

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 4

KWIECIEŃ 1955

TREŚĆ

	str.		str.
B. Szatański — Schematy chemicznych procesów technologicznych	161	L. Kuczyński i A. Nawojski — Rozdzielanie frakcji pikolinowej zasad pirydynowych	190
M. Moll — O glikozydowych połączeniach kwasu p-aminosalicylowego	165	J. Brzeziński, M. Koziński i Z. Wirpsza — Dwucyjano-dwuamid jako surowiec do tłoczyw, cz. III	193
I. Jakobson — Barwniki metalokompleksowe, ich budowa i własności	167	J. Fejgin, M. Tomaszewicz i W. Żołądziowski — Otrzymywanie n-butoksychlorosilanów	198
M. Sarnowski, J. Krawczyk i J. Zygałło — Sole podwójne w układach: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{RbNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CsNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	171	Z. Łada — Zastosowanie wersenianu do oznaczania zawartości rtęci w produktach pośrednich syntezy mertiolatu	201
M. Kranz — O żółceniach i oranżach chromowych	174	A. Basiński i Z. Orylski — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu IV	203
B. Borkowski — Amfoteryczne wodorotlenki metali jako stabilizatory nadtlenu wodoru	184	A. Grodoń, A. Grossman i B. Kalinowski — Utrzymywanie sprawności rur pieca do ciągłej destylacji smoły	205
M. Bukała, J. Majewski i W. Rodziński — Nomogramy do wyznaczania krzywej równowagi międzyfazowej ciecz-para z krzywej składu dla dwuskładnikowych mieszanin cieczy	186	KRONIKA	207
		GŁOSY CZYTELNIKÓW	211
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	стр.
Б. Шатанский — Схемы химических технологических процессов	161
М. Моль — Глюкозидовые соединения п-аминсалициловой кислоты	165
И. Якобсон — Новый тип металлкомплексных красителей — их строение и свойства	167
М. Сарновский, Я. Зыгadlo, Я. Кравчик — Двойные соли в системах: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	171
М. Кранц — Желтые и оранжевые кроны — их характеристика на основании разных исследовательских методов	174
Б. Борковский — Амфотерные гидроокиси металлов в качестве стабилизаторов перекиси водорода	184
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Номограммы для определения графика междуфазного равновесия жидкость-пар на основании кривой состава для двухкомпонентных смесей жидкости	186
Л. Кучинский и А. Навойский — Разделение пиколиновой фракции пиридиновых оснований	190
Л. Бжезинский, М. Козинский и З. Вирпша — Дидиандиамид как сырье для прессовочных порошков	193
Г. Фейгин, М. Томашевич и В. Жолэндзиовский — Получение н-бутоксихлорсиланов	198
З. Лада — Применение версената к определению содержания ртути в промежуточных продуктах синтеза мертиолата	201
А. Басинский и З. Орыльский — Новые методы количественного определения кадмия IV	203
А. Гродонь, А. Гроссман и Б. Калиновский — Поддержание исправности труб печи для непрерывной дестилляции смолы	205
ХРОНИКА	207
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	211
БИБЛИОГРАФИЯ	

	P.
Schemata of Chemical Technological Processes — by B. Szatański	16
Glycoside Compounds of p-Amino Salicylic Acid — by M. Moll	16
Metal Complex Dyes, Their Structure and Properties — by I. Jakobson	16
Double Salts in Systems: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-RbNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CsNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ — by M. Sar-nowski, J. Krawczyk and J. Zygađło	17
On Chrome Yellow and Chrome Orange Pigments — by M. Kranz	17
Amphoteric Hydroxides of Metals as Hydrogen Dioxide Stabilisers — by B. Borkowski	18
Nomographs for Determining the Curve of Phase Equilibrium Liquid-Vapour from the Curve of Composition for Two-Component Liquid Mixtures — by M. Buкала, J. Majewski and W. Rodziński	18
Separation of Picoline Fractions of Piridine Basis — by L. Kuczyński and A. Nawojski	19
Dicyandiamide as Raw Material for Moulding Powders, Part III — by J. Brzeziński, M. Kozinski and Z. Wirpsza	19
Preparation of n-Butoxy Silanes — by J. Fejgin, M. To-maszewicz and W. Żołędziowski	19
Application of Sodium Versenate for Determination of Mercury Content in Intermediate Products of the Synthesis of Merthiolate — by Z. Łada	20
New Methods of Quantitative Determination of Cad-mium, Part. IV — by A. Basiński and Z. Orylski	20
Maintaining of Efficiency of Tubes of the Still for Con-tinuous Distillation of Coal Tar — by A. Grodoń, A. Grossman and B. Kalinowski	20
CHRONICLE	207
LETTERS TO THE EDITOR	211
BIBLIOGRAPHY	

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

Komitet Redakcyjny: mgr Karol Akerman, mgr inż. Marian Axt, mgr inż. Tadeusz Borucki, prof. dr Stanisław Bretsznajder, mgr inż. Maria Głowacka, mgr inż. Stanisław Miernik, mgr inż. Bolesław Szatański, prof. dr Wojciech Świętosławski, prof. dr Tadeusz Urbański, mgr inż. Wacław Zieliński

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

Prenumerata roczna 108— zł, $\frac{1}{2}$ roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane są w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc

Na okresy kwartalne odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez urzędy pocztowe i listonoszy.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, $\frac{1}{2}$ strony 900.— zł, $\frac{1}{4}$ strony 600.— zł, $\frac{1}{8}$ strony 300.— zł

Nakład 3.000 egz. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122.

Oddano do składania 21.II.55. Podpisano do druku 23.IV.55.

Druk ukończono 28.IV.55. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 227c/55. B-6-3856.

Prace referatowe



Schematy chemicznych procesów technologicznych

003.63:66.02

B. Szatański

Komisja Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego opracowała w roku 1953 normatyw, którego przedmiotem są zasady sporządzania schematów chemicznych procesów technologicznych.

Normatyw ten został zatwierdzony przez Ministra Przemysłu Chemicznego jako obowiązujący w ramach resortu. W odróżnieniu od większości normatywów opracowanych przez wyżej wymienioną Komisję — ujętych przede wszystkim pod kątem widzenia potrzeb biur projektowych i konstrukcyjnych przemysłu chemicznego — omawiany normatyw obowiązuje nie tylko przy wykonywaniu dokumentacji technicznej dla inwestycji (założenia projektowe, projekty wstępne i techniczne), ale również przy opracowywaniu sprawozdań z prac badawczych instytutów naukowych podlegających MPChem.

Pierwsze zasadnicze ujęcie zasad sporządzania schematów chemicznych procesów technologicznych wykonał na zlecenie Komisji dr J. Hawliczek. Celem tego pierwszego projektu było znalezienie takiego rozwiązania, które pozwoliłoby z niejednolitego, a często niepotrzebnie skomplikowanego schematu, zrobić obraz prosty i jasny dla każdego technologa.

Specjalnie zachęcający był przykład symboliki stosowanej przez elektryków, która pozwala przy pomocy nieomal kilkadziesiąt logicznie uzasadnionych uproszczeń graficznych zilustrować jednoznacznie najbardziej skomplikowane układy aparatów i połączeń elektrycznych sieci i urządzeń.

Kiedy gotowy projekt dra J. Hawliczka przeszedł przez pierwsze czytanie Komisji okazało się, że Państwowe Wydawnictwa Techniczne, przygotowujące w tym czasie do druku nowe wydanie *Kalendarza Chemicznego*, wydały również podobną, choć o mniejszym zakresie, instrukcję dla autorów części technologicznej *Kalendarza*.

Wobec takiego zbiegu okoliczności oraz wobec szerokiego zasięgu resortowych norm MPChem, a niewątpliwie jeszcze szerszego zasięgu *Kalendarza Chemicznego*, nadarzała się wyjątkowa okazja do uzgodnienia i całkowitego ujednolicenia obydwóch opracowań oraz do osiągnięcia w konsekwencji takiego rozwiązania, które stworzyłoby albo przynajmniej dałoby podstawę do stworzenia — polskiego stylu schematu chemicznego procesu technologicznego.

Uzgodnienie i uzupełnienie powyższych dwóch projektów, różniących się zresztą dość poważnie, zleciła Komisja autorowi artykułu.

