński, M. Durka, Z. Klatkiewicz and R. Pawłety	608
Standardization of Coke Industry By-Products — by K. Wiszniowski	610
CHRONICLE	611

BIBLIOGRAPHY

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna

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

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

Prenumerata ulgowa

(1/2 ceny prenum. norm.)

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

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

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

KOMITET REDAKCYJNY: mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, prof. Bretsnaider Stanisław, inż. Borucki Tadeusz, inż. Miernik Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. Szatański Bolesław

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

CENA 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 14.10.54. Podpisano do druku 7.12.54. Druk ukończono 10.12.54.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1353c/54. 5-B-40619.



Prace naukowo-badawcze

Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych

M. Sarnowski i J. Zygałło

541.123.31

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

Badając prężności par H_2O wodnych roztworów soli w układach trójskładnikowych stwierdzono, że roztwory niektórych soli nieorganicznych w pewnym zakresie stężeń po dodaniu drugiej soli (jak KNO_3 , $RbNO_3$) względnie mocznika lub związku organicznego, jak sacharozy lub urotropiny, zwiększają prężność par. Zaobserwowana zwykła prężności par H_2O jest sprzeczna z prawem Raoult'a, według którego powinna występować obniżka tych prężności.

Констати́ровано на основании исследований упругости паров H_2O в водных растворах солей в трехкомпонентных системах, что растворы некоторых неорганических солей в определенных пределах концентраций увеличивают упругость паров после добавки другой соли, как KNO_3 , $RbNO_3$, мочевины или органического соединения, как сахара, уротропина. Наблюдаемое повышение упругости паров H_2O противоречит закону Рауля, по которому должно проявляться в этих условиях снижение упругостей.

It has been found when investigating H_2O vapour pressure of aqueous salt solutions in three-component systems that in a certain range of concentrations the vapour pressure of solutions of some inorganic salts increases with addition of other inorganic salt (KNO_3 , $RbNO_3$), urea, or an organic substance as saccharose or urotropine. The increase of H_2O vapour pressure observed contradicts the Raoult's law according to which the decrease of pressure should occur.

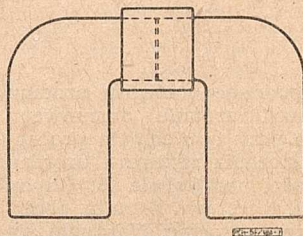
Jedną z często stosowanych metod pomiaru prężności pary rozpuszczalnika nad roztworem substancji nietlotnej jest metoda izopiesticzna (1). Polega ona na wyrównywaniu prężności pary dwóch roztworów umieszczonych w oddzielnych blisko położonych naczynkach w zamkniętym układzie izotermicznym. Wyrównywanie to dokonuje się na drodze odparowania części rozpuszczalnika z roztworu o wyższej prężności pary i jego kondensacji w roztworze o prężności niższej.

Stan równowagi stwierdza się bądź przez sprawdzanie stałości masy obu naczynek (1), bądź też na drodze wolumetrycznej (2). Analizując po ustaleniu się masy wzgl. objętości obu naczynek stężenia roztworów można przy znajomości prężności pary rozpuszczalnika nad jednym z nich (roztwór porównawczy) podać bezwzględną wartość prężności pary dla roztworu badanego, w stanie równowagi bowiem panuje nad obu roztworami taka sama prężność pary rozpuszczalnika. Z uwagi na opisany wyżej sposób postępowania metoda izopiesticzna na nosi często nazwę „destylacji izotermicznej” (2). Metoda ta zastosowana stosunkowo wcześniej (3), służy do precyzyjnych pomiarów prężności pary (4, 5, 6) a przez to pośrednio do wyznaczania ciężaru cząsteczkowego (8, 9), jak również oznaczeń współczynników osmotycznych roztworów elektrolitów, gdzie oddaje cenne usługi w porównywaniu z wynikami uzyskanymi innymi metodami (7). Zapewniając odpowiednią stabilność temperatury można na tej drodze uzyskać łatwo dokładność do 0,01 mm w prężności pary (8).

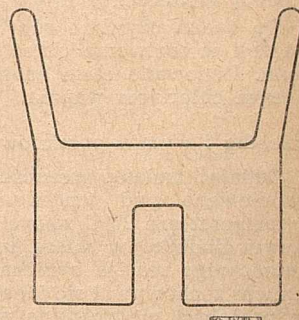
W niniejszej pracy posłużono się metodą izopiesticzną w celu porównania prężności pary dwóch roztworów przez stwierdzenie kierunku destylacji izotermicznej. Ponieważ czas ustalenia się równowagi jest stosunkowo długi (w pomiarach wielu autorów dochodził on do kilku miesięcy) i ponieważ autorom niniejszej pracy nie zależało na otrzymaniu wartości bezwzględnych prężności pary nad badanymi roztworami, ograniczono czas trwania destylacji izotermicznej do kilku wzgl. kilkunastu dni, po czym stwierdzono, który z porównywanych dwóch roztworów przybierał a który tracił na masie. W przypadku, gdy do serii pomiarów w identycznych warunkach doświadczalnych stosowano ten sam roztwór porównawczy (patrz tabele), to zmianę masy po tym samym czasie trwania doświadczania można uważać za związaną w pewien sposób z wartością bezwzględną prężności. Jest to w zgodzie ze stosowaną często metodą graficznego wyznaczania bezwzględnej wartości prężności z szybkości destylacji izotermicznej (2) pozwalającą na znaczne skrócenie czasu trwania oznaczenia. Wyniki wstępne niniejszej pracy stanowiły przedmiot wcześniejszego komunikatu (10).

Sposób wykonywania pomiarów

Do pomiarów używano dwóch naczynek połączonych pierścieniem gumowym przedstawionych na rysunku 1. Do zwężonych naczynek wlewano pipetą po ok. 8 g roztworu. Różnice w naważkach roztworu nie przekraczały 1%. Do roztworu w jednym z naczynek dodano określoną ilość stałej substancji, jak mocznika, azotanu potasowego itp. Dodatek substancji stałej obliczono na 100% końcowego roztworu. Aby uniknąć kondensacji pary wodnej z atmosfery w naczyniu po dodaniu substancji wskutek ochładzania się roztworu (zwłaszcza przy moczniku) naczynko zamykano zatyczką gumową. Rozpuszczanie substancji przyspieszano przez wstrząsanie naczynką (wprowadzając roztwór w ruch obrotowy). Po rozpuszczeniu i wyrównaniu się temperatury roztworu z temperaturą otoczenia naczynka z roztworem ważono powtórnie, łączono pierścieniem gumowym i umieszczano w termostacie Höpplera w temperaturze $20^{\circ}C \pm 0,10$. Po pewnym określonym czasie naczynka rozłączano i kontrolowano masę roztworów. Zmiana masy wynikała wskutek destylacji izotermicznej wskazywała na istniejącą różnicę w prężności par badanych roztworów. Przy pomiarach tych występowały różnice między przyrostem



Rys. 1



Rys. 2

ilości wody w jednym naczynku, a ubytkiem w drugim (patrz tabele), pomimo że stosowano szczelne pierścienie gumowe i naczynka łączono bezpośrednio po ważeniu. Dlatego też dla sprawdzenia wyników uzyskanych w naczynkach (rys. 1) wykonano parę pomiarów w naczynkach przedstawionych na rys. 2. W naczyniach tych przez zatopienie szkła wyeliminowano możliwość wymiany pary wodnej między atmosferą a roztworem. Do jednego z połączonych naczynek (rys. 2) wlało roztwór pipetą przez wystającą rurkę i dodawano znaną ilość substancji ważąc ją każdorazowo. Po rozpuszczeniu się dodanej substancji i wyrównaniu temperatury roztworu z temperaturą termostatu nalewano roztworu do drugiego naczynka,

Tabela 1

Lp.	Roztwór I	Roztwór II	Czas próby dni	Różnica masy roztw. I w g	Różnica masy roztw. II w g
1	2	3	4	5	6
1	Ca(NO ₃) ₂	35 % Dtto +20% CO(NH ₂) ₂	17	-0,067	+0,060
2	"	40 % " +20% "	17	-0,034	+0,028
3	"	45 % " +10% "	17	-0,001	-0,005
4	"	45 % " +20% "	17	-0,002	+0,001
5	"	50 % " +20% "	17	+0,050	-0,045
6	CaCl ₂	26,5% " +10% "	17	+0,003	-0,003
7	"	26,6% " +20% "	17	+0,001	-0,004
8	"	35 % " +10% "	18	+0,053	-0,057
9	"	42,5% " +10% "	16	+0,119	-0,123
10	Mg(NO ₃) ₂	30 % " +20% "	20	-0,025	+0,029
11	"	33 % " +10% "	17	+0,009	-0,008
12	"	33 % " +20% "	17	+0,006	-0,003
13	"	36 % " +15% "	19	+0,045	-0,050
14	"	41,2% " +15% "	18	+0,119	-0,114
15	MgCl ₂	20 % " +20% "	20	-0,053	+0,050
16	"	22,5% " +10% "	17	-0,001	+0,002
17	"	22,5% " +20% "	17	-0,010	+0,009
18	"	35,2% " +15% "	18	+0,159	-0,159
19	LiNO ₃	36 % " +10% "	17	+0,001	0,000
20	"	36 % " +20% "	17	+0,002	-0,003
21	"	41 % " +15% "	18	+0,030	-0,027
22	LiCl	15 % " +15% "	16	-0,096	+0,088
23	"	21 % " +10% "	17	+0,002	-0,002
24	"	21 % " +20% "	14	+0,004	-0,006
25	"	33,6% " +15% "	11	+0,078	-0,068
26	LiBr	51 % " +10% "	19	+0,079	-0,079
27	CaBr ₂	59 % " +10% "	18	+0,145	-0,143
28	MgBr ₂	51 % " +5% "	18	+0,065	-0,065
29	Zn(NO ₃) ₂	53 % " +15% "	7	+0,064	-0,065
30	ZnCl ₂	42,8% " +15% "	17	+0,104	-0,113
31	Mn(NO ₃) ₂	55, % " +10% "	11	+0,075	-0,078
32	ZnSO ₄	"	"	"	"
33	nas. +20°	" +15% "	20	-0,155	+0,123
	MgSO ₄	"	"	"	"
	nas. +20°	" +10% "	20	-0,089	+0,070

Tabela 2

Lp.	Roztwór I	Roztwór II	Czas próby dni	Różnica masy roztw. I w g	Różnica masy roztw. II w g
1	2	3	4	5	6
1	Ca(NO ₃) ₂	27,4% Dtto +20% NH ₄ NO ₃	18	-0,235	+0,220
2	"	55,5% " +20% "	18	-0,095	+0,088
3	"	30 % " +10% KNO ₃	18	-0,045	+0,050
4	"	55,3% " +10% "	18	+0,022	-0,020
5	"	53,7% " +20% RbNO ₃	18	+0,053	-0,062
6	"	53,7% " +20% CsNO ₃	18	+0,075	-0,071
7	Mg(NO ₃) ₂	41,2% " +10% KNO ₃	18	-0,012	+0,016
8	LiNO ₃	41,2% " +10% "	18	-0,005	+0,008
9	ZnBr ₂	49,5% " +10% NaBr	18	-0,128	+0,116
10	"	49,5% " +10% KBr	18	+0,020	-0,023

Ca(NO₃)₂. Stwierdzono, że roztwór ten jest przesycony w stosunku do kompleksu Ca(NO₃)₂ · CO(NH₂)₂ · 3 H₂O.

Roztwór ten porównywaliśmy z roztworem o tym samym stosunku Ca(NO₃)₂ : H₂O, ale o zwiększonym dodatku mocznika (drugi roztwór sporządzono z pierwszego dodając mocznik). Roztwór o większym dodatku mocznika wykazał wyższą prężność pary. Bardzo wyraźna różnica w prężności tych roztworów pozwala na przypuszczenie, że i w roztworze Ca(NO₃)₂ nasyconym w temperaturze 20°C będzie można pod wpływem dodatku mocznika wykazać podobny efekt prężnościowy. Istotnie stwierdzono, że roztwór 53,3% Ca(NO₃)₂ przy dodatku 20% mocznika wyraźnie zwiększa swoją prężność, natomiast 40% roztwór przy tym samym dodatku mocznika obniżył prężność.

Badając pośrednie roztwory stwierdzono, że 45% roztwór Ca(NO₃)₂ przy dodatku mocznika do 20% praktycznie nie zmienia prężności. Wyniki otrzymane w układzie Ca(NO₃)₂ — CO(NH₂)₂ — H₂O skłoniły nas do zbadania wpływu dodatku mocznika na prężność pary roztworów innych soli. Wybrano takie sole, których stężone roztwory mają niską prężność oraz posiadają zdolność tworzenia kompleksów z mocznikiem. Z soli wapnia poza Ca(NO₃)₂ zbadano roztwory CaCl₂, CaBr₂ i CaJ₂. Dla roztworu CaCl₂ wyznaczono graniczne stężenie, przy którym dodatek mocznika do 20% praktycznie nie zmienia prężności. Stężenie to wynosi ok. 26,5%. Roztwory o wyższym stężeniu wykazały zwykłą prężność. Wzrost prężności wykazują też stężone roztwory CaBr₂ i CaJ₂.

Z soli magnezu zbadano Mg(NO₃)₂, MgCl₂, MgBr₂ i Mg(ClO₄)₂. Dla roztworów Mg(NO₃)₂ i MgCl₂ wyznaczono graniczne stężenia. Praktycznie stałą prężność wykazuje 33% roztwór Mg(NO₃)₂ i 22,2% MgCl₂. Stężony roztwór MgBr₂ jak i Mg(ClO₄)₂ zwiększa swoją prężność.

Z soli litu zbadano LiNO₃, LiCl, LiBr i LiJ. 36% roztwór LiNO₃ oraz 21,5% LiCl są roztworami granicznymi. Stężony roztwór LiBr i LiJ wykazuje zwykłą prężność. Zwykłą prężność zachodzą też w stężonych roztworach Zn(NO₃)₂, ZnCl₂, ZnBr₂ i Mn(NO₃)₂.

Dodatek mocznika do roztworu MgSO₄ i ZnSO₄ nasyconego w temperaturze 20°C obniżył znacznie prężność. Roztwory MgSO₄ i ZnSO₄ w przeciwieństwie do roztworów Mg(NO₃)₂, MgCl₂, Zn(NO₃)₂, ZnCl₂ i ZnBr₂ mają znacznie wyższą prężność pary. Wyniki pomiarów podano w tabeli 1.

Zbadano też wpływ dodatku KNO₃ na prężność roztworów Ca(NO₃)₂. Ponieważ roztwory wodne KNO₃ wykazują znacznie wyższą prężność par niż roztwory NH₄NO₃ spodziewano się, że KNO₃ da zwykłą prężność z roztworem Ca(NO₃)₂ już przy stężeniu odpowiadającym nasyceniu w temp. 20°C.

Stwierdzono, że przy odpowiednim stężeniu Ca(NO₃)₂ w roztworze dodatek KNO₃ istotnie powoduje zwykłą prężność. Podobny efekt daje RbNO₃ i CsNO₃, natomiast dodatek NaNO₃ do tych samych roztworów obniża ich prężność.

Prężność pary roztworu 41,2% Mg(NO₃)₂ i 41,2% LiNO₃ obniża się pod wpływem dodatku KNO₃, ale nieznacznie. Należy więc sądzić, że przy wyższym stosunku Mg(NO₃)₂ : H₂O i LiNO₃ : H₂O może nastąpić zwykła prężność. Dodatek KBr do stężonego roztworu ZnBr₂ podwyższa prężność, natomiast NaBr dodany w tym samym procesie co KBr obniża prężność. Wyniki podano w tabeli 2.

Stwierdzono, że stężone roztwory azotanów i chlorków Ca, Mg i Li pod wpływem sacharozy lub urotropiny zwiększają prężność par H₂O.

Dalsze wyniki badań jak również próba interpretacji otrzymanych wyników będą tematem następnych publikacji.

Otrzymano 12.VII.54

zatapiano rurki i umieszczano w termostacie w temperaturze 20°C. Po pewnym czasie rozcinano naczynka w miejscu połączenia i przez ważenie sprawdzano zmianę masy roztworów. Dla uniknięcia błędów spowodowanych ewentualnym odpryskiem szkła w czasie rozcinania sprawdzano masę naczyniek po rozcięciu.

Wyniki uzyskane w pomiarach przeprowadzonych z jednakoowymi roztworami w tych samych warunkach przy dodatku substancji stałej do roztworu dwuskładnikowego wykazały pod względem efektu prężnościowego w obu typach naczyniek zupełną zgodność.

Do badań używano substancji chemicznie czystych. Stężenia soli w roztworze określano z ilościowego oznaczenia kationu. Dodawane stałe substancje były suszone nad odwodnionym chlorkiem wapnia.

Przebieg i wyniki pomiarów

Badając zmianę prężności par wodnego roztworu azotanu wapniowego pod wpływem dodatku azotanu amonowego w temperaturze 20°C zauważono, że przy tym samym procentowym dodatku w miarę wzrostu stężenia roztworu azotanu wapniowego maleje obniżka prężności par (tabela 2). Gdyby roztwór zachowywał się idealnie, tzn. wg prawa Raoult'a, obniżka prężności nie powinna maleć lecz wzrastać. Nasunęło się zatem przypuszczenie, że istnieje roztwór Ca(NO₃)₂ (o stężeniu możliwym do otrzymania w wyższych temperaturach), który pod wpływem azotanu amonowego nie będzie zmieniał prężności, a nawet może wykazać wzrost prężności.

Ponieważ porównywanie prężności w wyższych temperaturach metodą przez nas stosowaną okazało się kłopotliwe, postanowiono zbadać roztwory Ca(NO₃)₂ z dodatkiem takiej substancji, która pozwoliłaby w temperaturze 20°C otrzymać roztwór o wyższym stosunku Ca(NO₃)₂ : H₂O niż roztwór nasycony Ca(NO₃)₂ w tej samej temperaturze. Takim dodatkiem okazał się mocznik. Dodając do nasyconego roztworu mocznika w temperaturze 20°C krystalizowały Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O do nasycenia otrzymujemy roztwór trójskładnikowy i jak wynika z analizy o wyższym stosunku Ca(NO₃)₂ : H₂O niż roztwór nasycony

Literatura

1. F. Daniels, *Experimental Physical Chemistry*, London 1949
2. A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, New York 1949
3. G. Berger, Ber., 37, 1754 (1904); J. Chem. Soc., 85, 286 (1904)
4. K. Schwarz, Monatsh., 53/54, 926 (1929)

5. P. Stanberger, J. Chem. Soc., (1929), 2318
6. J. N. Pearce, A. F. Nelson, J. A. Chem. Soc., 55, 3075 (1933)
7. G. Kortüm, J. O. M. Bockris, *Textbook of Electrochemistry*, New York 1951
8. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 36, 1162 (1940)
9. R. Singer, Ann. 478, 246 (1930)
10. M. Sarnowski, J. Zygałdo, Przem. Chem., 9(32), 608 (1953)

Fluidyzacja w skali przemysłowej

KOMUNIKAT

J. Ciborowski, B. Młodziński i J. Roszak

66.08

I Ch O

Przed paru miesiącami uruchomiono w przemyśle celulozowo-papierniczym pierwszy w Polsce piec fluidyzacyjny w skali technicznej włączony do planowej produkcji. Jest to rezultat wieloletnich badań procesu fluidyzacji prowadzonych przez J. Ciborowskiego i B. Młodzińskiego, a w szczególności wynik współpracy pracowników naukowych z IChO i robotników oraz inżynierów z przemysłu. Niespodziewane bowiem szybkie uruchomienie tego pieca na terenie przemysłu stało się możliwe tylko dzięki stworzeniu brygady robotniczo-inżynierskiej, w skład której — poza autorami — weszło wielu aktywistów technicznych z przemysłu, spośród których szczególnie ofiarną pracą wyróżnili się: inż. Jerzy Nuszkievicz, majster Jan Nowicki i inż. Zygmunt Kin. Fakt uruchomienia tego pieca właśnie w przemyśle celulozowo-papierniczym jest zasługą Departamentu Techniki M. P. D. i P., a w szczególności jego kierownika — mgr inż. Falkowskiego.

Zasady procesu fluidyzacji w skali laboratoryjnej i pół-technicznej omawiane były dość obszernie w wielu artykułach (Przem. Chem. 8(31), 49, 1952; 9(32), 443, 1953; 10(33), 28, 1954), tutaj omówimy tylko zasadnicze cechy aparatury i wyniki pracy pieca.

Proces prowadzono na markazycie flotowanym o zawartości od 27% do 40% siarki; spalany materiał zawierał około 7% cynku. Ilość doprowadzanego surowca wahała się od 6 do 1,5 t/m²/dobę. Przy zasilaniu pieca materiałem uboższym w siarkę temperatura utrzymywała się około 700°C i doprowadzanie wody do chłodzenia było zbyteczne. Natomiast przy spalaniu surowca zawierającego 40% siarki dla utrzymania temperatury procesu około 800°C (dalsze podwyższenie temperatury groziło spieceniem się złoża w piecu) — trzeba było wtryskiwać do pieca wodę chłodzącą w ilości około 1 — 1,5 kg na minutę. Stężenie SO₂ w gazach prażalnych można było łatwo regulować w granicach od 6 do 13% przez odpowiedni dobór stosunku materiału do powietrza. Ilości SO₃ w gazach prażalnych (ważne bardzo dla przemysłu celulozowego) były niewielkie, gdyż wynosiły poniżej 0,5%. Przy

dużych stężeniach SO₂, co jest zupełnie zrozumiałe, ilości SO₃ były wybitnie małe (0,2%).

Odprowadzane wypałki zawierały około 3,2% siarki całkowitej (w tym siarki siarczkowej 0,5%). Ta dość wysoka zawartość siarki całkowitej w wypałkach spowodowana jest obecnością dużej ilości (około 7%) cynku w surowcu.

Należy zaznaczyć, że zarówno ilości przerabianego surowca, jak i stężenie gazu nie stanowią maksimum tego, co można osiągnąć tą metodą i na tej aparaturze, były jednak podyktowane wymaganiami technologicznymi.

Proces został opanowany zarówno pod względem aparaturowym jak i technologicznym w skali technicznej. Zastosowany system chłodzenia pozwala w sposób prosty i łatwy regulować temperaturę procesu na dowolnym poziomie.

Nowy piec posiada wiele zalet w porównaniu z powszechnie dotychczas używanymi piecami półkowymi. Piec ten pozwala na spalanie niskoprocenowych materiałów siarkononnych, daje duże stężenie SO₂ w gazach prażalnych, a jego wydajność objętościowa w świetle dotychczasowych obserwacji i doświadczeń jest prawie 16—20 razy wyższa od wymienionych pieców mechanicznych. Stosunek ten może być jeszcze znacznie podwyższony przez zastosowanie grubszego ziarna niż posiada markazyt flotowany.

Koszt budowy pieca fluidyzacyjnego nie wymagającego kosztownych fundamentów jest niewspółmiernie niski w porównaniu z piecem półkowym. Odpada duża kubatura piecowni. Piec fluidyzacyjny nie posiada części ruchomych pracujących w wysokiej temperaturze, jak wał, ramiona, zęby, które wymagają stałych remontów i częstej wymiany (zęby) i to stanowi również jego poważną zaletę zarówno ze strony inwestycyjnej (koszt części zamiennych) jak i ruchowej. Na uruchomienie pieca fluidyzacyjnego potrzeba paru godzin, podczas gdy okres rozruchu dla pieców mechanicznych wynosi minimum parę dni, a może dochodzić do dwóch tygodni.

Otrzymano, 15.VII.54

Energetyczne pomiary pieca karbidowego*)

621.365:661.842.621.2

J. Potyński i W. Sobotkowski

Opisano energetyczne pomiary pieca karbidowego ze szczegółowym omówieniem kalorymetrycznej metody wyznaczania entalpii względnej płynnego karbidu oraz pomiaru koncentracji pyłu w gazach spalinowych. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono bilans materiałowy i energetyczny pieca karbidowego.

Описаны энергетические измерения карбидной печи, причем детально рассмотрены калориметрические методы определения относительной энтальпии жидкого карбида и также измерения концентрации пыли в отходящих газах. На основании полученных результатов составлен материальный и энергетический баланс карбидной печи.

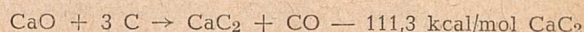
Energetic measurements of carbide furnace with special consideration of calorimetric method of determining relative enthalpy of melted carbide and of measuring concentration of dust in flue gases have been discussed. On the basis of results obtained the material and energetic balance of carbide furnace has been given.

Zakres pracy niniejszej, przeprowadzonej w jednym z zakładów przemysłowych, obejmował:

1. Teoretyczne opracowanie metod pomiarów.
2. Dobranie, względnie zaprojektowanie przyrządów i urządzeń pomiarowych.
3. Nadzór nad wykonawstwem zaprojektowanych przyrządów i urządzeń pomiarowych.
4. Wykonanie pomiarów.
5. Zestawienie bilansów: materiałowego i energetycznego.

Badany piec karbidowy był piecem elektrycznym trójfazowym

lukowo-oporowym systemu Soederberga o mocy 10 MW. Jako surowce doprowadzano do pieca wapno palone i koks. W wannie pieca w łuku elektrycznym wytwarzała się temperatura powyżej 2000°C, w której zachodziła reakcja:



Karbid techniczny spuszczano periodycznie z pieca do panwi żeliwnych; tlenek węgla w górnych warstwach wanny oraz w kanałach odgazowujących utleniał się na dwutlenek węgla i przez kominy uchodził do otoczenia. Prąd trójfazowy doprowadzano do trzech elektrod ze specjalnej masy węglowej, które w czasie pracy pieca stale upalały się i były uzupełniane w sposób ciągły nową masą elektrodową.

Po zapoznaniu się z pracą pieca, lokalnymi warunkami, możliwościami otrzymania aparatury oraz możliwościami wy-

*) Praca niniejsza jest tematem pracy dyplomowej, która została przydzielona przez prof. dr Stanisława Ochęduszkę grupie trzech absolwentów Wydziału Mechanicznego Politechniki Śląskiej — B. Litońskiemu oraz autorom niniejszego artykułu.

konawczymi miejscowych warsztatów mechanicznych ustalono schemat pomiarowy pieca w sposób pokazany na rys. 1.

W 26 punktach pomiarowych przewidziano następujące pomiary i aparaturę:

Pkt 1. Pomiary przepływu oraz temperatury powietrza znad wanny pieca w kominie K 1.

Pomiar przepływu — rurką Prandtla, pomiar temperatury — termometrem rtęciowym.

Pkt 6. Analiza składu powietrza znad wanny — aparatem Orsata w kominie K 1.

Pkt 7. Analiza jak w punkcie 6, tylko w kominie K 2.

Pkt 8. Analiza jak w punkcie 6, tylko w kominie K 3.

Pkt 9. Pomiary koncentracji pyłu w spalinach z okapów wanny pieca w kominie prawym (KP). Pomiary wykonano przy pomocy specjalnie zaprojektowanego urządzenia.

Pkt 10. Pomiary jak w punkcie 9, tylko w kominie lewym (KL).

Pkt 11. Pomiary wilgotności gazów z okapów wanny pieca w kominie prawym. Pomiary wykonano za pomocą dwóch termometrów — suchego i mokrego.

Pkt 12. Pomiar jak w punkcie 11, tylko w kominie lewym.

Pkt 13. Pomiar długości zużycia elektrody oraz pobranie próbki masy elektrodowej do analizy chemicznej.

Pkt 14. Pomiar masy koksu doprowadzonego do pieca zsytem 1 za pomocą wagi automatycznej z licznikiem oraz pobranie próbki koksu do analizy wstępnej chemicznej i do wyznaczenia wartości opałowej.

Pkt 15. Pomiary jak w punkcie 14, tylko zsytem 2.

Pkt 16. Pomiary masy wapna palonego doprowadzanego do pieca zsytem 1 za pomocą wagi automatycznej z licznikiem oraz pobranie próbki wapna do analizy chemicznej.

Pkt 17. Pomiary jak w punkcie 16, tylko zsytem 2.

Pkt 18. Pomiar temperatury i wilgotności powietrza otoczenia za pomocą dwóch termometrów rtęciowych — suchego i mokrego.

Pkt 19. Pomiar temperatury oraz analiza aparatem Orsata gazów z okapów wanny pieca w kominie prawym. Pomiar temperatury termoparą Pt-Pt Rh z miliwoltomierzem.

Pkt 20. Pomiary jak w punkcie 19, tylko w kominie lewym.

Pkt 21. Pomiary temperatury i przepływu wody chłodzącej na wylocie z rur chłodzących poszczególnych elementów pieca. Pomiar temperatury — termometrem cieciowym, pomiar przepływu — zbiornikiem wody ustawionym na wadze i stoperem.

Pkt 22. Pomiar temperatury wody chłodzącej na wlocie do rur chłodzących termometrem rtęciowym.

Pkt 23. Pomiary ilości energii elektrycznej doprowadzanej do pieca oraz napięcia i natężenia prądu w poszczególnych fazach. Pomiar energii — licznikiem, napięcia — woltomierzem, natężenia — amperomierzami. Wszystkie pomiary wykonano w rozdzielni, a straty na linii między rozdzielnią a piecem przeliczono na podstawie przekrojów kabli oraz wykonanej doświadczalnie charakterystyki transformatorów.

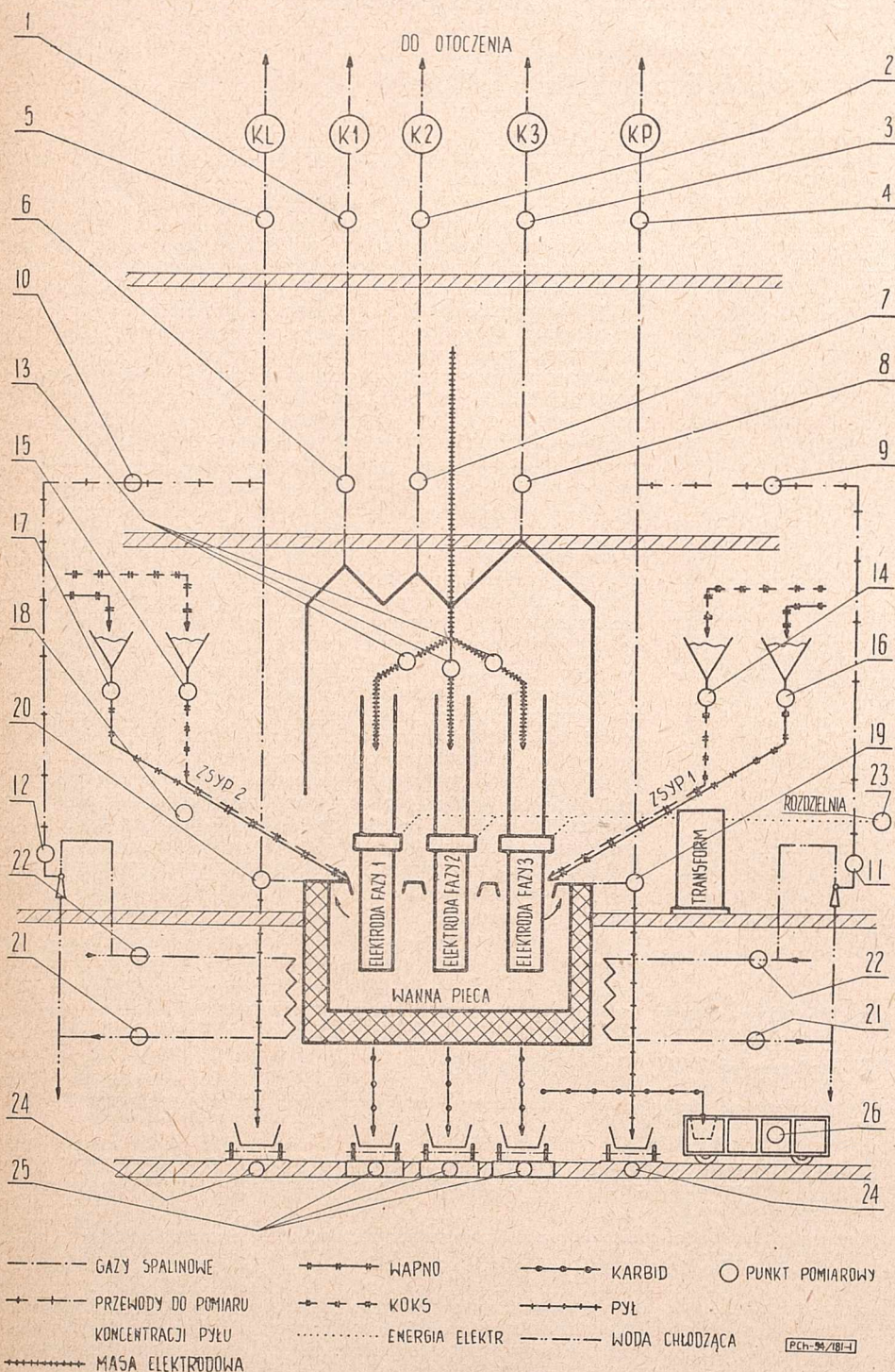
Pkt 24. Pomiar masy oraz pobranie próbki do analizy chemicznej pyłów zebranych z wylotów okapów pieca. Pomiar masy — wagą dziesiętną.

Pkt 25. Pomiar masy oraz pobranie próbki do analizy chemicznej karbidu technicznego spuszczonego

z pieca na trzech fazach. Pomiar masy wykonano wagą dziesiętną.

Pkt 26. Pomiar ilości ciepła (entalpii względnej) zawartego w karbidzie opuszczającym piec w czasie spustu. Pomiar specjalnie zaprojektowanym kalorymetrem.

Pomiary masy, przepływu, temperatury, wilgotności, energii elektrycznej, napięcia i natężenia prądu, wartości opałowej oraz analizy chemiczne nie będą tutaj dokładnie omówione, gdyż są ogólnie znane i szeroko w literaturze opisane. Na szersze omówienie zasługują natomiast nie oparte na re-



Rys. 1 — Schemat pomiarowy pieca karbidowego

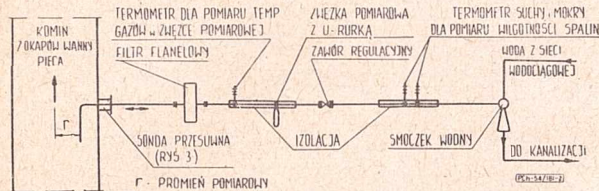
Pkt 2. Pomiary jak w punkcie 1, tylko w kominie K 2 i pomiar przepływu — anemometrem w specjalnie skonstruowanym uchwycie i stoperem.

Pkt 3. Pomiary jak w punkcie 2, tylko w kominie K 3.

Pkt 4. Pomiary przepływu i temperatury gazów z okapów wanny pieca w kominie prawym (KP). Pomiar przepływu — rurką Prandtla, pomiar temperatury — termometrem cieciowym firmy „Pryzmat” w Skarżysku o skali 0 — 500°C.

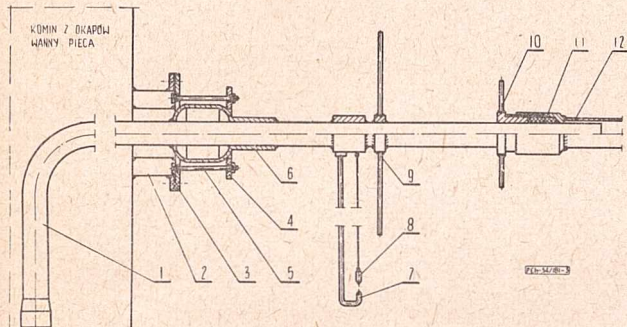
Pkt 5. Pomiary jak w punkcie 4, tylko w kominie lewym (KL).

ceptach z literatury, a opracowane specjalnie dla opisywanego pomiaru: pomiar koncentracji pyłu w gazach z okapów wanny pieca (punkt pomiarowy 9 i 10) oraz pomiar ilości ciepła (entalpii względnej) zawartego w karbidzie opuszczającym piec w czasie spustu (punkt pomiarowy 26).



Rys. 2 — Schemat urządzenia do pomiaru koncentracji pyłu

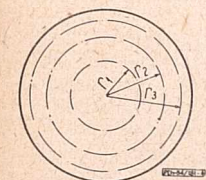
Urządzenie do pomiaru koncentracji pyłu w gazach z okapów wanny pieca (rys. 2) składało się z sondy przesuwnej (rys. 3), filtru flanelowego, zwężki pomiarowej i smoczka wodnego.