Pragnąc aby ostateczne wydanie normatywu zaspokajało potrzeby wszystkich zainteresowanych stron, Komisja zasięgała opinii nie tylko przedstawicieli biur projektów przemysłu chemicznego, ale również przedstawicieli wyższych uczelni i instytutów naukowych w osobach: prof. St. Bretsznajdera, prof. T. Hoblera i prof. J. Krakowskiego.

Omawiany normatyw, oznaczony numerem RN-53/Ch-B1-0004, w pierwszym rzędzie ustala podział schematów technologicznych na trzy zasadnicze typy: schematy ideowe (I), schematy wstępne (W) i schematy techniczne (T) oraz podaje następujące definicje tych pojęć:

„Schematem technologicznym nazywa się rysunek, na którym przy pomocy symboli umownych, przedstawiających operacje i procesy jednostkowe, względnie aparaty i urządzenia oraz ich powiązania, zostaje zilustrowany przebieg produkcji”.

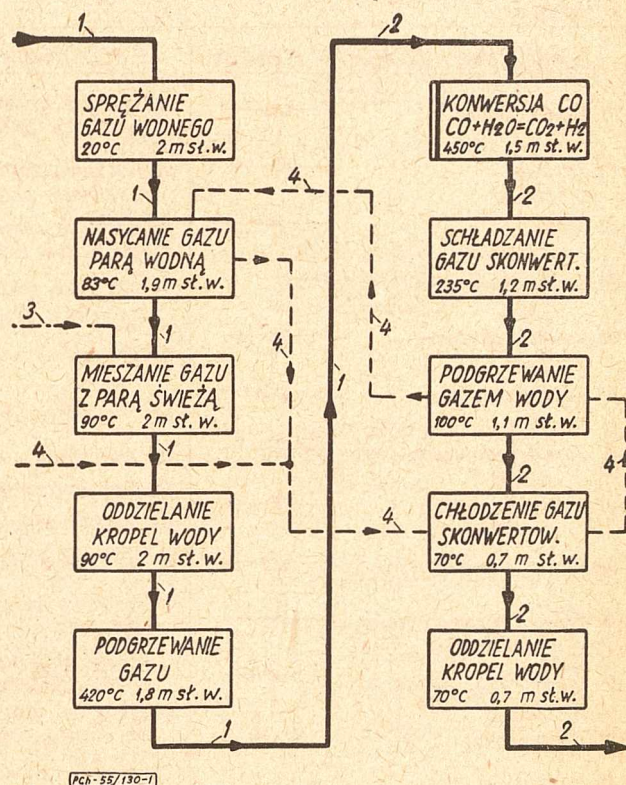
Redakcja „Przem. Chem.” prosi Autorów artykułów o stosowanie w swoich pracach w całej rozciągłości postanowień normatywu celem spopularyzowania jego zasad oraz dla zapewnienia czasopismu jednolitej szaty zewnętrznej schematów technologicznych.

„Schematem ideowym nazywa się przedstawienie w najprostszej formie operacji i procesów jednostkowych zachodzących podczas procesu produkcyjnego”.

„Schematem wstępnym nazywa się przedstawienie przebiegu produkcji przy pomocy umownych symboli aparatów i urządzeń”.

„Schematem technicznym nazywa się przedstawienie przebiegu produkcji przy pomocy uproszczonych rysunków aparatów i urządzeń”.

Schematy ideowe, dołączane do założeń projektowych lub sprawozdań z prac badawczych, mają za zadanie zobrazować kolejne operacje i procesy jednostkowe wymagane dla przeprowadzenia pewnego procesu technologicznego. Operacje jednostkowe oznacza się prostokątami poziomymi rysowanymi pojedynczą linią, procesy jednostkowe takimi samymi prostokątami.



Rys. 1 — Schemat ideowy konwersji gazu wodnego

- 1 — gaz wodny o zawartości 37% CO
- 2 — gaz skonwertowany o zawartości 1,5% CO
- 3 — para wodna
- 4 — woda

kątami tylko z lewym bokiem o podwójnej linii. Celem zaakcentowania, że dany proces lub operacja odbywa się pod ciśnieniem lub pod próżnią dodaje się do górnego boku prostokąta odpowiednio łuk wypukły lub wklęsły.

Ciąg produkcyjny rozwija się od góry ku dołowi. Przy dwóch lub więcej ciągach produkcyjnych lub pomocniczych należy je prowadzić pionowo obok siebie. Prostokąty łączy się linia-

mi grubymi oznaczającymi drogi głównych składników reakcji. Linie oznaczające dopływy surowców, energii i materiałów pomocniczych zaczyna się od strony lewej; odpływy produktów, odpadków i wody chłodzącej wyprowadza się w stronę prawą. Linie te zaopatruje się w strzałki i cyfry dla oznaczenia przepływających substancji wyszczególnionych w objaśniającej tabliczce.

W pole prostokątów wpisuje się określenie danego procesu lub operacji jednostkowej oraz w miarę możliwości zasadnicze parametry: temperaturę, ciśnienie itp.

Przykład schematu ideowego konwersji gazu wodnego do syntetyzowanego amoniaku podano na rys. 1.

Schematy wstępne obowiązują przy sporządzaniu projektów wstępnych dla inwestycji oraz sprawozdań z prac badawczych (przeprowadzonych na aparaturze półtechnicznej i technicznej).

Zadaniem schematu wstępnego jest dokładne zobrazowanie operacji i procesów jednostkowych i ich kolejności oraz w pewnym przybliżeniu rodzajów aparatów i urządzeń. Nie

wymaga się od schematu zupełnie dokładnego ustalenia typów aparatów ani ich wymiarów.

Symbole graficzne służące do wykonywania schematów wstępnych zestawione są w tablicy (rys. 2). Zestawienie to nie obejmuje oczywiście wszystkich rodzajów i typów aparatów i urządzeń stosowanych w przemyśle chemicznym. Celowo ograniczono się w normatywie tylko do najbardziej charakterystycznych, tym bardziej, że — jak już wspomniano — symbol nie przesądza ostatecznego typu aparatury.

Mimo, że ilość symboli przekracza sto, przyswojenie ich sobie, zwłaszcza przy częstym stosowaniu, nie przedstawia większych trudności dzięki zastosowaniu następujących zasad:

A. Symbole zostały zredukowane do możliwie najprostszej formy ilustrującej najbardziej zasadnicze cechy danego urządzenia z pominięciem wszelkich nieistotnych szczegółów.

B. Symbole rurociągów i armatury są oparte na ogólnie znanych wzorach podanych w PN/M-01065 (z roku 1948).

C. Wprowadzono grupę „Podstawowe elementy aparatury” zawierającą 15 symboli, około 30 dalszych symboli sta-

Rys. 2 — Symbole graficzne aparatów i urządzeń przemysłu chemicznego według RN-53/Ch-B1-0004.

1. RUROCIĄGI LUB DROGI		05 Skrzyżowanie rurociągów lub dróg niełączące się		10 Podparcie rurociągu	
01 Droga procesu zasadniczego		06 Skrzyżowanie rurociągów lub dróg łączące się		11 Utwierdzenie rurociągu	
02 Droga procesu pomocniczego lub ubocznego		07 Rozgałęzienie rurociągów lub dróg		12 Redukcja przekroju rurociągu	
03 Rurociąg parowy		08 Odgałęzienie rurociągów lub dróg		13 Syfon, zamknięcie wodne	
04 Rurociąg wody lub kondensatu		09 Kompensacja rurociągu		14 Kominiek	

2. ARMATURA I URZĄDZENIA POMIAROWE		3. PODSTAWOWE ELEMENTY APARATÓW		5. URZĄDZENIA DO TRANSPORTU CIECZY, GAZÓW I CIAŁ STAŁYCH	
01 Zawór (ogólnie)		01 Naczynie otwarte a) stojące b) leżące		01 Pompa wirowa dla cieczy	
02 Zasuw		02 Naczynie zamknięte a) stojące b) leżące		02 Pompa tłokowa dla cieczy	
03 Kurek		03 Naczynie ciśnieniowe a) stojące b) leżące		03 Wentylator	
04 Zawór katowy		04 Naczynie próżniowe a) stojące b) leżące		04 Dmuchawa	
05 Zawór trójdrogowy		05 Oznaczenie wypełnienia		05 Sprężarka a) tłokowa b) wirnikowa	
06 Zawór zwrotny		06 Mieszadło (ogólnie)		06 Smoczek (injektor, ejektor)	
07 Zawór redukcyjny		07 Zgarniacz		07 Przetłaczka	
08 Kłapa dławiąca		08 Element grzejny		08 Cysterna	
09 Kłapa zwrotna		09 Dysza rozpylająca		09 Przenośnik	
10 Zawór bezpieczeństwa (ogólnie)		10 Urządzenie zraszające		10 Przenośnik ślimakowy	
11 Odwadniacz, garnek kondensacyjny		11 Błkotka parowa lub gazowa		11 Podnośnik kubekowy	
12 Cieczowskaz		4. URZĄDZENIA DO MAGAZYNOWANIA CIAŁ STAŁYCH, CIECZY I GAZÓW		12 Wózek	
13 Pływak		01 Zbiornik otwarty a) stojący b) leżący			
14 Lej		02 Zbiornik zamknięty a) stojący b) leżący			
15 Kurek probierczy		03 Zbiornik ciśnieniowy a) stojący b) leżący			
16 Miejsce pomiaru		04 Zasobnik a) jednokomorowy b) wielokomorowy			
pomiar temperatury	symbol t	05 Zbiornik gazu			
" ciśnienia	p	06 Skład materiałów sypkich			
" przepływu	q				
" poziomu cieczy	h				
" stężenia jonów wodorowych	pH				
pobór próbki	pr				

6. URZĄDZENIA DO ROZDRABNIANIA I SEGREGOWANIA CIAŁ STAŁYCH

01 Łamacz, młyn (ogólnie)



02 Łamacz walcowy



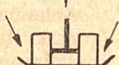
03 Łamacz szczękowy



04 Młyn kulowy



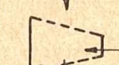
05 Kotłowni



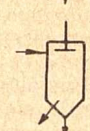
06 Sito wibracyjne



07 Sito obrotowe

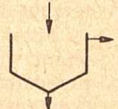


08 Wialnia

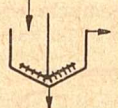


7. URZĄDZENIA DO ODDZIELANIA CIAŁ STAŁYCH OD CIECZY I CIECZY OD CIECZY

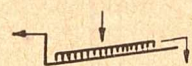
01 Osadnik, odstożnik



02 Zagęszczacz



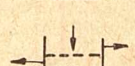
03 Klasyfikator



04 Filtr grawitacyjny



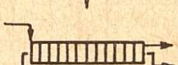
05 Filtr próżniowy



06 Filtr obrotowy



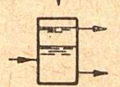
07 Prasa filtracyjna



08 Wirówka (ogólnie)

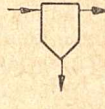


09 Rozdzielacz cieczy

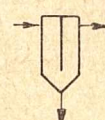


8. URZĄDZENIA DO ODDZIELANIA CIAŁ STAŁYCH I CIECZY OD GAZÓW

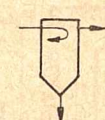
01 Separator (ogólnie)



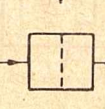
02 Oddzielacz kropel



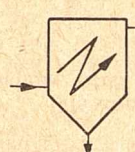
03 Cyklon



04 Filtr gazowy (ogólnie)

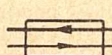


05 Elektrofiltr

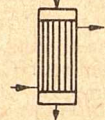


9. URZĄDZENIA DO WYMIANY CIEPŁA

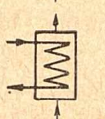
01 Wymiennik ciepła (ogólnie)



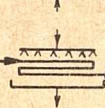
02 Wymiennik ciepła płaszczowo-rurowy



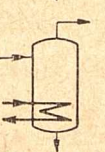
03 Wymiennik ciepła węzłownicowy



04 Chłodnica ociekowa

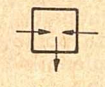


05 Wyparka



10. URZĄDZENIA DO MIESZANIA CIAŁ STAŁYCH, CIECZY ORAZ CIAŁ STAŁYCH Z CIECZAMI

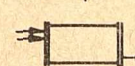
01 Mieszalnik (ogólnie)



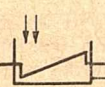
02 Mieszalnik z mieszadłem poziomym



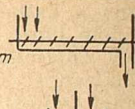
03 Mieszalnik obrotowy



04 Mieszalnik-ugniatarka



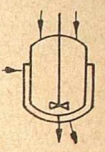
05 Mieszalnik otwarty z mieszadłem ślimakowym



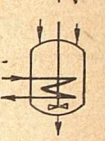
06 Mieszalnik otwarty z mieszadłem pionowym



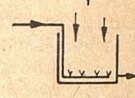
07 Mieszalnik (autoklaw) z ogrzewaniem lub chłodzeniem zewnętrznym



08 Mieszalnik (autoklaw) z ogrzewaniem lub chłodzeniem wewnętrznym

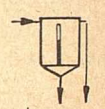


09 Mieszalnik otwarty z bełkotką

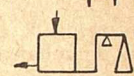


11. URZĄDZENIA DO DOZOWANIA

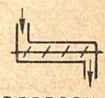
01 Miernik cieczy objętościowy



02 Miernik wagowy

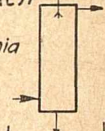


03 Dozownik materiałów sypkich

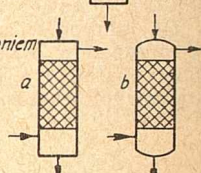


12. URZĄDZENIA DO ABSORPCJI, REKTYFIKACJI I DESTYLACJI

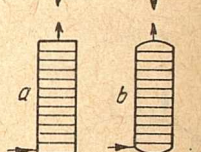
01 Wieża bez wypełnienia



02 Wieża z wypełnieniem a) bezciśnieniowa b) ciśnieniowa

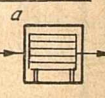


03 Wieża półkowa a) bezciśnieniowa b) ciśnieniowa

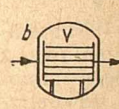


13. URZĄDZENIA DO SUSZENIA

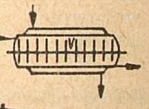
01 Suszarka tunelowa lub komorowa



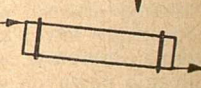
a) atmosferyczna b) próżniowa



02 Suszarka leżąca, próżniowa z płaszczem grzejnym



03 Suszarka bębnowa, obrotowa



nowi jedynie kombinację symboli tych elementów podstawowych.

D. Dla wyraźnego odróżnienia aparatów tzw. „bezciśnieniowych” od ciśnieniowych ($p > 0,7$ atn) symbole tych ostat-

nich rysuje się z dnami wypukłymi z tym, że w pole aparatów próżniowych wpisuje się literę V (vacuum).

E. Na oznaczenie urządzeń o bardzo skomplikowanej formie lub rzadko stosowanych rysuje się prostą figurę geome-

tryczną o kształcie zbliżonym do zarysu danego urządzenia, a w pole figury wpisuje się nazwę aparatu lub odnośnik do tablicy objaśniającej (patrz rys. 3, poz. 10. Reaktor).

Dokładność schematu wstępnego zależy od stadium opracowania projektu. Jeżeli nie jest jeszcze ustalona koncepcja konstrukcji pewnych aparatów to można na ich oznaczenie użyć najbardziej ogólnych symboli jak np. 2.01, 6.01, 8.01, 9.01, 10.01. Jeżeli natomiast w trakcie opracowywania schematu są już znane specjalne wymagania odnośnie kształtu aparatu lub jego zasadniczych elementów, a tym bardziej jeżeli sche-

go ciągu technologicznego, wskazane jest prowadzenie ich równolegle obok siebie".

"Ciągi instalacji pomocniczych należy rozmieszczać obok a nie w jednym szeregu z ciągiem technologicznym".

"Jeżeli dany ciąg technologiczny nie mieści się w jednej linii poziomej, a ma być zmieszczony na jednym arkuszu, wówczas należy kontynuować go w linii następnej od strony lewej ku prawej".