Rys. 3 — Sonda przesuwna

1 — sonda, 2 — króciec, 3 — pokrywa króćca, 4 — kołnierz dociskowy, 5 — śruby dociskowe, 6 — czasza ustawiająca, 7 — wskaźnik pionu, 8 — pion, 9 — uchwyty, 10 — dławik, 11 — uszczelnienie, 12 — pochwa sondy

Smoczkiem zasysano przez sondę spaliny z kominu, filtr zatrzymywał pył, zwężką mierzono przepływ spalin odpływających. Jeden pomiar trwał 3 godz. przy czym co godzina zmieniano miejsce pobierania zapyłonych spalin przesuwając sondę. Miejsce pobierania spalin określono z zasady równości powierzchni pierścieni.



Rys. 4 — Promienie pomiarowe w kominie z okapów wanny pieca

$$r_1 = R \frac{1}{2n} = 400 \frac{1}{6} = 163 \text{ mm}$$

$$r_2 = R \frac{3}{2n} = 400 \frac{3}{6} = 283 \text{ mm}$$

$$r_3 = R \frac{5}{2n} = 400 \frac{5}{6} = 365 \text{ mm}$$

gdzie $R = 400 \text{ mm}$ — promień kominu
 $n = 3$ — założona ilość promieni pomiarowych.

Zasadniczym założeniem pomiaru jest, iż szybkość zasysania spalin w kominie w przybliżeniu równa się szybkości spalin w kominie w miejscu zasysania. Pozwoli to na uniknięcie zaburzeń w miejscu pobierania gazów i gwarantuje niezmienniczość w stosunku do całości spalin zapylenie próbki.

Aby założenie to spełnić wykonano na podstawie próbnych pomiarów orientacyjnych wykresy szybkości i temperatur w kominie (rys. 5) i wyliczono ilość spalin G jaką należy zasysać na każdym promieniu pomiarowym. Ponieważ szybkości i temperatury dla promieni r_1 i r_2 były zbliżone obliczono dla nich G wspólnie. Wyliczono również wychyłki U-rurki na zwężce pomiarowej odpowiadające wyliczonym natężeniom przepływów, tak że przeprowadzający pomiar miał za zadanie utrzymywać jedynie za pomocą zaworu regulującego dopływ wody do smoczka stałe wychylenie U-rurki w czasie całego pomiaru na jednym promieniu.

Z wykresu (rys. 5) dla promieni r_1 i r_2 przyjęto prędkość zasysania $w = 5,8 \text{ m/sek}$; dla r_3 w $3,2 \text{ m/sek}$.

Wewnętrzna średnica sondy na wlocie przyjęto $d_s = 52 \text{ mm}$ zmniejszając ją w dalszej części instalacji, aby zapobiec osadzaniu się pyłu.

Na podstawie analiz wstępnych przyjęto skład spalin objętościowo: CO_2 — 10%, O_2 — 15%, N_2 — 73%, H_2O — 2%.

Dla takiego składu spalin masa cząsteczkowa wynosi:
 $M = 0,1 \times 44 + 0,15 \times 32 + 0,73 \times 28 + 0,02 \times 18 = 30,0 \text{ kg/kmol}$ a gęstość w warunkach normalnych fizycznych

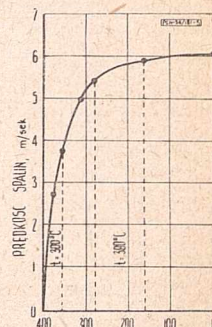
$$\gamma_N = \frac{M}{22,4} = \frac{30}{22,4} = 1,34 \text{ kg/Nm}^3$$

Dla promienia r_1 i r_2 przyjęto temperaturę zasysania 380°C , dla r_3 — 300°C , ciśnienie założono normalne.

Ilość gazów zasysanych dla r_1 i r_2 :

$$G_1 = G_2 = w_1 \cdot F \cdot \gamma_N \cdot \frac{T_N}{T} =$$

$$= 5,8 \cdot \frac{\pi 52^2}{4} \cdot 10^{-6} \cdot 1,34 \cdot \frac{273}{653} \cdot 3600 = 24,75 \text{ kg/h}$$



Rys. 5 — Wykres prędkości i temperatur w kominie z okapów pieca

Do pomiarów użyto krezy o średnicy $d_k = 13,7 \text{ mm}$.

Obliczenia krezy przeprowadzono na podstawie książki: Preobrażenskij „Tieplotecchničeskie izmierenja i pribory” r. wyd. 1946.

$$G = 0,0125 \cdot \varepsilon \cdot \alpha \cdot \omega \cdot d^2 \sqrt{\Delta p} \gamma$$

na podstawie pomiarów wstępnych przyjęto temperaturę spalin w zwężce $t_{1zw} = 850^\circ\text{C}$, ciśnienie założono normalne. założono $\varepsilon = 1$ $\omega = 1$; z tablic $\alpha = 0,601$

$$\gamma = \gamma_N \frac{273}{273 + t} = 1,34 \cdot \frac{273}{273 + 85} = 1,02 \text{ kg/m}^3$$

$$G = 0,125 \cdot 1 \cdot 0,601 \cdot 1 \cdot 13,7^2 \cdot \sqrt{\Delta p} \cdot \gamma = 1,40 \sqrt{\Delta p} \cdot \gamma$$

$$\Delta p = \frac{G^2}{1,40^2 \gamma} = \frac{24,8^2}{1,40^2 \cdot 1,02} = 310 \text{ mm H}_2\text{O}$$

Analogicznie zakładając dla promienia r_3 temperaturę spalin na zwężce 650°C , wyliczono wychyłkę na zwężce 166 mm H_2O . Temperaturę i ciśnienie gazu w zwężce odczytywano co 15 minut. Masę pyłu zatrzymanego na filtrze określono ważąc filtr przed i po pomiarze. Koncentrację pyłu wyznaczono jako stosunek masy pyłu osadzonego na filtrze do masy spalin, które przepłynęły przez filtr.

Urządzenie to wykorzystano również do pomiaru wilgotności spalin za pomocą 2 termometrów — suchego i mokrego (punkty pomiarowe 11 i 12). Pomiar ten nie mógł być przeprowadzony bezpośrednio w kominach z uwagi na temperaturę (powyżej 300°).

Za zwężką pomiarową temperatura gazów wynosiła tylko około 500°C i pomiar mógł być wykonany bez przeszkód. Obawy, aby woda nie wykropiła się przy tak znacznym obniżeniu temperatury, okazały się bezpodstawne, gdyż zmierzone ciśnienie cząstkowe pary w obniżonej temperaturze okazało się dużo niższe od ciśnienia nasycenia.

Pomiar ilości ciepła (entalpii względnej) zawartego w karbidzie opuszczającym piec w czasie spustu został opracowany po uprzednim rozważeniu kilku różnych metod. Entalpie według karbidu obliczamy wg równania:

$$I_K = G \cdot c_o^t \cdot t$$

gdzie G masa karbidu

c_o^t średnie ciepło właściwe w zakresie temperatur od 0° do $t^\circ\text{C}$

t — temperatura karbidu opuszczającego piec.

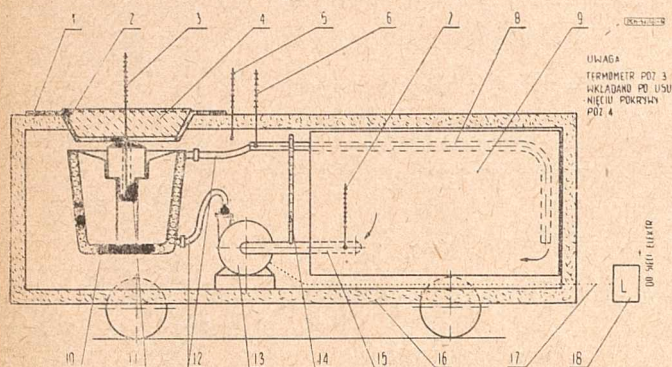
Najbardziej narzucającą się metodą wyznaczania entalpii względnej karbidu jest pomiar temperatury i przyjęcie ciepła właściwego karbidu według danych z literatury.

Jednak pomiar temperatury powyżej 2000°C jest b. trudny, można stosować tylko termometry optyczne lub termopary. Termopary ze względu na niedostępność materiałów praktycznie nie mogły być zastosowane.

Pomiar optyczny wymagałby wyznaczenia stopnia czarności karbidu i byłby obciążony znacznym błędem z powodu procesów chemicznych zachodzących na powierzchni strugi karbidu. Dane w literaturze odnośnie średniego ciepła wła-

ściwego karbidu podane są dla karbidu czystego i są bardzo niedokładne.

Z powyższych względów zdecydowano się na pomiar ilości $c_p^t \cdot t$ metodą kalorymetryczną. W tym celu zaprojektowano i wykonano kalorymetr wodny (rys. 6).



Rys. 6 — Kalorymetr do karbidu

- 1 — wykładzina, 2 — lej żeliwny, 3 — termometr karbidowy, 4 — pokrywa leja, 5 — termometr powietrzny, 6 — termometr wodny, 7 — termometr wodny, 8 — rura perforowana, 9 — zbiornik wody, 10 — naczynie na karbid z węzownią, 11 — rdzeń ochronny, 12 — wodne węże elastyczne, 13 — pompa wodna z siln. elektr., 14 — wskaźnik poziomu wody, 15 — rura ssąca pompy, 16 — izolacja z wełny żużlowej, 17 — kabel elektryczny w gumie, 18 — licznik energii elektrycznej

Do konstrukcji kalorymetru przyjęto następujące założenia:

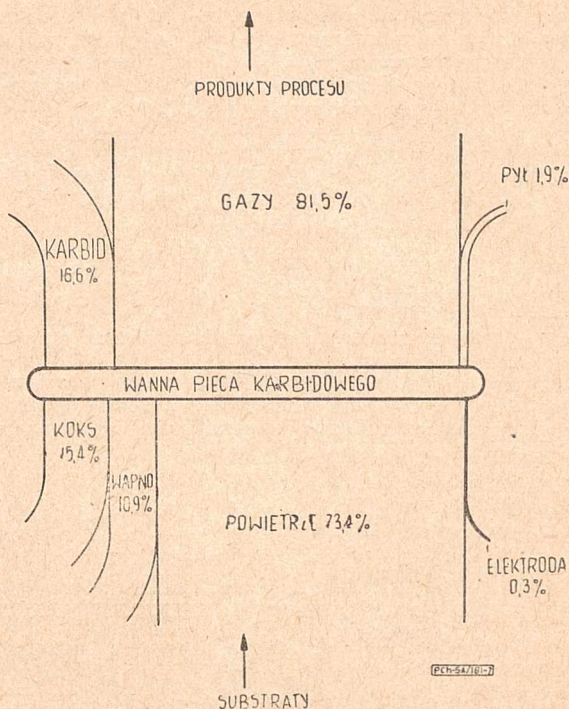
1. Ciężar całkowity kalorymetru około 3 t (nośność suwnicy na chłodni, gdzie odbywały się wszystkie manipulacje kalorymetrem),
2. Orientacyjna entalpia względna karbidu 750 kcal/kg,
3. Przyrost temperatury wody około 60°C,
4. Wymiary gabarytowe kalorymetru takie, aby mógł swobodnie przejechać tunelem między chłodnią a halą pieców,
5. Całkowite wykluczenie możliwości zetknięcia się gorącego karbidu bezpośrednio z wodą.

Przy konstruowaniu kalorymetru wykorzystano zestawy kołowe wózków karbidowych. Konstrukcję kalorymetru wykonano z walcowanych profili stalowych, pokryto blachą i zaizolowano warstwą 100 mm wełny żużlowej. Naczynie kalorymetryczne wykonane zostało z 2 oddzielnych części odlewanych z wtopioną w każdej połowie oddzielną węzownią. W miejscach, gdzie naczynie kalorymetryczne, pompa i zbiornik wody stykały się z konstrukcją stalową, zastosowano podkładki izolacyjne z klingerytu w celu zmniejszenia strat ciepła do otoczenia. Przednią część naczynia, narażoną na bezpośrednie zetknięcie z karbidem w czasie pobierania próbki, wyłożono od góry cegłą szamotową. Rysunek 6 przedstawia kalorymetr w jego ostatniej wersji poprawionej na podstawie pomiarów próbnych. Początkowo np. naczynie kalorymetryczne nie było zaopatrzone w rdzeń ochronny i przy pobieraniu próbki następowało roztopianie końców zeber.

Przed przystąpieniem do pomiarów sprawdzono poziomnicą poziome ustawienie kalorymetru i odczytano na wodowskazy masę wody w zbiorniku. Włączono na 30 minut pompę, aby wyrównać temperaturę wody i temperaturę części metalowych stykających się z wodą. Odczytano temperaturę wody na termometrze w zbiorniku oraz temperaturę powietrza na termometrze wewnątrz kalorymetru. Następnie odczytano stan licznika elektrycznego zainstalowanego na przewodzie doprowadzającym energię do pompy i z otwartą pokrywą podtoczono kalorymetr pod rynną spustową pieca.

Po pobraniu próbki zamknięto kalorymetr pokrywą, którą przykrywano warstwą grubości około 100 mm luźnej wełny żużlowej i przetaczano kalorymetr na chłodnię. Co 15 minut odczytywano temperaturę powietrza wewnątrz zbiornika i temperaturę otoczenia, obserwując równocześnie termometr zbiornika wodnego i termometr kontrolny umieszczony w rurze odprowadzającej wodę z naczynia kalorymetrycznego do zbiornika.

Gdy termometr zbiornika i termometr kontrolny zaczęły wskazywać tę samą temperaturę, wyłączono pompę, odczytano temperaturę wody w zbiorniku, zdjęto pokrywę z naczynia kalorymetrycznego i za pomocą termometru cieczowego włożonego w otwór rdzenia ochronnego odczytano temperaturę karbidu w naczyniu kalorymetrycznym. Ten sposób pomiaru temperatury przyjęto po nieudanych próbach umieszczenia



Rys. 7 — Bilans materiałowy (wykres Sankeya)

rurek ognioodpornych wewnątrz masy karbidu. Rurki te pod wpływem cieplnego i mechanicznego działania karbidu ulegały zniszczeniu.

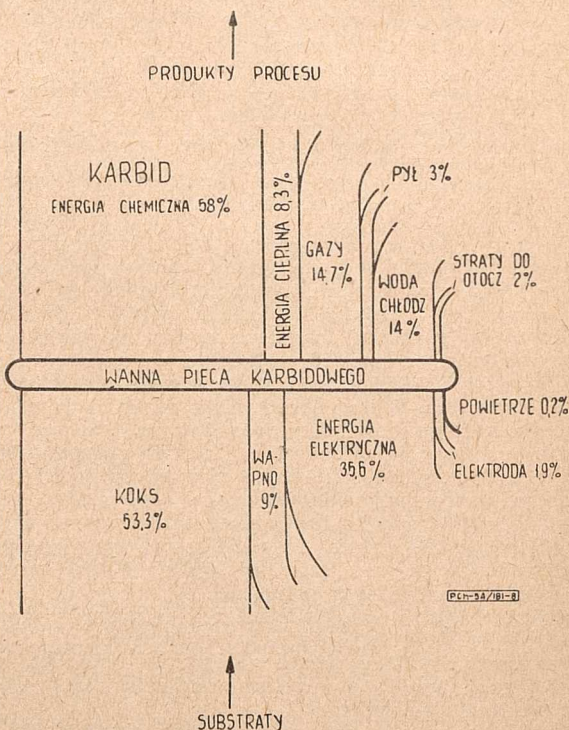
Następnie odczytano stan licznika energii elektrycznej, wyjęto karbid z naczynia kalorymetrycznego i zważono go na wadze dziesiętnej. Z pogniecionego na łamaczu karbidu pobrano próbkę metodą przekątnych i w wytwornicy acetylenowej oznaczono zawartość czystego CaC_2 .

Bilans energetyczny kalorymetru przedstawia się następująco:

$$G_{kb} \cdot i_{kb} + A \cdot E_{el} = G_w \cdot c_w \cdot (t_{pw} - t_{kw}) + G_{kb} \cdot c_{kb} \cdot t_{kkb} + W_n(t_{pw} - t_{kw}) + W_{ra}(t_{rd} - t_o) + W_p(t_{pp} - t_{kp}) + W_{ps}(t_{pw} - t_{kw}) + W_{zb}(t_{pw} - t_{kw}) + W_{iz}(t_{piz} - t_{kiz}) + Q_o$$

gdzie: G_{kb} — masa próbki karbidu w kg

i_{kb} — względna entalpia karbidu kcal/kg



Rys. 8 — Bilans energetyczny (wykres Sankeya)

- A — równoważnik cieplny w kcal/kWh
 E_{el} — energia elektryczna zużyta przez silnik pompy w kWh
 G_w — masa wody w kalorymetrze w kg
 c_w — średnie ciepło właściwe wody w kcal/kg. 10^4
 t_{pw} — początkowa temperatura wody w $^{\circ}\text{C}$
 t_{kw} — końcowa temperatura wody w $^{\circ}\text{C}$
 c_{kb} — średnie ciepło właściwe karbidu w kcal/kg. 10^4
 t_{kkb} — temperatura końcowa karbidu w $^{\circ}\text{C}$
 W_n — równoważnik wodny naczynia kalorymetrycznego w kcal/ $^{\circ}\text{C}$
 W_{rd} — równoważnik wodny rdzenia ochronnego w kcal/ $^{\circ}\text{C}$
 W_p — równoważnik wodny powietrza w kalorymetrze w kcal/ $^{\circ}\text{C}$
 t_{pp} — temperatura początkowa powietrza w $^{\circ}\text{C}$
 t_{rd} — temperatura rdzenia w $^{\circ}\text{C}$
 t_{kp} — temperatura końcowa powietrza w $^{\circ}\text{C}$
 t_o — temperatura otoczenia w $^{\circ}\text{C}$
 w_{ps} — równoważnik wodny pompy z silnikiem w kcal/ $^{\circ}\text{C}$
 w_{zb} — równoważnik wodny zbiornika wody w kcal/ $^{\circ}\text{C}$
 w_{iz} — równoważnik wodny izolacji cieplnej w kcal/ $^{\circ}\text{C}$
 t_{piz} — średnia temperatura początkowa izolacji w $^{\circ}\text{C}$
 t_{kiz} — średnia temperatura końcowa izolacji w $^{\circ}\text{C}$
 Q_o — straty ciepła do otoczenia w kcal.

Równoważnik wodny jest to iloczyn masy i ciepła właściwego. Średnią temperaturę izolacji obliczono jako średnią między temperaturą powietrza wewnątrz kalorymetru a tem-

peraturą otoczenia. Straty ciepła do otoczenia Q_o wyznaczono obliczeniowo.

Mając do dyspozycji tylko 1 kalorymetr wykonano w ciągu kilku tygodni po 3 pomiary dla każdej fazy w celu ustalenia ewentualnej zależności między procentową zawartością czystego CaC_2 w karbidzie technicznym a entalpią względną karbidu (i_{kb}), wyznaczoną z bilansu kalorymetru. Ponieważ jednak zależności takiej nie udało się ustalić, wyznaczono tylko średnią entalpię karbidu jako średnią wartość z 9 pomiarów kalorymetrycznych. Wszystkie pozostałe pomiary wykonano równocześnie we wszystkich punktach pomiarowych w okresie 10 godz., co 15 lub co 30 min.

Przed głównym 10-godzinnym pomiarem sprawdzono wszystkie przyrządy pomiarowe i przeprowadzono szereg pomiarów wstępnych. Sprawdzanie przyrządów przeprowadzono ogólnie stosowanymi metodami poza sprawdzaniem anemometru, który z braku odpowiedniego urządzenia porównano z anemometrem wzorcowym posiadającym metrykę w czasie jazdy samochodem po autostradzie w dzień bezwietrzny.

Na podstawie przeprowadzanych pomiarów zestawiono bilans materiałowy i energetyczny pieca. Bilanse przedstawiono w formie wykresów Sankey'a na rys. 7 i rys. 8.

Bilanse i wyniki poszczególnych pomiarów posłużyły jako materiał do ustalenia racjonalnego ruchu pieca (m. in. pozwoliły na znaczne oszczędności wody chłodzącej) oraz do ulepszenia konstrukcji następnego pieca tego typu. Wydaje się pewne, iż w każdej prawie gałęzi przemysłu chemicznego istnieją możliwości obniżenia kosztów ruchu oraz kosztów inwestycyjnych w oparciu o dokładne pomiary urządzeń będących w ruchu. Pomiary te wymagają często bardzo małego nakładu pracy, a zyski mogą być bardzo poważne.

Otrzymano 21.VII.54

Korozja stali w stopionych solach i ługach w temp. 475-500 $^{\circ}$ ¹⁾

H. Jodko i M. Wiekiera

Instytut Chemii Ogólnej

Samodzielna Pracownia Antykorozyjna

620.193.42/.43

Zbadano korozję stali rur kotłowych, stali o zawartości 0,12% C, blachy niklowej, blachy stopowej KP2 w trzech różnych nośnikach ciepła proponowanych w literaturze technicznej: A) 37,18% KNO_3 , 62,78% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,04% K_2CrO_4 ; B) 43% KNO_3 , 43% NaNO_3 , 4% NaNO_2 , 10% K_2CrO_4 ; C) 53% NaOH , 47% KOH . Opracowano aparaturę wielkolaboratoryjną do badań korozji w stopionych solach lub ługach do 500 $^{\circ}\text{C}$, umożliwiającą otrzymanie wielkiej liczby pomiarów w krótkim stosunkowo czasie. Pomiary korozji próbek prowadzono w sposób ciągły w okresach jedno- lub dwutygodniowych.

Исследована коррозия стали котельных труб, стали содержащей 0,12% С, никелевой жести, легированной жести KP2 в трех разных теплоносителях, предложенных в технической литературе: А) 37,18% KNO_3 , 62,78% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,04% K_2CrO_4 ; Б) 43% KNO_3 , 43% NaNO_3 , 4% NaNO_2 , 10% K_2CrO_4 ; В) 53% NaOH , 47% KOH . Разработана аппаратура в большом лабораторном масштабе для исследования коррозии в расплавленных солях или щелочах до 500 $^{\circ}\text{C}$. При помощи этой аппаратуры можно получить большое число измерений в относительно короткое время. Измерения проводились непрерывно в периодах одной или двух недель.

Investigation of corrosion of boiler tube steel, of steel with 0,12% C, of nickel sheets and alloy KP2 sheets, in three different heat transfer agents mentioned in technical literature: (A) 37,18% KNO_3 , 62,78% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,04% K_2CrO_4 , (B) 43% KNO_3 , 43% NaNO_3 , 4% NaNO_2 , 10% K_2CrO_4 ; (C) 53% NaOH , 47% KOH , has been discussed. Description of a large laboratory apparatus for investigating corrosion of melted salts and alkali at 500 $^{\circ}\text{C}$ which enables obtaining a great number of measurements in comparatively short time is given. The measurements have been carried out in a continual process during one or two weeks.

1. Wstęp

Zastosowanie stopionych soli lub stopionych ługów jako czynnika do przenoszenia ciepła stawia przed konstruktorem dwa zasadnicze zagadnienia. Pierwsze zagadnienie — to wybór składu chemicznego czynnika; drugie — wybór ekonomicznego lecz zarazem odpornego na korozję tworzywa konstrukcyjnego.

Ponieważ literatura techniczna w zakresie poruszanej tematyki jest na ogół szczupła, wynika konieczność przeprowadzenia badań eksperymentalnych, które objęły 3 środowiska korozyjne i 4 tworzywa metalowe. Dla bardziej wnikliwego zbadania przebiegu korozji kontrolowano szybkość korozji badanego tworzywa metalowego w tym samym środowisku w trzech różnych czasokresach t_1 , t_2 , t_3 , gdzie $t_1 < t_2 < t_3$. Wyniki korozji dla czasokresów t_1 , t_2 , t_3 przeliczano na czasokresy $t_2 - t_1$, $t_3 - t_2$.

Część badań przeprowadzono tylko w dwóch różnych czasokresach t_1 i t_2 . Dla przeprowadzenia tych badań zaprojektowano i wykonano trzy identyczne piece elektryczne oporowe z grubą izolacją termiczną, zapewniającą dużą stabilność temperatury stopionej mieszaniny. Pojemność robocza pieca, wynosiła ponad 30 litrów. Pozwalało to na wprowadzenie na-

raz dużej ilości próbek o wymiarach 5 cm $\times$ 8 cm zawieszonych na specjalnie do tego celu wykonanym rusztowaniu prętowym, do stopionej mieszaniny soli. Ilość próbek wprowadzonych na początku badań do pieca wynosiła ok. 40 sztuk. Czasokresy przebywania próbek w piecu były różne, od 30 do 330 godzin. Zebrany materiał doświadczalny należy traktować jako materiał wstępny.

Referowane poniżej prace eksperymentalne nie uwzględniały kilku ważnych czynników, jak: 1) wpływu ruchu środowiska korozyjnego na szybkość korozji w porównaniu z danymi, otrzymanymi w stanie spoczynku; 2) zachowanie się badanych tworzyw w dłuższych czasokresach 6 i 8 tygodniowych, a nawet dłuższych, z zastosowaniem większej częstotliwości wyjmowania próbek celem wyznaczenia krzywych, charakteryzujących przebieg korozji w czasie, w oparciu o powtarzalne wyniki pomiarów; 3) wpływu zmian temperatury i zmian składu chemicznego środowiska korozyjnego na szybkość korozji tworzyw w porównaniu do wyników otrzymanych w ustalonych warunkach.

2. Dokumentacja

I. W. A. Chitrow¹⁾ w związku z potrzebami przemysłu naftowego dotyczącymi dobrego środowiska do przenoszenia ciepła (katalityczne krakowanie), które miałyby niską temp. topnienia i byłoby termicznie stabilne w zakresie 450 $^{\circ}$ — 500 $^{\circ}\text{C}$, pro-

¹⁾ Część eksperymentalną wykonali: inż. Ł. Osińska, inż. M. Górńska, mgr M. Wiekiera, St. Zajęczkowski.

ponuje następującą mieszaninę soli, spełniającą żądane wymagania:

KNO ₃	49% mol.
Ca(NO ₃) ₂	50,97 mol.
K ₂ CrO ₄	0,03 mol.

II. Leschewski i Degenhard²⁾ referują chemiczne reakcje, zachodzące w kąpielach stopionych azotanów w zakresie temperatur 460° — 600°C w obecności żelaza i stopów aluminium. Wyniki badań powyższych autorów są następujące: 1. Poniżej 460° NaNO₃, KNO₃ i mieszaniny tych azotanów nie wykazują praktycznie w krótkotrwałych badaniach (8 godz.) rozkładu;

2. Początek rozkładu powyższych azotanów zaczyna być wyraźny w temp. 485°.

3. NaNO₃ ulega rozkładowi najłatwiej, wyraźnie od 520°, a znacznie powyżej 550°C, żelazo i aluminium przyspieszają rozkład;

4. KNO₃ ulega rozkładowi wyraźnie powyżej 550°C.

III. Kirst, Nagle i Castner³⁾ ustalili w swoich badaniach, że dobrą mieszaniną soli stopionych do przenoszenia ciepła jest mieszanka HTS (zastosowana w skali fabrycznej) o następującym składzie:

NaNO ₂	40% wag.
NaNO ₃	7% „
KNO ₃	53% „

Mieszanina ta jest stabilna i może służyć w ciągu lat w temperaturze ok. 430°C. W temperaturach wyższych np. w 595°C ulega powolnemu rozkładowi.

Badania korozji w mieszaninie HTS przeprowadzone w okresie 6 tygodni dały wyniki zestawione w tablicy 1:

Tablica 1

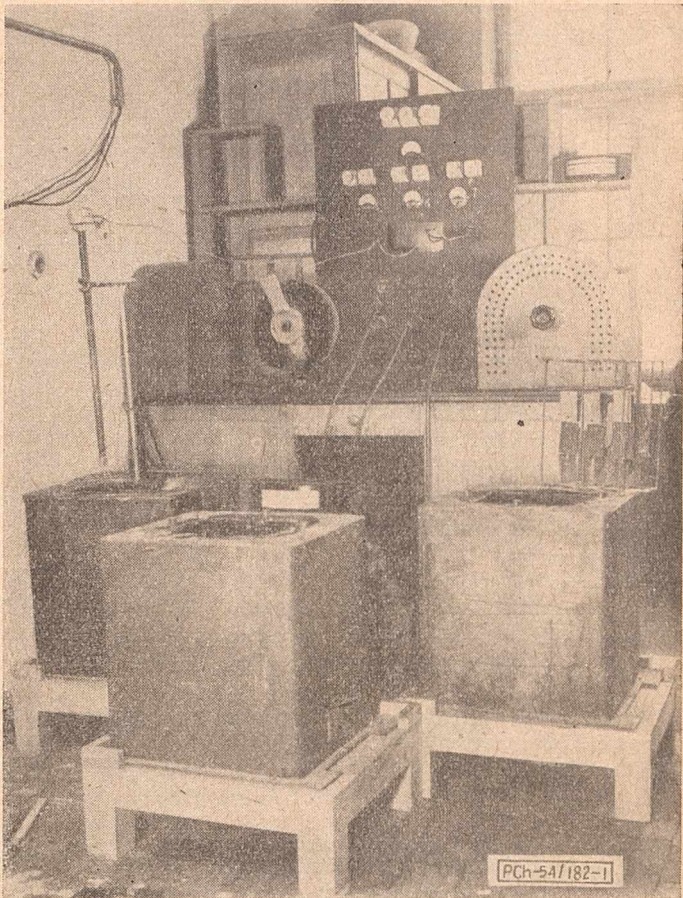
Nazwa tworzywa wg oryginalnego angielskiego tekstu.	Korozja w mm/rok.		
	454°C	538°C	593°C
Steel—open hearth ASME S—17 or API Grade A	0,09	0,31—0,61	3,05— —15,24
Alloy Steels 15 — 16 Cr 18 Cr, 8Ni, 2—4 Moly (KA 2 S Mo)		0,00 0,00	
Alcosil 3 (Cr 3,0, Al 0,52, Si 1,01 Mo 0,5)	0,06	0,31	0,61—1,83
Alcosil 5 (Cr 5,0 Al 0,57, Si 0,87 Mo 0,5)	0,06	0,15	0,31—0,61

IV. Aż Bujok⁴⁾ omawia zagadnienia bezpieczeństwa pracy z kąpielami azotyno-azotanowymi.

V. Lukens Steel Co⁵⁾ poleca do kąpeli NaNO₃ w temp. 495°C wanny stalowe platerowane „L” niklem.

VI. Ullmanns Encyklopädie⁶⁾. Kąpiele azotanowe i azotynowe, stabilizowane przez chromian, nie atakują stali z niską zawartością węgla do 400°C. Dla wyższych temperatur poleca się stale sichromalowe i chromoniklowe. Bezpieczną mieszaniną jest bezwodny stop, składający się z 47% KOH i 53% NaOH, który można stosować do 600°C i powyżej.

VII. Patent włoski 350 416⁷⁾ z 1937 r. zgłoszony przez I. G. Farbenindustrie. Dla stabilizacji kąpeli saletrzaných, celem uniknięcia eksplozji, poleca chromiany alkaliczne lub ziem alkalicznych. Ilość chromianu dodanego do stabilizacji ma wynosić powyżej 2%. Przy wyższych temperaturach kąpeli, poleca się następujące ilości chromianu:



rys. 1

300°	2 — 5%
400°	5 — 10%
500°	10 — 20%

3. Skład chemiczny badanych czynników do przenoszenia ciepła. Badane tworzywa metalowe. Aparatura do badań

Celem porównania różnych proponowanych w literaturze składów czynników do przenoszenia ciepła, postanowiono zbadać korozję wytypowanych tworzyw metalowych w następujących trzech mieszkankach soli lub ługów:

Recepta A. Wg danych radzieckich¹⁾, tzn. w mieszaninie składającej się z:

KNO ₃	37,18% wag.
Ca(NO ₃) ₂	62,78% „
K ₂ CrO ₄	0,04% „

Recepta B. Wg patentu włoskiego I. G. Farb.⁷⁾, przy czym ustalono skład:

KNO ₃	43,0% wag.
NaNO ₃	43,0 % „
NaNO ₂	4,0% „
K ₂ CrO ₄	10,0% „

Recepta C. Wg danych Enc. Ullmanna⁶⁾:

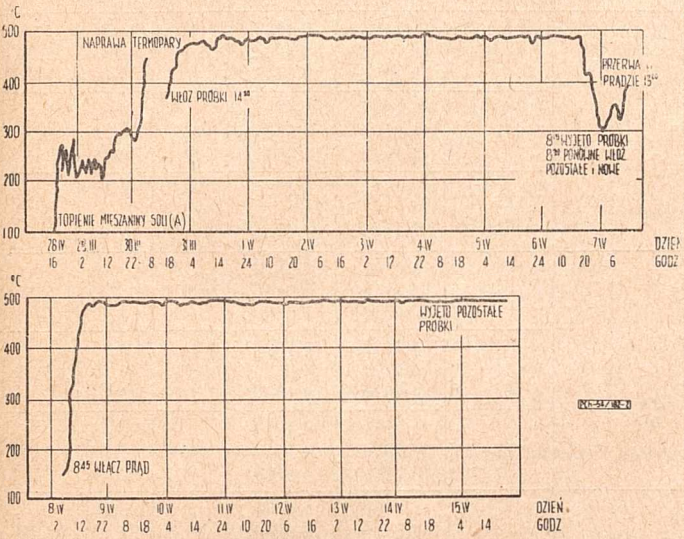
NaOH	53,0% wag.
KOH	47,0% „

Badano przebieg korozji następujących tworzyw metalowych:

- rury kotłowej, zawierającej 0,17% C, przekazanej z jednego z zakładów przemysłowych
 - blachy stalowej zawierającej 0,12% C
 - blachy niklowej
 - blachy stopowej (KP2), o składzie 0,06 C; 17,66 Cr; 8,8 Ni; 0,64 Mn; 0,9 Si; 0,02 P; 0,013 C; 0,36 Ti.
- Aparaturę do badań ilustruje rys. 1.

4. Wyniki badań

Ze względu na konieczność otrzymania w krótkim terminie danych dla mieszaniny stopionych soli wg recepty (A), przeprowadzono pomiar dwutygodniowy w piecu elektrycznym odmiennego kształtu niż piec omówione w p. 3. Był to piec kształtu cylindrycznego, pojemności ok. 30 litrów, o słabszej znacznie izolacji termicznej. Przebieg temperatury pieca podaje rys. 2. Mieszaninę sporządzono wg recepty A, stosując saletrę wapniową uwodnioną. Podczas stapiania występowało silne pienienie się. Na rys. 2 okres ten obejmował czas od 28.III. godz. 16⁰⁰ do 30.III. godz. 14³⁰.



Rys. 2 Wykres przebiegu temperatury podczas pomiaru korozji w I fazie badań

Próbki wyjmowano dwukrotnie. Pierwszą partię próbek wyjęto po jednotygodniowej szarży. Z wykresu (na rys. 2) czasokres przebywania pierwszej partii ustalono jako równy 167 godz. Z tego samego wykresu drugi etap przebywania próbek w środowisku korodującym wynosił 166 godz. Zatem druga partia próbek przebywała w stopionej mieszance w warunkach badanej korozji łącznie 167 + 166 = 333 godz. Korozję obliczano wg wzoru:

Kor = (w · 10 · 8760) / (p · d · t)

- w — strata na wadze próbki w g;
- p — powierzchnia całkowita próbki w cm²;
- d — c. właściwy tworzywa próbki,
- t — czas pomiaru korozji w godzinach,
- Kor — korozja w mm/rok.

Korozja obliczona według powyższego wzoru w mm na rok nie oznacza szybkości korozji ekstrapolowanej na okres roczny; oznacza jedynie szybkość korozji w przyjętej jednostce (mm/rok) korozji w badanym czasokresie t. Dlatego zależnie od różnych czasokresów pomiarów t otrzymuje się różne liczby korozji, których analiza dopiero pozwala stwierdzić, czy zachodzi przypadek zahamowania korozji w czasie, czy też jej wzrost. W przypadku niklu był przyrost na wadze próbki pomimo usuwania produktów korozji. Produkty w bardzo cienkiej warstwie ściśle przylegały do powierzchni i nie dawały się usunąć całkowicie podczas trawienia. Przyjęto dla celów przeliczeniowych traktować ten przyrost jako wynik powierzchniowego utlenienia niklu do tlenku niklu. Przeliczano przyrost (tlen) na nikiel i stąd obliczano korozję próbek niklowej. We wszystkich próbkach zakładano, że przebieg korozji był równomierny. Założenie przebiegu korozji równomiernej jest wygodne dla celów obliczeniowych. Uzyskuje się wówczas liczbę średnią. Pozwala to na porównywanie wyników otrzymanych dla różnych tworzyw w tym samym środowisku korozyjnym. Należy jednak pamiętać, że w rzeczywistości na powierzchni metalu mamy miejsca silniej zaatakowane, które w próbach krótkotrwałych są niemożliwe do liczbowego uchwycenia, o ile szybkość korozji w tych miejscach jest tylko kilka razy większa od średniego wyniku. Wyniki badań z pierwszego etapu (167 godz.) podane są w tablicy 2.