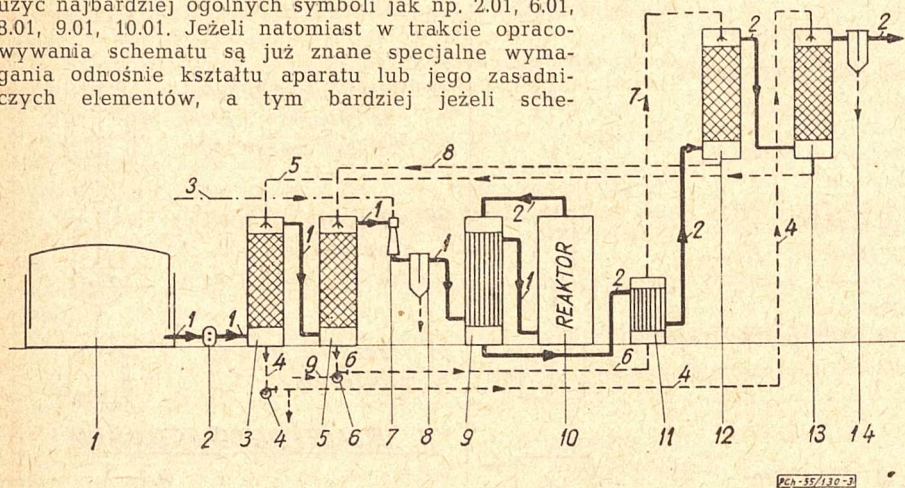
Schemat zaopatrzuje się w tablicę objaśniającą, w której podaje się nazwy aparatów i urządzeń oraz oznaczenia przepływających substancji słownie lub za pomocą symboli chemicznych.

Przykład schematu wstępnego konwersji gazu wodnego syst. Hoblera (z dwustopniową saturacją) podano na rys. 3.

Schematy techniczne stanowią załączniki do projektów technicznych lub rozszerzonych projektów wstępnych (przy dokumentacji dwustadiowej) i mają za zadanie przedstawić w pewnej skali rozwinięcie całej aparatury z uwzględnieniem rodzajów i typów aparatów, rzeczywistej ich ilości i rzeczywistych różnic w ich poziomach.

Poziomy podestów oznacza się współrzędnymi wysokości liczonymi od ustalonego poziomu zerowego. Aparaty i urządzenia rysuje się w sposób uproszczony tj. z pominięciem drugorzędnych szczegółów. Armaturę i rurociągi ilustruje się jedynie schematycznie za pomocą symboli podanych w tablicy 2; obok przewodu można podać jego średnicę i takie cechy przepływającego przezeń czynnika, jak natężenie przepływu, temperaturę itp.

Przykład schematu technicznego konwersji gazu wodnego systemu Hoblera przedstawiono na rys. 6. W schemacie tym zastosowano identyczne oznaczenia aparatów jak w schemacie wstępnym (rys. 3). Jak widać z porównania rys. 3 i rys. 6 faktyczny obraz rozwinięcia instalacji



Rys. 3 — Schemat wstępny konwersji gazu wodnego syst. Hoblera (z dwustopniową saturacją)

Aparaty

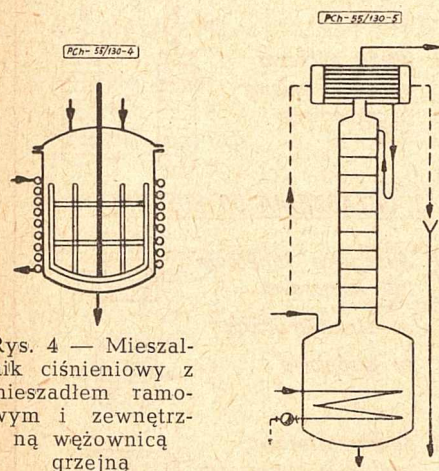
- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 — zbiornik gazu wodnego | 8 — oddzielacz kropel wody |
| 2 — dmuchawa gazowa | 9 — wymiennik ciepła |
| 3 — saturator I-go stopnia | 10 — piec katalityczny — reaktor |
| 4 — pompa wodna cyrkulacyjna I | 11 — podgrzewacz wody |
| 5 — saturator II-go stopnia | 12 — chłodnica I-go stopnia |
| 6 — pompa wodna cyrkulacyjna II | 13 — chłodnica II-go stopnia |
| 7 — injektor parowy | 14 — oddzielacz kropel wody |

Czynniki

- | | | |
|--|----------------------|----------------------|
| 1 — gaz wodny o zawartości 37% CO | 3 — para wodna 6 atn | 6 — woda o temp...°C |
| 2 — gaz skonwertowany o zawartości 1,5% CO | 4 — woda o temp...°C | 7 — woda o temp...°C |
| | 5 — woda o temp...°C | 8 — woda o temp...°C |
| | | 9 — woda świeża |

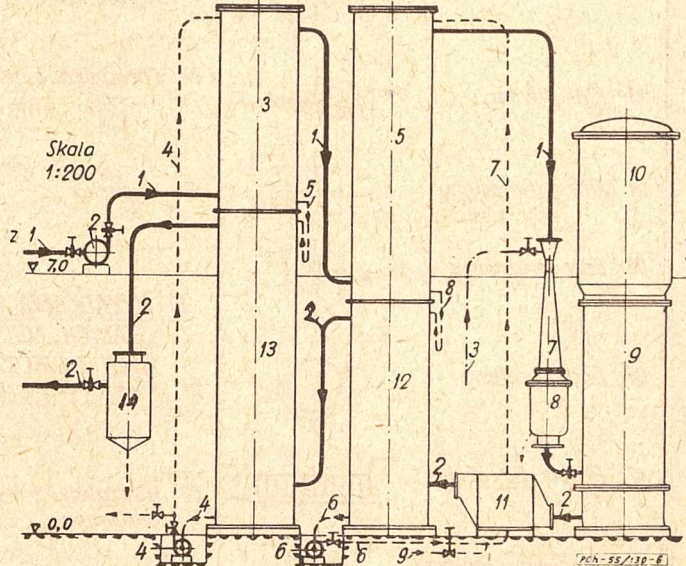
mat ma ilustrować instalację już wykonaną to dopuszczalne, a nawet wskazane jest podanie w symbolu tych cech specjalnych w sposób pokazany przykładowo na rys. 4.

W przypadku braku symbolu specjalnego można tworzyć symbole aparatów i urządzeń przez odpowiednie zestawienie podstawowych elementów aparaturowych (patrz rys. 5).



Rys. 4 — Mieszalnik ciśnieniowy z mieszadłem ramowym i zewnętrzną wężownicą grzejną

Rys. 5 — Aparat destylacyjny zbiornik zamknięty wężownica grzejna odwadniacz, wieża półkowa, wymiennik ciepła, syfon, lej



Rys. 6 — Schemat techniczny konwersji gazu wodnego syst. Hoblera (z dwustopniową saturacją)

cji — jakim jest schemat techniczny — może być przez odpowiednią kompozycję aparatów znacznie prostszy od schematu wstępnego, z którego powstał.

Oznaczanie miejsc pomiaru i rodzaju pomiaru w sposób podany w tablicy 2 pkt 2.16 stosuje się w zasadzie w schematach wykonywanych specjalnie dla instalacji pomiarowych. Nic jednak nie przemawia przeciwko stosowaniu tego sposobu również w schematach wstępnych lub technicznych wykonywanych w odpowiednio dużej skali.

Omawiany normatyw przewiduje ponadto, że:

„Jeżeli proces produkcyjny składa się z więcej niż jedne-

Czy opracowanie powyższego normatywu było potrzebne? Wydaje się, że tak. Dowodem niech będzie fakt, że w rok po jego ukazaniu się Polski Komitet Normalizacyjny uznał za celowe wydanie części tego normatywu w postaci normy: PN — 54

C-01358 pt. „Symbole graficzne częściej stosowanych aparatów i urządzeń przemysłu chemicznego”. Norma ta, wg informacji uzyskanych w PKN, została ustalona dnia 31 października 1954 i ukaże się w druku w pierwszej połowie br.

W wydaniu PKN norma niewiele różni się od tablicy 2; urządzenia do magazynowania wzbogacono o symbole beczki, bębna stalowego, wózka, turyli i butli stalowej, zaś w urządzeniach do transportu o symbole rynny potrząsnej, przenośnika kubełkowego, wózkowego i czerpalnego oraz wywrotki. W wydaniu PKN opuszczono natomiast wszystkie symbole ujęte w tablicy 2 w grupie „Podstawowe elementy aparatów”. Zużożenie PNormy o tych kilkanaście symboli, stanowiących swego rodzaju „alfabet” umożliwiający samodzielne tworzenie symboli bardziej skomplikowanych aparatów i ich zespołów, nie może być uznane za pociągnięcie racjonalne.

O glikozydowych połączeniach kwasu p-aminosalicylowego

M. Moll

547.587.12:615.724.8

Akademia Medyczna — Lublin

Znaczenie, jakie posiada kwas p-aminosalicylowy w leczeniu gruźlicy spowodowało podjęcie w ostatnich latach wielu badań na temat syntezy pochodnych tego związku oraz ich działania. W większości jednak syntez stosuje się jako materiał wyjściowy produkty trudne do nabycia i dość drogie. Często więc trzeba je specjalnie przygotowywać.

Heyden podaje (patent z 1889 r.) jako produkt wyjściowy m-aminofenol; podobnie jak przy syntezie kwasu salicylowego wg Kolbego uzyskiwano kwas p-aminosalicylowy przepuszczając CO₂. Inne metody dochodzą drogami mniej lub więcej prostymi do kwasu p-nitrosalicylowego, który następnie ulega redukcji pod wpływem Ni-Raneya^{1,2,3,4,5}).

Dotąd nie było w piśmiennictwie krajowym i mało spotykano w zagranicznym wiadomości o kombinacji kwasu p-aminosalicylowego z cukrami a w szczególności z glikozą.

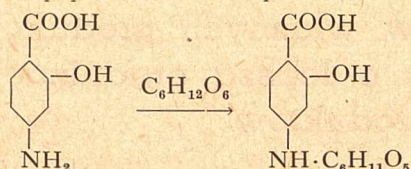
Cząsteczka kwasu p-aminosalicylowego zawiera trzy grupy, które można skombinować z glikozą. Proces ten jest skomplikowany jeżeli do reakcji użyć bezpośrednio PASu. Łatwiej przebiega, jeżeli jako materiał wyjściowy zastosować jeden z produktów pośrednich. Przez działanie acetobromoglikozy na kwas p-nitrosalicylowy względnie jego pochodne acetylowe lub też ester metylowy, a następnie przez redukcję grupy nitrowej za pomocą Ni-Raneya, otrzymuje się połączenie PASu z glikozą, bądź to pod postacią pochodnej 4-czteroacetylowej względnie po odacetylowaniu pod postacią glikozydu. Bepośrednie działanie glikozy na PAS⁶) daje N-glikozyd, z którego można otrzymać pochodną pięcioacetylową.

Otrzymano też O-glikozyd pod postacią proszku niekryształicznego przez działanie acetobromoglikozy na nitrosalicylan metylu i przez następne zmydlenie grup acetylowych i metylowych wodorotlenkiem barowym. W tych samych warunkach wodny roztwór amoniaku daje amid glikozydu dobrze krystalizujący i trwały.

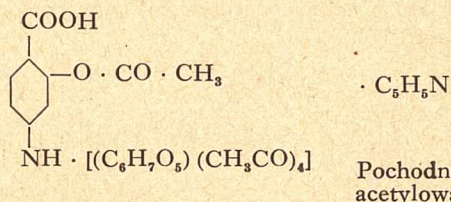
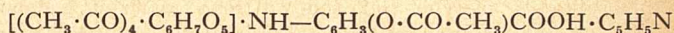
Badanie przebiegu redukcji tych związków pod wpływem Ni-Raneya na zimno wskazuje na rolę grup OH i COOH w położeniu orto względem siebie. W wyniku acetylowania bezwodnikiem kwasu octowego w obecności pirydyny otrzymywano związek bardzo trwały zawierający pół albo całą cząsteczkę pirydyny.

Teoretycznie mogą „oży” łączyć się z każdą specyficzną grupą cząsteczki kwasu p-aminosalicylowego. Przy grupie aminowej może przyłączyć się glikoza dając N-glikozyd⁸), grupa wodorotlenowa drogą klasycznej reakcji może dać O-glikozydy, grupa karboksylowa może, podobnie jak przy kwasie salicylowym, dać ester glikozy. Obecność w cząsteczce grupy NH₂, która ma powinowactwo do glikozy i jest nietrwała, komplikuje ten proces w tym sensie, że praktycznie nie można zastosować reakcji z acetobromoglikozą bezpośrednio na PAS.

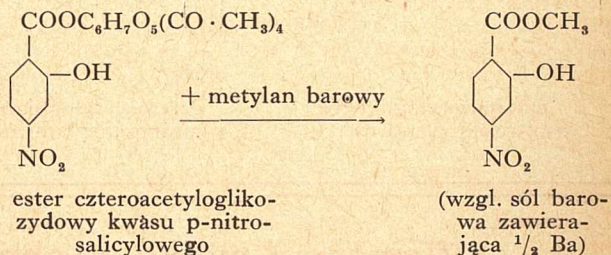
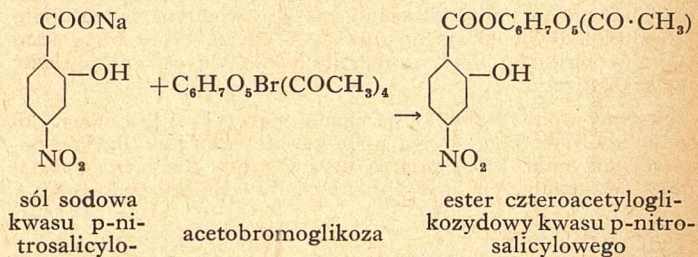
Reakcja staje się prostsza, jeżeli jako produkt wyjściowy stosować kwas p-nitrosalicylowy. Natomiast tworzenie się N-glikozydu przebiega bez trudu z dobrą wydajnością przez bezpośrednie działanie glikozy na PAS⁹). Otrzymuje się w ten sposób N-glikozydy dość dobrze rozpuszczalne w wodzie:



Związek ten redukuje na gorąco roztwór Fehlinga, łatwo rozkłada się pod wpływem kwasów i zasad, redukuje powoli na zimno i szybko na gorąco amoniakalny roztwór azotanu srebra i nie odbarwia błękitu metylenowego. Zadany bezwodnikiem kwasu octowego i pirydyną w temperaturze pokojowej daje pochodną pięcioacetylową, która krystalizuje z cząsteczką pirydyny:



Przez działanie acetobromoglikozy na kwas p-aminosalicylowy otrzymuje się ester czteroacetyloglikozydowy tego kwasu. Czteroacetyloglikozyd nie można jednak odacetylować. Przez działanie metylanu barowego na zimno grupa estrowa zostaje rozbita, a uwolniona grupa COOH łączy się z grupą metylową odczynnika dając ester metylowy kwasu p-nitrosalicylowego pod postacią soli barowej i glikozę. Wodny wodorotlenek barowy na zimno rozkłada ester na p-nitrosalicylan barowy i glikozę:



Redukcja estru czteroacetyloglikozydowego kwasu p-nitrosalicylowego przy pomocy Ni-Raneya w normalnej temperaturze i przy normalnym ciśnieniu przebiega bardzo szybko i daje ester czteroacetyloglikozydowy kwasu p-aminosalicylo-

Barwniki metalokompleksowe, ich budowa i własności

I. Jakobson

668.811.7:541.65

Zagadnienie otrzymywania wybarwień na wełnie przy użyciu barwników azowych zdolnych do tworzenia laków z chromem jest ze względu na wysokie trwałości użytkowe, jakie się tą drogą uzyskuje, stale aktualne.

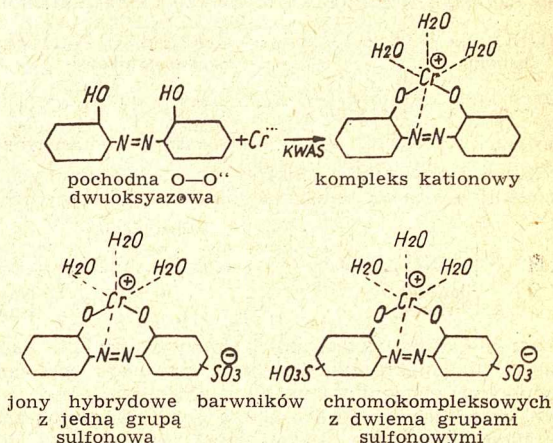
Wiadome jest, że chodzi tu o barwniki, które w położeniu orto-orto' do grupy azowej posiadają ugrupowania hydroksylowe względnie karboksylowe. Grupą rozpuszczającą układ barwnikowy jest dla barwników kwasowo-chromowych grupa sulfonowa.