Tablica 2

Tworzywo	Strata na wadze po korozji w g (względnie przyrost)	Strata na wadze po korozji po uwzględnieniu straty w ślepej próbie w g	Powierzchnia próbek w cm² i ciężar właściwy	Korozja w mm/rok	
				Poszczególne pomiary	Wynik średni
Rura kotłowa	1.5757	1.5543	90 7,86	1,15	1,20
	1.6268	1.6054		1,19	
	1.7091	1.6877		1,25	
Blacha niklowa	+0.0371	0.1362	82 8,9	0,098	0,095
	+0.0461	0.1692		0,122	
	+0.0317	0.0914		0,066	
Blacha stopowa KP2	0.0268	0.0218	82 7,8	0.018	0,025*)
	0.0357	0.0307		0.025	
	0.0458	0.0408		0,033	
Blacha stalowa 0,12C	0.9683	0.9579	82 7,86	0.78	0,78
	1.0641	1.0537		0.86	
	0,8845	0.8741		0.71	

*) Również w tym przypadku trudno było usunąć powierzchnię warstewkę produktów utlenienia, która pozostawała po trawieniu. Można by przyjąć dla celów obliczeniowych, że wynik jest sumą straty dla niklu plus ubytek na wadze, tzn. 0.025 + 0.095 = 0.120.

Wyniki badań, obejmujące czasokres 333 godz., podaje tablica 3.

Tablica 3

Tworzywo	Strata na wadze po korozji w g (względnie przyrost)	Strata na wadze po uwzględnieniu straty w ślepej próbie w g	Powierzchnia próbek w cm² i ciężar właściwy	Korozja w mm/rok	
				Poszczególne pomiary	Wynik średni
Rura kotłowa	2.3853	2.3562	94 7,86	0.84	0,81
	2.2945	2.2654		0,81	
	2.1840	2.1549		0.77	
Blacha niklowa	+0.0540	0.1982	82 8,9	0.071	0,064
	+0.0524	0.1923		0,069	
	+0,0394	0.1446		0.052	
Blacha stopowa KP2	0.0513	0.0463	82 7,8	0.019	0,019*)
	0.0560	0.0510		0.021	
	0.0485	0.0435		0.018	
Blacha stalowa 0,12C	1.8923	1.8803	82 7,86	0.77	0,78
	1.9526	1.9446		0.79	
	1.8989	1.8869		0.77	

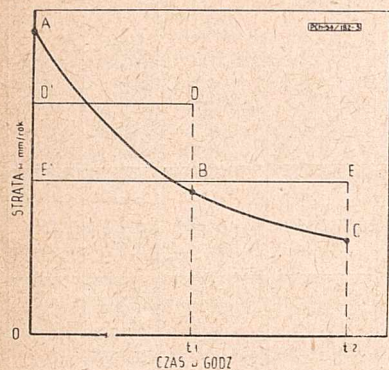
*) Patrz odsyłacz przy tablicy 2. Przy podanym tam założeniu korozja przypuszczalna będzie wynosiła: 0.019 + 0.064 = 0.083.

Pomiar rozkładu temperatur w poszczególnych miejscach stopionej mieszaniny wykazał, że w stosunku do mierzonej temperatury wahania wynosiły ± 10°C.

Wyniki pomiarów w tablicach 2 i 3 wymagają interpretacji celem ustalenia przebiegu korozji w drugim etapie (tzn. w drugim czasokresie obejmującym 166 godz.).

Jeśli korozja tworzywa jest zmienna w czasie, to teoretycznie można było ująć ją na przykład wg wykresu Kor = f(t) podanym na rysunku 3. Obliczając korozję po upływie t₁ godzin, otrzymujemy wynik średni D. Ponieważ korozję oblicza się ze straty na ciężarze, to pole OABt odpowiada stracie na wadze próbki. Po podzieleniu straty przez czas otrzymujemy średnią stratę w czasie 1 godz. Obliczając korozję po upływie czasu t₂ otrzymujemy średni wynik (E), który uży-

skuje się przez przeliczenie powierzchni OAC_2 na powierzchnię prostokąta $OE'E_2$. Dla obliczenia średniej korozji w okresie między t_1 i t_2 , należy do obliczenia wziąć różnicę prostokątów $OE'E_2$ — $OD'D_1$ i podzielić przez czas ($t_2 - t_1$).



Rys. 3

Przykład: dla rury kotłowej:

$$\frac{0,81 \times 333 - 1,20 \times 167}{166} = \text{ok. } 0,42 \text{ mm/rok}$$

W ten sposób obliczono korozję średnią dla:

blachy niklowej — 0,033 mm/rok

blachy stalowej 0,12 C . . . 0,78 mm/rok

blachy stopowej KP2 0,046 mm/rok

Pomiar dwutygodniowy jest za krótki, by móc wydać opinię o zachowaniu się tworzywa w długich okresach czasu (np. 2—3 letnich). Nie wiemy bowiem, czy krzywa korozji nie posiada minimum, po osiągnięciu którego następuje wzrost korozji.

Z otrzymanego materiału wstępnego eksperymentalnego można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Rura kotłowa w drugim tygodniu działania stopionej mieszaniny soli (A) w temp. ok. 500°C wykazuje korozję 0,42 mm/rok, przy czym stwierdza się znaczny spadek korozji w porównaniu z korozją pierwszego tygodnia.
2. Blacha stalowa 0,12 C koroduje w warunkach, podanych w punkcie 1, w drugim tygodniu w tempie 0,78 mm/rok, identycznie jak w pierwszym tygodniu.



Rys. 4 — rura kotłowa



Rys. 5 — blacha stalowa 0,12 C



Rys. 6 — blacha niklowa



Rys. 7 — blacha stopowa KP2

3. Tworzywem dobrym, odpornym w podanych warunkach, jest blacha niklowa, stal stopowa KP2 wykazała w tym pierwszym etapie badań również dobrą odporność.

Wzgląd próbek po korozji ilustrują powyższe rysunki 4, 5, 6, 7.

Po zmontowaniu baterii, składającej się z trzech pieców elektrycznych, przeprowadzono badania w trzech mieszkankach (A), (B) i (C).

Tablica 4

Rodzaj mieszaniny stopionych soli lub ługów	Czasokres	Strata na wadze po korozji w g	Strata na wadze po korozji po uwzględnieniu straty w ślepej próbie	Czasokres przebywania próbek w środowisku korodującym w godz	Korozja w mm/rok	
					Po-szczególne pomiary	Wynik średni
A	I	0.7491 0.7471 0.7385	0.6633 0.6613 0.6527	60	1.24 1.23 1.22	1.22
	I + II	1.4009 1.1390 1.1991	1.2235 0.9616 1.0217	153	0.90 0.71 0.75	0.79
	I + II + III	1.6814	1.1786	183,5	0.72	0.72
		1.6793	1.1765		0.72	
	I	2.9946 2.7618 2.7253	2.8868 2.6540 2.6195	59	5,48 5,04 4,97	5.16
	I + II	4.3672 4.5729 4.4000	4.1639 4.3696 4.1967	143	3.26 3.50 3.29	3.25
B	I + II + III	4.7131 4.7983 4.7291	4.4954 4.5811 4.5119	184	2.74 2.79 2.74	2.76
	I	5.8038 7.7516 5.8868	5.6701 7.6179 5.7531	31,5	20,18 27,12 20,48	22,59
	I + II	5.8868 9.7048 8.0123	5.8095 9.6275 7.9350	60,5	10.77 17,84 14.85	14,49
	I + II + III	9.1553 8.4710	9.1131 8.4288	104,5	9.77 9.04	9.40
C	I	5.8038 7.7516 5.8868	5.6701 7.6179 5.7531	31,5	20,18 27,12 20,48	22,59
	I + II	5.8868 9.7048 8.0123	5.8095 9.6275 7.9350	60,5	10.77 17,84 14.85	14,49
	I + II + III	9.1553 8.4710	9.1131 8.4288	104,5	9.77 9.04	9.40

Przebieg temperatury podczas pomiaru korozji w poszczególnych mieszkankach przedstawiają rys. 8 (dla A), 9 (dla B), 10 (dla C). Dla obliczenia czasu przebywania poszczególnych

partii próbek w stopionych solach przyjęto te czasokresy, w których temperatura była wyższa od 450°C. Dla mieszaniny stopionych ługów przyjęto czasokresy, gdy temperatura wynosiła 375 — 475°C (na ogół przeważnie temperatura wahała się w granicach 425 — 450°C).

Wyniki pomiarów korozji rury kotłowej

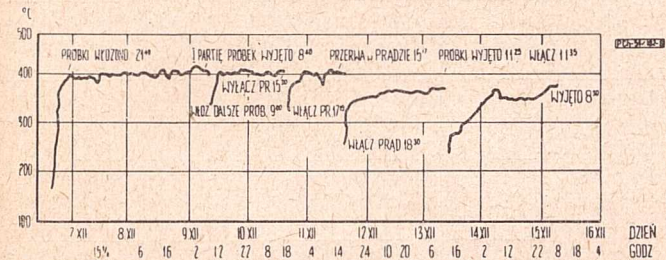
Wyniki zostały zestawione w tablicy 4. Powierzchnia próbek wynosiła 99,4 cm².

Na podstawie obliczeń ustalono, że korozja w poszczególnych czasokresach dla poszczególnych mieszanin soli lub ługów wynosiła w mm/rok:

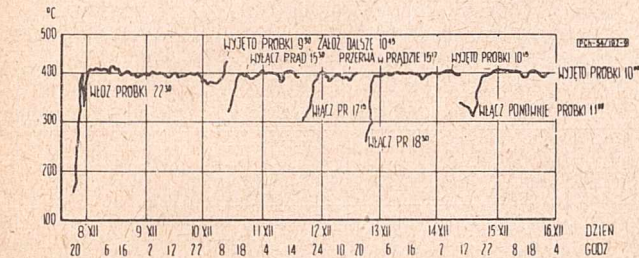
Czasokres w godz.				Kor. w mm/rok
A	II	60	— 153	0,51
A	III	153	— 183,5	0,38
B	II	59	— 143	2,08
B	III	143	— 184	0,70
C	II	31,5	— 60,5	5,69
C	III	60,5	— 104,5	2,40

Należy stwierdzić na podstawie powyższych badań, że mieszanina A działa korozyjnie najsłabiej na rurę kotłową. Charakterystycznym zjawiskiem w przypadku mieszanin B i C jest duży spadek korozji dla:

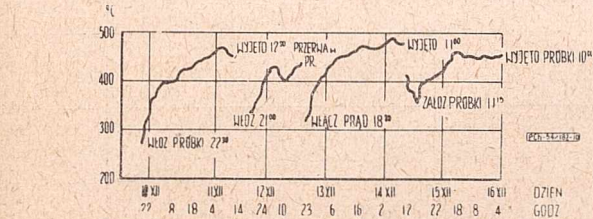
B z 5.16 mm/rok na 0.70 mm/rok
C „ 22.59 „ na 2.40 „



Rys. 8 — Wykres przebiegu temperatury podczas pomiaru korozji w II fazie badań. Mieszanina (A)



Rys. 9 — Wykres przebiegu temperatury podczas pomiaru korozji w II fazie badań. Mieszanina (B)



Rys. 10 — Wykres przebiegu temperatury podczas pomiaru korozji w II fazie badań. Mieszanina (C)

Wyniki pomiarów korozji blachy niklowej
Zestawienie wyników podaje tablica 5.

Powierzchnia próbek 82,11 cm².
Blacha niklowa jest odpornym tworzywem dla stopionych mieszanin soli (A) i (B), natomiast w stopionym ługu podlega umiarkowanej korozji.

Analiza szybkości korozji w poszczególnych okresach dla niklu daje następujące rezultaty.

A. II Okres (okres między 60—153 godz) 0,03 mm/rok
III Okres (okres między 153—183,5 godz) — 0,09 mm/rok

Ujemny wynik można wytłumaczyć tym, że korozja niklu jest stosunkowo b. niska i małe błędy w pomiarach mogły spowodować ten wynik. Dla stopionej mieszaniny soli (B):

B. II okres (okres między 59—143 godz) 0,002 mm/rok
III okres (okres między 143—184godz) 0,102 mm/rok

Tablica 5

Rodzaj mieszaniny stopionych soli lub ługów	Czasokres	Przyrost na wadze próbki w g lub strata na wadze w g	Czasokres przebywania próbek w środowisku korodującym w godz	Korozja w mm/rok	
				Poszczególne pomiary	Wynik średni
A	I	+0.0144 +0.0133	60	0.137 0.127	0.132
	I + II	+0.0191 +0.0188 +0.0179	153	0.072 0.070 0.067	0.070
	I + II + III	+0.0165 +0.0183 +0.0181	183,5	0.0395 0.0438 0.0434	0.042
B	I	+0.0028 +0.0042 +0.0034	59	0.0209 0.0313 0.0253	0.026
	I + II	+0.0037 +0.0037 +0.0047	143	0.0114 0.0114 0.0144	0.012
	I + II + III	+0.0149 +0.0191 +0.0053	184	0.0356 0.0472 0.0127	0.032
C	I	—0.2084 —0.0579 —0.1923	31,5	0.81 0.22 0.73	0.59
	I + II	—0.2063 —0.2459 —0.2340	60,5	0.41 0.49 0.46	0.45
	I + II + III	—0.2298 —0.3145	104,5	0.26 0.36	0,31

Można by wysunąć wniosek, że początkowo występuje jakgdyby zahamowanie szybkości korozji, potem wzrost. Należało by badania przeprowadzić w dłuższych okresach czasu.

Dla stopionej mieszaniny ługów (C):

C. II okres (okres między 31,5—60,5 godz) 0,29 mm/rok
III okres (okres między 60,5—104,5 godz.) 0,32 mm/rok

Wyniki pomiarów korozji blachy stopowej KP2

Powierzchnia próbek 81,85 cm². Zestawienie wyników podaje tablica 6.

Analiza szybkości korozji w poszczególnych okresach dla próbek z blachy stopowej KP2, daje następujące rezultaty:

A II okres 0,48 mm/rok
III „ 0,93 mm/rok
B II „ 0,06 mm/rok
III „ 0,19 mm/rok
C II „ 22,0 mm/rok
III „ 21,3 mm/rok

Dane dla mieszaniny soli stopionych (A) odbiegają od wyników otrzymanych w pierwszej fazie badań.

Wyniki pomiarów korozji blachy stalowej 0,12 C

Powierzchnia próbek 87,9 cm². Zestawienie wyników podaje tablica 7.

Analiza szybkości korozji w poszczególnych okresach dla próbek z blachy stalowej 0,12 C daje następujące rezultaty:

A II okres 0,41 mm/rok
III „ 0,33 „
B II „ 1,76 „
III „ 2,35 „
C III „ 2.06 „

Tablica 6

Rodzaj mieszaniny stopionych soli lub ługów	Czasokres	Strata na wadze w g	Strata po uwzględnieniu ślepej próby w g	Czas- okres przeby- wania próbek w śro- dowis- ku ko- rodują- cym w godz	Korożja w mm/rok	
					Po- sze- gólne po- miary	Wynik średni
A	I	0.0480	0.0415	60	0.095	0.096
		0.0491	0.0426		0.097	
		0.0482	0.0417		0.095	
	I + II	0.6009	0.5621	153	0.50	0.33
		0.3410	0.3022		0.27	
	I + II + III	0.2766	0.2378	183,5	0.21	0.43
B	I	0.5908	0.5520	59	0.41	0.37
		0.6276	0.5896		0.44	
		0.6162	0.5782		0.43	
	I + II	0.1714	0.1576	143	0.37	0.19
		0.1792	0.1654		0.38	
	I + II + III	0.1736	0.1598	184	0.37	0.19
C	I	0.2447	0.2047	31,5	0.20	6.97
		0.2171	0.1771		0.18	
		0.2329	0.1929		0.19	
	I + II	0.2455	0.2435	60,5	0.18	14.17
		0.2615	0.2595		0.19	
	I + II + III	1.2915	1.2884	104.5	5.60	17.21
	I	1.6282	1.6246	60,5	7.07*	6.97
		1.8967	1.8931		8.24	
		5.5327	5.5325		12.53	
	I + II	6.0426	6.0424	60,5	13.68	14.17
		7.1950	7.1948		16.29	
	I + II + III	14.4819	14.4333	104.5	18.91	17.21
	I	13.9247	13.8761	104.5	18.20	17.21
		11.3601	11.3115		14.52	
		11.3601	11.3115		14.52	
	I + II	13.9247	13.8761	104.5	18.20	17.21
		11.3601	11.3115		14.52	
	I + II + III	11.3601	11.3115	104.5	14.52	17.21

Wyniki pomiarów wytrzymałościowych próbek korodowanych

Badania przeprowadzono na rozrywanie próbek, które były poddawane działaniu korodującemu stopionych mieszanek soli i ługów. Rozrywano również próbki z tych samych tworzyw niekorodowane dla celów porównawczych.

Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 8. Próbki do rwa-
nia przebywały cały czas tzn. przez okresy I + III + IIII aż do
końca w środowisku korodującym. Wyniki podano w kg/mm².

Próbki 0,12 C i KP2 ulegały w czasie pobytu w środowisku
(C) przerwaniu na skutek korozji.

6. Wnioski

- Opracowano aparaturę i metodykę pomiarów do badań korozji tworzyw metalowych w stopionych solach w dużej skali laboratoryjnej, pozwalającej na otrzymanie wielkiej liczby pomiarów w stosunkowo krótkim czasie.
- Stwierdzono, że z badanych tworzyw w zakresie temperatur od 475 — 500°C (wg danych literaturowych górna granica temperatury dopuszczalnej przy stosowaniu mieszanek azotanowych) najlepiej zachowuje się nikiel i on jedynie może być uważany za tworzywo wytrzymujące powyższe warunki korozyjne. Ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu przy pracy ze stopionymi azotanami odporność korozyjna tworzywa użytego do budowy aparatury powinna być mniejsza niż 0,1 mm/rok. W przypadku niemożności zastosowania takiego tworzywa, można przesunąć tę granicę do 0,3 mm/rok ale pod warunkiem, że:
 - Grubość ścianek konstrukcji będzie większa od 3 mm.
 - Czas badania szybkości korozji trwać będzie od 6 do 8 tygodni, przy czym celem wykreślenia krzywej korozji należy 6—8 razy wyjmować próbki.
 - Tworzywo ulega korozji raczej równomierniej — na

Tablica 7

Rodzaj mieszaniny stopionych soli lub ługów	Czasokres	Strata na wadze w g	Strata po uwzględnieniu ślepej próby w g	Czas- okres przeby- wania próbek w śro- dowis- ku ko- rodują- cym w godz	Korożja w mm/rok	
					Po- sze- gólne po- miary	Wynik średni
A	I	0.4419	0.3768	60	0.80	0.73
		0.3648	0.2997		0.64	
		0.4252	0.3640		0.76	
	I + II	0.7273	0.6221	153	0.52	0.535
		0.7643	0.6591		0.55	
	I + II + III	0.9308	0.6924	183,5	0.48	0.50
B	I	1.0244	0.7860	59	0.55	26.24
		0.9146	0.6762		0.47	
		12.2465	12.1569		26.31	
	I + II	11.7199	11.6303	143	25.17	11.86
		12.6788	12.5892		27.25	
	I + II + III	13.7149	13.6145	184	12.16	9.74
C	I	14.2008	14.1004	60,5	12.60	11.92
		12.2107	12.1103		10.81	
		15.2994	14.9816		10.40	
	I + II	13.3521	13.0343	104,5	9.51	7.77
		13.7268	13.4090		9.31	
	I + II + III	5.7471	5.6737	104,5	11.99	7.77
	I	5.4021	5.3287	60,5	11.26	11.92
		5.9900	5.9166		12.50	
		5.5996	5.3680		6.53	
	I + II	7.6412	7.4096	104,5	9.01	7.77
		7.6412	7.4096		9.01	
	I + II + III	7.6412	7.4096	104,5	9.01	7.77

Tablica 8

Środowisko korodujące	Blacha niklowa	Rura kotłowa	Blacha stalowa 0,12C	Blacha stalowa KP2
niekorodowane	53,7 53,7	47,4 46,2	38,88 38,5	57,9 60,5
A	45,1 45,7	50,5 50,5	43,4	63,5 57,7
B	46,7 46,6	47,5 49,3	33,0	63,0 61,6
C	46,7 45,5	40,2 40,6	—	—

próbkach nie obserwuje się silniejszej korozji wze-
rowej.

- Badania wykazały, że z trzech badanych eutektyków mieszanina składająca się z 62,78% Ca(NO₃)₂, 37,18% KNO₃ z niewielkim dodatkiem K₂CrO₄ (0,04%) okazała się najlepszą pod względem oddziaływania korozyjnego.
- Przyczyny rozbieżności w wynikach korozji blachy KP2 w pierwszym i drugim etapie badań nie udało się jednoznacznie ustalić. Przyczyna może tkwić w przemianach zachodzących wewnątrz eutektyku (w pierwszym etapie sole zostały świeżo zmieszane i stopione, w drugim stosowano ten sam stop, powtórnie roztopiony), jak również w tym, że w drugim etapie z powodu kilkukrotnych przerw w prądzie były dość znaczne wahania temperatury, które powodować mogły naruszenie utworzonej warstwy tlenków. Dlatego dla ostatecznego wytypowania tego tworzywa konieczne byłoby przeprowadzenie, jak podano w p. 2, pomiarów w czasie dłuższym, przy zastosowaniu wahań temperatury.
- Badania powyższe stosują się wyłącznie do środowiska korozyjnego pracującego w temperaturze 475 — 500°C i wyciągniętych z nich wniosków nie należy stosować

do mieszanin soli w temperaturach niższych, w których prawdopodobnie korozja będzie znacznie niższa.

Otrzymano 29.IV.54

Literatura

1. W. A. Chitrow, Z. obszcz. Chim, XIX, 32 (1949)

2. K. Leschewski, W. Degenhard, Z. anorg. allgem. Chem., 239, 17 (1938)
3. W. E. Kirst, W. M. Nagle, J. B. Castner Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 36, 371 (1940)
4. A. Bujok, Ochrona pracy, 6, 65 (1952)
5. Chem. Metall. Engng. 1946, 367
6. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chem. I Band. 1951, 241
7. I. G. Farben, patent włoski, 350416, 1937

Usuwanie żelaza z boksytu i innych materiałów zawierających żelazo

KOMUNIKAT

T. Adamski i E. Buntner

66.046.43:553.492.1;546.72

Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice

Usuwanie żelaza z minerałów przeprowadzić można w sposób następujący: na minerał zawierający żelazo działa się w wyższej temperaturze (np. 700—1000°) gazami redukującymi, jak wodór, tlenek węgla, metan, gaz koksowniczy, generatorowy lub wodny, przy czym zawarte w tym minerale tlenki żelaza ulegają redukcji do żelaza metalicznego, subtelnie rozproszonego w minerale. Następnie działa się na tak zredukowany minerał gazowym chlorem (również w podwyższonej temperaturze), dzięki czemu tworzy się z żelaza i chloru w reakcji egzotermicznej chlorek żelazowy, który sublimuje. Tlenek glinu w tych warunkach nie reaguje.

Otrzymano w jednej operacji wyniki zestawione w tabeli I.

Metoda ta nadałaby się szczególnie do odżelaziania boksytów przeznaczonych do produkcji bezwodnego chlorku glinowego, gdyż procesy redukcji i chlorowania połączyć można z procesem prażenia rudy, który stanowi jeden z etapów pro-

Tablica 1

Mineral	Zawartość Fe przed odżelazianiem w materiale wyprażonym %	Zawartość Fe po odżelazieniu %	Skala
Boksyt węgierski	ok. 14 ok. 14	0.04 2,5 — 3,5	laboratoryjna ćwierćtechniczna (w prowizorycznej aparaturze)
Argilit krajowy	4,2	0,3 — 0,5	laboratoryjna
Tufy filipowieckie	2,55	0,01	laboratoryjna

dukcji chlorku glinu. Proces może być wykonany metodą fluidalną.

(Pat. pol. nr 35 654 z dn. 8.X.52).

Otrzymano 14.VI.54

Otrzymywanie chlorku glinu metodą fluidalną

KOMUNIKAT

T. Adamski i E. Buntner

661.862:66.08

Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice

Tlenek glinu lub boksyt reaguje łatwo z chlorem w obecności węgla (koks) tworząc bezwodny chlorek glinu. Stwierdzono, iż proces wykonać można metodą fluidalną, co daje szereg korzyści technologicznych, jak wyeliminowanie konieczności formowania i prażenia brykietów z tlenku glinu

i węgla, umożliwienie prowadzenia procesu w sposób ciągły i autotermiczny. Metodę opatentowano pod nr 36 801 z dn. 30.IX.53.

Otrzymano 14.VI.54

UWAGA PRENUMERATORZY!

Przypominamy, że termin zamawiania prenumeraty na II kwartał 55 r. upływa z dniem 1 marca dla prenumeraty ulgowej oraz z dniem 10 marca dla prenumeraty normalnej.

Zachowawcze sulfonowanie kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego

W. Kozak i W. Leśniański

547.654.2:542.945.6

Politechnika Śląska w Gliwicach

Stwierdzono doświadczalnie, że wyczerpujące sulfonowanie kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego za pomocą oleum przebiega zachowawczo w obecności siarczanu sodowego w kierunku wytworzenia kwasu naftsultamodwusulfonowego bez strat wywołanych uboczną reakcją utlenienia, która towarzyszy sulfonowaniu bez dodatku siarczanu sodowego. Ewentualne zanieczyszczenie surowca wyjściowego przez izomeryczny kwas, 1,5-naftylaminosulfonowy nie stanowi przeszkody przy dalszym przerobieniu produktu sulfonowania do kwasu 1,8-aminonaftolo-2,4-dwusulfonowego (kwasu Chicago).

На основании проведенных экспериментов констатируется, что полное сульфирование 1,8-нафтиламинсульфокислоты действием олеума протекает избирательным образом, в присутствии сульфата натрия. Тогда получается нафтосультамодисульфокислота без убытков, вызванных побочной реакцией окисления, сопровождающей сульфирование без добавления сульфата натрия. Возможное загрязнение исходного сырья изомерной 1,5 нафтиламинсульфокислотой не препятствует дальнейшей переработке продукта сульфирования на 1,8-аминнафтол-2,4-дисульфокислоту (кислота Чикаго).

It has been found experimentally that the reaction of exhaustive sulphonation of 1,8-naphthyl aminosulphonic acid with oleum in presence of sodium sulphate takes a preservative course. Naphthosultam-disulphonic acid is formed without losses through a side-reaction of oxidation which occurs during sulphonation without adding sodium sulphate. The possible contamination of the raw material with isomeric 1,5-naphthyl aminosulphonic acid does not hinder farther treatment to obtain 1,8-aminonaphthyl-2,4-disulphonic acid (Chicago acid).

Materiałem pośrednim do produkcji kwasu 1,8-aminonaftolo-2,4-dwusulfonowego, zwanego kwasem Chicago lub kwasem 2S, jest kwas 1,8-naftsultamo-2,4-dwusulfonowy, który przez stapianie z alkalicami przechodzi w kwas Chicago. Otrzymanie półproduktu sultamowego opiera się albo na kwasie 1,8-naftyloaminosulfonowym, albo na kwasie 1,4,8-naftyloaminodwusulfonowym.

Sulfonowanie kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego, jak opisano w pat. niem. 40571, zachodzi przy działaniu trzykrotnej ilości 10% oleum w temperaturze łaźni wodnej i prowadzi do kwasu 1,4,8-naftyloaminodwusulfonowego. Przebieg wyczerpującego sulfonowania tego dwusulfonowego kwasu opisali C. Drossel i R. Kothe¹⁾, którzy działając na kwaśną część sodową kwasu 1,4,8-naftyloaminodwusulfonowego 5—6 częściami oleum 25% w temperaturze łaźni wodnej w ciągu 6—8 godzin uzyskali wspomniany wyżej dwusulfonowy kwas naftsultamu. Również literatura patentowa²⁾ podaje podobne warunki wyczerpującego sulfonowania kwasu dwusulfonowego (1,4,8) za pomocą 40% oleum w temperaturze 80—90°. W tychże patentach wspomniano, że przez działanie oleum na kwas monosulfonowy (1,8) można dojść do tej samej pochodnej naftsultamowej.

Przedmiotem niniejszej pracy było właśnie bliższe zbadanie przebiegu sulfonowania kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego celem określenia najkorzystniejszych warunków tworzenia się kwasu naftsultamodwusulfonowego w jednym ciągu reakcji. W toku badań stwierdzono, że przy działaniu samego oleum na kwas peri-naftyloaminosulfonowy, obok zamykania pierścienia sultamowego i obok sulfonowania, zachodzi równocześnie spalanie dużej części substancji wyjściowej. Wymownym czynnikiem ochronnym, hamującym reakcję utlenienia, okazał się dodatek siarczanu sodowego. Działanie tego czynnika można tłumaczyć np. wpływem pirosiarczanu na proces cyklizacji, który blokując grupę aminową czyni materiał odporniejszym wobec działania utleniającego. Według doświadczeń P. Baumgartena³⁾ pirosiarczan alkaliów łatwo oddają SO₃ i reagują z aminami przeprowadzając je w pochodne sulfaminowe. Możliwe, że w opisanym przypadku przejściowe tworzenie się takich kwasów sulfaminowych przyspiesza zamknięcie pierścienia sultamowego i w ten sposób chroni substancję od niszczącego działania oleum.

W ostatecznym rezultacie przeprowadzonych badań zostały wypracowane przepisy preparatywne, umożliwiające całkowite wyzyskanie kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego do wyrobu pochodnej sultamowej nadającej się do produkcji kwasu Chicago.

W doświadczeniach posługiwano się preparatami soli sodowej kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego o rozmaitym stopniu czystości oraz technicznym kwasem 1,8. Skład surowca oznaczano przez miareczkowanie azotynem dla otrzymania sumy aminokwasów oraz przez określenie zawartości samego kwasu peri-naftyloaminosulfonowego drogą przemiany pochodnej dwuasowej w trudno rozpuszczalny sulton i jego ważenie.

Przebieg procesu sulfonowania kontrolowano przez rozcieńczenie próbki masy sulfonacyjnej, przedmuchanie roztworu powietrzem celem usunięcia dwutlenku siarki i następne miareczkowanie azotynem. Ponadto określano sumę wolnych aminokwasów i naftsultamu metodą A. Włodarskiego i J. Kołosowej⁴⁾, tj. przez zmydlenie próbki masy reakcyjnej za pomocą 1,5-godzinne ogrzewania z 60% kwasem siarkowym

(dla rozszczepienia pierścienia sultamowego) i następne miareczkowanie azotynem.

Część doświadczalna

Badanie procesu sulfonowania

W serii wstępnych doświadczeń, prowadzonych przy użyciu 20% oleum stwierdzono, że zamykanie pierścienia sultamowego zachodzi dopiero przy ilości oleum przewyższającej 3 mole wольnego SO₃ na mol wyjściowego aminosulfokwasu.

Przy bliższym badaniu okazało się, że w tych warunkach materiał ulega częściowemu spalaniu, któremu towarzyszy ciemnienie masy reakcyjnej i wydzielanie się dwutlenku siarki. Przerabiany surowiec zawierał:

86,7% soli sodowej kwasu 1,8 (liczonej na mol = 245)

9,5% soli innych aminokwasów (na mol = 245)

3,8% nieoznaczonych zanieczyszczeń (mineralnych).

Do sulfonowania odważano materiał wysuszony (w 130°), jako 96,2% sól sodową kwasów naftyloaminosulfonowych (kwas peri + izomery), tzn. każdy mol aminosulfokwasu zawierał w rzeczywistości 0,901 mola kwasu peri i 0,099 mola izomerycznych kwasów naftyloaminosulfonowych.

Tabela I

Nr	Stosunek molarny aminokwasu do SO ₃	Temperatura i czas pobrania próby	Utworzony naftsultam (% molowy)	Pozostały wolny kwas naftyloaminosulfonowy (%molowy)	Straty przez spalanie materiału (% molowy)
10	1 : 5	Po 8 godz. w 100°	57,3	8,2	34,5
11	1 : 6	Po 8 godz. w 100°	48,9	4,9	46,2
12	1 : 6	Po 5 godz. w 50°	0,7	83,1	16,9
		Po 8 godz. w 50°	4,9	72,7	22,4
13	1 : 6	Po 8 godz. w 50° po dalszych 2 godz. w 95°	36,0	23,7	40,3

W serii prób (tabela I) stwierdzono, że zamykanie pierścienia odbywa się dopiero w temperaturze około 100°, natomiast proces spalania substancji biegnie już z dużą szybkością nawet w temperaturze 40°. Aby ten proces, połączony ze stratami dochodzącymi do 40%, możliwie zahamować podjęto próby sulfonowania czynnikami łagodniejszymi.

Sulfonowanie kwasem chlorosulfonowym stosowanym w ilości 4 moli na 1 mol aminokwasu powoduje (przy 100°) już w krótkim czasie zestalenie się masy reakcyjnej uniemożliwiające dalszą przeróbkę. Korzystniejsze okazało się użycie mieszaniny oleum i kwasu chlorosulfonowego, przy czym proces spalania substancji najwyraźniej ulega obniżeniu, jakkolwiek nie zostaje powstrzymany.

Zasadniczą zmianę zauważono natomiast przy próbie sulfonowania mieszaniną oleum i soli kuchennej. Okazało się, że przy użyciu 6 moli SO₃ (jako 20% oleum) i 2 moli NaCl na 1 mol sumarycznych aminokwasów otrzymano w 100° następujący stopień przereagowania:

Po 2 godz.	41,5 ^o %	sultamu,	58,2 ^o %	aminokwasów	0,3 ^o %	strat
po 5 "	85,7 ^o %	"	11,8 ^o %	"	2,5 ^o %	"
po 8 "	91,9 ^o %	"	5,7 ^o %	"	2,4 ^o %	"

W tych warunkach masa sulfonacyjna ulega tylko zupełne nieznacznemu ściemnieniu, a wyniki analityczne wskazują, iż dodatek soli wyraźnie przeciwdziała spalaniu się substancji.

Chcąc uniknąć trudności spowodowanych wydzielaniem się chlorowodoru przystąpiono do prób sulfonowania za pomocą oleum z dodatkiem bezwodnego siarczanu sodowego. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli III.

Tabela II

Nr	Na mola- minosulfo- kwasu przy- pada moli SO ₃ Na ₂ SO ₄	Temperatura i czas reakcji	Utwo- rzony naftsul- tam (%mol.)	Pozos- tały kwas naftylo- amino- sulfo- nowy (% mo- lowy)	Straty w % molo- wych
19	5 1	W ciągu 2 godz. podniesiono temp. do 110° i utrzymywano w tej temp. przez 3 godz. po 8 godz. w 110°	86,6 87,6	8,5 3,2	4,9 9,2
20	6 1	w 80—85° po 9 godz.	64,9	19,6	15,5
21	6 1,5	W 100° po 9 godz.	87,6	3,8	8,6
22	6 1,5	W 100° po 12 godz.	88,8	3,7	7,5
23	4 1	Podgrzewanie od 30° do 110° 2 godz. Po 3 godz. w 110° Po 8 godz. w 110°	90,5 90,9	9,1 5,9	0,4 3,2
24	4+1 1 (5)	W ciągu 2 godz. osiągnięto t. 110°. Po ochłodzeniu do 18° dodano jeszcze mol SO ₃ . Znowu grzano i trzymano 4 godz. w 70°. Razem po 8 godz. w 70°	89,3	7,8	2,9

W kilku dalszych doświadczeniach, zmierzających do obniżenia ilości SO₃ oraz Na₂SO₄, nie uzyskano korzystniejszych wyników.

Ponieważ materiał brany do reakcji na 100 moli ulegających dwuazowaniu aminokwasów zawierał tylko 90,1 moli kwasu peri, wyniki otrzymane w tej grupie doświadczeń pozwalają stwierdzić, że praktycznie cały kwas peri zawarty w surowcu ulega przemianom na sultamową pochodną, o ile sulfonowanie prowadzi się w ciągu 8 godzin w 110° przy użyciu 4 do 5 moli SO₃ w postaci 20% oleum z dodatkiem 1 mola Na₂SO₄. W takich warunkach kwas peri-naftyloaminosulfonowy nie ulega spalaniu, lecz prawie cały przechodzi w sultamową pochodną.

Aby upewnić się co do tego wyniku, poddano materiał wyjściowy oczyszczeniu przez trzykrotną krystalizację i na oczyszczonym produkcie przeprowadzono sulfonowanie. Materiał oczyszczony wykazywał liczbę azotynową 98,75 (licząc na mol = 245) i zawierał 96,2% kwasu peri a tylko 2,55% izomerów. Materiał ten pod działaniem 20% oleum przy użyciu 4,8 moli SO₃ i 1 mola Na₂SO₄ na mol aminokwasu dał następujące wyniki:

Nr	W ciągu 2 godzin podniesiono temp.	Sultamu	Aminokwasów	Straty
	z 30 do 110°.	%	%	%
	Po 3 godz. w 110°	93,1	6,9	0,0
	Po 8 godz. w 110°	95,8	3,8	0,4

Wydajność procesu sulfonowania przeliczona na efektywnie użyty kwas peri wynosi zatem w tym doświadczeniu 98,4^o% wyd. teoret.

Z przytoczonych prób wynika, że w wypadku sulfonowania kwasu peri celem uzyskania kwasu naftsultamodwusulfonowego dodatek 1 mola siarczanu sodowego na mol użytego surowca chroni kwas peri od spalania i pozwala na praktycznie ilościową jego przemianę w pochodną sultamową.

W ciągu dalszych doświadczeń prowadzonych tą metodą na surowcach o różnych stopniach czystości przekonano się, że dopuszczalne są dość znaczne wahania w stężeniu użytego oleum. Używano oleum o zawartości od 20 do 30% SO₃, zawsze

jednak w ilości odpowiadającej 4 molom SO₃ na mol bezwodnej soli sodowej aminosulfokwasu oraz 1 do 1,5 mola Na₂SO₄.

Przeróbka masy sulfonacyjnej

Doświadczenia nad wydzielaniem pochodnej sultamowej w postaci stałej prowadzono w dwóch kierunkach, rozpatrując możliwość wydzielania w formie soli dwusodowej albo trójsodowej.

a) Próby wysalania soli dwusodowej z silnie kwaśnej masy sulfonacyjnej, nie poddanej procesowi wapniowania, dały wyniki pozytywne. Okazało się, że siarczanem sodowym lub solą kuchenną można wydzielić z masy (rozcieńczonej przez dodatek 3,1 części wagowych wody) średnio 40% całej ilości sultamu zawartego w roztworze. Bardziej stężone roztwory, uzyskane przy rozcieńczeniu 2,8 częściami wody, dały wysołenie 58% całej ilości sultamu. Jeszcze korzystniejsze okazało się dodawanie czynnika wysalającego w 50%; dawało to w roztworach rozcieńczonych do zawartości 20% H₂SO₄ po kilkudniowej krystalizacji 70% — a w roztworach o 30% H₂SO₄ — nawet 80% wydzielania stałego sultamu.

W dalszym ciągu przystąpiono do prób wysalania przy częściowym zobojętnieniu rozcieńczonej masy sulfonacyjnej za pomocą stałej sody. Wyniki tych prób podano w tabeli III w przeliczeniu na sumę aminokwasów w procentach molo-
wych, a nie na efektywną zawartość samego kwasu peri-naftyloaminosulfonowego.

Tabela III

Nr	Przybliżo- ne stężenie H ₂ SO ₄ w roztworze, w %	Doda- tektlodu i wody do ma- sy reak- w g	Dodatek czynn. wysalającego w g		Uzyskano w osadzie w %		Pozostało w od- cieku w %:	
			Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	sulta- mu	amino- kwasu	sulta- mu	amino- kwasu
26	20	492	307	—	70,4	1,2	—	—
27	30	287	186	—	79,3	3,1	8,7	4,4
28	20	183	—	84	78,7	2,0	—	—
29	20	183	2	84	67,1	1,4	—	—
30	20	183	2	84	76,5	1,6	—	—
31	25	157	—	70	78,0	1,9	11,6	6,4
32	25	157	—	70	80,8	3,1	—	—
33	25	144	—	77	78,8	3,9	—	—
34	27	144	—	70	78,2	4,2	—	—
35	30	128	—	68	83,0	4,4	—	—

Przy wysalaniu za pomocą sody otrzymywano więc średnio około 79% sultamu, licząc na sumę aminokwasów, a więc na efektywnie użyty kwas peri wydajność wydzielonego sultamu stanowi 85^o% wydajności teoretycznej.

Dla zbadania czy uzyskany osad jest rzeczywiście poszukiwaną dwusodową solą kwasu 1,8-naftsultamo-2,4-dwusulfonowego, poddano go oczyszczeniu przez krystalizację z kwasu solnego i analizie.

Materiał przedstawiał prawie białe (z słabym różowym odcieniem) drobno krystaliczne igiełki.

Wykonano oznaczenia azotu, siarki i sodu:

Znaleziono	N	—	3,35%	3,24 ^o %
	S	—	22,19	22,29
	Na	—	10,59	—

Obliczono dla soli dwusodowej C₁₀H₅O₈NSNa₂·H₂O:

N	—	3,28%
S	—	22,51
Na	—	10,77

Ponadto określono zawartość wolnej grupy aminowej przez miareczkowanie azotynem stwierdzając, że w przeliczeniu na wolny kwas 1,5-naftyloaminosulfonowy odpowiada to 0,75% zawartości tego zanieczyszczenia.

Z tych wyników analitycznych, a zwłaszcza z atomowego stosunku zawartości N : S : Na = 1 : 2,94 : 1,95 (a więc w przybliżeniu 1 : 3 : 2), można wnioskować o identyczności otrzymanego związku z solą dwusodową kwasu 1,8-naftsulta-
mo-2,4-dwusulfonowego.

b) Wydzielanie stałej soli trójsodowej drogą wysalania roztworów uzyskanych przez wapniowanie rozcieńczonej masy sulfonacyjnej nie dało się osiągnąć wskutek zbyt łatwej rozpuszczalności. Wobec tego po wapniowaniu i uwolnieniu od

gipsu, odparowano roztwór masy sulfonacyjnej do sucha i poddano analizie, przy czym okazało się że wydajność całego procesu sulfonowania i wydzielania sultamu w postaci suchej pozostałości wynosi w odniesieniu do efektywnie użytego kwasu peri 97,8% wydajności teoretycznej. Uzyskany produkt składa się w około 70% z soli trójsodowej dwusulfokwasu naftsultamu.

W wyniku opisanych doświadczeń stwierdzono, że dla kompletnego wydzielania pochodnej sultamowej nadaje się najlepiej metoda wapnowania i odparowania uzyskanego przesącza. Jednakże produkt taki jest niskoprocentowy i po stopie alkalicznym daje kwas Chicago o niskim stężeniu (około 40%), nadający się jednak w zupełności do wyrobu błękitu Chicago.

Celem podniesienia stężenia pochodnej sultamowej przeprowadzono próby przemiany surowej soli trójsodowej w sól dwusodową, korzystając z doświadczeń opisanych powyżej. Np. roztwór 130 g (tj. 0,2463 mola) surowej soli trójsodowej o molu praktycznie = 527,7 w 130 ml wody o temperaturze 80° zadano 33,5 g stężonego kwasu siarkowego. Po 40 godz. zebrano wydzielony osad i poddano analizie.

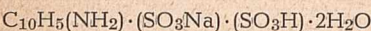
Stwierdzono przy tym, że uzyskuje się w ten sposób 78% sultamu w postaci osadu, 21,6% sultamu pozostaje natomiast w odcieku. Odciek przetwarzano przez ponowne wapnowanie, podgęszczanie przesącza, powtórne sączenie od reszty gipsu i ponowne zakwaszanie kwasem siarkowym. Uzyskano przy tym jeszcze 12% sultamu we frakcji drugiej.

Ta metoda oczyszczania sultamu przebiega więc z 90% wydajnością. Kwas Chicago otrzymany przez stop tak oczyszczonego sultamu, tj. soli dwusodowej, wykazuje już wysokie stężenie ponad 70%.

Przy późniejszych doświadczeniach stwierdzono, że do wyrobu kwasu Chicago zbyteczne jest odparowywanie roztworu pochodnej sultamowej do sucha, wystarczy podgęścić go i poddać działaniu ługu w zamkniętym autoklawie.

Wpływ zanieczyszczeń na proces sulfonowania

Techniczny kwas peri-naftyloaminosulfonowy zawiera z reguły domieszkę kwasu Laurenta (tj. 1,5-naftyloaminosulfonowego). Celem zbadania, jak zanieczyszczenie to zachowuje się w procesie sulfonowania w obecności siarczanu sodowego, poddano czysty kwas Laurenta opisanej reakcji. Działano mianowicie na 0,2 mola (tj. 44,6 g) kwasu 1,5 224 g oleum 29% wobec 42,6 g Na_2SO_4 w ciągu 8 godzin w 110°. Masę reakcyjną wylano na mieszaninę 320 g lodu i 200 ml wody, przy czym wydzielił się osad barwy żółtawej. Zebrany osad przemycło i rozpuszczono w 1200 ml wrzącej wody, odbarwiono przez ogrzanie z węglem, a przesącz zakwaszono 250 ml stężonego kwasu solnego i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymany produkt sulfonowania w postaci srebrzysto-białych igiełek ważył po wysuszeniu w powietrzu 42 g. W przesączu po surowym produkcie stwierdzono zawartość nie wydzielonych aminokwasów w ilości 5%.



obliczono:	N — 3,88%,	znaleziono 3,93%
	S — 17,75	17,94
	Na — 6,37	6,15
	H_2O — 9,98	10,07
	M_0 — 361,2	356,3

Otrzymany produkt wykazuje następujące własności: Nie sprzega z dwuazobenzenem (wobec sody); sprzega łatwo z p-nitrodwuazobenzenem; ogrzany z 75% kwasem siarkowym przechodzi z powrotem w kwas 1,5, który zidentyfikowano przez reakcje charakterystyczne; zachowuje się więc jak kwaśna sól sodowa kwasu 1,2,5-naftyloaminodwusulfonowego opisana przez Pfeiffera⁵⁾.

W ten sposób przekonano się, że wbrew podawanym w literaturze wzmiankom, kwas 1,5-naftyloaminosulfonowy (Laurenta) przechodzi prawie ilościowo w kwas 1,2,5-naftyloaminodwusulfonowy. Z literatury⁶⁾ wiadomo, że kwas 1,5 nie daje się sulfonować (bez poprzedniego acetylowania), ponadto w innym patencie⁷⁾ opisano, że przy długotrwałym sulfonowaniu kwas ten w 120° przechodzi w kwas 1,2,5,7-naftyloaminotrójsulfonowy. Dotychczas znano jedynie otrzymywanie kwasu 1,2,5-naftyloaminosulfonowego przez sulfonowanie kwasu 1,2-naftyloaminosulfonowego. Widocznie dodatek siarczanu sodowego przy opisanym procesie sulfonowania działa również ochronnie na izomeryczny kwas Laurenta, podobnie jak na kwas 1,8, i w tym wypadku prowadzi do kwasu 1,2,5-naftyloaminodwusulfonowego.

Opisany powyżej proces sulfonowania powtórzono przetwarzając 0,5 mola (112 g) kwasu Laurenta. Surowy osad przekrystalizowano z wody otrzymując 129 g materiału o molu prakt. 355. Wydajność sulfonowania i takiego oczyszczenia wynosi 72% wydajności teoretycznej.

Z powyższych doświadczeń wynika, że kwas 1,5-naftyloaminosulfonowy, występujący jako normalne zanieczyszczenie kwasu peri, poddany procesowi sulfonowania w warunkach przewidzianych dla przerobu kwasu 1,8 przechodzi w kwas 1,2,5-naftyloaminodwusulfonowy i w tej postaci znajduje się w surowym produkcie sulfonowania technicznego kwasu peri.

Dla zbadania czy obecność tego zanieczyszczenia może wpływać niekorzystnie na własności kwasu Chicago, wykonano stop alkaliczny otrzymanego kwasu 1,2,5 w warunkach przyjętych dla stopu sultamu. Stwierdzono przy tym, że w tych łagodnych warunkach (KOH , 140°, 1 godz.) nie ma jeszcze wymiany grupy sulfonowej na hydroksylową, gdyż produkt wydzielony ze stopu okazał się prawie niezmiennym kwasem 1,2,5-naftyloaminodwusulfonowym i tylko w śladach sprzega z dwuazobenzenem. Spostrzeżenie to zgadza się zresztą z danymi w literaturze⁸⁾, według których dla otrzymania kwasu 1,5,2-aminonaftolosulfonowego potrzebne są znacznie ostrzejsze warunki stapiania (temperatura 240—270°).

W ostatecznym rezultacie zostało stwierdzone, że obecność małych ilości kwasu izomerycznego (1,5) w technicznym kwasie 1,8-naftyloaminosulfonowym nie stanowi zanieczyszczenia szkodliwego przy przerobie na kwas Chicago.

Sposób sulfonowania kwasu 1,8-naftyloaminosulfonowego

Jako wynik opisanych doświadczeń podajemy sposób zachowawczego sulfonowania technicznego kwasu peri-naftyloaminosulfonowego.

Surowiec wykazuje zawartość sumarycznych amin 84% licząc na mol 223. Mol praktyczny wynosi 265,6. Skład surowca:

wolny kwas 1,8-naftyloaminosulfonowy	75,5%
kwasy izomeryczne (1,5)	8,5%
wilgoć (do 130°)	7,1%
popiół (dużo PbSO_4 , NaCl , Fe_2O_3)	6,35%

Przy przerobie należy zwrócić uwagę na ewentualną zmienność zawartości wody, od niej bowiem zależy ilość potrzebnego oleum. Dla zupełnie bezwodnego surowca potrzeba 4 mole SO_3 wolnego. Surowiec zawierający wodę należy traktować takim nadmiarem oleum, aby związać wodę na H_2SO_4 . Sulfonując wolny kwas peri trzeba na mol kwasu użyć 1,5 mola Na_2SO_4 .

Materiały wyjściowe:

1 mol sumarycznych kwasów naftyloaminosulfonowych, co odpowiada 0,899 mola kwasu 1,8 i 0,101 mola izomerów,

4 mole SO_3 + około 1 mol SO_3 (dla związania wody) w postaci oleum od 20 do 30%, a więc np. 1360 g oleum 29,4%,

1,5 mola, tj. 213 g bezwodnego siarczanu sodowego,

2 kg lodu oraz 500 ml wody do rozcieńczenia masy sulfonacyjnej,,

720 g tlenku wapniowego,

240 g węgla wapniowego,

10 g sody.

Do oleum dodaje się siarczan sodowy i mieszając rozpuszcza w 100°. Po ochłodzeniu do 20° dosypuje się powoli kwas naftyloaminosulfonowy tak, by temperatura nie przekroczyła 40°. Następnie rozpoczyna się podgrzewanie, osiągając w ciągu 2 godzin temperaturę 110°. W ciągu dalszych dwóch godzin wskutek wydzielania się kryształów następuje samoczynne podniesienie się temperatury. W tym stadium należy baczyć, by temperatura nie przekroczyła 115°. Po dalszej godzinie (piątej) uzyskuje się z powrotem 110° i w tej temperaturze należy utrzymać masę do końca procesu, który zatem od chwili rozpoczęcia ogrzewania ma trwać przez 8 godzin, a więc od chwili ogrzania do 110° — godzin sześć.

Masę sulfonacyjną wylewa się na mieszaninę wody z lodem, po czym zubożętnia się za pomocą papki sporządzonej z rozbętanym z wodą wodorotlenku wapniowego z dodatkiem około 25% węgla. Wymaga to 720 g CaO i 240 g CaCO_3 . Po odsączeniu od gipsu przemywa się osad 4 litrami wody. Złączone przesącze odparowuje się do objętości 2,5 l, zadaje na gorąco roztworem około 10 g sody i po oziębieniu ponownie sączy i przemywa osad małą ilością wody. Ostateczny przesącz po podgęszczeniu do zawartości 50% suchej substancji,

tj. do objętości około 750 ml, może być przerabiany na kwas Chicaga za pomocą stopu alkalicznego.

Jeżeli chodzi o wydzielenie kwaśnej soli pochodnej naftsulfamowej, można podgrzany roztwór zadać 125 g kwasu siarkowego i wydzielony po 24 godzinach osad krystaliczny zebrać i odcisnąć. Frakcja ta zawiera 0,72 moli sultamu i kwasu 1,2,5. Przesącz po ponownym wapnicowaniu, odsączeniu od gipsu i przemyciu należy zagęścić do 400 ml. Po 12 godzinach odsącza się wydzielone kryształy soli mineralnych, a przesącz zakwasza się, zostawia na 48 godzin do krystalizacji, przy której uzyskuje się jako drugą frakcję około 0,10 mola sumarycznych aminokwasów. Ostatni przesącz można dołączyć do

następnej partii masy sulfonacyjnej i łącznie z nią poddać wapniowaniu.

Otrzymano 31.VII.54

Literatura

1. C. Drossel, R. Kothe, Ber.: 27, 2137 (1894)
2. Bayer & C., pat. niem. 79 566, 80 668 (1893)
3. P. Baumgarten, Ber., 64, 1502 (1931); K. Lauer, Y. Hirata, J. prakt. Chem., 145, 287 (1937)
4. A. Włodarski, J. Kołosa, Anilinokrasocznaja Promyszl., 5, 264 (1935)
5. P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem., 230, 105 (1937)
6. Bad. Anil. Soda-Fabr., pat. niem. 69 555
7. Casella & Co., pat. niem. 188 505
8. Landshoff, Mayer, niem. zgł. pat. C. 4 479

Syntetyczne żywice z epichlorohydryny

W. Olechowa

Instytut Tworzyw Sztucznych

679.576.2

Opisano chemizm powstawania żywic epoksydowych oraz ich możliwości reagowania z kwasami i aminami. Podano sposób otrzymywania żywic o różnej temperaturze mięknięcia i sposób utwardzania w celu otrzymania klejów, lakierów oraz żywic izolacyjnych z omówieniem ich własności.

Рассмотрена химия получения смол эпокси и возможности реагирования их с кислотами и аминами. Изложен способ получения смол с разной температурой размягчения и также способ их отверждения для получения клеев, лаков и изоляционных смол, причем рас-смотрены свойства этих последних.

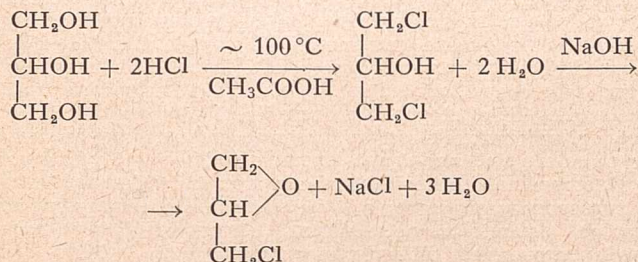
The chemistry of preparing epoxy resins and the ability of these substances of reacting with acids and amines have been discussed. The paper deals with means of preparing resins of different softening points and means of hardening to obtain glues, lacquers and isolating resins, the properties of which have been discussed.

Stwierdzono, iż reakcja epichlorohydryny z fenolem prowadzi do otrzymania interesujących żywic sztucznych. Żywice te pojawiły się na rynkach zagranicznych przed paroma laty. Odznaczają się one bardzo dużą przyczepnością do prawie wszystkich tworzyw, jak również bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi i elektrycznymi; stąd ich szerokie możliwości zastosowania. Otrzymały one nazwę żywic epoksy, epoksydowych, lub etoksylinowych.

Najbardziej znane nazwy handlowe „Araldit”, „Epon”, lub „Epikote” i „Devran” (6, 8, 9).

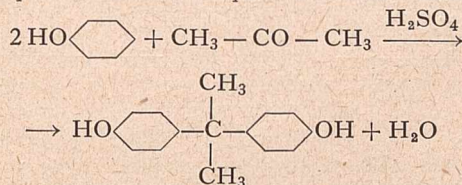
1. Chemiczna budowa żywic epoksydowych

Przy otrzymywaniu żywic epoksydowych wykorzystuje się epichlorohydrynę oraz wielowodorotlenowe fenole. Epichlorohydryna jest cyklicznym eterem, pochodną tlenku etylenu. Można ją otrzymać z gliceryny przez dwuchlorohydrynę:

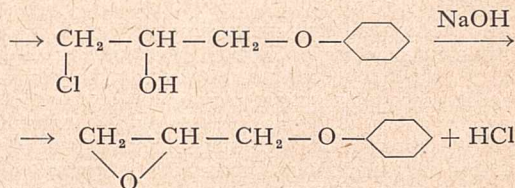
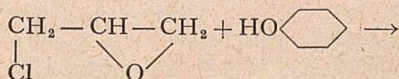


Z propylenu przez chlorek allylowy, oraz z acetyleny przez alkohol allylowy.

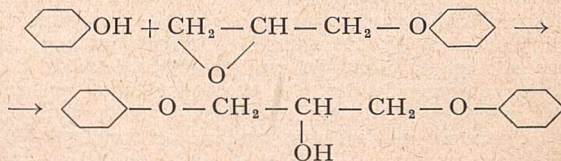
Jako drugi składnik do syntezy żywic stosuje się przede wszystkim dwuwartościowe jedno i więcej pierścieniowe fenole np. rezorcyne, albo 4,4-dwuhydroksydwufenylopropan (dian), który łatwo można otrzymać z fenolu i acetonu:



Z jednowodorotlenowymi fenolami epichlorohydryna reaguje w znany sposób, a mianowicie przez rozerwanie pierścienia tworzy eter fenyloxy jednochlorohydryny (eter fenylo-1-chloro-2-hydroksypropanu). Pod wpływem alkaliów odszczepia się chlorowódor od chlorohydryny i tworzy się eter glicylofenyloxy:

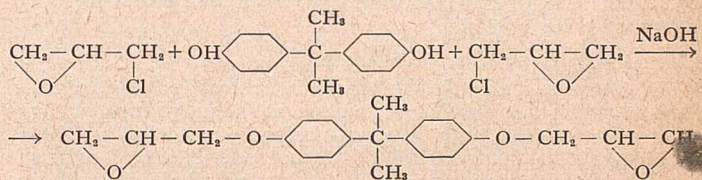


Grupa epoksydowa tego eteru może w podobny sposób reagować z następną cząsteczką fenolu, przy czym powstaje eter dwufenylogliceryny:



W przypadku jednowodorotlenowych fenoli na tym kończy się reakcja.

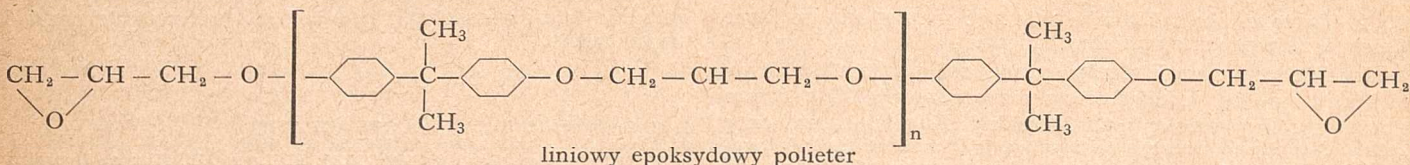
Podczas reakcji dwuwodorotlenowych fenoli typu dianu z epichlorohydryną powstaje najpierw na drodze odczepienia chlorowodoru w środowisku alkalicznym związek o wzorze następującym:



Znajomość chemicznej budowy żywic odgrywa doniosłą rolę ze względu na ich dalszy przerób na produkty utwardzone.

Związek ten może być otrzymany tylko w pewnych warunkach, jak np. w nieobecności tlenu, i reakcja powinna być prowadzona w zakresie pH = 7–8. Jest on lepka przezroczystą cieczą o temperaturze wrzenia 210–220°C (przy 0,05 mm) i współczynniku załamania 1,5707 w 20°C (1).

Przez przyłączenie do powyższego związku dalszych dwóch cząsteczek dianu do grup epoksydowych otrzymujemy na drodze pęknięcia pierścienia dwa nowe wiązania eterowe i równocześnie tworzą się dwie dalsze alkoholowe grupy hydroksylowe. W ten sposób na drodze kolejnej kondensacji i addycji powstaje liniowy polieter dianowo glicerynowy, którego drugorzędowe grupy hydroksylowe nie zostały zeterowane i który na końcu cząsteczki posiada grupy epoksydowe (epi-oksy):



Znajomość chemicznej budowy żywic odgrywa doniosłą rolę ze względu na ich dalszy przerób na produkty utwardzone.

2. Kondensacja

W ogólności do otrzymywania żywic epoksy stosuje się dwuwodorotlenowe fenole jak: hydrochinon, rezorcyna, 4,4'-dihydroksy-dwufenylometan, 4,4'-dihydroksydwufenyloetylometan, 4,4'-dihydroksydwufenylopropan (dian). Również przez kondensację epichlorohydryny z gliceryną i trójfluorkiem boru jako katalizatorem otrzymano żywicę w postaci lepkiej, żółtej cieczy (2).

Doświadczenia nasze oparte były na dwuhydroksydwufenylopropanie (dianie), który w środowisku alkalicznym (takim jak NaOH, KOH, Ca(OH)₂) w reakcji z 1,3-dichlorohydryną gliceryny, zamiast drogiej i trudnej do otrzymania epichlorohydryny daje żywicę epoksydową. Do kondensacji używano dian o punkcie topnienia 140—148°C i zawartości wolnego fenolu 1—4% oraz dwuchlorohydrynę o gęstości 1,355 — 1,367 (przy 20°C) i współczynnika załamania 1,4789 — 1,4809 (przy 16,7°C). Kondensacje były prowadzone wobec wodnego roztworu technicznego ługu sodowego, który dodawano w ilości dostatecznej dla związania powstającego w reakcji HCl.

Ponieważ reakcja między dwuchlorohydryną a dianem jest egzotermiczna trzeba pamiętać o tym, ażeby nie nastąpiło przegrzanie, które powoduje powstawanie produktów o wyższym niepożądanym ciężarze cząsteczkowym. Również należy zwracać uwagę na dobre wymycie gorącą wodą pozostałego po reakcji ługu i utworzonego NaCl. Złe przemycie, a co za tym idzie obecność niepożądanych substancji, prowadzi w konsekwencji w czasie suszenia żywicy w temperaturze około 120°C do otrzymania podhartowanych żywic o wyższym ciężarze cząsteczkowym, nie nadających się już do odpowiedniego przerobu.

W wypadku kondensacji 2 moli epichlorohydryny z 1 molem dianu otrzymuje się w specjalnych warunkach teoretyczny trimer. W bardzo długim łańcuchu stosunek epichlorohydryny do dianu zbliża się do jedności. W praktyce stosunek użytej epichlorohydryny do dianu kolejno wynosił od 1,5 do 2,9 (duży nadmiar chlorohydryny). Od stosunku tego jest zależna długość cząsteczki, tj. ciężar cząsteczkowy. Im bardziej ten stosunek zbliża się do jedności, tym ciężar cząsteczkowy jest większy.

Żywice o niższym ciężarze cząsteczkowym są bardzo miękkie i mają niższy punkt topnienia, mniej grup wodorotlenowych oraz większą ilość grup epoksydowych przypadającą na 1 gram żywicy (teoretycznie 2 grupy epoksy przypadają na 1 cząsteczkę żywicy). Temperatura, czas kondensacji i ilość katalizatora mają również duży wpływ na przebieg reakcji.

Oczywiście z powyższego wynika, że w zależności od stosunku molowego epichlorohydryny do dianu własności i zastosowania będą różne.

Przykład otrzymania żywicy miękkiej:

Do 1,1 mola dianu dodano 2 mole dwuchlorohydryny, 7,5 mola wody, ogrzano do 80°C i wkraplano w ciągu godziny w temperaturze 80—90°C przy dobrym mieszanii 4,3 mola NaOH w postaci 30% roztworu (3). Następnie prowadzono kondensację jeszcze przez godzinę, przemycano od alkaliów i soli gorącą wodą, rozpuszczono w benzenie, lub acetonie, sączono, odestylowano wodę z rozpuszczalnikami i suszono w temp. 110 — 130°C w ciągu doby aż do zupełnego uwolnienia żywicy od rozpuszczalnika. Otrzymano żywicę w normalnych warunkach (w temp. pokojowej) kruchą, topiącą się w temperaturze około 60°C.

W toku naszej pracy otrzymywaliśmy również żywice o odmiennych własnościach. Przy zbyt np. długim czasie kondensacji i przy zbyt wysokiej temperaturze zamiast żywicy o temperaturze mięknięcia 100°C otrzymywaliśmy produkt miękniący w temperaturze 115°C.

Zupełnie podobnie przy niższych temperaturach i krótszym czasie kondensacji otrzymano żywicę o temperaturze mięknięcia poniżej 100°C.

Ogólnie można powiedzieć, że otrzymanie żywicy o pożądaney temperaturze mięknięcia nie sprawia specjalnych trudności, ale trzeba ściśle przestrzegać warunków reakcji, aby uzyskana żywica była zawsze taka sama.

Niemożliwe jest jednak otrzymanie w zwykły sposób żywicy o wysokiej temperaturze mięknięcia, np. 130°C, gdyż nie można jej uwolnić od NaOH i NaCl za pomocą wrzącej wody. Żywice takie, jak podaje literatura (4,5), otrzymuje się z niższej cząsteczkowych żywicy przez kondensację z dianem. Tą właśnie metodą otrzymywano żywice o wysokiej temperaturze mięknięcia. Np. kondensując 86 g żywicy o temp. m. 100°C z 11,4 g dianu w ciągu 90 minut w temp. 200°C otrzymuje się żywicę o t. m. 136°C. W czasie reakcji nie tworzą się już żadne uboczne produkty i żywica ta nie wymaga przemycia. Wszystkie przez nas otrzymane żywice były przezroczyste, o barwie żółtej do brązowej, stałe z przejściem do płynnych. Oznaczono ich temperatury topnienia oraz ilość grup epoksydowych przypadającą na 1 gram żywicy (4).

Żywice epoksydowe rozpuszczają się dobrze w acetonie, innych ketonach, alkoholu dwuacetonowym, benzenie, toluenie, dioksanie, chlorobenzenie, estrach octowych itp., są termoplastyczne, więc można je wielokrotnie topić, a rozpuszczone są stabilne w roztworze.

Charakterystyka żywicy

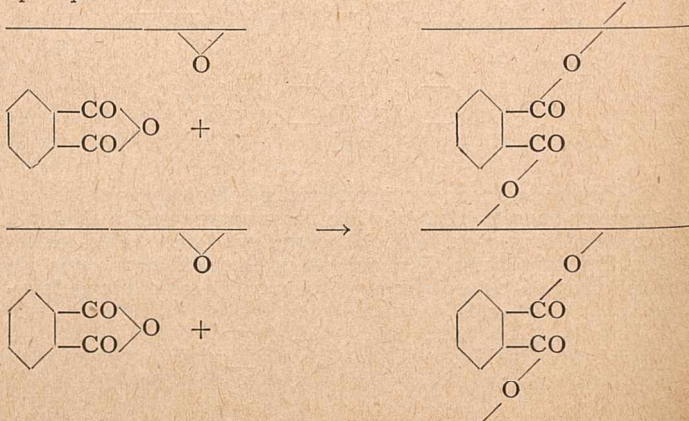
Tabela 1

Stosunek molowy dwuchlorohydryna/dian	Stosunek molowy NaOH/dian	Temperatura mięknięcia, °C	Cieężar cząsteczkowy	Grupy epoksydowe przypadające na 100 g żywicy
1,25	2,57	100	1133	0,116
1,33	2,57	90	802	0,137
1,50	2,57	78	624	0,180
1,82	2,57	62	—	0,248
2,0	2,4	49	340	0,285

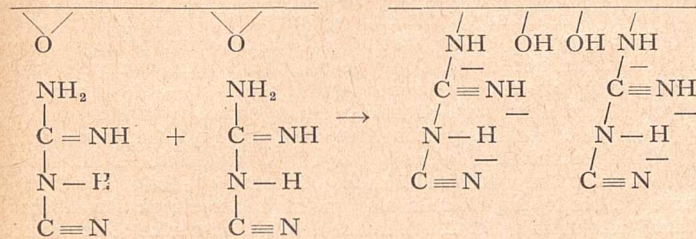
3. Hartowanie

Dla przekształcenia termoplastycznych i rozpuszczalnych żywicy epoksy w termoutwardzalne nierozpuszczalne tworzywo stosuje się sieciowanie łańcuchów polimeru za pomocą środków utwardzających (hartujących). W czasie hartowania żywice epoksydowe nie wydzielają żadnych ciał lotnych, nie wymagają ciśnienia, w procesie hartowania następuje nieznaczna tylko zmiana objętości związana z rozszerzalnością cieplną. Środkami hartującymi mogą być wszystkie związki wchodzące w reakcję z grupami epi-oksy lub hydroksylowymi. Na ogół dzielimy je na kwaśne i zasadowe. Do kwaśnych należą nienasycone kwasy tłuszczowe, bezwodniki kwasów dwukarboxylowych jak bezwodnik kwasu maleinowego, ftalowego, kwasy żywiczne, rzadziej stosuje się bezwodniki kwasów nieorganicznych np. pięciotlenek fosforu. Do zasadowych środków hartujących należą pierwszo-drugo-, i trzeciorzędowe aminy i dwuaminy, nieorganiczne i organiczne zasady, a więc dwufenyloguanidyna, ług sodowy, piperydyna, trójetanolamina, trójetylenocetanolamina, benzyldwumetyloamina, etylenodwumina, heksametylenodwumina, p-fenilenodwumina (3, 6, 7, 8).

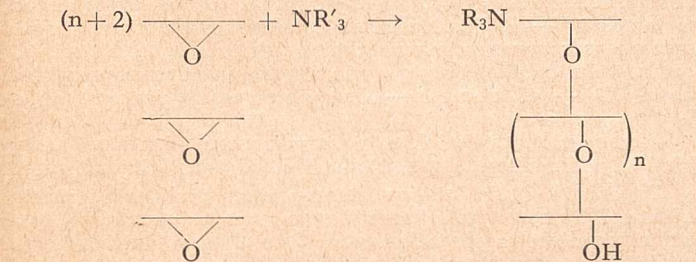
Ogólnie do hartowania dodaje się 20 do 50% utwardzaczy kwaśnych lub 2 do 10% — zasadowych. Zależnie od rodzaju środka hartującego oraz sposobu przygotowania samej żywicy (stopień polimeryzacji) otrzymuje się związki, które można stosować jako kleje, żywice lane i przy zastosowaniu rozpuszczalnika jako lakiery. Utwardzanie kwaśne polega na estrowym wprowadzeniu bezwodnika kwasowego między grupy epoksydowe:



Aminy (np. dwucyjanodwuamid) reagują z żywicami epoksydowymi według następującego schematu:



Podkreślone atomy wodoru są aktywne i mogą dalej reagować z wolnymi grupami epoksydowymi dając związki usieciovane posiadające dość złożoną budowę. W konsekwencji otrzymuje się pośrednio produkty o charakterze amin trzeciorzędowych, które inicjują polimeryzację cząsteczek żywicy. A więc środek hartujący nie tylko wchodzi w reakcję, ale i działa jako inicjator:



W procesie utwardzania otrzymujemy już związki usieciovane, bardzo elastyczne o znacznej przyczepności dzięki obecności wolnych grup hydroksylowych. Dzięki wiązaniom eterowym żywice utwardzone wykazują dużą odporność na wpływ atmosfery, chemikaliów, poza tym nie posiadają zapachu, smaku, nie są trujące i mają nadzwyczajną przyczepność do wielu tworzyw np. szkła, drewna, metali.

4. Kleje

Na kleje stosuje się żywice o średnim ciężarze cząsteczkowym. Kleje epoksydowe mają tę przewagę nad innymi, że oprócz dużej wytrzymałości mechanicznej, bardzo dobrej przyczepności łatwości w użyciu, odporności na starzenie, działanie wody, rozpuszczalników i wpływów atmosferycznych wiążą bez użycia ciśnienia. Ze względu na bardzo dobrą przyczepność można je stosować do sklejania tworzyw nieporowatych. Sporządzać można kleje ulegające hartowaniu na zimno lub na gorąco. Do klejów „na zimno” używa się aktywniejszych środków hartujących (siecujących) oraz dodaje się plastifikatora w ilości potrzebnej dla uzyskania w temperaturze pokojowej żywicy o ciekłej konsystencji.

Kleje „na gorąco” używa się w postaci proszku lub lasek, które topią się na ogrzanych powierzchniach sklejanых. Kleje „na gorąco” mają większą wytrzymałość na obciążenie statyczne i dynamiczne (około 300 kg/cm²), niż kleje „na zimno” (około 100 kg/cm²).