Utworzenie trwałego na mokre traktowania laku wynika na podstawie prac wielu badaczy (1, 2, 3) z jednej strony na zdolności wymiany wodoru z tych grup na metal trójwartościowy (chrom) a z drugiej strony na tworzeniu się dodatkowych powiązań drugorzędowych, koordynacyjnych tegoż atomu metalu z ugrupowaniem azowym barwnika oraz ugrupowaniami zasadowymi keratyny.

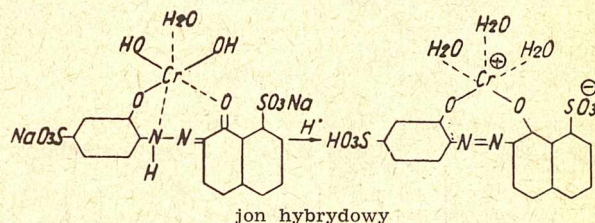
Postęp, jaki w latach ostatnich obserwujemy w pracach syntetycznych tej grupy barwników, wiąże się ściśle ze sprawą zastosowania tych barwników w praktyce. Podstawowe trudności, jakie praktyka farbiarska noży pod tym względem przy użyciu klasycznych metod barwienia, wynikają głównie z:

1. Długotrwałego procesu barwienia w związku z koniecznością następczego chromowania.
2. Trudności w uzyskaniu przez farbiarza w procesie barwienia od razużądanego odcienia, otrzymywanego dopiero po chromowaniu.
3. Konieczności stosowania wysokich stężeń kwasu mineralnego oraz dłuższego czasu barwienia w przypadku użycia barwników chromokompleksowych typu „Palatinecht”, które do niedawna uważano jako tym wyższe osiągnięcie na tym odcinku chemii barwników.
4. Otrzymywanie wybarwień o różnej intensywności wynikających nie z winy farbiarza, a jako skutek poddawania wełny w czasie transportu i magazynowania różnym wpływom atmosferycznym oraz światła.

Wymienione tu trudności były usuwane dzięki różnym opracowaniom fabryk barwników. Wyodrębniono między innymi spośród barwników kwasowo-chromowych takie, przy których proces tworzenia laku barwnikarskiego z włóknem w obecności soli chromowych byłby znacznie zwolniony. Na podstawie danych doświadczalnych poszczególne wytwórnie barwników oddają do dyspozycji użytkowników barwniki do farbowania metodą metachromową tj. z dodatkiem kompozycji, w której obok jonów chromowych występują również jony amonowe. Teoretyczne podstawy własności barwników kwasowo-chromowych zdolnych do barwienia metachromowego podane zostały przez Schetty'ego (4), który zanalizował to na podstawie rozmaitego rozmieszczenia grupy sulfonowej do grupy hydroksylowej i azowej barwnika oraz zdolności tych układów do uwodnienia. Metodę zbliżoną opracowano w USA pod nazwą „Calcomet” (2), wg której zwolnione tworzenie laku na włóknie uzyskuje się przez wprowadzenie siarczanu magnezu i silnie działających środków zwilżających. W ten sposób w pierwszym stadium procesu barwienia miałyby się tworzyć kompleksy magnezowy, który następnie zostaje wypierany przez bardziej wartościowy-chromowy. Dalszy postęp zostaje osiągnięty w pierwszych latach po wojnie światowej. W roku 1919 ukazują się barwniki chromo-kompleksowe (Palatinecht, Neolan). Są to kompleksy barwników azowych zawierających grupy hydroksylowe, karboksylowe w położeniu o—o w stosunku do ugrupowania chromoforowego azowego ($-N=N-$) a w latach późniejszych i azometynowego ($-N=CH-$). Rozpuszczalność nadaje tym układom barwnikowym grupa sulfonowa. Barwniki powyższe stanowią w zasadzie kompleksy 1:1 tzn. na 1 mol barwnika przypada 1 mol chromu, jakkolwiek przy rozpracowaniu technicznym można się spotkać z różnym stosunkiem procentowym chromu do barwnika ustalany doświadczalnie. Niżej zostają podane typowe reakcje przedstawiające schemat powstawania kompleksu barwnego 1:1.



W środowisku silnie kwaśnym następuje przyłączenie chromu do pochodnej o—o dwooksyazowej i utworzenie się kompleksu 1:1. W utworzonym w ten sposób kompleksie wewnętrznym tylko dwie wartościowości na trzy są wysyczone i wskutek tego występuje dodatni ładunek przy atomie chromu. W przypadku barwnika z jedną grupą sulfonową następuje w środowisku kwaśnym wewnątrzcząsteczkowe zobojętnienie ujemnej grupy sulfonowej przez uboczną wartościowość chromu. Przedstawione jony hybrydowe barwników mogą z pomocą ubocznych wartościowości chromu (sześciowartościowego) wchodzić w reakcję z odpowiednimi grupami keratyny. Do takiej reakcji zdolne będą jedynie obojętne niezaktywane ugrupowania keratyny, które w tych warunkach wchodzi do kompleksu barwnik/chrom. Przykładem budowy barwnika tego typu może służyć Błękit palatynowy trwały GGN (1).



Produkty handlowe tej grupy barwników, jak to widać w przedstawionych wyżej typowych wzorach, mogą posiadać jedną lub dwie grupy sulfonowe.

Barwniki z jedną grupą sulfonową:

Żółcień palatynowa trwała GRN
Oranż palatynowy trwały GEN
Błękit palatynowy trwały BN
Fiolet palatynowy trwały 3RN

Barwniki z dwiema grupami sulfonowymi:

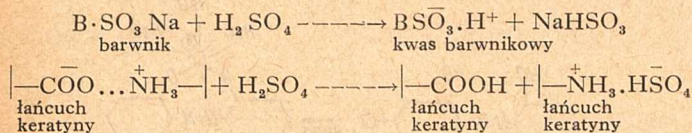
Róż palatynowy trwały BN
Bordo palatynowe trwały BN
Błękit palatynowy trwały GGN
Fiolet palatynowy trwały BRN

Barwiąc wełnę tymi barwnikami w kąpeli kwasu siarkowego w temperaturze wrzenia uzyskujemy w ciągu około 2-godzinnego farbowania sformowanie trwałego laku barwnikowego.

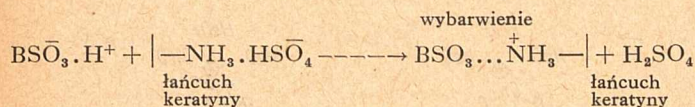
Dla uzyskania pozytywnego efektu w tym procesie jest istotne użycie znacznych ilości kwasu siarkowego w stosunku do wagi włókna. W praktyce stosuje się więc przeszło dwa razy więcej kwasu siarkowego w porównaniu z barwieniem barwnikami kwasowymi, dochodząc do 12% licząc na wagę włókna. Przy stosowaniu zaś stężeń używanych normalnie w barwieniu kwaśnym ($pH = 3-5$) uzyskujemy złą egalizację farbowania i znacznie obniżone trwałości użytkowe.

Wyjaśnienie zjawisk zachodzących w procesie barwienia barwnikami chromokompleksowymi stało się, jak zobaczymy, decydującym czynnikiem, który wniósł dalszy postęp do rozwoju tej grupy barwników. Teoretyczne podstawy reakcji

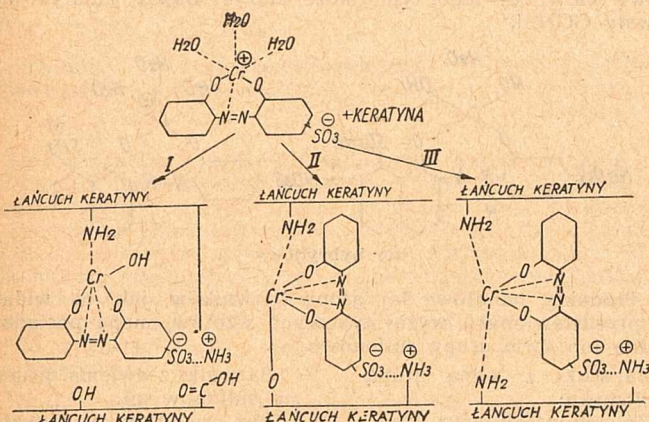
w tym zakresie zachodzących podali Müller i Ender oraz Poraj-Koszyk 1, 3). Pod wpływem zawartego w kąpieli farbiarskiej kwasu siarkowego następuje z jednej strony wyzwolenie kwasu barwnikowego, a z drugiej wskutek obecności jonów wodorowych, keratyna naładowana zostaje dodatnio a grupy aminowe w niej zawarte tworzą układ poliamionowy:



W wyniku powstania elektrochemicznie czynnych układów uzyskujemy nowe wiązania solne — wybarwienie:



W przebiegu przedstawionych powyżej reakcji następuje zamiana i przemieszczenie anionu kwaśnego powiązanego z zasadowymi elementami wełny. Przemieszczenie to jest możliwe, bo połączenie kwasu siarkowego z keratyną znacznie łatwiej ulega hydrolizie, aniżeli powstające później połączenie kwasu barwnikowego z keratyną (Jljiński 3). Wprowadzany w procesie barwienia kwaśny siarczan sodu ulega w roztworze dysocjacji i powstające duże ilości jonów siarczanu hamują aktywowanie grup aminowych keratyny i zwalniają przez to proces barwienia, przesuwając stan równowagi w kierunku utrzymywania barwnika w roztworze. Otrzymane barwienie typu kwasowego charakteryzuje się łatwą egalizacją, ale również słabszą trwałością na czynniki mokre (pranie). Obok tych klasycznych reakcji charakteryzujących barwienie kwasowe przy barwieniu barwnikami chromokompleksowymi powstają jeszcze powiązania wartościowości ubocznych hybrydów barwnikowych z nieaktywowanymi ugrupowaniami aminowymi keratyny. Przy całkowitym przeprowadzeniu barwienia wytwarzanie laku barwnego z włóknem miałyby przebiegać w sposób następujący (Müller i Ender 1):



Wyżej przedstawiono kilka typowych schematów, wg których możliwe jest tworzenie układu kompleksowego hybrydu barwnika z keratyną w wyniku połączeń solnych oraz aktywacji ubocznych wiązań chromu.

Wytwarzanie się mało odpornego wybarwienia i jego zły egalizacji przy użyciu stężeń kwasu siarkowego stosowanych dla barwników kwasowych daje się wyjaśnić w sposób następujący.

Wiemy, że siły powiązań jonowych heteropolarnych są wyższe, aniżeli odpowiednio siły wiązań drugorzędowych, jakie wytwarzają się między chromem a nieaktywowanymi grupami aminowymi keratyny. Taki właśnie układ sił międzycząsteczkowych kompleksu barwnego wytwarza się w przypadku barwienia barwnikami chromokompleksowymi przy użyciu stężeń kwasu normalnie stosowanych przy barwieniu kwasowym; istniejące w tych warunkach pH nie stwarza możliwości silniejszego aktywowania grup aminowych. To tłumaczy nam niższe trwałości i gorszą egalizację powstałego w ten sposób wybarwienia.

Jeśli zaś nastąpi silne obniżenie pH kąpieli farbiarskiej, wówczas keratyna przyjmuje charakter połączenia poliamionowego, nie zdolnego do tworzenia wiązań drugorzędowych z chromem kompleksu barwnikowego. Tworzenie bowiem ta-

kich wiązań jest możliwe tylko dla azotu trójwartościowego. Istnienie znacznego stężenia jonów wodorowych w kąpieli stwarza możliwość wytworzenia się trwalszych powiązań między grupami sulfonowymi barwnika a silnie aktywowanymi grupami aminowymi keratyny. To pociąga za sobą znacznie zwiększoną migrację barwnika w głąb włókna i powiększenie egalizacji barwienia. Równocześnie w tych warunkach wskutek silnej aktywacji grup aminowych keratyny nie jest możliwe tworzenie się połączeń kompleksowych z chromem barwnika. Dopiero po dokonanych wybarwieniu włókna w procesie płukania następuje wskutek hydrolizy połączeń aminowych keratyny wytwarzanie się dodatkowych powiązań koordynacyjnych z chromem oraz utworzenie ostatecznie laku barwnego odpornego na traktowania mokre, jak to zostało przedstawione w podanych już wyżej schematach.

Badania Endera i Müllera 1) wykazały, że nawet przy silnym aktywowaniu grup aminowych keratyny tylko 10% tych grup bierze udział w reakcji. Eister 6) wyjaśnia, że najtrudniej w tym przypadku aktywują się układy aminokwasów keratyny, w których zawarty jest tryptofan i histydyna.

Przedstawione powyżej rozważania wyjaśniają nam zasadnicze różnice istniejące między barwieniem barwnikami kwasowymi oraz chromokompleksowymi, wynikające jak to jest widoczne głównie z elektrododatniego naładowania chromu w kompleksie barwnikowym.

Na podstawie tych różnic również i odbarwianie wybarwień w ten sposób wykonanych odbywać się będzie w inny sposób. Wybarwienia kwasowe można obciągnąć we wrzącej kąpieli zawierającej siarczan sodu, podczas gdy wybarwienia dokonane barwnikami chromokompleksowymi należy traktować w takim przypadku we wrzącej kąpieli zawierającej kwas siarkowy. Barwniki chromokompleksowe posiadające w częstotliwości dwie grupy sulfonowe będą swoim zachowaniem się i zdolnością egalizacji zbliżać się do zwykłych barwników kwasowych, gdyż dodatkowa grupa sulfonowa zmniejsza aktywność dodatnio naładowanego chromu w kompleksie barwnikowym. W barwnikach tych druga wolna grupa sulfonowa nie bierze udziału w wytwarzaniu jonu hybrydowego i zachowuje się w barwieniu podobnie jak grupy sulfonowe barwników kwasowych, tworząc z aktywowaną grupą aminową keratyny dodatkowe połączenia solne.

W tym przypadku wprowadzany do kąpieli dodatek soli glauberskiej wpływa w sposób zbliżony jak w przypadku barwienia kwasowego barwnikami o dużych własnościach egalizacji. Tego rodzaju efektu egalizacji nie obserwuje się już przy barwnikach chromokompleksowych posiadających jedną grupę sulfonową.

Omówione przez nas procesy zachodzące przy barwieniu barwnikami chromokompleksowymi wyjaśniają nam konieczność zastosowania dla nich wyższych stężeń kwasu siarkowego, dochodzących praktycznie do 12% od wagi włókna.

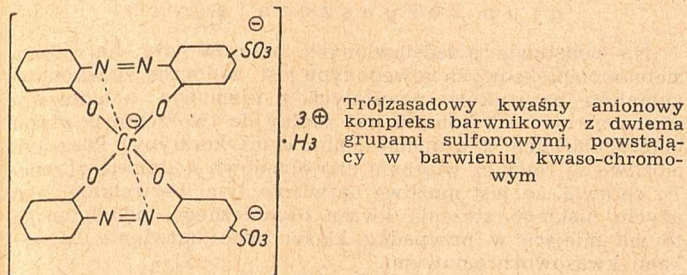
Przedstawione warunki barwienia, w których stosowane stężenia kwasu siarkowego sięgają granicy wytrzymałości włókna, a dla niektórych jego gatunków tę granicę nawet przekraczają wywołując hydrolizę białka keratyny, spowodowały dalsze prace chemików w celu stworzenia bardziej właściwych warunków barwienia wełny.

Udaną pod tym względem próbą obniżenia tego wysokiego bądź co bądź stężenia kwasu mineralnego było użycie preparatów niejonowych typu „soli palatynowej O” wzgl. kationowego połączenia „soli neolanowej P 7”. W tym przypadku dzięki tworzeniu się w kąpieli agregatów składających się z 5—15 moli barwnika na 1 mol produktu wskutek przyłączenia się mostków eterowych występujących w tych związkach do układów barwnikowych następuje z jednej strony zwolnienie procesu farbowania, a równocześnie zmniejsza się ilość koniecznych do reakcji grup sulfonowych barwnika dla wytworzenia wiązania solnego z keratyną.