- Wyrabiane przez nas kleje były stosowane w postaci:
- proszku,
 - tw. prętów do lutowania otrzymanych przez wylanie mieszanek klejowej w temperaturze 110—120°C do form, z których po ostygnięciu pręty wyjmuje się z łatwością na skutek niewielkiego skurczu,
 - w postaci roztworów przy użyciu rozpuszczalnika (plastifikatora) — ftalanu dwubutyłu.

Sposób klejenia jest następujący:

- W wypadku proszku (zmielona żywica + stały środek hartujący dobrze wymieszane) części sklejanе rozgrzewa się, posypuje proszkiem, który topi się wypełniając szczelnie wszelkie najmniejsze pory; po rozsmarowaniu metalową łopatką blaszki nakłada się na siebie, unieruchamia ściskaczem i hartuje.
- W wypadku pręta klejenie polega na rozgrzaniu blachy, posmarowaniu prętem, nałożeniu blach na siebie, ściśnięciu i hartowaniu.
- W przypadku roztworu żywicy rozpuszcza się, miesza z ftalanem dwubutyłu, ogrzewa do 100°C, dodaje utwardzacz przy ciągłym mieszaniu, natychmiast chłodzi się

i otrzymuje roztwór o konsystencji miodu; przed klejeniem w celu lepszego rozprowadzenia podgrzewa się mieszaninę do około 40°C.

Zgodnie z literaturą (3) można zamiast ftalanu dwubutyłu użyć jako rozpuszczalnika, a zarazem zmniejszacza, fosforanu trójkrezyłu. Nie jest on jednak polecany ze względu na toksyczność.

Do wyrobu klejów używano żywic o temperaturze mięknięcia około 100° i około 60°C. Lepszą okazała się żywica bardziej miękka. Do badań stosowano żywicę surową oczyszczoną po kondensacji tylko przez wymycie wodą, jak również żywicę oczyszczoną następnie przez ekstrakcję acetonem. Surowa okazała się trochę gorsza — otrzymano niższe wyniki wytrzymałości klejonego metalu.

Jako środków utwardzających używaliśmy: bezwodnika kwasu ftalowego, dwucyjanodwuamidu, bezwodnika kwasu maleinowego. Bezwodnik maleinowy nie dał dobrych wyników ze względu na swą higroskopijność; zamiast proszku otrzymano twardy produkt źle wymieszany. Bezwodnik ftalowy nie był również dobry ze względu na dużą prężność sublimacji w temperaturze hartowania.

Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie otrzymanych lepszcz przedstawiono w tabeli 2. Są to średnie wyniki z wielu przeprowadzonych prób.

Jak widać z tabeli 2 najlepsze wyniki wytrzymałości na ścinanie otrzymano stosując oczyszczoną żywicę o temperaturze mięknięcia około 60°C przy użyciu dwucyjanodwuamidu jako środka hartującego. Warunki hartowania 2 godziny w 180°C.

W celu porównania naszych klejów z analogicznymi produktami zagranicznymi przeprowadzono próby klejenia blach duralowych i żelaznych surowcem oryginalnym. Wyniki uzyskane przy stosowaniu naszych klejów nie odbiegały od otrzymanych z klejem wzorcowym firmy Ciba.

Wykonywano również próby klejenia blachy żelaznej i duralowej klejami utwardzonymi na zimno. Żywicę o temperaturze mięknięcia około 60°C rozpuszczano na gorąco w plastifikatorze, po oziębieniu dodawano środka hartującego i prawie natychmiast klejono. Próbkki hartowano w temperaturze

Tabela 2
Wyniki badań sklejoných blaszek

Rodzaj żywicy	Środek hartujący	% zawartość środka hartującego	Wytrzymałość na ścinanie w kg/cm ²		Czas utwardzania	Temp. utwardzania
			Blacha żelazna	Blacha duralowa		
Roztwór żywicy o temp. 60°C + 20% ftalanu dwubutyłu	bezwodnik ftalowy	35	275	142	2 godziny	100°C
	dwucyjanodwuamid	4	305	208		
	melamina	10	281	137		
	bezwodnik ftalowy	20	143	133		
Żywica oczyszczona o p.m. 60°C	dwucyjanodwuamid	4	270	395	2 godziny	180°C
	melamina	10	210	350		
Żywica oczyszczona o p.m. 100°C	dwucyjanodwuamid	4	125	225	2 godziny	180°C
	melamina	10	145	200		
Roztwór żywicy o t. mięknięcia 60°C + 20% ftalanu dwubutyłu	dwucyjanodwuamid	15	345	175	2 godziny	180°C
	melamina	30	314	190		
	bezwodnik ftalowy	30	340	186		

Otrzymaną w zwykły sposób żywicę ogrzewa się do 110 — 120°C, dodaje środka hartującego i ewentualnie plastyfikatora, dobrze miesza i wylewa na gorąco do formy, a następnie hartuje przez 1—48 godzin w temperaturze 200—100°C.

Do żywic lanych można dodawać wypełniaczy np, mączki porcelanowej, kwarcowej, piasku kwarcowego itd. w ilości do 500% wagowych, co obniża w dużym stopniu koszt produktu.

Żywice lane ze względu na swoje dobre własności izolacyjne mają zastosowanie w elektrotechnice. Wykorzystuje się je na korpusy transformatorów i kondensatorów. Posiadają one dużą odporność na temperaturę i wilgoć.

Do żywic lanych stosuje się zarówno utwardzacze kwaśne jak i zasadowe. Zasadowe okazały się gorsze od kwaśnych, z których wybrano bezwodnik kwasu ftalowego. Stosowano go w ilości 30 — 40% wagowo w stosunku do ilości żywicy. Do prób brano często miękczacze np. ftalan dwubutyłu. Temperatura hartowania wynosiła 110 — 120°C, czas 19 do 22 godzin. Wykonywano próby zalewania form pod próżnią i pod normalnym ciśnieniem — pęcherzy nie zauważono. Ażeby żywica łatwo odstawała od formy po zahartowaniu, należy ze względu na nadzwyczajną jej przyczepność do większości tworzyw wysmarować formy dobrym rozdzielnikiem, np. olejem silikonowym.

Wykonano próbę wytrzymałości na przebicie zahartowanej żywicy lanej; przy użyciu elektrod o średnicy 12,5 mm i odległości między elektrodami wynoszącej 3 mm wytrzymałość na przebicie wynosiła 150 kV.

Z innych własności elektrycznych oznaczono stałą dielektryczną i kąt stratności (tabela 3).

Tabela 3
Wyniki badań elektrycznych

Ilość środka hartującego	Plastyfikator	Warunki hartowania czas w godz. temp. w °C	Stała dielektryczna εw	Kąt stratności tg δ · 10 ³	Napięcie przy którym badano tg δ w kV
30% bezwodnika ftalowego	10% ftalanu dwubutyłu	20 przy 120	ok 4	1,89	15
40% „ „	„	20 „ 120	„ 4	1,1	21
35% „ „	„	20 „ 110	4,65	2,33	6
35% „ „	„	21 „ 125	4,8	2,6	6
7% piperydyny	„	20 „ 110-120	5	2,22	6

Jak widać z tabeli 3 najlepsze wyniki kąta stratności (poniżej 2) otrzymano stosując 40% bezwodnika kwasu ftalowego.

Dalsze prace nad żywicami lanymi są w toku.

Otrzymano 17.VIII.54

Literatura

1. Shell Dev. Co., Pat. amer. 2 467 171 (1949)
2. Shall Dev. Co., Pat. amer. 2 500 600 (1950)
3. Ciba, Pat. szwajc. 264 818 (1946)
4. Devoe & Raynolds, Pat. franc. 960 044 (1950)
5. Devoe & Raynolds, Pat. franc. 960 045 (1950)
6. H. Jahn, Plaste u. Kautsch., 1, 51 (1954)
7. Ciba, Pat. szwajc. 251 647 (1948)
8. J. Schrade, Kunststoffe, 43, 266 (1953)
9. Modern plastics, 30, 89 (1952)
10. W. Kraus, Pat. amer. 2 458 796 (1949)
11. Devoe & Raynolds, Pat. franc. 962 969 (1950)

Obkłady naprężone z polichlorku winylu

M. J. Hetman

679.574.125.1:620.197.6

Instytut Tworzyw Sztucznych

Przyjęte w dotychczasowej praktyce sposoby nakładania polichlorku winylu na powierzchnię przedmiotów polegają na nakładaniu jego warstwy w postaci lakieru, obkładaniu masą na wytłaczarkach, naciąganiu elastycznej koszulki, bądź owijaniu folią.

Powlekanie lakierem z polichlorku winylu jest mało skuteczne, ponieważ polichlorek daje tylko bardzo rozcieńczone roztwory, co pociąga za sobą duże koszty metody. Poza tym nałożona warstwa lakieru odznacza się słabą przyczepnością do podłoża i zmniejszoną odpornością na czynniki chemiczne.

Obkładanie na wytłaczarkach daje wprawdzie wytrzymałą i efektywną powłokę, ale ogranicza zakres stosowania metody do drutu o niewielkich średnicach.

Naciąganie elastycznej koszulki z polichlorku winylu na rury lub pręty pozwala na większą rozpiętość stosowanych średnic, ograniczone jest jednak rodzajem samej masy, gdyż mogą tu być stosowane tylko masy miękkie o elastyczności gumy. Obkłady takie posiadają zmniejszoną wytrzymałość na działanie czynników mechanicznych i chemicznych. Poza tym koszulka taka jest stosunkowo luźno osadzona na pręcie przy rurze, podlega skręcaniu i nie zabezpiecza przed korozją. Nie osiąga się również znacznej poprawy przez użycie kleju.

Owijanie folią pozwala na stosowanie folii wytrzymałej mechanicznie i chemicznie. Jednakże osadzanie folii na rurze jest, mimo użycia niezbędnego tu kleju, słabe. Metoda ta jest pracochłonna i nie daje gładkiej efektywnej powierzchni.

Literatura fachowa podaje jeszcze sposób pokrywania winidurem przy wykorzystaniu jego zdolności powracania do pierwotnie nadanych kształtów, jeśli pierwotne formowanie było przeprowadzone w dostatecznie wysokiej temperaturze. Sposób ten daje najsilniejszą i najmocniej przylegającą do metalu powłokę.

Opierając się na tej własności w Instytucie Tworzyw Sztucznych opracowano prostą metodę pokrywania rur polichlorkiem winylu o niewielkiej zawartości plastyfikatora.

Zasadniczy proces polega na tym, że na wytłaczarce lub prasie nurnikowej wytłacza się rurę z polichlorku winylu

z zawartością około 13% miękczacza, 2% wosku, 1% stearynianu wapnia, 1,75% bieli tytanowej i 0,025% barwnika. Otrzymuje się rurę twardą o dowolnym jasnym, zależnym od użytego barwnika kolorze i wysokim połysku. Rurę tę następnie rozszerza się w temperaturze 95—100°C za pomocą sprężonego powietrza (1—4 at) do średnicy większej o 2 do 15% niż średnica rury metalowej, która ma być pokryta polichlorkiem. Rurę zmniejszając ciśnienia powietrza chłodzi się otrzymaną rurę zimną wodą poniżej temperatury sztywnienia masy. Powstaje tzw. „obkład naprężony”, który, jeśli tak można powiedzieć, „jest zamrożony w stanie naprężenia”. Jeśli teraz taką rurę nałożyć na rurę metalową (co nie jest trudne ze względu na różnicę średnic) i podgrzać ponownie do temperatury 95—100°C, następuje samorzutny skurcz, polichlorek winylu silnie obejmuje metal i otrzymuje się powłokę wytrzymałą i silnie skutkiem naprężeń wewnętrznych przylegającą do metalu.

Opisany proces dzieli się na dwie fazy: faza I — produkcja obkładów naprężonych — wykonywana jest w zakładach przemysłu tworzyw sztucznych, faza II — obkładanie metalu — przeprowadza się w zakładach mechanicznych przy produkcji odpowiednich części.

Obkłady naprężone mogą być magazynowane przez długi okres czasu. W Instytucie Tworzyw Sztucznych są one przechowywane przez 17 miesięcy w temperaturze pokojowej, przy czym nie stwierdzono zmiany średnicy ani utraty zdolności kurczenia się.

Rury i pręty metalowe pokryte obkladami naprężonymi mogą znaleźć zastosowanie w produkcji autobusów, tramwajów, wagonów kolejowych, wózków dzieciennych, łóżek, aparatury szpitalnej i in.

Pokrycia takie zastępują chrom i inne metale półszlachetne wszędzie tam, gdzie wymagana jest powierzchnia odporna na korozję, higieniczna lub dekoracyjna.

Otrzymano 25.V.54

O aktywności półkoksu z krajowych węgli brunatnych

W. Kuczyński, M. Durka, Z. Klatkiewicz i R. Pawłety**)

662.732:661.183.2

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Zbadano aktywność półkokсів otrzymanych w warunkach aboratoryjnych z krajowych węgli brunatnych różnego pochodzenia. Aktywność oznaczano w oparciu o pomiar efektu cieplnego reakcji półkoksu z wodą utlenioną. Dodatek do węgla wodorotlenku żelazowego znacznie wzmagą aktywność półkoksu. Wyrażono pogląd, że aktywność półkoksu jest ściśle związana ze strukturą węgla, z którego półkokс powstał. Największy spadek aktywności wykazały przy tym półkoksy otrzymane z najbardziej uwęglonych surowców. Nie stwierdzono związku między aktywnością półkoksu a jego porowatością oraz zawartością części lotnych w węglu.

Исследована активность полукоксов, полученных в лабораторных условиях из местных бурых углей разного происхождения. Активность определялась на основании измерения теплового эффекта реакции полукокса пергидролом. Прибавление к углю гидроокиси железа значительно увеличивает активность полукокса. Авторы предполагают, что активность полукокса тесно связана со структурой угля, из которого получен полукокс. Наибольшее снижение активности проявили полукокс, полученные из наиболее обуглероженного сырья. Не констатируется зависимость активности полукокса от его пористости и также содержания летучих веществ в угле.

The results of investigating the activity of semi-coke prepared in laboratory from some indigenous brown coals have been given. The determination of activity was based on the measurement of the heat effect of reaction between semi-coke and hydrogen peroxide. Addition of ferric hydroxide to the coal increases notably the activity of semi-coke. The opinion has been expressed that the activity of semi-coke is closely connected with structure of coal from which the coke has been prepared. The semi-coke obtained from the most carbonised raw materials shows the greatest fall of activity. The connection of semi-coke activity with its porosity and with the content of volatile substances in coal has not been established.

Aktywność (zdolność reakcyjna)*) półkoksu jest własnością mającą pierwszorzędne znaczenie we wszystkich dziedzinach jego stosowania. Jest rzeczą znaną, że półkokс węgla brunatnego odznacza się w porównaniu z koksem hutniczym niewspółmiernie wysoką aktywnością (1,6). Jak stwierdził R. Walther (2), badany przez niego półkokс posiadał prawie piroforyczne własności, co autor wiąże z faktem obecności w półkoksie siarczku żelaza. W jednej z naszych prac (3) opisaliśmy podobne zjawisko, kiedy wyjęty z retorty półkokс rozżarzał się na powietrzu i ulegał samorzutnie gwałtownemu spalaniu. W praktyce celem umożliwienia magazynowania półkoksu jego wysoką aktywność obniża się sztucznie przy pomocy zabiegu zwanego starzeniem.

R. A. Mott i R. V. Wheeler (4) podali, że najwyższą zdolność reakcyjną posiada kokс z węgla o dużej zawartości części lotnych, a więc węgli zasadniczo młodych. Tego rodzaju węgle same odznaczają się wysoką zdolnością reakcyjną, która zachowuje się w skoksowanej reszcie. Postulat powyższy tym bardziej powinien być słuszny w odniesieniu do półkoksu, gdyż proces wylewania, szczególnie węgli niesiekających, następuje jak najmniej sposobności do naruszenia pierwotnych własności surowca, przeto wysoko reakcyjne węgle poddane wylewaniu utworzyć powinny półkoksy też o znacznej reakcyjności. Wymienieni badacze stwierdzili, że poszczególne koksy otrzymane w temperaturze 700° i wyższych układają się w szereg identyczny pod względem zdolności reakcyjnej z szeregiem węgli, z których powstały. Podobna współzależność między reakcyjnością koksu a naturą węgla istnieje najprawdopodobniej również w przypadku węgla brunatnego i otrzymanych z niego półkoksów. Dowodem tego jest fakt, że z poszczególnych węgli brunatnych otrzymuje się w tych samych warunkach pracy półkoksy z jednej strony nie ulegające samorzutnemu spalaniu przy zetknięciu z powietrzem (nazwalibyśmy je spokojnymi), z drugiej zaś spalające się gwałtownie, wykazujące własności piroforyczne. Przyczyn tego efektu należy szukać w strukturze półkoksu, zależnej z kolei od struktury odgazowywanego węgla. Wpływ innych czynników jak np. katalizujących składników mineralnych jest mniejszy i prawdopodobnie nie tak zasadniczy jak wpływ struktury półkoksu (5).

Na temat reakcyjności półkoksu węgla brunatnego i wpływających na nią czynników znajdujemy w literaturze jedynie ogólne uwagi a nawet wzmianki podające w wątpliwość potrzebę badań w tym kierunku (6). Tymczasem zagadnienie jest ważne z uwagi na to, że otrzymane z różnych węgli brunatnych półkoksy mogą wykazywać znaczne różnice w zdolności reakcyjnej i różnice te mogą wpływać decydująco na przydatność praktyczną półkoksu. Wyjaśnienie przyczyn powodujących te różnice w zdolności reakcyjnej jest przeto sprawą istotną dla wylewnictwa węgla brunatnego. Mając to na względzie podjęliśmy serię doświadczeń, w trakcie których usiłowaliśmy zaobserwować zmianę aktywności półkoksu w zależności od podstawowych własności wylewanych surowców.

Użyte do badań węgle brunatne oznaczone numerami 1—5 pochodziły z różnych kopalń krajowych i były nadesłane do Zakładu w postaci większych próbek w zalutowanych naczyniach blaszanych. Średnie próby z każdego węgla poddano analizie oznaczając zawartość wilgoci, części lotnych, popiołu oraz wartość opałową, (tbl. 1). Dla uzyskania półkoksu

poszczególne próbki w postaci brykietów wylewano w retorcie Fischera-Schradera zachowując metodykę pracy podaną poprzednio (3). Przy sposobności przeprowadzono doświadczenia, w trakcie których zbadano wpływ związków żelaza na aktywność półkoksu. W tym celu dodawano do węgla 1 wodorotlenek żelazowy (6% w przeliczeniu na Fe₂O₃), zaś w drugiej serii prób — tlenek Fe₂O₃ w ilości 6%. Wodorotlenek żelazowy otrzymano z roztworu chlorku żelazowego przez wytrącenie roztworem ługu sodowego. Po dokładnym przemyciu osad suszono w temp. 78°C. Dla otrzymania tlenku prażono wodorotlenek w piecu elektrycznym w temp. ok. 700°. Zarówno wodorotlenek jak i tlenek w postaci drobno utartego pyłu dodawano do odsianego węgla przed jego brykietowaniem. Dla osiągnięcia równomiernego rozdziału domieszki w substancji węgla stosowano mieszanie tej domieszki z węglem w zamkniętym naczyniu przy pomocy mieszadła mechanicznego. Węgiel z dodatkiem Fe(OH)₃ nosi znak 1A, zaś Fe₂O₃ — 1B.

Aktywność półkoksów oznaczano mierząc ciepło reakcji półkoksu z wodą utlenioną. Pomiar przeprowadzano w kalorymetrze, który w swej pokrywie posiadał specjalny otwór do wstawienia rurki zamkniętej od dołu korkiem i napełnionej

Analiza węgli brunatnych Tablica 1

Węgiel z kopalni:	Wilgoć			Popiół na subst. bezw., %	Zawartość części lotn. na subst. palna, %	Ciepło spalania subst. organ.
	kopalniana	higrosk.	całkowita			
1	42,95	19,45	54,5	10,98	57,2	5790
2	45,8	13,66	53,2	12,68	49,4	5120
3	42,2	14,89	50,8	8,70	60,5	6220
4	37,2	9,8	43,4	5,28	57,1	6510
5	46,3	10,14	51,7	4,33	54,4	5590

Wylewanie węgli brunatnych Tablica 2
Wydajność podano w procentach przeliczonych na suchą substancję węgla

Węgiel z kopalni:	Półkokс	Smola	Woda	Gaz + straty
1	58,5	14,3	9,6	17,7
1A	62,3	9,3	10,7	17,7
1B	61,4	9,4	10,1	19,1
2	67,7	7,7	6,3	18,25
3	57,3	10,8	7,8	22,45
4	53,3	24,2	6,75	15,75
5	55,8	13,2	9,6	18,35

badanym półkoksem. Kalorymetr napełniano 100 ml 3% wody utlenionej rozcieńczonej 40 ml wody destylowanej. Po ustaleniu się temperatury płynu w kalorymetrze wsypywano do wody utlenionej, przez wypchnięcie paleczką szklaną dna kor-

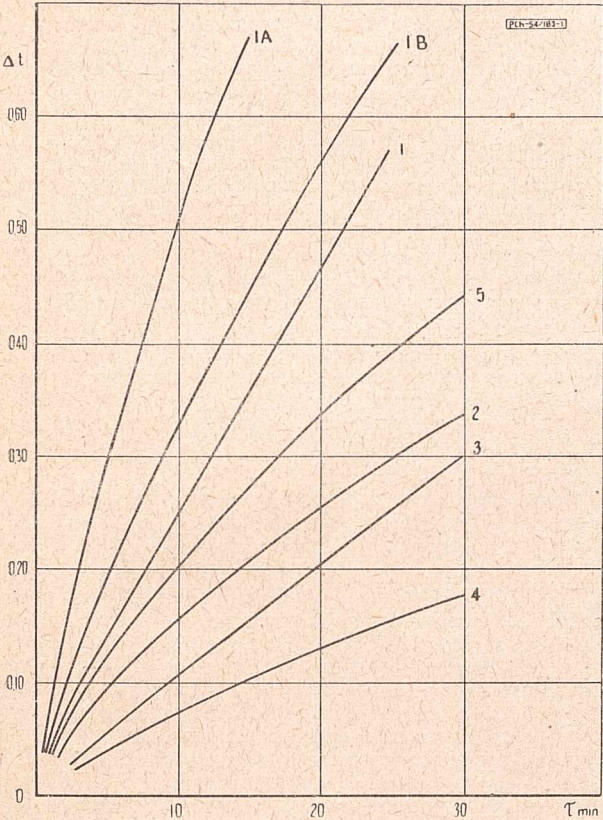
*) W tekście użyto zasadniczo wyrazu „aktywność“, a nie „zdolność reakcyjna“ z uwagi na to, że ten ostatni termin wiąże się zazwyczaj z metodyką pomiarową odmienną od zastosowanej w niniejszej pracy.

*) Niektóre oznaczenia wykonali Z. Berek i A. Dembowski.

kowego w rurce, odważoną próbkę półkoks — do każdego pomiaru w ilości 1 g. Przed odważeniem półkoks przesiewano przez sito 900 ocz./cm² oraz suszono. Po wsypaniu półkoks do kalorymetru odczytywano w odstępach jednorzędowych temperaturę na termometrze Beckmanna, stale mieszając przy tym zawartość kalorymetru.

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

W tablicy 2 zestawiono wyniki ilościowe przeprowadzonych wylewań. Wyniki te są średnimi rezultatów przynajmniej dwóch prób.



Rys. 1.

Otrzymany z wylewań półkoks poddano badaniom oznaczając jego porowatność i inne własności (tabl. 3) oraz aktywność (rys. 1 i tabl. 4).

Tablica 3
Własności półkoksów

Półkoks z węgla:	Ciężar właściwy rzeczywisty g/cm³	Ciężar właściwy pozorny g/cm³	Porowatność, %	Zawartość Fe, %
1	1,539	0,779	49,5	0,25
1A	1,640	0,782	52,3	—
1B	1,642	0,779	52,6	—
2	1,750	0,891	49,0	1,39
3	1,774	0,748	56,5	0,34
4	1,415	0,826	41,6	0,15
5	1,372	0,794	42,1	0,18

Tablica 4
Aktywności półkoksów

Próbka	a.10³	U w a g i
1A	82,7	Półkoksy zestawiono według malejących wartości a. 10³
1B	41,9	
1	37,3	
5	29,4	
2	23,2	
3	11,2	
4	9,4	

Wyniki pomiarów kalorymetrycznych zawiera wykres (rys. 1), na którym przedstawiono zaobserwowane dla każdego półkoks przyrosty temperatury (Δt) w czasie τ . Krzywe kinetyczne odpowiadają wzorowi eksperymentalnemu:

$$\Delta t = a \cdot \tau^n$$

gdzie a i n — stałe. Wartości liczbowe n wahają się w granicach 0,8 — 1,0. Wyliczone wartości współczynnika a , który może być przyjęty jako miara aktywności, są dla poszczególnych półkoksów zestawione w tabl. 4.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Obecność w węglu nr 1 sztucznie wprowadzonego wodorotlenku żelazowego powoduje zwiększenie w stopniu wybitnym aktywności półkoks otrzymanego z tego węgla, natomiast domieszany do węgla tlenek żelazowy wpływa nieznacznie.

Aktywność półkoksów otrzymanych z poszczególnych węgli (nie obciążonych domieszkami nieorganicznymi) waha się w szerokich granicach. Ponieważ w przeprowadzonych doświadczeniach zarówno warunki wylewania były jednakowe jak i zawartość w półkoksach substancji mogących katalizować rozkład wody utlenionej była tego samego rzędu, należy przypuścić, że wahania aktywności mogły być wynikiem głównie różnic strukturalnych badanych koksów. Różnice te biorą niewątpliwie swój początek w specyficznych właściwościach struktury użytych do wylewania węgli, na co zresztą zwrócono już uwagę w publikacjach poświęconych zagadnieniu reakcyjności koks z węgla kamiennego (7).

Uzasadnienie naszego przypuszczenia o związku między własnościami powierzchniowymi półkoks a strukturą węgla znajdujemy między innymi w wynikach, które w naszym Zakładzie otrzymał J. Gilewicz (8) badając własności adsorpcyjne omawianych węgli brunatnych. Wyniki te umieszczono w tablicy 5, gdzie obok chłonności węgla w stosunku do me-

Tablica 5
Chłonność metanolu przez węgle brunatne w temp. 17—20° oraz aktywności półkoksów

Nr próbki węgla	Chłonność CH ₃ OH przyrostu masy węgla w przeliczeniu na suchą substancję %	Aktywność półkoks a. 10³
1	38,7	37,3
5	—	29,4
2	36,0	23,2
3	31,5	11,2
4	28,1	9,4

tanolu podano aktywności odnośnych półkoksów. W przytoczonym zestawieniu spadek aktywności półkoksów idzie w parze ze zmniejszeniem się zdolności adsorpcyjnej węgla.

Największy spadek aktywności wykazały półkoksy z węgli 3 i 4, które jak wynika z zestawienia wartości ciepła spalania (tabl. 1) są w badanym szeregu węglami najstarszymi.

Należy wreszcie nadmienić, że w świetle otrzymanych wyników (tabl. 1, 3, 4) nie istnieje zależność między aktywnością półkoksów a ich porowatością oraz zawartością części lotnych w węglu.

Otrzymano 12.III.54

Literatura

1. Agde G., Schmitt H., Theorie der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks, Halle/Saale, 1949
2. Walther R., Braunkohlenarchiv 13, 53 (1926)
3. Kuczyński W., Andrzejak A., Roczniki Chem., 1953 (w druku)
4. Mott R. A., Wheeler R. V., The Quality of Coke, London, 1939
5. Kowalski J., Wytłewanie paliw stałych, Warszawa, 1952
6. Thau A., Leitfaden der Braunkohlenchemie, Halle/Saale, 1949
7. Olpiński W. Studia nad reakcyjnością paliw stałych przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Mayersa, Biuletyn Instytutu Węglowego, Komunikat Nr 42, 1949 r.
8. Gilewicz J., O działaniu par i cieczy organicznych na paliwa młodsze i kwasy huminowe z nich otrzymane, Poznań, 1951

Przegląd normalizacji produktów węglowodnorodnych

K. Wiszniowski

658.516:662.74

Dorobek normalizacyjny z okresu przedwojennego w dziedzinie produktów węglowodnorodnych zawiera tylko 8 pozycji, na które składają się następujące pełne normy przedmiotowe i 1 norma czynnościowa: benzen, benzol motorowy, toluen, smoła dachowa, smoła drogowa, lepik smołowy, zasady do skazania spirytusu, pobieranie próbek i badanie smoły dachowej oraz lepika smołowego. Trudno sobie wytłumaczyć dlaczego spośród tylu produktów wybrano zaledwie 7, jakkolwiek inne produkty były wyrabiane masowo np. naftalen, fenol, pak, olej impregnacyjny.

W okresie powojennym należy stwierdzić korzystną zmianę w tym kierunku. Normy przedwojenne zostały zaktualizowane, a dalsze są już opracowane. Zwiększono nie tylko ilość norm przedmiotowych, ale opracowano wiele norm związanych, czynnościowych. Za największe osiągnięcie trzeba uważać opracowanie normy pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej PN/C-04333.

Wszystkim, którzy zetknęli się z normalizacją, znane są trudności przy opracowywaniu tego rodzaju norm. Jeśli ponadto uwzględni się wielką różnorodność i odmienne własności produktów węglowodnorodnych, to znaczenie tej normy jeszcze bardziej się uwypukli.

Poniżej zamieszczony jest aktualny wykaz norm do końca 1953 roku, część których nie została wprawdzie ogłoszona drukiem, była już jednak ankietowana, tak że w najbliższym czasie należy się liczyć z jej wydaniem.

- PN/C-04333 Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej
- PN/C-04022 Pobieranie próbek i badanie smoły dachowej oraz lepika smołowego
- PN/C-97002 Benzen techniczny
- PN/C-97003 Toluen techniczny
- PN/C-97004 Naftalen techniczny
- PN/C-97008 Smoła dachowa
- PN/C-97009 Lepik smołowy
- PN/C-97013 Solwent-nafta oczyszczona z węgla kamiennego
- PN/C-97020 Fenol
- PN/C-97023 Olej impregnacyjny
- PN/C-97035 Pak z węgla kamiennego
- PN/C-97036 Smoła surowa z węgla kamiennego
- PN/C-97037 Benzol surowy z węgla kamiennego
- PN/C-97052 Olej płuczkowy
- PN/C-97054 Destylacja normalna metodą Kraemera-Spilker
- PN/C-97055 Destylacja normalna
- PN/C-97057 Oznaczanie składników nierozpuszczalnych w benzenie
- PN/C-97058 Oznaczanie naftalenu surowego
- PN/C-97059 Oznaczanie liczby bromowej
- PN/C-97062 Oznaczanie stopnia zabarwienia z kwasem siarkowym
- PN/C-97064 Oznaczanie lepkości metodą Rütgersa
- PN/C-97065 Oznaczanie popiołu
- PN/C-97066 Oznaczanie składników kwaśnych
- PN/C-97067 Oznaczanie wody metodą ksylenową
- PN/C-97069 Oznaczanie wysokości warstwy wody w cysterne
- PN/C-97070 Sprawdzanie obecności osadu
- PN/C-97071 Oznaczanie pozostałości po koksovaniu

Ze względu na wprowadzenie norm czynnościowych wiele pełnych norm przedmiotowych będzie musiało ulec znówelizowaniu. Ponadto traci na aktualności norma PN/C-04022 wobec nowej normy PN/C-04333. Jeżeli do powyższego wykazu doda się niektóre produkty opracowane jako normy resortowe (np. fenolan sodowy, olej naftalenowy, olej antracenowy), to przyznać trzeba, że nastąpiła znaczna poprawa na odcinku normalizowania produktów węglowodnorodnych.

Opracowanie norm dla smoły surowej i benzolu surowego stanowiących surowce dla otrzymania produktów węglowodnorodnych jest podstawą do dalszej normalizacji.

Trudno jednak jest określić w smole surowej i znormalizować zawartość poszczególnych składników, gdyż różne warunki procesu technologicznego stoją temu na przeszkodzie. Typy pieców koksoowniczych są w Polsce różne, obok przestarzałych spotyka się piece zupełnie nowoczesne, stąd też otrzymane z nich produkty są różne. Wysokie temperatury kokso-

wania sprzyjają powstawaniu większych ilości naftalenu i paku w smole surowej przy równoczesnym obniżaniu otrzymywanych ilości składników niżej wrzających, jak fenol, krezole, zasady pirydynowe. Dlatego też w normie dla smoły surowej wzięto pod uwagę przede wszystkim jej zawadnienie jako mniej zależne od procesu, związane głównie ze stanem urządzeń odwadniających w koksoelni. Urządzenia te pozwalają odwadniać smołę surową do 5% wody. Zresztą to zagadnienie wiąże się z zawartością tzw. „wolnego węgla”, który w większej ilości tworzy trudno rozdzielające się emulsje wodno-smołowe. Dopuszczalna zawartość wolnego węgla stanowiącego składniki nierozpuszczalne w benzenie (zob. wyżej PN/C-97057) wynosi do 12%, gdyż uważa się, że jest to składnik bezwartościowy, powstały na skutek pirogenetycznego rozkładu w czasie procesu koksovania, a więc nie do usunięcia całkowicie przez koksovanie. Przy okazji należy nadmienić, że produkcja koksu w wysokich temperaturach zmniejsza ilość i pogarsza jakość produktów węglowodnorodnych. W związku z tym konieczna jest praca w warunkach optymalnych, w których przy odpowiedniej jakości koksu można otrzymać jakościowo i ilościowo odpowiednią smołę surową i benzol surowy.

Drugą surowiec benzol surowy zawiera w swym składzie głównie benzen w ilości dochodzącej do 70%. Jego skład jakościowy i ilościowy nie może być znormalizowany z tych samych powodów, które podane zostały przy smole surowej. Tak np. temperatura optymalna, w której powstają największe ilości benzenu, wynosi około 1100°, podczas gdy dla toluenu jest ona znacznie niższa.

Za benzol surowy przyjmuje się mieszaninę węglowodorów głównie aromatycznych wrzącą do temperatury 180°C. Składniki wyżej wrzące stanowią zwykle olej płuczkowy, który służy do wymywania benzolu z gazu. Ilość oleju płuczkowego ograniczono w normie do 5%, gdyż stanowi on tu balast.

Przeróbka smoły surowej i benzolu surowego opiera się głównie na procesach destylacji i rektyfikacji i dlatego niemożliwa jest produkcja przez ten przemysł czystych substancji chemicznych np. benzenu, fenolu, pirydyny, lub też wyodrębnienie poszczególnych składników z mieszanin izomerycznych o zbliżonych temperaturach wrzenia. Ponadto na skutek tworzenia się mieszanin azeotropowych rozdzielanie składników drogą destylacji jest utrudnione.

Dla przykładu podaję związki o bardzo zbliżonych temperaturach wrzenia, których rozdział drogą frakcjonowania jest trudny:

p — ksylen	posiada temperaturę wrzenia	138,23°
m — ksylen	„ „ „	138,8°
p — krezol	„ „ „	202,0°
m — krezol	„ „ „	202,8°

Drogą chemiczną można osiągnąć zapewne ich rozdzielanie, ale nie leży to, przynajmniej obecnie, w zakresie działalności przemysłu koksochemicznego. Takie rozdzielanie dałoby się może przeprowadzić na drodze destylacji azeotropowej, co wymaga specjalnych badań. Zresztą droga ta będzie źródłem dla otrzymania nowych składników smoły i benzolu, których dziś wyodrębniać nie umiemy. Gotowe produkty węglowodorne pochodzące z przerobu smoły i benzolu są więc technicznie czystymi substancjami chemicznymi albo ich mieszaninami. Benzen czysty, toluen czysty, fenol, naftalen zawierają zwykle poniżej 5% innych składników, zwykle najbliższych homologów, o zbliżonej temperaturze wrzenia do głównego składnika. Stąd wymagania w stosunku do produktów czystych muszą uwzględniać możliwości technologiczne producenta, z drugiej strony należy brać pod uwagę żądania stawiane przez odbiorców. O ile przemysł węglowodnorodnych zdaje sobie dobrze sprawę ze swych możliwości produkcyjnych, o tyle odbiorcy stawiają często wymagania nie uzasadnione, wykazując z jednej strony często niepotrzebnie wygórowane wymagania, z drugiej strony niedostateczną znajomość zagadnienia.

Na tym tle wysuwa się zagadnienie wymagań dla norm przedmiotowych produktów węglowodnorodnych. Z jednej strony byłoby niewątpliwie dużym ułatwieniem dla producenta by „znormalizowany” produkt mógł zaspokoić wszystkich o różnych wymaganiach odbiorców, z drugiej jednak strony niektórzy użytkownicy nie potrzebują produktu o wysokiej jakości, Tak np. fenol do wyrobu włókien sztucznych i specy-

filków farmaceutycznych powinien posiadać temperaturę krzepnięcia co najmniej 39,5°, podczas gdy dla przemysłu mas plastycznych może on mieć temperaturę krzepnięcia 38°C, a dla niektórych wyrobów nawet 35°C. Należy przy tym pamiętać, że czystości fenolu odpowiadające tym temperaturom wynoszą: 98,2%, 95,7% i 90,6%. Jest to więc oszczędność na jednej, względnie dwóch destylacjach końcowych frakcjonowanych, które w skali ruchowej trzeba przeprowadzać bardzo dokładnie i wolno.

Równolegle do norm przedmiotowych opracowano już znaczną ilość norm czynnościowych. Wszystkie są oparte na przyjętych dla tego przemysłu metodach przy uwzględnieniu nowych zdobyczy postępu technicznego. Dlatego też wymagania szczegółowe dla produktów muszą być dostosowane do odpowiedniej metody. Przeprowadzone próby nad wprowadzeniem w przemysł koksowniczym znanej metody destylacji wg Englera wykazały dużą rozbieżność wyników w stosunku do przyjętej metody Kraemera-Spilkera. Ponadto adaptowano niektóre normy badawcze z przemysłu naftowego (oznaczanie temperatury krzepnięcia metodą Żukowa PN/C-04018, oznaczanie temperatury zapłonu metodą Marcussona PN/C-04008).

Na tle opracowanych już norm czynnościowych należy znówelizować normy dla benzenu czystego, toluenu czystego i naftalenu technicznego. Nowe opracowania powinny obejmować: ksylen czysty, produkty karbolowe (trójkrezol, ortokrezol), smoły drogowe, zasady pirydynowe i koks pakowy. Po-

nadto brak jeszcze około 15 norm związanych dla wyczerpania całości norm czynnościowych.

Oparcie normalizacji krajowej na wzorach radzieckich przedstawia trudności wynikające z różnic surowcowych. Odmienne cechy węgla polskich i radzieckich dają w wyniku procesu koksowania różne produkty węglowodórne. Prócz tego aparatura do badań stosowana w normach radzieckich jest różna od naszej, co daje odmienne liczby określające dane wymagania. Stąd też wymagań norm radzieckich nie można przenieść na produkty polskie bez równoczesnego stosowania identycznej metody badawczej. Pomimo tego niektóre normy czynnościowe wykazują całkowitą lub częściową zgodność, np. oznaczanie składników nierozpuszczalnych w benzenie, oznaczanie naftalenu surowego, oznaczanie liczby bromowej, oznaczanie stopnia zabarwienia z kwasem siarkowym, oznaczanie wysokości warstwy wody w cysternie.

Norma radziecka GOST 2706-44 uzupełniona w 1951 roku pt. „Benzen, toluen, ksylen, solwent-nafta — opakowanie, znakowanie i przepisy odbioru” jest o tyle ciekawa, że ujmuje w jedną całość wszystkie metody badań produktów benzolowych, dla których jest normą związaną.

W ten sposób zagadnienie kilkunastu norm czynnościowych dla wielu produktów sprowadza się do jednej normy. Należałoby się zastanowić, czy w naszych warunkach takie rozwiązanie nie byłoby celowe.

Kronika

ZE ZJAZDU PROGRAMOWEGO W POLANICY

W okresie od 1 do 12 lipca rb. odbył się w Polanicy z inicjatywy Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego ogólnopolski zjazd zespołów programowych Rady Głównej poświęcony opracowaniu nowych programów nauczania na wszystkich wydziałach wyższych uczelni technicznych.

Zespół Technologii Chemicznej pracował w składzie: prof. Ciborowski (przewodniczący), prof. Smoleński, prof. Kuczyński, prof. Salcewicz, prof. Pukas i prof. Zmazyński. Zespół ten oparł się głównie na wytycznych narady roboczej pracowników przemysłu i nauki, która odbyła się w czerwcu rb. w Kędzierzynie. Narada ta ustaliła bezspornie potrzebę znacznej reformy programów nauczania na wydziałach chemicznych naszych uczelni technicznych. Dotychczasowe bowiem metody kształcenia inżynierów - chemików na politechnikach niewiele różnią się od metod kształcenia chemików na uniwersytetach. Skutkiem tego absolwent politechniki jest zasadniczo przygotowany tylko do pracy laboratoryjnej, a nie do pracy o charakterze technicznym, z którą się spotyka przeważnie. Konieczne staje się więc znaczne utrudnienie studiów przez zwiększenie zakresu dyscyplin ogólnotechnicznych, wprowadzenie prac projektowych, zwiększenie ilości ćwiczeń rachunkowych i dodanie nowych przedmiotów o charakterze technologicznym.

Następnym zasadniczym momentem, na który położono nacisk, jest potrzeba zwiększenia samodzielności pracy u absolwentów, co można osiągnąć przez modyfikację systemu nauczania, a mianowicie przez redukcję godzin zajęć w uczelni i stworzenie realnych obciążeń studenta pracą domową.

Wreszcie ważną sprawą stanowi modyfikacja specjalizacji przez zastąpienie dotychczasowych czterdziestu kilku wąskich specjalizacji przez kilkanaście szeroko ujętych, odpowiadających odrębnym metodom technologicznym, a nie — jak to jest dotychczas — branżowości przemysłowej.

Realizując te wymagania zespół opracował siatkę programową nowego jednolitego studium pięcioletniego obejmującą stosunkowo małą liczbę, gdyż tylko 25 przedmiotów przy przeciętnym obciążeniu tygodniowym studenta w uczelni — 33 godzin, a łącznie z pracą domową — 60 godzin. Ostatni semestr ma być poświęcony w całości na pracę dyplomową magisterską. W czasie studiów przewiduje się 4 praktyki produkcyjne, 2 obozy, 49 zaliczeń, 32 egzaminy, 4 projekty przejściowe (nie licząc pracy dyplomowej, która może mieć też charakter projektancki lub badawczy). Egzamin dyplomowy polegać będzie tylko na obronie pracy dyplomowej.

Przedmioty nowej siatki mogą być podzielone na 4 grupy.

Pierwsza grupa obejmuje następujące pozycje:

1. Podstawy marksizmu i leninizmu
2. Ekonomia polityczna
3. Ekonomia i organizacja przedsiębiorstw
4. Bezpieczeństwo i higiena pracy

5. Język rosyjski
6. Język zachodni (niemiecki lub angielski)
7. Studium wojskowe
8. Wychowanie fizyczne
9. Matematyka z ćwiczeniami
10. Fizyka z ćwiczeniami rachunkowymi i doświadczalnymi
11. Chemia nieorganiczna z ćwiczeniami rachunkowymi (stechiometria), ćwiczeniami doświadczalnymi z chemii ogólnej oraz z analizy jakościowej.
12. Chemia organiczna z ćwiczeniami z preparatyki
13. Chemia fizyczna z ćwiczeniami rachunkowymi i doświadczalnymi
14. Analiza chemiczna (ilościowa i techniczna)
Trzecia grupa obejmuje przedmioty ogólnotechniczne, w których przewidywane są największe zmiany zarówno w liczbie jak i w treści:
15. Rysunek techniczny obejmujący elementy geometrii wykreślnej, rysunku technicznego oraz rysunkowo ujęty kurs części maszyn i aparatów
16. Mechanika techniczna (kurs mechaniki teoretycznej oraz kurs wytrzymałości materiałów z ćwiczeniami rachunkowymi)
17. Maszynoznawstwo chemiczne, w zakres którego wchodzi: kotły parowe, silniki cieplne, maszyny przemysłu chemicznego (pompy, kompresory, transportery itp.), typowe aparaty przemysłu chemicznego oraz obróbka mechaniczna z ćwiczeniami rachunkowymi i projektanckimi
18. Elektrotechnika z ćwiczeniami rachunkowymi i laboratorium
19. Materiałoznawstwo chemiczne obejmujące metaloznawstwo z korozją, tworzywa organiczne, materiały ceramiczne, wodę i morfologię paliw i smarów
20. Metody pomiarowe i automatyka — obejmuje metody mechaniczne, hydrauliczne i elektrone
21. Inżynieria chemiczna obejmuje procesy dynamiczne, cieplne, termodynamiczne i dyfuzyjne z ćwiczeniami rachunkowymi, projektanckimi oraz doświadczalnymi półtechnicznymi
22. Technologia ogólna, przez którą należy obecnie rozumieć procesy podstawowe (spalanie, elektroliza, kataliza, nitrowanie itp.), z ćwiczeniami rachunkowymi, projektem i ćwiczeniami ćwierćtechnicznymi doświadczalnymi w przeciwieństwie do dotychczasowego wykładu z branżowym opisem przemysłu chemicznego.
23. Technologia chemiczna specjalna z ćwiczeniami doświadczalnymi według podanej dalej listy specjalizacji
24. Przedmiot uzupełniający specjalizację (np. aparatura specjalna, wybrane działy chemii itp.)

25. Projekt technologiczny obejmujący pełny projekt technologiczny produkcyjny z danej technologii specjalnej wraz z bilansem materiałowym i energetycznym schematem produkcyjnym, rozstawieniem aparatury, zasadniczymi wymiarami aparatów, materiałami konstrukcyjnymi, instrukcją bezpieczeństwa pracy oraz bilansem ekonomicznym.

I rok

1 sem. 18 tyg.				2 sem. 16 tyg.			
w	c	l	p	w	c	l	p
Podstawy marksizmu i leninizmu	2	2		2	2		
Język rosyjski		2			2		
Wychowanie fizyczne		2			2		
Studium wojskowe				2	2		
Matematyka	5	3		5	2		
Fizyka	5	2		4	1	3	
Chemia nieorganiczna	4	1		4	1	4	
Rysunek techniczny	3	5					
36				36			

II rok

3 sem. 18 tyg.				4 sem. 16 tyg.			
w	c	l	p	w	c	l	p
Podstawy marksizmu	2	2		2	2		
Język rosyjski		2			1		
Język zachodni		2			2		
Wychowanie fizyczne		2			2		
Studium wojskowe	2	2		2	2		
Matematyka	2	1					
Analiza jakościowa			12				
Chemia organiczna	4			4			
Analiza ilościowa						12	
Mechanika teoretyczna	2	1		4	1		
36				34			

- Jako specjalizacje szeroko ujęte podane są następujące:
1. Elektrochemia techniczna
 2. Technologia wielkiego przemysłu nieorganicznego
 3. Lekka synteza organiczna (barwniki, farmaceutyki itp.)
 4. Wielka synteza organiczna (synteza gazowa, uwodornienie itp.)
 5. Materiały chemiczne górnicze
 6. Technologia tworzyw organicznych
 7. Fototechnika
 8. Technologia gumy i kauczuku
 9. Technologia chemiczna ropy naftowej
 10. Technologia paliw stałych
 11. Technologia garbarstwa
 12. Technologia celulozy i papieru

DZIESIECIOLECIE NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

Już w roku 1945 Naczelna Organizacja Techniczna potrafiła skonsolidować dokoła siebie siły demokratyczne polskiego świata technicznego zdolne do uruchomienia stowarzyszeń technicznych biorących aktywny udział w przebudowie życia gospodarczego Polski.

Charakter stworzonej w 1945 roku organizacji w przeciwieństwie do elitarnych i szafszyszowanych stowarzyszeń przedwojennych odpowiadał przeważającej części inteligencji technicznej.

Inżynierowie i technicy zrozumieli, że technika, która zawsze służy określonej ustrojowi, powinna służyć demokracji i państwu ludowemu, zrozumieli, że szczytnym celem działalności gospodarczej i technicznej jest podnoszenie na coraz wyższy poziom warunków życia materialnego i kulturalnego narodu.

Pod znakiem techniki w służbie demokracji podjęta została pierwsza wielka praca NOT nad zorganizowaniem i przygotowaniem I Kongresu Techników Polskich w roku 1946.

III rok

5 sem. 18 tyg.				6 sem. 16 tyg.			
w	c	l	p	w	c	l	p
Ekonomia polityczna	2	1		2	1		
Język zachodni		2			1		
Studium wojskowe	2	2		2	2		
Preparatyka organiczna			12				
Chemia fizyczna	4	1		4	1	4	
Maszynoznawstwo chem.	3	1		4			1
Elektrotechnika	4	1				3	
Materiałoznawstwo chemiczne				5			
35				30			

IV rok

7 sem. 16 tyg.				8 sem. 16 tyg.			
w	c	l	p	w	c	l	p
Ekonomia polityczna	2	1					
Ekonomika przemysłowa				3	1		
Studium wojskowe	2	2		2	2		
Technologia ogólna	5	1	7	4	1	3	1
Inżynieria chemiczna	4	1	1	4	1		
Metody pomiar. i autom.	3						
Technologia specjalna				4		6	
30				32			

V rok

9 sem. 12 tyg.			
w	c	l	p
Ekonomika przemysłu	2	1	
Bezpieczeństwo i higiena	3		
Technologia specjalna	5		9
Przedmiot uzup. specjal.	3		
Projekt specjalny			1
24			

13. Projektowanie technologiczne
 14. Ekonomia i organizacja przemysłu chemicznego.
- Siatka godzinowa kolejnych dziewięciu semestrów jest przedstawiona w podanych tabelkach (dziesiąty semestr przeznaczony jest na pracę dyplomową).
- Oznaczenia:
- w — wykłady
 - c — ćwiczenia
 - l — ćwiczenia doświadczalne
 - p — prace projektowe (kontrola w uczelni)

W obradach Kongresu znalazło odbicie zrozumienie przez inżynierów i techników faktu, że nowy ustrój społeczny gwarantuje im warunki sprzyjające do twórczej pracy, gwarantuje stały rozwój polskiej myśli technicznej.

Kongres Zjednoczeniowy PPR i PPS ustalając wytyczne planu 6-letniego wskazał również na konieczność wytworzenia w możliwie krótkim czasie nowej ludowej inteligencji, która by obok starej inteligencji realizowała wielki plan budowy podstaw socjalizmu.

Naczelna Organizacja Techniczna przyczyniła się w znacznym stopniu do przebudowy światopoglądu politycznego starej inteligencji technicznej. Podjęta została przez NOT szeroka działalność szkolenia przez uruchomienie Wieczorowych Szkół Inżynierskich, których dziewięć (10.000 słuchaczy) zorganizowano już w roku 1950. Zostały również uruchomione kursy przygotowawcze do egzaminu na tytuł inżyniera, na których w roku 1953/54 podwyższało poziom swoich wiadomości zawodowych 3800 kandydatów, łącznie zaś ilość uczest-

ników poczynając od chwili ich uruchomienia przekroczyła 9.500.

Zadania postawione Naczelnej Organizacji Technicznej w zakresie szkolenia kadr technicznych przez IV Plenum KC PZPR zostały z nadwyżką i przedterminowo wykonane. Obok młodych kadr inżynierskich, wychodzących z wyższych uczelni technicznych, obok starej kadry inżynierskiej do budownictwa socjalistycznego stanęły zastępy absolwentów WSI, stanęli wszyscy ci, którzy na kursach NOT podwyższyli poziom swych wiadomości fachowych.

Rok 1949 przynosi poważny rozwój działalności NOT w dziedzinie odczytowo-szkoleniowej. Od działalności doraźnej, przypadkowej stowarzyszenia naukowo-techniczne przechodzą do planowej akcji odczytowo-szkoleniowej służącej w coraz większym stopniu potrzebom produkcji. W roku tym po raz pierwszy ogólna ilość odczytów osiągnęła 3 tysiące. Dzisiaj, kiedy liczba zorganizowanych i ujętych sprawozdawczością odczytów przekracza w ciągu roku 16.000, a ilość ich słuchaczy 670 tysięcy, osiągnięcia roku 1949 zbladły, ale właśnie takie były początki planowej, na nowych zasadach opartej działalności odczytowej.

Wymienione formy szkolenia stanowią część prac w tej dziedzinie, wykonywanych przez stowarzyszenia naukowo-techniczne. Należy wymienić prócz tego uruchomienie przez niektóre stowarzyszenia szkolenia na stopień technika oraz inne formy działalności w dziedzinie kursów krótkoterminowych, kursów specjalizujących itp.

O rozmiarach tej akcji mówią liczby z roku ubiegłego, w którym przeprowadzono 260 kursów obejmujących 23.800 godzin programowych i 17.500 uczestników.

Żeby wyczerpać omówienie działalności stowarzyszeń naukowo-technicznych w dziedzinie szkolenia należy wspomnieć o udziale kadr technicznych na wszystkich poziomach w opracowywaniu programów szkolenia, o pracach w dziedzinie ustalenia profilu specjalizacyjnego inżynierów i techników oraz o opracowywaniu nomenklatury zawodów technicznych. Zagadnienia te tak aktualne w latach 1947/48 w chwili obecnej znów wchodzi do tematyki zainteresowań i prac stowarzyszeń. Wymienić wreszcie należy udział NOT w organizowaniu szkolenia korespondencyjnego na stopień inżyniera uruchamianego przez Min. Szkół Wyższych w roku bieżącym.

W oparciu o przykłady i wzory radzieckich stowarzyszeń naukowo-technicznych został rozwinięty nowy typ konferencji naukowo-technicznych organizowanych przez NOT i stowarzyszenia, często przy współpracy z PAN i resortami gospodarczymi. O rozwoju tej działalności mówią liczby: 76 konferencji (14.300 uczestników) i 43 narady na temat oszczędzania węgla (ok. 6.000 uczestników).

Na specjalne wyróżnienie zasługuje działalność w dziedzinie technicznej ochrony pracy. Uruchomienie branżowych komitetów TOP, zorganizowanie szeregu narad i konkursów na prace racjonalizatorskie w dziedzinie ochrony pracy, zorganizowanie szeregu kursów, podjęcie opracowań w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy stanowią zapoczątkowanie działalności.

Uchwała Prezydium Rządu z dnia 1.8.1953 r. w tej sprawie otworzyła szerokie perspektywy; znaczenie jej podkreślane były w obradach III Zjazdu, jak również i ostatniego Kongresu Zawodników Zawodowych.

Poważną pracą wykonaną przez NOT było również przeprowadzenie rejestracji inżynierów i techników w myśl ustawy sejmowej z lipca 1950 r., która była pierwszym spisem pozwalającym na ustalenie ilości inżynierów i techników i podziału wg zawodów oraz specjalności w zawodzie.

Już w 1946 r. zrzeszone w NOT stowarzyszenia naukowo-techniczne podjęły ożywioną działalność w zakresie wydawnictw technicznych zarówno książkowych, jak i czasopism technicznych. W oparciu o koncepcję organizacyjną NOT i skupiony wokół instytutów wydawniczych stowarzyszeń aktyw redaktorski i autorski została uruchomiona działalność Państwowych Wydawnictw Technicznych. W ramach wydawnic-

stwa czasopism technicznych NOT zostały wznowione lub uruchomione nowe czasopisma techniczne, których ilość wzrosła do 33 tytułów o 1.730.000 egzemplarzy w r. 1953.

Wszystkie wymienione dziedziny prac NOT i Stowarzyszeń naukowo-technicznych wprost lub pośrednio służą realizacji podstawowych zadań NOT — podnoszenia poziomu zawodowego kadr technicznych i mobilizowania inżynierów i techników do walki o postęp techniczny w służbie budownictwa socjalistycznego. Służy tym celom wzrastający z roku na rok udział organizacji inżynierów i techników w klubach T i R udział ich w akcjach o współzawodnictwa pracy. Udział ten można mierzyć liczbą 44.500 członków stowarzyszeń podejmujących zobowiązania, 13.000 zarejestrowanych przez stowarzyszenia wniosków racjonalizatorskich oraz 2.200 zorganizowanych brygad inżyniersko-robotniczych.

W wyniku tej działalności NOT i Stowarzyszenia naukowo-techniczne w coraz pełniejszym stopniu reprezentują ogół inżynierów i techników polskich zarówno w kraju, jak też zagranicą, poprzez wyjazdy delegacji naszych na kongresy i zjazdy naukowo-techniczne, przyjazdy delegacji zagranicznych na imprezy jazdowe.

O rozwoju NOT świadczy również ilość członków, która z około 11.000 w roku 1946 w okresie do 1949 roku wzrasta do 26.300 członków (czyli o 137%), zaś w okresie pierwszych lat planu 6-letniego 1950—1953 aż do 117.000 (o 345%). W chwili obecnej ilość zrzeszonych w NOT inżynierów i techników przekroczyła 130.000, przyrost zaś w I kwartale br. wyniósł 12.000 nowych członków, czyli więcej niż ogólna liczba członków z roku 1946, pierwszego roku działalności NOT.

W chwili obecnej czynnych jest na terenie całego kraju 320 oddziałów stowarzyszeń, a ilość powstających poczynając od 1951 r. kół zakładowych wzrosła w sposób następujący:

do 1.VII.1952	— 1.200
„ 1.I .1954	— 3.435
„ 1.VIII.1954	— 3.790

Taki rozwój działalności stał się możliwy jedynie w warunkach nowego ustroju, w warunkach budowy podstaw socjalizmu. Jedynie w naszych warunkach było możliwe udzielenie przez Rząd Ludowy tak wielkiej opieki i pomocy dla stowarzyszeń naukowo-technicznych, której wyrazem jest uchwała Prezydium Rządu z dnia 30 maja 1953 r. łącząca działalność stowarzyszeń naukowo-technicznych z bieżącymi zadaniami resortów gospodarczych. Wyrazem tej pomocy są również pięknie wyposażone Domy Technika, zaopatrzone w biblioteki, sale konferencyjne, klubowe itp.

W oparciu o uchwały III Zjazdu Partii NOT rozwinięto szeroką pomoc dla rolnictwa przez ożywienie działalności stowarzyszeń bezpośrednio związanych z rolnictwem, przez szkolenie różnorodnych form działalności naukowo-technicznej, przez organizowanie kursów, odczytów, narad i konferencji naukowo-technicznych, o tematyce rolniczej, przez mobilizowanie inżynierów i techników rolnictwa do coraz to nowych i coraz to większych osiągnięć.

Wszystkie pozostałe stowarzyszenia naukowo-techniczne będą pobudzane do szerokiej pomocy dla rolnictwa, aby przykład Stowarzyszeń Chemików, Elektryków, Mechaników i szeregu innych znalazł swój dalszy ciąg, aby do akcji pomocy dla rolnictwa włączyli się wszyscy zrzeszeni w ramach NOT inżynierowie i technicy.

NOT będzie również brał jak najszerszy udział w ogólnonarodowej walce o obniżkę kosztów własnych, jako jednego z podstawowych warunków wykonania planu 6-letniego i znacznego podniesienia stopy życiowej mas pracujących, jako podstawowego warunku wygospodarowania 20 miliardów złotych, niezbędnych dla pełnej realizacji celów i zadań Planu.

W uznaniu pracy Naczelnej Organizacji Technicznej dla gospodarki narodowej Rada Państwa nadała zasłużonym działaczom NOT i Stowarzyszeń naukowo-technicznych wysokie odznaczenia państwowe.

elektrotechnicznym, włókienniczym, w budownictwie. Nie ma więc w tej chwili gałęzi przemysłu, której metody produkcji nie zahaczałyby o chemię.

Produkcja zakładów chemicznych jest bardzo różnorodna i zmusza lekarza przemysłowego do wnikliwego zapoznania się z procesem technologicznym, a w szczególności rozeznania warunków miejsca pracy, zatrudnionych. Jest to podstawa właściwego prowadzenia pracy profilaktycznej na zakładzie, bez której praca przemysłowej służby zdrowia staje się jedno-

W SPRAWIE ZADAŃ PRZEMYSŁOWYCH SŁUŻBY ZDROWIA

Szybki rozwój przemysłu chemicznego wymaga od służby zdrowia wyłączenia wszystkich sił, by otoczyć należytą opieką pracowników tej kluczowej gałęzi przemysłu. Chemia dzięki swej wielostronności wkracza we wszystkie dziedziny gospodarki narodowej. Potężny jej rozwój przyczynił się do unowocześnienia całego szeregu metod pracy nie tylko w swojej dziedzinie, lecz również w hutnictwie, przemyśle maszynowym,

Odbyta narada pozwoli wyciągnąć właściwe wnioski organizacyjne dla przyszłej pracy służby zdrowia i dla istniejącego stanu rzeczy.

—	Prezes		
—	I Wiceprezes		
—	II Wiceprezes		
—	III Wiceprezes		
—	Sekretarz Gen.		
—	Skarbnik		
—	Członek Zarządu		
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	"	"	
—	Z-ca Czł.	Zarz.	
—	"	"	"
—	"	"	"
—	"	"	"

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

409W 541.133 25 — 12,54

Perrot M., Sator A.: O metodzie badania przewodnictwa jonowego niektórych soli w zwykłej temperaturze. „Sur une methode d'étude des conductibilités ioniques de certains sels, a la temperature ordinaire”. C. r., t. 234, Nr 19, maj 52, s. 1883; A4, 2,5 str., 2 wykr., 1 mikrogr., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Opracowano metodę pomiaru przewodnictwa jonowego różnych soli w zwykłej temperaturze. Na płytce szklanej osadzono obok siebie dwie warstewki metalu, zachowując niewielki odstęp. Są to elektrody. Na nie nałożono, przez odparowanie w próżni, warstewkę soli ołowiu i połączono elektrody ze źródłem prądu. Opisana metoda pozwala stwierdzić np., że dla $PbCl_2$ istnieje przewodnictwo już w temperaturze zwykłej pod próżnią. Wartość tego przewodnictwa dąży do pewnej granicy. Jest ono natury jonowej. Oba jony uczestniczą w przewodzeniu prądu.

410W 541.123.31:547.292.03:542.61 25 — 12,54

Garner F. H., Ellis S. R. M. (The University, Birmingham): Ekstrakcja kwasu octowego z wody. 2. Octan etylu-kwas octowy-woda. „Extraction of acetic acid from water. 2. Ethyl acetate-acetic acid-water”. Chem. Engng. Sci. (London), t. 2, Nr 6, grud. 53, s. 282; B5, 4,5 str., 3 wykr., 4 tabl., 9 poz. bibl. — Podano warunki równowagi układu trójskładnikowego octan etylu-kwas octowy-woda w temp. 30, 40, 50° oraz octan etylu/benzen (85/15)-kwas octowy-woda w 30°. Temperatura wywiera mały wpływ na współczynnik rozdziału kwasu pomiędzy fazę wodną a fazę estrową. Obliczono współczynnik aktywności; porównano współczynniki rozdziału obliczone z otrzymanymi na drodze doświadczalnej. Omówiono zjawisko solutropii występujące w badanym układzie.

411W 66.084:66.063.2 25 — 12,54

Dołgopółow N. N., Fridman W. M., Karawajew N. M.: O wpływie fal ultradźwiękowych na procesy dyfuzyjne. „O wozdiejstwiu ultrazvukowych kolebanij na diffuzionnyje processy”. Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 93, Nr 2, list. 53, s. 305; B5, 2 str., 1 wykr., 2 tabl. — Wpływ fal ultradźwiękowych na procesy dyfuzyjne badano na przykładzie dyfuzji 10% roztworu siarczanu miedzi do 5% żelu żelatynowego. Działanie zaś ultradźwiękowych fal na proces dyfuzji przez błonę badano na przykładzie dyfuzji 20% roztworu tiosiarczanu przez żelatynową błonę. W obu przypadkach zaobserwowano wzmożenie procesu dyfuzji, co autorzy tłumaczą zmianą wielkości i charakteru oporu dyfuzyjnego na granicy faz ciekłej i stałej.

412W 542.973:546.98.09 25 — 12,54

Young J., Hartung W. (University of North Carolina, Chapel Hill): Katalizator palladowy. VII. Wpływ wzajemnego stosunku metalu do nośnika i obecności innych metali szlachetnych. „Palladium catalysts. VII. Influence of metal-to-carrier ratio and of the presence of other noble metals”. J. org. Chem., t. 18, Nr 12, grud. 53, s. 1659; B5, 5 str., 6 wykr., 2 poz. bibl. — Stosunek metalu do nośnika w katalizatorze palladowym wpływa bardzo znacznie na przebieg reakcji uwodorniania. Podano trzy możliwe tłumaczenia tego zjawiska. Dodatek innych metali szlachetnych do palladu osadzonego na węglu wpływa na charakter reakcji, działanie zaś hamujące lub przyspieszające zależy w tym przypadku od rodzaju dodanego metalu.

413G 66.094.173:66.092.14:661.877.511 25 — 12,54

Mills J. W., Johnson H. L.: Dwusiarczek molibdenu na zużytym katalizatorze do krakowania. USP 2 635. 081. „Molybdenum disulfide on a spent cracking catalyst. USP 2 635 081” (wyciąg patentu). — Ulepszone katalizatory dla procesu uwodorniania złożony zasadniczo a) ze zużytego katalizatora z procesu krakowania węglowodorów, używanego aż do zmniejszenia jego aktywności do 30% początkowej, oraz b) osadzonego na nim dwusiarczku molibdenu w ilości 10—25%.

414G

661.183.7

25 — 12,54

Sing K. S. W., Madeley J. D.: Własności powierzchniowe silikażeli. I. Znaczenie pH przy otrzymywaniu ich z krzemianu sodu i kwasu siarkowego. „The surface properties of silica gels. I. Importance of pH in the preparation from sodium silicate and sulfuric acid.” J. appl. Chem., t. 3, Nr 12, grud. 53, s. 549; A4, 7,5 str., 7 wykr., 1 tabl., 21 poz. bibl. — Powierzchnia wewnętrzna silikażeli otrzymywanych w różnych warunkach z krzemianu sodu i kwasu siarkowego — oznaczona na podstawie izoterm adsorpcji azotu w — 195,8°C i tlenu azotu w — 78,5°C. Różne temperatury oraz czasy starzenia nie mają znacznieszego wpływu na powierzchnię. Największy wpływ wywiera pH roztworu substratów. Aktywacja silikażelów drogą zanurzania w bardzo rozcieńczonym kwasie siarkowym.

415W

621.384.53

25 — 12,54

Klemenc A., Ofner G.: Nowe drogi w zastosowaniu energii elektrycznej w procesach chemicznych. „Neue Wege in der Anwendung elektrischer Energie auf Chemische Vorgänge”. Z. Elektrochemie, t. 57, Nr 7, sierp. 53, s. 615; A4, 3 str., 3 rys., 4 tabl. — Zastosowanie jarzeniowego wyładowania elektrycznego pozwala na skoncentrowanie dużej energii na powierzchni roztworu. Przy zastosowaniu do roztworów zawierających związki organiczne (kwasy, alkohole, lignina) otrzymano gazy o dużej zawartości H_2 i CO, które nadają się do syntezy węglowodorów. Szybkość powstawania gazów jest wielokrotnie wyższa niż w przypadku elektrod zanurzonych w cieczy.

416W

66.092.43:541.127:547.53—02

25 — 12,54

Rase H. F., Kirk R. S. (Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin): Kinetyka katalitycznego krakowania alkilobenzenów. „Kinetics of the catalytic cracking of alkylbenzenes.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 1, styc. 54, s. 35; A4, 10 str., 1 rys., 9 wykr., 3 tabl., 28 poz. bibl. — Wyniki krakowania ośmiu monoalkylobenzenów na katalizatorze $SiO_2-Al_2O_3$ w celu stwierdzenia wpływu struktury cząsteczkowej na szybkość reakcji. Stwierdzono, że entalpia aktywacji jest dla badanych związków stała. Próby przeprowadzono w temp. 450°, 500° i 550°; wykresy w układzie: stopień konwersji wzgl. odwrotności szybkości przepływu. Zastosowana metoda korelacji umożliwia oznaczenie stałych szybkości reakcji i stałych adsorpcji dla wszystkich temperatur, stosowanych w procesie krakowania na skalę przemysłową. Podano metodę, umożliwiającą wprowadzenie poprawek w przypadku obecności zanieczyszczeń w surowcu. Opis metod analitycznych.

417W

66.097.3:66.094.187:661.716.1.4

25 — 12,54

Pitzer E. W., Owen J. R., Clark A. (Phillips Petroleum Co. Bartlesville): Ulepszone katalizatory do odwodorniania butanu. „Improved butane dehydrogenation catalysts.” Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 7, 54, s. 1541; A4, 3,5 str., 5 tabl., 24 poz. bibl. — Opisano nowe metody otrzymywania katalizatora chromowo-glinowego do otrzymywania butenów i butadienu z butanu, mające na celu zwiększenie aktywności i okresu życia katalizatora. Opracowano dwa sposoby sporządzania katalizatora: trawienie mieszaniny uwodnionej glinki i tlenku chromu azotanem amonu oraz kwasem azotowym. Stwierdzono, że dodatek tlenku berylu zwiększa aktywność katalizatora. Stwierdzono, na podstawie 60-ciodniowych prób laboratoryjnych, że katalizatory trawione pozwalają na uzyskanie ok. 20% wyższej wydajności n-butenu i butadienu z butanu niż standardowy katalizator impregnowany. Nowe katalizatory mają dłuższy okres życia niż dotychczasowe.

418W

541.123.2:535.39

25 — 12,54

Anisimow W. I.: O współczynniku załamania światła dwuskładnikowych układów ciekłych. „O pokazatelie prielomlenja dwojnykh zhidkich sistem.” Z. fiz. Chim., t. 27, Nr 12, grud. 53, s. 1797; B5, 11 str., 22 tabl., 15 poz. bibl. — Autor wyprowadził nowy wzór, pozwalający obliczyć współczynnik załamania światła nł dwuskładnikowych mieszanin ciekłych w zależności od ich składu (przy danej temperaturze i długości

fali światła — λ). Do obliczeń konieczna jest znajomość wartości n i gęstości czystych składników. Wzór sprawdzono na 42 układach, przy czym błąd obliczeń nie przekroczył 0,0002 nd.

419W 542.941.7 25 — 12,54

Antropow L. I., Poczekajewa T. I. (Nowoczerkasskij politechn. inst. im. Ordżonikidze): **Katalityczne i elektrolityczne uwodornianie organicznych związków na platynie. I. Wpływ rozpuszczalnika na szybkość uwodorniania.** „Kataliticeskoje i elektroliticeskoje gidrirowanie organiczeskich sojedinienij na platynie. I. Wlijanie prirody rastworitiela na skorost gidrirowanija.” *Ž. fiz. Chim.*, t. 27, Nr 11, list. 53, s. 1710; B5, 7,5 str., 2 rys., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Przy pomocy opisanej metodyki uwodorniano alkohol allilowy w roztworach różnych rozpuszczalników przy pomocy katalizatora platynowego. Ustalono, że szybkość uwodorniania zależy od stałej dielektrycznej i jest największa w przypadku alkoholu etylowego-rozpuszczalnika o stałej dielektrycznej, zbliżonej do stałej dielektrycznej alkoholu allilowego. Analiza danych z literatury wykazała podobną zależność przy uwodornianiu innych substancji organicznych na katalizatorach platynowych lub palladowych. Podane zostało jakościowe wytłumaczenie znalezionej zależności, przy uwzględnieniu położenia punktu zerowego metalu katalizatora.

420W 661.183.123:66.097.3 25 — 12,54

Helfferich F. (Max-Planck Institut für physikalische Chemie, Göttingen): **Wymieniacze jonowe jako katalizatory.** „Katalyse durch Joneaustauscher.” *Angew. Chem.*, t. 66, Nr 9, maj 54, s. 241; A4, 8 str., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Podano przegląd rozmaitych zastosowań wymieniaczy jonowych jako katalizatorów w preparatyce organicznej. Omówiono zalety i granice zastosowań jonitów. W obszernym zestawieniu wyliczono ich możliwości zastosowania w reakcjach hydrolizy, zmydlania, kondensacji, addycji, estryfikacji, przyłączania wody, oddzielania wody, chlorowodoru, oraz w reakcji Hoffmana.

421W 66.097.3:66.095.2:546.824—36 25 — 12,54

Rudakow G. A., Chomienko Z. S. (Centr. Nauczno-Issled. Lesochim. Instit.): **Badanie własności katalizatorów stosowanych do izomeryzacji i polimeryzacji węglowodorów. 1. O przyczynie katalitycznej aktywności kwasu tytanowego.** „Issledowanie prirody katalizatorow primieniajemych dla izomierizacji i polimierizacji uglewodorodow. 1. K woprosu o pricinie kataliticeskoj aktiwnosti titanowoj kisloty.” *Ž. obszcz. Chim.*, t. 24, Nr 2, luty 54, s. 337; B5, 5,5 str., 2 wykry., 2 tabl., 14 poz. bibl. — Kwas tytanowy — jako katalizator procesu izomeryzacji pinenu — wykazuje nie mniejszą aktywność niż katalizator glinokrzemianowy. Aktywność tytanowego katalizatora wiąże się z jego własnościami kwasowymi. Wyjaśniono, na drodze rozważań nad strukturą siatki krystalograficznej kwasu tytanowego, jego zdolność katalityczną.

422W 542.951:546.623.131 25 — 12,54

Raha C. (Bose Institute, Calcutta, India): **Działanie chlorku glinowego jako katalizatora w reakcjach alkilowania.** „The action of aluminum chloride as a catalyst in alkylation reactions.” *J. amer. chem. Soc.*, t. 76, Nr 2, stycz. 54, s. 622; A4, 0,5 str., 7 poz. bibl. — Badano wpływ chlorku glinowego na reakcję chlorooctanu etylowego z octoocetanem etylowym, chlorohydryny etylowej z estrem malonowym i α — chlorohydryny propylenowej z estrem malonowym. Chlorek glinu katalizował wymienione reakcje.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

423G 546. 332.22 25 — 12,54

Fehér F., Berthold H. J.: **O związkach sodu z siarką.** „Über das System Natrium-Schwefel”. *Z. anorg. Chemie*, t. 273, Nr 3/5, sierp. 53, s. 144; B5, 17 str., 2 rys., 4 rentgenogr., 14 poz. bibl. — Zbadano metody otrzymywania czystych polisulfidów sodu. Z reakcji między sodem i siarką otrzymuje się: w alkoholu absolutnym — czysty Na_2S_4 (przy dodaniu nadmiaru $\text{Na-Na}_2\text{S}_4$ redukuje się do Na_2S_2), we wrzącym toluenie — mieszaninę $\text{Na}_2\text{S}_{3,3}$ i $\text{Na}_2\text{S}_{3,5}$. Przeprowadzono badania rentgenograficzne i podano własności fizyczne polisulfidów.

III. CHEMIA ORGANICZNA

424W 541.123.52:546.11.02 25 — 12,54

Dychno N. M., Szatensztejn A. I.: **O ruchliwości wodoru w tetralinie.** „O podwizhnosti wodoroda w tietralinie.” *Ž. fiz. Chim.*,

t. 28, Nr 1, stycz. 54, s. 14; B5, 5 str., 5 tabl., 5 poz. bibl. — Badano szybkość izotopowej wymiany wodoru tetraliny na deuter ciekłego amoniaku w obecności amidku sodu. Stwierdzono, że: 1) Najłatwiej wymieniają się te 4 wodory w pierścieniu uwodornionym, które leżą przy węglach stojących w położeniu α do pierścienia niewodornionego; 2) 70—100 razy wolniej wymieniają się wodory pierścienia aromatycznego (50—80 razy wolniej niż w naftalenie); 3) pozostałe 4 wodory przy węglach w położeniu β nie wymieniają się w ogóle w badanych warunkach.

425W 541.123.52:546.11.02:547.533 25 — 12,54

Dychno N. M., Szatensztejn A. I.: **O ruchliwości wodoru w toluenie.** „O podwizhnosti wodoroda w toluole.” *Ž. fiz. Chim.*, t. 28, Nr 1, stycz. 54, s. 10; B5, 3 str., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Badano szybkość izotopowej wymiany wodoru toluenu na deuter ciekłego amoniaku w obecności amidku potasu. Stwierdzono, że wodor w pierścieniu toluenu wymienia się 50 razy wolniej niż wodor grupy metylowej, oraz wyliczono, że wodor benzenu wymienia się 4 razy szybciej niż wodor pierścienia w toluenie.

426W 66.092.147:661.716.2.33/:34:661.715.7 25 — 12,54

Mayer R. (Institut für organische Chemie der Univ. Leipzig): **Krakovanie propylenu i butylenu w fazie gazowej w celu otrzymania benzenu.** „Über die Dampfphasenspaltung von Propylen und Butylen mit dem Ziele der Benzolgewinnung.” *Chem. Techn.*, t. 6, Nr 2, luty 54, s. 70; A4, 7,5 str., 8 wykry., 2 tabl., 22 poz. bibl. — Przeprowadzono szereg prac badawczych nad wykorzystaniem parafin i olefin jako źródła benzenu. W wyniku badań stwierdzono, że olefiny dają wydajności ok. 35—40% wyższe. Krakowanie propylenu jest najkorzystniejsze w 790°—800°C butylenu zaś w 760°C. W temp. 900°C tworzą się przede wszystkim naftalen i wyższe węglowodory aromatyczne. Dla syntezy benzenu najkorzystniejsza jest więc użycie mieszaniny propylenów i butylenów oraz temp. ok. 800°. Wydajność i rodzaj produktów reakcji zależy od temperatury, a przy stałej temp. — od czasu reakcji. Przedyskutowano wyniki, otrzymane w rezultacie badań półtechnicznych. Katalizatora obniżającego temp. reakcji dotychczas nie znaleziono.

427W 546.287.07 60 — 12,54

Szostakowski M. F., Koczkin D. A.: (Institut org. chimii A. N. SSSR.): **Badania z dziedziny syntezy i przekształceń nienasyconych związków krzemorganicznych. Komunikat I. Bezpośrednia synteza winylochlorosilanów.** „Issledowanija w oblasti sintieza i priewraszczenij niepriedielnich kremnijorganičeskich sojedinienij. Soobszczenije I. Sintiez winilsilanchloridow priamym metodom.” *Izw. Ak. Nauk SSSR. Otd. Chim. Nauk.* Nr 1, stycz.-luty 54, s. 174; B5, 1,5 str., 7 poz. bibl. — Przeprowadzono badania bezpośredniej syntezy winylochlorosilanów o ogólnym wzorze $(\text{CH}_2=\text{CH}_n\text{SiCl}_{4-n})$ z chlorku winylu i stopu miedzi z krzemem. Reakcja zachodzi w 350—400°C bardzo egzotermicznie. Otrzymuje się głównie winylotrójchlorosilan z wydajnością do 35%.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

428W 546.226.04 25 — 12,54

Erdey L., Paulik T. (Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest): **Oznaczanie zawartości siarki przez rozkład pirogenny.** „Bestimmung des Schwefelgehaltes von Sulfaten durch pyrogene Zersetzung”. *Acta chim. hung. (Budapest)*, t. 4, Nr 1, 54, s. 37; B5, 16 str., 3 wykry., 7 tabl., 16 poz. bibl. — Przez ogrzewanie substancji zawierającej siarczany (baryt, szlak, popiół z węgla, superfosfat itp.) z kwaśnymi pirofosforanami lub z metafosforanami można uwolnić SO_3 , które następnie wprowadza się do wody zawierającej niewielkie ilości NaClO_3 i oznacza objętościowo lub wagowo w postaci BaSO_4 . Metoda nadaje się również do badania siarczanów nierozpuszczalnych w kwasach. Odchylenie poniżej 0,3%.

429W 543.6 25 — 12,54

Pohl E. A. (Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule, Graz): **Metody spektrochemicznej analizy śladowej. III. Analiza śladowa próbek skał i gleby.** „Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse III. Zur Spurenanalyse von Gesteinen und Bodenproben”. *Z. anal. Chemie*, t. 141, Nr 2, 54, s. 81; A5, 6 str., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Podany sposób polega na oddzieleniu metali śladowych od metali alkalicznych, ziem alk., kwasu krzemowego, Fe, Al, Ti. Kwas krzemowy

odpęda się za pomocą fluorowodoru, żelazo ekstrahuje eterem w postaci chlorodanku. Z pozostałości ekstrahuje się chloroformem związki metali śladowych, otrzymane z pirodinyodwutiokarbaminianem amonu i ditizonem i oznacza analizą spektralną. Oznaczono 15 pierwiastków, znajdujących się w ilości większej od 1 µg na g badanej próbki.

430W 545.81:547.455:543.854.7 25 — 12,54

Utermark W., Stachowiak M. (Chem. Untersuchungsanstalt des Magistrats von Gross-Berlin): **Kolorymetryczne oznaczanie cukru.** „Lichtkolorimetrische Bestimmung von Zucker“. Chem. Techn., t. 6, Nr 1, stycz. 54, s. 29; A4, 2,5 str., 1 wyk., 3 tabl., 8 poz. bibl. — Opisano kolorymetryczną metodę oznaczania cukru, która nadaje się nie tylko do laboratoriów ruchomych, lecz również urzędowych placówek kontrolnych. Po jednorazowym przygotowaniu krzywych cechowania dla różnych rodzajów cukru, czas wykonania oznaczenia jest o wiele krótszy, aniżeli w metodzie wagowej. Odpada w tym przypadku suszenie do stałego ciężaru tygla z porowatym dnem, przenoszenie osadu tlenku miedziawego do tygla, przemycanie alkoholem i eterem, suszenie tygla i ponowne ważenie. Przy oznaczeniach seryjnych oszczędza się ok. 66% chemikalii.

431 W 545.83:543.84 25 — 12,54

Widmark G. (Univ. Stockholm): **Wykrywanie w związkach organicznych niektórych pierwiastków w skali mikro zmodyfikowaną metodą Emich'a.** „Micro detection of some elements in organic compounds by a modified Emich's method“. Acta chem. scand., t. 8, Nr 2, 54, s. 246; B5, 5 str., 1 rys., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Zbadano podany przez Bennett'a sposób szybkiego wykrywania As, Br, Cl, J, N, P i S w związkach organicznych. Stwierdzono, że: 1) przy spalaniu niektórych związków azotowych obok amoniaku powstają również cyjanki, zakłócające przebieg oznaczenia; przed wytrącaniem haloidków srebra cyjanki należy usunąć przez wygotowanie w kw. siarkowym; 2) można wykrywać jednocześnie obok siebie Cl, Br i J, stosując metodę z NH_3 i PbO_2 ; 3) często otrzymuje się fałszywą reakcję na siarkę; 4) siarkowodor i arsenowodor rozróżnia się najlepiej w dwuwarstwowych rurkach z żelazem, impregnowanym octanem ołowiu i azotanem srebra.

432W 547.551.54:547.442.4.07:547.748 25 — 12,54

Fétison M., Baranger P.: **N-p-nitrofenylopirole jako charakterystyczne połączenia z 1,4-dwuketonami.** „Les N-p-nitrophenylpyrroles comme dérivés caractéristiques des dicétones-1,4“. C. r., t. 236, Nr 14, kw. 53, s. 1428; A4, 2 str., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Normalnie stosowane odczynniki na grupy karbonylowe są na ogół nieprzystdatne dla 1,4-dwuketonów. Wykazano, że kondensując p-nitroanilinę z 1,4-dwuketonami otrzymuje się N-p-nitrofenylopirole; połączenia te dobrze krystalizują. Opisano część doświadczeń. Otrzymano 8 połączeń. W przyszłości podane zostaną sposoby otrzymywania niektórych ketonów dotychczas jeszcze nieznanych.

433W 545.81:546.27.04:631.813 25 — 12,54

Roth H., Beek K. (Landwirtschaftliche Versuchstation Limburgerhof der Badischen Anilin und Soda-Fabrik A. G. Ludwigshafen a. Rh): **Oznaczanie boru za pomocą metody estrowej w nawozach nieorganicznych zawierających bor.** „Die Bestimmung des Bors in borhaltigen Mineräldüngern mit der Ester-methode“. Z. anal. Chemie, t. 141, Nr 6, 54, s. 404; A5, 9,5 str., 6 rys., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Podjęto badania dla oznaczenia boru poprzez ester metylowy kwasu borowego, ponieważ małych (mg) i bardzo małych (µg) ilości boru nie można oznaczyć wprost ani wagowo, ani miareczkowo, ani kolorymetrycznie ze względu na przeszkadzające działania domieszek. Użyto aparatu destylacyjnego, który pozwala na ilościową destylację małych ilości estru w parach metanolu w ciągu 10 min. Po zmydleniu estru, kwas borowy oznacza się miareczkowo po przeprowadzeniu w kompleks dwu-diolowy, albo kolorymetrycznie za pomocą „antrimidu“ (dwu-antrachinylo-1-aminy). Ostatnia reakcja pozwala na oznaczenie 1 µg B w 10 ml roztworu. Dokładność oznaczenia nie ustępuje mikroanalitycznemu miareczkowaniu.

434W 542.957.1:545—1 25 — 12,54

Bevillard D.: **Związek między niektórymi charakterystycznymi reakcjami na metale a typowymi ugrupowaniami organicznymi.** „Sur quelques reactions de caractérisation des métaux en liaison avec des structures organiques typiques“. C. r., t. 236, Nr 7, luty 53, s. 711; A4, 2 str., 6 poz. bibl. — Próbowano znaleźć zależność między specyficznością i selektywnością działania odczynników organicznych, służących do wykrywa-

nia różnych metali, a obecnością pewnych ugrupowań funkcyjnych w stosowanym odczynniku. Wzięto pod uwagę odczynniki z ugrupowaniem: 1) ortodwufenolowym, 2) aminowym (podstawionym) w grupie trójfenylometanu, 3) ortofenylokarboksylowym. W pierwszej grupie dają się oznaczać: german, cyna IV, antymon, molibden, cyrkon; w drugiej antymon V; w trzeciej glin. Wytypowano niektóre nowe odczynniki (w każdej grupie), odznaczające się lepszymi własnościami (wyraźniejsza zmiana barwy).

435G 546.173/175:545.81 25 — 12,54

Woodward P.: **Metoda wykrywania azotynów i azotanów dla szerokiego zakresu stężeń.** „Tests for nitrite and nitrate applicable over wide concentration ranges“. Analyst, t. 78, Nr 933, grud. 53, s. 727; B5, 2 str., 11 poz. bibl. — Opisano ulepszoną metodę kolorymetrycznego wykrywania azotynów i azotanów, posługującą się kwasem sulfanilowym i α-naftolem. Ulepszono również metodę rozkładu azotynów przed badaniem na azotany. Metodę stosować można w szerokim zakresie stężeń, od śladów aż do stężeń dużych.

436W 545.22:546.267.04:546.13/14.04 25 — 11,54

Erdey L., Banyai E. (Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest): **Stosowanie jodanu do ustalania punktu końcowego w miareczkowaniach merkurymetrycznych.** „Anwendung von Jodat zur Bestimmung des Endpunktes bei merkurimetrischen Titrationen“. Acta chim. hung. (Budapest), t. 3, Nr 4, 53, s. 437, B5, 21 str., 10 tabl., 14 poz. bibl. — Zastosowano jodan potasu jako wskaźnik do ustalania punktu końcowego reakcji w merkurymetrycznym oznaczeniu chlorków (względnie bromków i cyjanków). Niewielki dodatek alkoholu etylowego oraz utrzymanie odpowiedniego pH umożliwia osiągnięcie dużej dokładności pomiarów, (odchylenie od wartości teoret. $\pm 0,3\%$). Podano dokładny sposób postępowania oraz sposób obliczania poprawki na nadmiar zużytego roztworu soli rzućowej. Oznaczenia można przeprowadzać w kwaśnym roztworze; sole metali kolorowych: Cu, Co i Ni — nie przeszkadzają.

437W 545.81:546.193.04:546.289.04:545.1:545.22/223 25 — 11,54

Fischer W., Harre W., Freese W. (Institut f. anorganische Chemie der T. H. Hannover): **Oznaczanie arsenu i germanu po ich oddzieleniu i rozdzieleniu.** „Bestimmung von Arsen und Germanium nach ihr Abtrennung durch Verteilen“. Angew. Chem., t. 66, Nr 6, marz. 54, s. 165; A4, 5 str., 1 wyk., 3 tabl., 20 poz. bibl. — Stwierdzono, że sole arsenu trójarwartościowego i germanu czterowartościowego dadzą się ekstrahować za pomocą CCl_4 (lub podobnych rozpuszczalników) z wodnych roztworów silnie zakwaszonych kwasem solnym. Inne pierwiastki, łącznie z arsenem pięciowartościowym, przechodzą do CCl_4 conajwyżej w śladach. Przez wyklócenie wyciągu z czterochloru węgla z wodą przeprowadza się AsCl_3 wzgl. GeCl_4 ponownie do roztworów wodnych. Oddzielony arsen oznacza się, zależnie od zawartości, bromianometrycznie, jodometrycznie lub kolorymetrycznie; zaś german wagowo (jako GeO_2) lub kolorymetrycznie. Rozdzielanie Ge i As przeprowadza się przez ekstrakcję GeCl_4 po utlenieniu As (III) do As (V). Następnie oddziela się arsen po redukcji do As (III). Metoda oddzielania daje dobre rezultaty wobec nadmiaru obcych kationów. Uzyskano również skuteczne wyniki rozdzielania Ge i As dla stosunków wagowych od 1 cz. Ge na 10^6 cz. As, do 10^6 cz. Ge na 1 część As.

438W 545.212:546.33.04 25 — 11,54

Herzka A. (The Chemical Supply Co. Ltd., Barking, Essex): **Szybka metoda miareczkowa oznaczania sodu.** „A rapid volumetric estimation of sodium“. Chem. a. Industry, Nr 8, luty 54, s. 221; A4, 42 wiersze, 7 poz. bibl. — Metoda oznaczania sodu na drodze strącania octanu sodowo-cynkowo-uranylowego jest metodą mało dokładną i powolną. Uproszczono metodę Hurka: piroantymonian sodowy strąca się w obecności alkoholu etylowego; po 0,5 min. mieszanii osad się odsadza, a przesącz miareczkuje 0,1 n HCl (wobec wskaźnika lub do pH 2,8, mierzzonego pH-metrem o elektrodach szklanej i kalomelowej, połączonych kluczem elektrolitycznym). Czas trwania oznaczenia: 2—3 minuty. Dokładność: 0,5%.

439W 543.371:546.264.04:621.187.15 25 — 11,54

Parkhouse D. (British Electric Authority, Groydon, Surrey): **Oznaczanie wolnego i związanego dwutlenku węgla w kondensacie i wodzie zasilającej kotły oraz sprawdzenie metody na znanych zawartościach dwutlenku węgla.** „The determination of free and combined carbon dioxide in condensates a.

boiler feed waters, and standardization of the method against known amounts of carbon dioxide." Chem. a. Industry, Nr 45, list. 53, s. 1197; A4, 2 str., 1 rys. — Omówiono normalnie stosowane miareczkowe metody analityczne oraz podano dokładny opis nowej metody, polegającej na odpędzeniu rozpuszczonego w wodzie CO_2 (powietrzem bez CO_2 , przepływającym przez badaną próbkę, wielokrotnie zawracanym) i absorpcji w 0,1 n NaOH. Nadmiar odmiareczkowuje się 0,1 n HCl - CO_2 całkowity (związany + wolny) oznacza się po uprzednim zakwaszeniu próbki H_2SO_4 . Omówiono dokładność metody (przy oznaczaniu CO_2 w stężeniu 0,5—1,5 części (milion, uzyskano odchylenia dochodzące do 10%).

440W 545.721:542.2 25—11,54

Wykrywanie śladów tlenu. Nowy aparat dla użytku przemysłowego i laboratoryjnego. „Detection of traces of oxygen. A new instrument for industrial and laboratory use.” Chem. Age, t. 69, Nr 1796, grud. 53, s. 1226; A5, 1 str. — Przyrząd tzw. „Deoxo Indicator” firmy Baker Platinum Ltd. pozwala na wykrywanie niewielkich domieszek tlenu (od 0,001% do 1,0%) w gazach obojętnych takich, jak: wodór, azot, dwutlenek węgla, węglowodory nasycone. Przez doprowadzenie pewnej ilości wodoru (o ile nie jest obecny w badanym gazie) wobec katalizatora wiąże się tlen, a wydzielone ciepło reakcji jest proporcjonalne do stężenia tlenu w badanej próbce. Przyrząd może służyć również do pomiaru domieszek wodoru, o ile pracuje przy nadmiarze tlenu.

441W 543.862.2:665.51 25—11,54

Pasquinelli E. A. (Destileria de Yacimientos Petroliferos Fiscales, Puerto Eva Peron, Argentina): **Szybkie oznaczanie węglowodorów aromatycznych we frakcjach ropy. Absorpcja kwasem pikrynowym-nitrobenzenem.** „Rapid determination of aromatics in petroleum fractions. Absorption with picric acid-nitrobenzene.” Anal. Chem., t. 26, Nr 2, luty 54, s. 329; A4, 13,3 str., 8 wyk., 1 rys., 8 tabl., 22 poz. bibl. — Opisano kolorymetryczną metodę wykrywania węglowodorów aromatycznych za pomocą reakcji barwnych z roztworem kwasu pikrynowego w nitrobenzenie, oraz metodę oznaczania tych związków za pomocą tego samego odczynnika. Oznaczenie polega na skłóceniu 10 ml próbki z odczynnikiem i odczycie zmian objętości. Metoda jest specyficzna dla węglowodorów aromatycznych i daje dokładne wyniki ($\pm 1\%$), jeżeli oznaczy się (z przebiegu destylacji) średni ciężar cząsteczkowy oznaczanych węglowodorów. Czas oznaczania około 20 minut.

442W 545—2/—3 25—11,54

Nutten A. J. (The University, Birmingham): **Rozwój w stosowaniu głównych wzorców i wskaźników.** „Developments in the use of primary standards and indicators.” Chem. Age, t. 70, Nr 1800, stycz. 54, s. 123; A5, 6 str., 33 poz. bibl. — Przegląd wyników badań, prowadzonych w ciągu ubiegłych 2 lat nad zastosowaniem nowych wzorców i wskaźników oraz wyjaśnieniem spornych punktów w stosowaniu dawnych. Podkreślono zalety substancji, stosowanych obecnie w acydymetrii, alkalimetrii, scharakteryzowano trwałość tych związków w roztworach o różnym stężeniu, odporność na podwyższoną temperaturę itp. Omówiono wzorce dla różnych działów analizy objętościowej, a więc: jodometrii, reakcji „redox”, odczynnika Karola Fischera itp. Oddzielne badania poświęcono wskaźnikom dla pracy w środowiskach innych niż woda, wskaźnikom „redox”, miareczkowaniu kwasem askorbinowym, wskaźnikom adsorpcyjnym i innym.

443W 581.192:631.423.1/7:545.82:546.27.04 25—11,54

Dible W. T., Truog E., Berger K. C. (University of Wisconsin, Madison, Wis.): **Oznaczanie boru w glebach i roślinach. Uproszczona metoda kurkumowa.** „Boron determination in soils and plants. Simplified curcumin procedure.” Anal. Chem., t. 26, Nr 2, luty 54, s. 418; A4, 3 str., 2 wyk., 4 tabl., 14 poz. bibl. — Podano trzy przepisy dla oznaczania boru: 1. Oznaczanie łatwo rozpuszczalnego boru w glebach; II. Oznaczanie boru całkowitego w glebach; III. Oznaczanie boru w tkankach roślinnych. Przepisy te różnią się jedynie sposobem przygotowania próbki. Po otrzymaniu roztworu boru, zawartość boru (od 0,0 do 2,0 μg B/ml) oznacza się spektrofotometrycznie po reakcji z kurkumą. Pomiar absorpcji roztworu przy 540 m μ . Wyniki oznaczeń opisaną metodą są zgodne z wynikami metody chinalizarynowej.

444W 543.848:546.13.04:546.14.04 25—11,54

Jureček M., Večera M. (Organicko-analytická laboratoř, Pardubice-Rybitví): **Merkurymetryczne mikrooznaczanie chloru**

i bromu w organicznych związkach. II. „Mercurimetrické mikrostanovení chloru a bromu v organických látkách. II.” Chem. Listy, t. 46, Nr 10, paźdz. 52, s. 620; A4, 2 str., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Podano ulepszoną metodę oznaczania chloru i bromu w organicznych związkach, stosując do miareczkowania nadchloran albo azotan rtęciowy i dwufenylokarbazon jako indykator. Jest to modyfikacja metody Dennstedt’a-Pregla.

445W 545.84:577.16 B 25—11,54

Komenda J. (Lachema n.p. Brno): **Wykrywanie kwasu foliowego przy pomocy chromatografii na bibule.** „Detekce kyseliny listové při chromatografii na papíře.” Chem. Listy, t. 47, Nr 12, grud. 53, 1877; B5, 1 str., 4 poz. bibl. — Opracowano metodę wykrywania kwasu foliowego przy pomocy chromatografii na bibule. Wyszuszone chromatogramy zadawano chlorkiem tytanu, a następnie N-naftyloetylenodwuaminią lub α -naftyloaminą, obserwując fluorescencję w świetle nadfioletowym.

446W 546.3.04:541.123.5:545.84 25—11,54

Samuelson O., Lunden L., Schramm K. (Institut für technische Chemie Chalmers Technische Hochschule, Göteborg): **O zastosowaniu wymienniczy jonów w analitycznej chemii. XXVII. Oddzielanie metali za pomocą wymienniczy jonów w postaci cytrynianu.** „Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. XXVII. Metalltrennungen mit Anionenäustauschern in Citraform.” Z. anal. Chemie, t. 140, Nr 5, 53, s. 330; A5, 5 str., 5 tabl., 2 poz. bibl. — Podano sposób oddzielania Mg, Ca, Sr, Ba, od V, Fe, Cu, Ni, Co, polegający na przepuszczeniu badanego roztworu w postaci cytrynianów przez kolumnę z wymienniczym jonowym. Do wycieku przechodzą ilościowo metale ziem alkalicznych, pozostałe metale są zatrzymane na kolumnie. Błąd oznaczenia nie przekracza 0,6%.

447W 545.71:66.02:545.821 25—11,54

Nowy przyrząd do analizy gazów. „New gas analyser.” Chem. Age, t. 70, Nr 1799, stycz. 54, s. 18; A5, 0,5 str. — Notatka z francuskiego ośrodka badań lotniczych: Office National d’Etudes et de Recherches Aeronautiques, Chatillon-sous Bagneux, podaje opis nowego aparatu do analizy gazów, opartego na zasadzie selektywnej absorpcji promieni podczerwonych przez różne gazy. Przyrząd pozwala na analizę mieszanin, zawierających CO , CO_2 , NH_3 , HCN , SO_2 i większość węglowodorów. Z pomocą tego aparatu można uzyskać dokładność pozwalającą na oznaczenie stężeń rzędu kilku części na milion. Aparat może być połączony z przyrządem samopiszącym, kontrolującym lub alarmowym.

V CHEMIA BIOLOGICZNA

448W 547.824:577.16 B 25—11,54

Peterson E., Sober H. (National Cancer Institute): **Otrzymywanie krystalicznych fosforowych pochodnych witaminy B₆.** „Preparation of crystalline phosphorylated derivatives of vitamin B₆.” J. amer. chem. Soc., t. 76, Nr 1, stycz. 54, s. 169; A4, 6 str., 7 wyk., 3 tabl., 36 poz. bibl. — Otrzymano fosforan 5-pirydoksoaminy, fosforan pirydoksalowy, fosforan 5-pirydoksynowy, fosforan 5-ekspirydoksynowy. Z pirydoksoaminy i dezoksypirydoksyny otrzymano wymienione związki przez ogrzewanie z mieszaniną kwasu fosforowego i pięciotlenku fosforu. Pochodną pirydoksalu przygotowano przez utlenienie pochodnej pirydoksoaminy za pomocą dwutlenku manganu. Pochodną pirydoksyny otrzymano również z pochodnej pirydoksoaminy przez oduaminowanie. Produkty oczyszczano drogą chromatografii.

449W 577.16B:582.26 25—11,54

Ericson L. E., Banhidi Z. G. (Royal Inst. of Technol., Stockholm): **Występowanie wzrostowych czynników bakterii rozkrewnych witaminie B₁₂ i kwasowi folinowemu w niektórych wodorostach brunatnych i czerwonych.** „Bacterial growth factors related to vitamin B₁₂ and folic acid in some brown and red seaweeds.” Acta chem. scand. t. 7, Nr 1, 53, s. 167; B5, 5,5 str., 2 tabl., 12 poz. bibl. — Wyciągi wodne z trzech brunatnych i trzech czerwonych alg morskich badano na zawartość witaminy B₁₂, kwasu folinowego i kwasu foliowego. Testy biologiczne, przeprowadzone trzema różnymi rodzajami bakterii mlekowych, wykazały obecność witaminy B₁₂ w jednym brunatnym gatunku algi, Laminaria saccharina, i w dwóch gatunkach czerwonych, Polysiphonia nigrescens i Rhodomela subfusca, w stężeniach 0,5—1,0 μg (1 g suchej masy). Wykryto również kwas folinowy i kwas foliowy.

W 541.144.7:581.132:539.169 25 — 11,54
 Holzer H. (Institut f. Org. Chemie der Univ. München): **Chemi-
 zm i energetyka fotosyntezy w roślinach.** „Chemie und
 Energetik der pflanzlichen Photosynthese.“ Angew. Chem.,
 t. 66, Nr 3, luty 54, s. 65; A4, 10,5 str., 14 wyk., 4 tabl., 33
 poz. bibl. — Omówiono stronę chemiczną i energetyczną foto-
 syntezy w roślinach. Podkreślono, że odbudowa węglowod-
 anów w procesie oddychania tkanek roślinnych i zwierzę-
 cych nie wykazuje zasadniczych różnic. Fotosynteza w zielo-
 nych częściach roślin wydaje się być odwróceniem procesów
 oddychania. Wodór w postaci uwodornionego koenzymu, oraz
 energodajny fosforan pochodzą z fotolizy wody. Na podsta-
 wie tych założeń przedyskutowano wydajność kwantów energii
 przy fotosyntezie. Omówiono zasadnicze typy fotosyntetycz-
 nej reakcji odbudowy węglowodanów oraz metodę badań (za
 pomocą CO₂) oznaczonym C.

451W 576.343 25 — 11,54
 Suschny O., Broda E., Sverak L. (Universität Wien): **Metody
 badania przemiany materii pojedynczych kultur tkanek.** „Me-
 thode zur Untersuchung des Stoffwechsels einzelner Gewebe-
 kulturen.“ Mh. Chem., t. 83, Nr 4, lip.-sierp. 52, s. 1091; B5,
 3,5 str., 2 poz. bibl. — Podano przebieg zmian, zachodzących
 wewnątrz komórek badanej tkanki. Zaobserwowano asymila-
 cję cukru, wydzielanie CO₂. Promieniami ultrafioletowymi
 badano zawartość nukleoprotein w tkance. Mierzono aktyw-
 ność tych przemian wewnątrz komórki.

452W 581.143.04:547.586.2 25 — 11,54
 Matell M. (Royal Agricult. College, Uppsala): **Kwasy α —
 N-aryloamino-korboksyłowe jako regulatory wzrostu roślin.**
 „α-N-Arylamino-carboxylic acids as plant growth-regulators.“
 Acta chem. scand., t. 7, Nr 1, 53, s. 228; B5, 1,5 str., 6 poz.
 bibl. — Podjęto prace nad badaniem kwasów typu
 $\text{Ar}-\frac{\text{NH}}{\text{R}}\text{CH}-\text{COOH}$ z punktu widzenia ich czynności auksy-
 nowej. Przedyskutowano związek pomiędzy tymi kwasami
 a naturalnymi aminokwasami z jednej strony i kwasami α-
 arylooksy-alkilo-karboksyłowymi jako czynnikami auksyno-
 wymi z drugiej strony. Opisano otrzymywanie optycznie czyn-
 nego kwasu α-anilino-propionowego oraz trzech izomerycz-
 nych kwasów α-dwuchloroanilino-propionowych o położeniach
 chloru odpowiednio: 2, 4; 2,5 i 3,4.

453W 577.16 B12:542.938
 Armitage J. B., Cannon J. R., Johnson, A. W. i inni. (Univer-
 sity of Cambridge, Glaxo Laboratories Ltd.): **Chemia grupy
 witaminy B₁₂ Część III. Przebieg hydrolitycznej odbudowy.**
 „Chemistry of the vitamin B₁₂ group. Part III. The course of
 hydrolytic degradations.“ J chem. Soc., grud. 53, s. 3849; B5,
 15 str., 4 tabl., 55 poz. bibl. — Badano hydrolizę witaminy B₁₂
 w różnych warunkach doświadczalnych. Złożona mieszanina
 zasadowych, obojętnych i kwaśnych produktów reakcji była
 badana przy pomocy elektroforezy bibułowej, która się oka-
 zała najwygodniejszą metodą analityczną. Stwierdzono, że wi-
 tamina B₁₂ posiada trzy pierwszorzędowe grupy aminowe, któ-
 re można hydrolizować do odpowiednich kwasów. Otrzyma-
 no w ten sposób trzy kwasy mono-, trzy dwu- i jeden trój-
 zasadowe. Z kwasów tych otrzymano z powrotem witaminę.
 Opracowano warunki hydrolitycznego oderwania nukleotydu
 5,6-dwumetylobenzimidazolowego oraz otrzymano go w posta-
 ci krystalicznej. Autorzy przypuszczają, że 1-aminopropan
 — 2-ol jest związany wiązaniem estrowym z nukleotydem
 i wiązaniem amidowym z resztą cząsteczki. Stwierdzono, że
 końcowy produkt kwaśnej i zasadowej hydrolizy, zawierający
 kobalt, posiada szereg grup kwasowych.

TECNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

454G 771.6/7:546.57 25 — 12,54
 Wasiljew S. W.: **Regeneracja srebra z alkalicznych roztwo-
 rów utrwalaczy działaniem światła.** „Riegeneracija sriebra
 iz szčecelocnych roztworow fiksaža diejstwjem swieta.“
 Ž. prikl. Chim., t. 27, Nr 3, marz. 54, s. 258; B5, 6,5 str., 3 tabl.,
 7 poz. bibl. — Przedstawiono fotochemiczną metodę regenera-
 cji srebra z roztworów utrwalaczy o zawartości 7—8% NaOH,
 polegającą na działaniu światła i reduktorów chemicznych.
 Zastosowanie reduktorów zmniejsza około 5 razy zużycie
 NaOH. Środkiem zastępującym NaOH może być krzemian
 sodu.

455G 661.254 25 — 12,54
 Griessbach R., Reinhardt P.: **Odnitrowanie otrzymanego w pro-
 cesie przeróbki gipsu kwasu siarkowego zawierającego ni-
 trozę.** „Über die Denitrierung nitrore-haltiger Schwefelsäure
 des Gipsschwefelsäureprozesses.“ Z. anorg. Chemie, t. 272,
 s. 1—4, luty 53, s. 10; B5, 12 str., 1 rys., 10 wyk., 10 poz.
 bibl. — Kwas siarkowy otrzymany z przeróbki gipsu zawiera
 nitrozę w niewielkich ilościach. Przebadano przyczyny będące
 tego powodem. Kwas amidosulfonowy jest dobrym, lecz nie-
 ekonomicznym środkiem usuwającym nitrozę. Najekonomicz-
 niejszym środkiem do tego celu jest siarkowodor, zanieczysz-
 cza jednak kwas siarką koloidalną — nad której usuwaniem
 prace są w toku.

456W 674.88:547.724.1.07 25 — 12,54
 Leibnitz E., Lange G. (Inst. für Chem. Technologie d. Karl-
 Marx Univ., Leipzig): **O zagadnieniu otrzymywania furfurułu
 z torfu (ciąg dalszy i zakończenie z n-ru 9, t. 5, s. 500).** „Zur
 Frage der Gewinnung von Furfurol aus Torf“. Chem. Techn.,
 t. 5, Nr 10, paźdz. 53, s. 578; A4, 3 str., 2 rys., 3 wyk., 1 tabl.,
 19 poz. bibl. — Wykazano, że zawarte w torfie pentozany
 w ilości zmiennej, zależnie od pochodzenia, można przepro-
 wadzić w furfurol drogą zamykającej pierścien hydrolizy
 kwaśnej. Zastąpienie łatwo dostępnego kwasu solnego innym
 kwasem, np. bromowodorowym, prowadzi do produktu suro-
 wowego, wolnego od hydroksymetylofurfurułu. Zastosowanie ciś-
 nienia i natychmiastowe odpędzenie furfurułu konieczne jest,
 gdyż w przeciwnym razie obecne wysokocząsteczkowe sub-
 stancje fenolowe tworzą w środowisku kwaśnym znaczne ilości
 żywicy, które wiążą wytworzony produkt. Małe ilości pro-
 duktu i wysokie rozcieńczenie nie wróżą metodzie pomyślnego
 rozwiązania w skali technicznej. Ostatecznie o opłacalności
 chemicznej przeróbki torfu decyduje równoległy rozwój in-
 nych jego zastosowań (obróbka termiczna, zastosowanie ja-
 ko paliwa).

457W 665.54:614.84:658.283 25 — 12,54
 Thomson A. G.: **Bezpieczeństwo przeciwpożarowe w rafine-
 riach.** „Fire protection built in refineries“. Chem. Age, t. 70,
 Nr 1804, luty 54, s. 371; A5, 3 str., 3 fot. — Omówiono środki
 bezpieczeństwa stosowane w rafineriach. Najważniejszym
 czynnikiem są odpowiednie projekty budowy (rozmięszczenie
 aparatury, sieć kanalizacyjna, zastosowanie betonów ognio-
 odpornych do konstrukcji stalowych, hermetyczne silniki elek-
 tryczne) oraz przepisy bezpieczeństwa i odp. urządzenia prze-
 ciwpożarowe.

458W 665.44:662.743 25 — 12,54
 Bögnér F. (Berlin): **Uszlachetniająca przeróbka węgla brunat-
 nego na materiały pędne i smarne przez dodanie wodoru.** „Die
 Veredlung von Braunkohle zu Treib- und Schmierstoffen unter
 Wasserstoffzusatz“. Chem. Techn., t. 5, Nr 10, paźdz. 53, s. 565;
 A4, 6 str., 5 rys., 5 wyk., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Podano prze-
 gląd technologii otrzymywania paliw ciekłych i smarów dro-
 gą uwodorniania i syntezy. Technologia ta w skali wielko-
 technicznej jest w tym stopniu realizowana, że wymagania
 przemysłu motorowego mogą być w znacznej części spełnio-
 ne. Poszczególne warianty metody pozwalają, wychodząc z te-
 go samego surowca, tj. węgla brunatnego, dopasować się do
 wahań w wymaganiach co do ilości i jakości, przy czym każ-
 dy proces można prowadzić w sposób jak najbardziej ekono-
 miczny i celowy. Załączono zestawienie porównawcze zuży-
 cia surowców i energii oraz charakterystykę technologicznie
 uwarunkowanych jakościowych różnic produktów.

VII. B. Przerób produktów suchej destylacji

459W 66.074.371 25 — 12,54
 Taubert L., Morlet J. (Gaz de France): **Porównanie dwóch me-
 tod oczyszczania gazu na drodze mokrej.** „Parallèle entre
 deux types d'épuration du gaz par voie liquide“. Chimie et
 Ind., t. 71, Nr 2, luty 54, s. 273; A4, 4 str. — Omówiono: zasa-
 dy oczyszczania gazu od H₂S metodami adsorpcyjno-desorpcyj-
 nymi i metodami chemicznymi utleniająco-redukującymi re-
 akcje wtórne, zachodzące w obecności innych składników
 (CO₂, HCN, O₂, NH₃, żywice, smoły). Porównano obie grupy
 metod oczyszczania pod względem otrzymanych produktów
 oraz przedyskutowano czynniki wpływające na właściwy wy-
 bór metody.

VII. C. Masy plastyczne. Guma

460W 678.048 25 — 12,54

Beau X.: **Studia nad działaniem niektórych dezaktywatorów i specjalnych antyutleniaczy na starzenie i barwienie białych mieszanek**. „Etude de l'action de certains desactiveurs et anti-oxygènes spéciaux sur le vieillissement et la coloration des mélanges blancs. Rev. Gen. Caout., t. 31, Nr 1, stycz. 54, s. 49; A4, 5 str., 3 tabl., 6 wyk., 28 fot., 6 poz. bibl. — Studia nad niektórymi antyutleniaczami do białych mieszanek pozwoliły wypuklić nadzwyczajne własności takich antyutleniaczy jak: Ionol, Santowhait Crystal oraz 2246. Dają one znakomitą wytrzymałość na sztuczne starzenie. Artykuł omawia również korzyści z połączenia tych antyutleniaczy z dezaktywatorem.

461W 678.012.332 25 — 12,54

Tournier J.: **Możliwości stosowania podchlorynu sodu w lateksie**. „Possibilités d'emploi du chlorite de sodium dans le latex”. Rev. Gen. Caout., t. 31, Nr 1, stycz. 54, s. 46; A4, 3 str., 3 wyk., 1 tabl. — Utlenianie kauczuku przy pomocy chlorynu sodu może zachodzić w kauczuku w stanie stałym lub w postaci zawiesiny wodnej. Artykuł omawia badania przeprowadzone nad działaniem chlorynu sodu na lateks kauczuku naturalnego. Omówiono dwie metody prowadzenia procesu: jedna przy pH = 3, druga przy pH = 7.

462W 678.044.47:547.789.6—269.1.09 25 — 12,54

Zenit. „Le Zenit”. Rev. Gen. Caout., Nr. 6, czerw. 53, 387; A4, 0,5 str. — Produkt ten stosuje się jako przyspieszczacz, a w większych dawkach działa on jako antyutleniacz, a właściwie „dezaktywator”. Jest to sól cynkowa merkaptobenzoizolu. Stosuje się do wyrobów jasnych. Artykuł zawiera receptę mieszanki z zastosowaniem Zenitu.

463W 678.012.334:678.046.123 25 — 12,54

Van Amerongen G. J.: **Wpływ sadzy na utlenianie kauczuku naturalnego**. „L'influence du noir de corbone sur l'oxydation du caoutchouc naturel”. Rev. Gen. Caout., Nr 8, sier. 53, s. 587. — Dla wyjaśnienia wpływu sadzy na utlenianie kauczuku zastosowano pomiary rozpuszczalności tlenu w kauczuku naturalnym oraz szybkości utleniania. Stwierdzono, że wielkości te rosną wraz ze wzrostem powierzchni stosowanej sadzy. Wyższa odporność na ścieranie mieszanek zawierających sadze piecowe w stosunku do mieszanek zawierających sadze kanałowe, tłumaczy się mniejszą szybkością utleniania wynikającą z mniejszej rozpuszczalności tlenu.

464W 678.014:534.321.9 25 — 12,54

Hatfield P.: **Metoda pomiarów grubości gumy za pomocą ultradźwięków**. „Méthode de mesure de l'épaisseur du caoutchouc au moyen d'ultrasons basés sur des déphasages”. Rev. Gén. Caout., Nr 3, marz. 53, s. 206; A4. — Pomiar grubości w przypadkach gdzie tylko jedna powierzchnia jest dostępna. Metoda ta stosuje częstotliwość 50 kilocykli na sekundę. Służy ona do mierzenia grubości gumy od 5 do 20 mm z dokładnością do 1 mm.

465W 679.5.028:537.533.9 25 — 12,54
p. 678.5/8:678.028.29

Promienie katodowe utwardzają masy plastyczne. „Cathode rays cure plastics”. India Rubb. World (Chicago) mieś., t. 128, Nr 4, lip. 53, s. 496; A4, 29 wierszy. — Odkryto, że promienie katodowe mają zdolność utwardzania giętkich zbiorników z mas plastycznych i zwiększają ich odporność na działanie wielu rozpuszczalników. Przewiduje się zastosowanie tej techniki do tworzyw lanych i formowanych.

466W 542.945.2:539.169:678.044 25 — 12,54

Gurjanowa P. N. (Fiz.-chim. Institut im. Karpowa, Moskwa): **Pewne reakcje wymiany siarki**. „Niektóre reakcje obrotu siarki”. Ż. fiz. Chim., t. 28, Nr 1, stycz. 54, s. 67; B5, 6 str., 1 tabl. — Podgrzewanie mieszanin siarki elementarnej z organicznymi jej związkami powoduje wymianę atomów siarki. Przy pomocy radioaktywnej siarki elementarnej autorzy zbadali tę reakcję na przykładzie 9 jedno- lub wieloskładników organicznych, przy czym stwierdzili które atomy i w jakim stopniu podlegają wymianie. Poza tym zbadali reakcję p-toluenomerkaptanu z SCl_2 i S_2Cl_2 , nie stwierdzając wymiany, tylko powstawanie dwutoluenotrójsiarczku. Autor sugeruje, że związki łatwo wymieniające siarkę będą przyspieszać proces wulkanizacji.

467W 679.5.029.2:621.793:66.083.4 25 — 12,54
p. 678.5/8:678.029.66

Seiter G. J.: **Metalizacja mas plastycznych w próżni**. „Vacuum metallising of plastics”. India Rubb. World (Chicago), mieś., t. 128, Nr 4, lip. 53, s. 493; A4, 3,5 str., 4 fot. — Metalizacja polega na powlekanii przedmiotów warstwą metalu, np. glinu, cynku, złota itp., przez stapianie i odprowadzanie go w komorze próżniowej. Urządzenie do metalizacji składa się z komory próżniowej, układu pomp, dających próżnię rzędu 0,5 mikrona, parownika (najprościej drut wolframowy przez który przepuszcza się prąd o wysokim natężeniu) oraz ram do zawieszania przedmiotów. Otrzymuje się powłoki o grubości 0,02 mikrona, odznaczające się metalicznym połyskiem. Dla zabezpieczenia od ścierania powierzchnię lakieruje się. Opisana metoda jest prosta, szybka i znacznie ekonomiczniejsza od metalizacji elektrolitycznej, a zakres jej stosowalności jest większy. Z mas plastycznych otrzymuje się na tej drodze efektowne zabawki, biżuterię itp.

468W 678.771.2 25 — 12,54
p. 673.742.2—945.245.32—19:678.762.2—134.532—19

Holub F.: **Mieszanki z chlorosulfonowanego polietyleny i kopolimerów butadien-akrylonitrylu**. „Blends of chlorosulfonated polyethylene with butadiene-acrylonitrile copolymers”. India Rubb. World (Chicago), mieś., t. 128, Nr 5, sier. 53, s. 639; A4, 0,25 str. — Chlorosulfonowany polietylen po zwulkanizowaniu odznacza się wybitną odpornością na ozon; kopolimery butadien-akrylonitrylu mają natomiast dobrą odporność na oliwę. Odkryto, że można oba te tworzywa mieszać w dowolnych stosunkach, otrzymując gatunki o rozmaitej odporności na ozon i oliwę. Specjalnie interesująca jest mieszanka o zawartości 25% chlorosulfonowanego polietyleny. Warunki wulkanizacji i ilości dodatków muszą być odpowiednio dobrane. (Wg. referatu wygł. na posiedzeniu Rubb. Division A. C. S. w Chicago we wrześniu 53 r.).

469W 541.64:547.419.5 25 — 12,54

Speck S. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware): **Polimery kondensacyjne zawierające krzem**. „Silicon — containing condensation polymers”. J. org. Chem., t. 18, Nr 12, grud. 53, s. 1689; B5, 12 str., 3 tabl., 13 poz. bibl. — Z dwuzasadowych kwasów krzemorganicznych otrzymano poli-amidy i poliestry o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Produktami wyjściowymi były np. dekametylenodwuamina i bis (p-karboksyfenylo) dwumetylo-silan, sześciometylenodwuamina i 1,3-bis(p-karboksyfenylo)-czterometylo-dwusiloksan, glikol etylenowy, bis (p-karboksyfenylo) dwumetylosilan itp. Oznaczono temperatury mięknienia polimerów; otrzymano z nich włókna, oznaczając własności mechaniczne. Własności omawianych polimerów krzemowych różnią się nieznacznie od analogicznych pochodnych węgla.

470W 542.952.6:547.538.141 25 — 12,54

Rosen M. (Brooklyn College, New York): **Badania nad dime-ryzacją styrenu w wodnym roztworze kwasu siarkowego**. „Studies on the dimerization of styrene in aqueous sulfuric acid”. J. org. Chem., t. 18, Nr 12, grud. 53, s. 1701; B5, 5 str., 1 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Podczas reakcji styrenu z roztworem kwasem siarkowym powstaje mieszanina dimerów, w której głównym składnikiem jest najczęściej 1,3-dwufenylobuten-1. Badano wpływ czasu, temperatury i kwasowości na przebieg reakcji otrzymując, zależnie od warunków procesu, różne zawartości dimeru nasyconego dimeru nienasyconego i wyższych polimerów w mieszaninie poreakcyjnej.

VII. D. Półprodukty i Barwniki

471W 547.561.07:661.727.4:547.535.1.09 25 — 12,54

Zakłady petrochemiczne BA-Shawinigan. Produkcja fenolu i acetonu z kumenu. „Ba-Shawinigan petrochemicals plant. Phenol and acetone production from cumene”. Chem. Age., t. 70, Nr 1807, luty 54, s. 513; A5, 4 str., 3 fot., 1 tabl. — Opis fabryki o produkcji 6000 ton fenolu i 3500 ton acetonu rocznie. Kumen otrzymuje się w reakcji benzenu i propyleny w obecności katalizatora (kwas fosforowy na krzemionce); kumen utlenia się do wodoronadtlenku, który pod katalitycznym wpływem substancji kwaśnych rozkłada się na fenol i aceton. Podkreślono nowoczesne wyposażenie zakładu w sprzęt analityczny (spektrofotometrię); poruszono sprawy produktów ubocznych. Na marginesie podano zestawienie produktów zakładów przemysłu naftowego w Kanadzie.

472W 539.166.93:66.091 25 — 12,54

Badania atomowe. „Atomic research”. Chem. Age, t. 69, Nr 1795, list. 53, s. 1170; A5, 0,5 str. — Na uniwersytecie w Birmingham podjęto badania nad zastosowaniem promieni gamma do przyspieszania i ułatwiania reakcji chemicznych w przemyśle barwników i innych syntetycznych produktów, otrzymywanych z cukru, węgla, produktów naftowych itp.

473W 668.812.5:541.651 25 — 12,54

Holbro Th. (Ciba, A. G. Basel): **Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i związki heterocykliczne jako nowe materiały wyjściowe do syntezy barwników.** „Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen”. Chimia (Zürich), t. 8, Nr 3, marz. 54, s. 57; A4, 8 str., 3 tabl., 22 poz. bibl. — Omówiono możliwości wykorzystania związków wielopierścieniowych, otrzymanych ze smoły i węgla, jako surowców do produkcji barwników. Omówiono szczegółowo barwniki, oparte o następujące związki wielopierścieniowe: pyren, chryzen, fluoranten. Poza tym wspomniano o pracach, opartych o inne związki wielocykliczne — węglowodory i heterocykliczne: trifenyle, picen, perylen, rubicen, dekacylen, pochodne siarkowe, tlenowe, azotowe. Rozpatrzono zależności między budową barwnika a jego własnościami barwiącymi, wiążącymi i wytrzymałościowymi.

474W 620.197.6:620.192.46:669.1 25 — 12,54

Farrer R. W. (Chem. Research Labor. Teddington, Middlesex): **Nowa metoda oznaczania porowatości powłok na metalach żelaznych.** „A suggested method of evaluating the porosity of coatings on ferrous metals”. Chem. a. Industry, Nr 3, stycz. 54, s. 77; A4, 0,5 str., 3 poz. bibl. — Badanie porowatości powłok przez zanurzenie badanych próbek w stabilizowanej 15% zawieszynie siarki elementarnej w wodzie. Korozyjność zawieszyny odpowiada swoim działaniem 3% roztworowi chlorowodoru. Zwrócono uwagę na okres zapoczątkowania reakcji pomiędzy siarką a żelazem, mogący wynosić kilka godzin. Okres ten można skrócić przez dodanie rozpuszczalnych siarczków lub chlorków. Omówiono wyniki paru badań. Ilość utworzonego siarczku na metalu jest miarą porowatości powłoki.

475W 667.624.17:665.448:665.124.004.8 25 — 12,54

Gundermann E. (Borsdorf b. Leipzig): **Czarne pokrycia ochronne, produkowane ze szczególnym uwzględnieniem oszczędności surowców deficytowych.** „Schwarzanstriche unter besonderer Berücksichtigung der Einsparung von Mangelrohstoffen”. Chem. Techn., t. 5, Nr 11, list. 53, s. 641; A4, 7 str., 8 tabl., 16 poz. bibl. — Omówiono doświadczenia, których przeprowadzenie miało na celu otrzymanie bitumicznych powłok ochronnych, przy równoczesnym zaoszczędzeniu bitumów, paku ze smoły węglowej i twardego paku stearynowego. Przytoczone rezultaty wykazały, że możliwe jest częściowe zastąpienie klasycznych substancji bitumicznych znajdującymi się w NRD surowcami przy czym własności powłok nie tylko nie ulegają pogorszeniu, ale nawet zyskują na jakości. Jako substancje zastępcze nadają się doskonale: pak z wosku montanowego i pozostałości podestylacyjne syntetycznych kwasów tłuszczowych. Paki ze smoły węgla brunatnego dają z dodatkami paku z syntetycznych kwasów tłuszczowych i zmodyfikowanych fenoplastów i żywicy kumaronowej powłoki, równorzędne produktowi otrzymanemu z bitumów i paku ze smoły z węgla kamiennego. Istotną rolę spełnia dodatek olejów smołowych, w szczególności olejów ze smoły węgla brunatnego. Powłoki z dodatkiem olejów schną nieco powolniej. Przy większych dodatkach olejów otrzymuje się produkt o lepszych własnościach przez częściową kondensację z formaldehydem. Z olejów smołowych z dodatkiem paku z wosku montanowego i syntetycznego paku z kwasów tłuszczowych można otrzymać odporne na działanie atmosfery powłoki bez użycia substancji bitumicznych.

VII. G. Tłuszcze. Oleje. Woski i Detergenty

476W 665.345.4:542.941.7:542.952.1:545.823 25 — 12,54

Catravas G. N.: **O izomeryzacji powstającej w czasie katalizacyjnego uwodorniania olejów schnących.** „Sur l'isomérisation qui se produit au cours de l'hydrogénation catalytique des huiles siccatives”. C. r., t. 236, Nr 7, luty 53, s. 716; A4, 2 str.,

2 wykr., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Badano zjawisko wędrowki podwójnego wiązania, prowadzącego do powstania skoniugowanych rodników wieloetenowych w czasie częściowego uwodorniania rafinowanego oleju lnianego. Ilości produktów, które uległy izomeryzacji, oznaczono przez badanie widma absorpcyjnego w nadfiolecie. Stwierdzono, że maks. izomeryzacji (3,8% po 20 min.) osiągnięto z katalizatorem niklowym pozbawionym siarki. Wprowadzenie 1% siarki zwiększa wydajność izomeryzacji (9,8% po 30 min.).

VII. H. Środki lecznicze

477W 615.779.932 25 — 12,54

Barnden R. L., Evans R. M., Hamlet J. C. (Glaxo Laboratories, Ltd., Greenford): **Kilka preparatów zastoso-
wnika benzylopenicylinowo-etoksymrówkowego.** „Some preparative uses of benzylopenicyllinic-ethoxyformic anhydride”. J. chem. Soc., grud. 53, s. 3733; B5, 7 str., 2 tabl., 24 poz. bibl. — Podano metodę otrzymywania mieszanego bezwodnika benzylopenicylinowo-etoksymrówkowego z soli benzylopenicyliny i chloromrówczanu etylu. Bezwodnik reaguje z aminami dając amidy, z alkoholami dając estry i z tiolami dając tiolo-estry antybiotyku. Niektóre z otrzymanych pochodnych ulegają w wodnych roztworach hydrolizie dając wolną benzylopenicylinę. Wydaje się, że związki te ze względu na łatwość hydrolizy mogą znaleźć zastosowanie terapeutyczne.

478W 615.525:547.869.024 25 — 12,54

Mietzsch F.: **Rozwój środków antyhistaminowych i działających uspokajająco na centralny układ nerwowy.** „Die Entwicklung der Antihistaminmittel und zentral dämpfenden Mittel.” Angew. Chem., t. 66, Nr 13/14, lip. 54, s. 363; A4, 8 str., 7 wykr., 1 tabl., 46 poz. bibl. — Omówiono chemizm działania środków antyhistaminowych oraz sposoby ich otrzymywania. Wspomniano o nowym preparacie „Omeril”, otrzymanym w Eberfeld. Otrzymano również pochodne fenotiazyny, w której da się wyróżnić łagodne przejście od własności antyhistaminowych do własności uspokajających centralny układ nerwowy. Położenie atomu chloru w cząsteczce ma wielki wpływ na własności fizjologiczne.

479W 615.724.8:547.876:547.828 25 — 12,54

Hagenbach R. E., Hodel E., Gysin H. (Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel): **Nowa pochodna 1, 2, 4-trójazyny jako związek tuberkulostatyczny.** „Neue Derivate des 1, 2, 4-Triazins als Tuberkulostatika.” Angew. Chem., t. 66, Nr 13/14, lip. 54, s. 359; A4, 4 str., 5 tabl., 9 poz. bibl. — Opisano powstawanie i własności szeregu pochodnych merkaptotrójazynonów (z aromatycznymi lub alifatycznymi grupami podstawionymi), otrzymanych z tiosemikarbazonów odpowiednich aromatycznych lub alifatycznych α — ketokwasów. W tabelach zestawiono 57 połączeń omawianego typu. Wykazano, że niektóre merkaptotrójazynony, a zwłaszcza pochodne 4-pirydyłowe, odznaczają się dobrymi własnościami tuberkulostatycznymi. (in vivo) i małą toksycznością.

480W 615.779.933 25 — 12,54

Carter H., Clark R., Kohn P i inni (University of Illinois, Urbana, Illinois): **Streptotrycyna. I. Otrzymywanie, własności i produkty hydrolizy.** „Streptothricin I. Preparation, properties and hydrolysis products.” J. amer. chem. Soc., t. 76, Nr 2, stycz. 54, s. 566; A4, 3 str., 3 tabl., 14 poz. bibl. — Streptotrycyna jest zasadowym antybiotykiem, wytwarzanym przez Streptomyces lavendulae, posiadającym wzór sumaryczny C₂₀H₃₄N₈O₉. Podczas hydrolizy antybiotyku powstaje amoniak, dwutlenek węgla i trzy substancje dające dodatnią reakcję ninhydrynową. Jeden z produktów zidentyfikowano jako kwas dwuaminokapronowy. Opisano chromatograficzne rozdzielanie streptotrycyny od streptomycyny.

481W 615.779.933 25 — 12,54

Pettinga C., Stark W., Van Abeele F. (Eli Lilly and Company, Indianapolis): **Wyodrębnienie drugiego krystalicznego antybiotyku ze Streptomyces erythreus.** „The isolation of a second crystalline antibiotic from Streptomyces erythreus.” J. amer. chem. Soc., t. 76, Nr 2, stycz. 54, s. 569; A4, 2 str., 3 wykr., 1 tabl., 2 poz. bibl. — Streptomyces erythreus wytwarza dwa antybiotyki: erytromycynę i erytromycynę B. Podano metody rozdzielania tych substancji, opartą na chromatografii. Podano własności i częściową charakterystykę nowych antybiotyków.

VII I. Agrochemia

482W 632.951:547.558.1—113:547.26—122 25—12,54

Schrader G. (Farbenfabrik Bayer Werk, Elberfeld): **Chlorotion**. „Chlorothion”. Angew. Chem., t. 66, Nr 10, maj 54, s. 265; A4, 3 str., 3 tabl., 26 poz. bibl. — Omówiono powstawanie i własności chlorotionu, nowego, bezpiecznego dla zwierząt ciepłokrwistych insektycydu z szeregu estrów kwasu tiofosforowego. Jest to 3-chloro-4-nitrofenyldiometyltiofosforan, pochodna E-605. Stwierdzono, że nawet niewielka zmiana w układzie przestrzennym cząsteczki powoduje powstawanie połączeń, nie posiadających już własności toksycznych i własności zabójczych dla insektów w takim stopniu, jak chlorotion. Omówiono 8 wariantów.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

483W 541.123.59 25—12,54

Griessbach R.: **Selektywne działanie jonitów**. Selektive Wirkungen durch Ionenaustauscher. Angew. Chem., t. 66, Nr 1, stycz. 54, s. 17; A4, 10 str., 12 tabl., 47 poz. bibl. — Omówiono zastosowanie i selektywne działanie wymienników jonowych do wyodrębniania, wzbogacania i otrzymywania substancji, jak również do dokładnego oczyszczania roztworów. Podano przegląd metod rozdzielania jonów elektrolitów cząsteczkowej natury koloidalnej, nieelektrolitów i elektrolitów. Omówiono najnowsze zastosowania jonitów: 1) „wymiana kontaktowa” (możliwość wzajemnej wymiany zaadsorbowanych jonów między dwiema substancjami zdolnymi do wymiany); 2) wymienniki działające wybiórczo w stosunku do określonego składnika; 3) oddzielanie elektrolitów od nieelektrolitów; 4) żywice specjalne o jednoczesnym działaniu katalitycznym i inne.

484W 66.061.5:66.065.5:661.715.1:541.621 25—12,54

Scherwood P. W.: **Nowa metoda rozdzielania węglowodorów izomerycznych**. „Nouveau procédé de séparation des hydrocarbures isomères”. Chimie et Ind., t. 71, Nr 1, stycz. 54, s. 81; A4, 4 str., 7 poz. bibl. — Omówiono proces krystalizacji ekstrakcyjnej, polegający na dodaniu do rozdzielanej mieszaniny związku, posiadającego selektywną własność tworzenia związków kompleksowych, dających się wydzielić przez krystalizację i łatwo rozkładających się pod wpływem ciepła lub rozpuszczalnika na składniki początkowe. Proces ten omówiono na przykładzie mocznika, tworzącego związki kompleksowe z węglowodorami o łańcuchu prostym oraz tiomocznika, tworzącego związki addycyjne z węglowodorami, na które nie działa mocznik. Omówiono próby wykonywane na skalę półtechniczną.

485W 66.023:66.083.2:658.283 25—12,54

Webster A.: **Ostrożności w stosowaniu naczyń ciśnieniowych**. „Precautions in use of pressure vessels”. Chem. Age, t. 70, Nr 1804, luty 54, s. 374; A5, 3 str. — Przedyskutowano zasady projektowania (oparcie się na istniejących normach, własności i zmęczenie tworzywa, objętość naczynia jako funkcja objętości ładunku, armatura), przepisy bezpieczeństwa przy pracy i przy oczyszczaniu naczyń, zastosowanie tarcz bezpieczeństwa o znanej wytrzymałości mechanicznej zamiast zaworów bezpieczeństwa, zasady konserwacji i kontroli, ostrożności przy uruchamianiu, otwieraniu i opróżnianiu zbiorników ciśnieniowych.

486W 532.542.1:66.026 25—12,54

Metzner A. B. (Colgate-Palmolive-Peet Co. Jersey City, N. Jersey): **Projektowanie rurociągów na płyny nie-Newtonowskie**. „Pipe-line design for non-Newtonian fluids”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 1, stycz. 54, s. 27; A4, 8 str., 1 fot., 12 wyk., 2 tabl. — Nowa metoda umożliwia określenie na podstawie pomiarów laboratoryjnych wpływu zmiany szybkości przepływu, temperatury, stężenia zawiesiny w cieczy i średnicy rury na opór normalnego rurociągu. Przy braku danych doświadczalnych metoda umożliwia wykonanie modelu, który na podstawie jednego pomiaru daje niezbędne do projektowania informacje. Metoda nie ma zastosowania do cieczy, w których własności reologiczne są funkcją czasu) np. cieczy tiksotropowe). Część doświadczalną wykona-

no w zakresach: średnice rurociągu od 10—75 mm, pozorna liczba Reynoldsa od 0,43 — 1790.

487W 66.02:66.048 25—12,54

Atkins G. T. (Humble Oil a. Refining Co. Houston, Texas): **Metoda projektowania półek w kolumnach**. „A design method for bubble trays”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 3, marz. 54, s. 116; A4, 8,5 str., 1 rys., 9 tabl., 11 poz. bibl. — Metoda polega na zróżnicowaniu przekroju kolumny na cztery obszary o odmiennej charakterystyce: wymiana pomiędzy cieczą a oparami, eliminacja porywania cieczy, obszar zbiorczy przed wpływem na niższą półkę, obszar, na który spływa ciecz z półki górnej. Podano odpowiednie równania oraz przeciętne spotykane wielkości i wymiary. Omówiono zagadnienia rur przepływowych i przelewów, spadek ciśnienia. Dwa przykłady rachunkowe.

IX. A. Aparatura laboratoryjna

488W 61.365.3:536.421.1 25—12,54

Shanahan C. E. A., Cooke F. (British Iron and Steel Research Association, Sheffield): **Prosty oporowy piec węglowy do oznaczanie temperatury topnienia**. „A simple carbon resistor furnace for fusion point determination”. Chem. a. Industry, Nr 40, paźdz. 53, s. 1050; A4, 2 str., 1 fot., 2 rys., 1 wyk., 3 poz. bibl. — Dokładny opis pieca (z wymiarami) i zasada działania. Technika wykonywania pomiarów. Topnienie próbki, znajdującej się wewnątrz pieca, poznaje się po ruchu pręta wolframowego. Temperaturę mierzy się termoelementami (Pt/Pt. Rh do 1500°, Mo/W powyżej 1500°). Zakres działania pieca 2000°. Zasilanie z transformatora 38 kVA. Maksymalne natężenie prądu 1600 A. Robocze od 200 do 1100 A.

489W 542.61 25—12,54

Kamphausen A. A. (University of Melbourne): **Laboratoryjny ekstraktor ciągły o zwiększonych wymiarach**. „A large scale continuous extractor for laboratory purposes”. Chem. a. Industry, Nr 40, paźdz. 53, s. 1053; A4, 0,5 str., 3 rys., 4 poz. bibl. — Opisany aparat jest odmianą aparatu (Sohxhleta). Składa się z kolby ogrzanej chłodnicy zwrotnej i części środkowej, z koncentrycznie umieszczoną rurą dla przelotu par, wewnątrz której znajduje się przelew lub syfon dla przepływu skroplonego rozpuszczalnika z wyekstrahowanym składnikiem. Część środkowa zrobiona jest z butli o obciążonym dnie i specjalnym uszczelnieniu.

490W 542.44 25—12,54

Piec dla niskich temperatur. „Low temperature oven”. Chem. Age, t. 69, Nr 1795, list. 53, s. 1170; A5, 0,5 str., 1 fot. — Nowy model pieca laboratoryjnego firmy The General Electric Co. Ltd. Temperatura maksymalna 350°, moc 9 kW, pojemność wewn. 3 stopy sześć. Zastosowano nowoczesne urządzenia: specjalną cyrkulację powietrza, urządzenia rejestrujące, lampy sygnalizacyjne itp.

491G 537.531:535.81 25—12,54

Kratky O.: **Nowy sposób otrzymywania małąkatowych zdjęć rentgenowskich wolnych od rozproszenia blendowego**. „Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreifungsfreien Röntgenkleinwinkelaufnahmen”. Z. Elektrochemie, t. 58, Nr 1, luty 54, s. 49; A4, 4,5 str., 4 rys., 2 wyk., 29 poz. bibl. — Rozproszenie promieni Roentgena spowodowane przesłoną (blendą) jest wadą dotychczasowych metod zdjęć małąkatowych. Opisano prostą kamerę do zdjęć małąkatowych w zakresie do 1000 Å, nie wykazującą rozproszenia spowodowanego przesłoną.

492W 678.01:679.5.01:532.71.084 60—12,54

Wilenski W. A. (Riazanskiy medicinskiy institut im. I. P. Pawłowa): **Osmometr do badania roztworów substancji wielko-cząsteczkowych**. „Osmometr dla isledowanja rastworow vysokopolimierow.” Kołloidnyj Ž. (Moskwa), t. 16, Nr 2, marz. 54, s. 150; B5, 1 str., 1 rys., 2 poz. bibl. — Szczegółowo opisano nowy typ osmometru szklanego, prostego i wygodnego w użyciu, zwłaszcza przy badaniu wodnych roztworów związków wielko-cząsteczkowych. Podano sposób przygotowywania półprzepuszczalnych błon kolodionowych oraz sposób posługiwania się przyrządem.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi. Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

Zarząd Główny Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego podaje w swym komunikacie z listopada 1954 r.:

DZIAŁ POSTĘPU TECHNICZNEGO

Normowanie prac analitycznych

W numerze 9 „Chemika” ukazał się artykuł Kol. M. Axta pt. „Normowanie prac analitycznych”.

Walka o obniżkę kosztów własnych prowadzona jest na wielu odcinkach pracy przez naszych członków. Jednym z najważniejszych czynników dla uzyskania obniżki kosztów własnych w przemyśle chemicznym i materiałów budowlanych jest kontrola międzyoperacyjna prowadzona przez laboratoria zakładowe.

W artykule Kol. Axta w sposób interesujący i przejrzysty są omówione tematy normowania czasu pracy analityków radzieckich. Załączona do artykułu tablica podaje wskaźniki normowania prac analitycznych w chemicznych laboratoriach geologicznych ZSRR.

Zarządy Oddziałów proszone są o zorganizowanie wieczorów dyskusyjnych w Kołach na temat porównania wskaźni-

ków jednostkowych osiąganych przez naszych Kolegów w polskich laboratoriach ze wskaźnikami uzyskanymi przez Kolegów radzieckich.

W związku z powyższym Zarząd Główny prosi o wyznaczenie terminu zebrania Koła do 15 marca 1955 r., aby Koledzy z laboratoriów mieli czas obliczyć swoje wskaźniki.

Uzyskane wyniki wraz z wnioskami należy przysyłać do Zarządu Głównego do dnia 1.IV.55 r.

W kwietniu 1955 r. odbędzie się narada analityków podsumowująca otrzymane rezultaty i wnioski z udziałem resortów. Materiały należy nadsyłać sukcesywnie celem umieszczania ich w czasopiśmie lub w komunikatach Zarządu Głównego. Kolega(żanka), który(a) uzyska najlepsze rezultaty, otrzyma dyplom uznania.

Nowe metody pracy

Metoda F. Klaja została wprowadzona w przemyśle chemicznym po raz pierwszy w Kole przy Krakowskich Zakładach Przemysłu Gumowego i Krakowskich Zakładach Przemysłu Farmaceutycznego.

Podkomisja nowych metod pracy przygotowuje wytyczne do wprowadzenia metody F. Klaja do przemysłu chemicznego i materiałów budowlanych. Wytyczne te będą rozesełane w piśmie okólnym.

Zarząd Oddziału Krakowskiego w połowie grudnia równocześnie z wystawą „Nowe tworzywa w budowie aparatury

chemicznej” zorganizuje pokaz wprowadzania metody F. Klaja do przemysłu chemicznego. Należy stwierdzić, że Oddział Krakowski i jego koła przodują w stosowaniu nowych metod w przemyśle chemicznym i materiałów budowlanych.

Zarząd Główny prosi o nawiązanie kontaktu z Oddziałem Krakowskim w sprawie metody F. Klaja, inż. Kowalowa, Korabielnikowej, Zandarowej. W sprawie metody Dąbrowy i Wróny zwracać się do Oddziału Tarnowskiego i Krakowskiego, a metody SS Gorzkowskich — do Oddziału Szczecińskiego.

DZIAŁ ODCZYTOWO-SZKOLENIOWY

Korespondencyjny kurs „Urządzenia i aparaty przemysłu chemicznego i materiałów budowlanych”

Zarząd Główny Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego organizuje kurs korespondencyjny „Urządzenia i Aparaty przemysłu chemicznego i materiałów budowlanych”. Celem kursu jest pogłębienie wiadomości z dziedziny urządzeń i aparatów chemicznych i materiałów budowlanych. Program kursu będzie obejmować:

- | | |
|--|---|
| 1) Aparatura w przemyśle chemicznym i materiałów budowlanych | 9) Materiały i tworzywa aparatury chemicznej i materiałów budowlanych |
| 2) Procesy chemiczne technologii nieorganicznej | 10) Urządzenia i aparatura przemysłu materiałów budowlanych |
| 3) Procesy chemiczne syntezy organicznej | 11) Cement, wapno, gips |
| 4) Jednostkowe procesy chemiczne syntezy | 12) Szkło |
| 5) Włókna sztuczne | 13) Ceramika |
| 6) Kauczuk syntetyczny | 14) Izolacja |
| 7) Tworzywa sztuczne | |
| 8) Środki farmaceutyczne | |

Szczegółowy program kursu można przejrzeć w każdym ośrodku Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Uczestnicy kursu otrzymywać będą skrypty na wszystkie tematy objęte programem kursu, ponadto w utworzonych ośrodkach konsultacyjnych kursu będą odbywały się wykłady i konsultacje.

Kurs trwać będzie około 14 miesięcy.

Uczestnikami kursu mogą być inżynierowie i technicy, członkowie Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego, opłacający na bieżąco składki.

Ilość miejsc na kursie jest ograniczona.

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:

L. P.	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 Węglem	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,—	—	—	—

Przy czasopismach: „Gospodarka Łączności”, „Odzież”, „Ochrona Pracy”, „Przegląd Kolejowy”, „Technika i Gospodarka Morska”, „Gospodarka Węglem”, „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.

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

PRENUMERATA ULGOWA

A. CZASOPISMA NAUKOWO-TECHNICZNE

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

- 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, Stalinozdroże 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 szkół.

Terminy składania zgłoszeń na prenumeratę ulgową

Nieprzekraczalny termin przekazania zamówień i należności do PPK „Ruch” na 1 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-110/14600

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, 31, 39, 53, 54

Oddział PPK „Ruch”, Stalinozdroże, konto PKO Nr III-17763/110

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