Dzięki wytworzeniu się takiego układu ilość jonów wodorowych koniecznych do aktywowania grup aminowych keratyny również jest mniejsza. W ten sposób dzięki użyciu wspomnianych produktów udaje się obniżyć wymagane stężenie kwasu siarkowego w kąpieli do ok. 5% w stosunku do wagi włókna.

W dalszych pracach Widmera, Eggerta i Casty'ego 5, 8) dokonano badań własności kompleksów barwnikowych 1:2 tzn. z 1 mola chromu i dwóch moli barwnika. Punktem wyjścia dla tych prac było stwierdzenie innego typu kompleksu barwnego otrzymywanego przy stosowaniu barwników kwasochromowych wstępnie względnie następnie chromowanych na włóknie wg od dawna stosowanych metod barwienia.

Okazuje się, że w tym przypadku tworzy się trójasadowy anionowy kompleks barwny 1:2, zawierający dwie grupy sulfonowe:



Jak to jest widoczne z powyższego wzoru czwarte wiązanie heteropolarne powstało wskutek dysocjacji jednej z grup hydroksylowych barwnika, oderwania się protonu i powstania trzeciego wodoru kwasowego (jonowego). Atom chromu, który posiada wysycone wartościowości główne wskutek przemieszczenia wodoru w wyniku dysocjacji ładuje się w tym przypadku ujemnie.

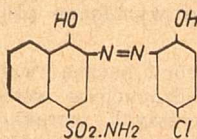
Anionowy charakter elementów kompleksu wyjaśnia nam łatwość jego egalizacji w procesie barwienia, jak również możliwość trwałego zespłania się z włóknem w środowisku lekko kwaśnym przy użyciu jak to się dzieje w praktyce kwasów organicznych. Solotwórcze wiązania są w tym przypadku możliwe zarówno wskutek istnienia grup sulfonowych ale również w wyniku ujemnego naładowania chromu (a więc odwrotnie jak w przypadku barwników chromokompleksowych). Poza tym możliwe są również powiązania drugorzędowe z keratyną słabo aktywowanymi ubocznymi wartościowościami chromu.

Stwierdzenie takiego powiązania barwnika chromu z keratyną narzuciło chemikowi pracującym w syntezie barwników następujące założenia, których realizacja zapewniałaby w procesie barwienia trwałe związanie barwnika chromokompleksowego z włóknem w środowisku słabo kwaśnym względnie obojętnym:

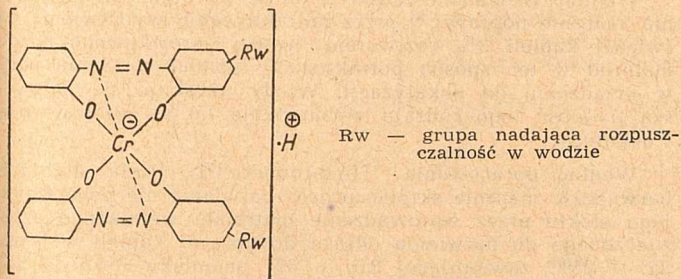
1. barwnik nowego typu winien stanowić kompleks 1:2,
2. barwnik nowego typu nie może posiadać grupy sulfonowej, jako grupy rozpuszczającej.

Syntezę tego rodzaju barwników zapoczątkowuje opracowanie Pfitznera — I. G. Ludwigshafen⁹⁾, w którym podaje się że grupą rozpuszczającą jest grupa sulfoaminowa ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$).

Venkataraman¹⁰⁾ wymienia na podstawie danych I. G. przykład takiego niebieskiego barwnika dla wełny wg kompleksu 1:2 zawierającego jako grupę rozpuszczającą — grupę sulfoaminową:

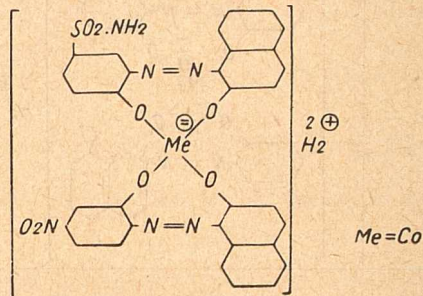


Według tychże danych w celu schromowania barwników nie zawierających grup sulfonowych stosuje się ogrzewanie w 100—120°C barwnika z solą chromową, formamidem lub mrówczanem amonu oraz małą ilością wody. Na podstawie prac Eggerta i Casty'ego dla tych barwników, które przez firmę „Ciba” zostały w roku 1952 wprowadzone do handlu, wzór ogólny kompleksu barwnikowego 1:2 miałby wyglądać jak następuje 5, 8):



Ujemny ładunek przy atomie chromu powstawałby podobnie wskutek dysocjacji wodoru kwasowego jednej z grup hydroksylowych barwnika azowego. W opracowaniach f-my „Ciba” wymienia się obok grupy sulfaminowej istnienie innych grup 11).

Wymienia się w tych opracowaniach kompleksy typu 1:2, w których w cząsteczce dwa różne orto- orto' — dwuhydroksy monoazobarwniki są powiązane w sposób kompleksowy z tym samym atomem chromu lub kobaltu. Zastrzega się dla nich, że jeden z dwu monoazobarwników nie zawiera grup nadających rozpuszczalność w wodzie, natomiast drugi monoazobarwnik posiadałby taką grupę, nadającą rozpuszczalność w wodzie i byłaby nią grupa sulfaminowa (z możliwym podstawieniem przy atomie azotu przez krótki rodnik alkilowy wzgl. hydroksyalkilowy). Niżej będzie przedstawiony przykład dla tego typu barwnika, dającego wybarwienia w odcieniu niebieskim trwałe na pranie i tarcie:

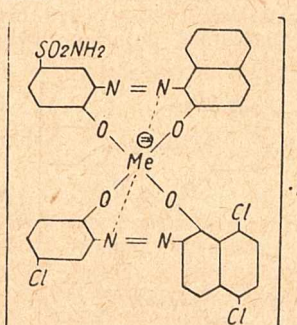


Na podstawie tu przedstawionego układu barwnikowego jest widoczne, że atom kobaltu jest kompleksowo powiązany z:

1. barwnikiem monoazowym otrzymanym przez sprzęgnięcie dwuazowanego 2-amino 1-hydroksybenzeno- 4-sulfaminokwasu z 2-hydroksynaftalenem (β-naftolem) oraz
2. barwnikiem otrzymanym przez sprzęgnięcie dwuazowanego 5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno z 2-hydroksynaftalenem.

Przez właściwy dobór odpowiednich komponentów — azo-barwników i powiązanie ich z atomem metalu można otrzymywać różne barwniki. Poniżej zostanie podanych kilka przykładów tego typu barwników.

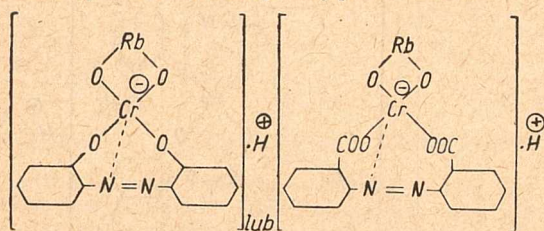
Kolor barwnika	Składniki układu barwnikowego
Brunat	1. Barwnik azowy uzyskany przez sprzęgnięcie dwuazowanego 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfaminokwasu z 1-fenyl-3-metylo-5-pyrazolonem. 2. Barwnik azowy otrzymany przez sprzęgnięcie dwuazowanego 5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno z 2-hydroksynaftalenem. Me=Cr
Szary z odcieniem czerwonym	1. Barwnik azowy uzyskany przez sprzęgnięcie dwuazowanego 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno z 2-hydroksynaftaleno-6-sulfaminokwasem. 2. Barwnik azowy otrzymany przez sprzęgnięcie dwuazowanego 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno z 2-hydroksynaftalenem. Me=Cr

Kolor barwnika	Składniki układu barwnikowego
Bordo z odcieniem niebieskawym	- Barwnik azowy uzyskany ze sprzęgnięcia dwuazowanego 2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfaminokwasu z 2-hydroksynaftalenem. - Barwnik azowy otrzymany ze sprzęgnięcia dwuazowanego 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno z 5:8-dwuchloro-1-hydroksynaftalenem.  2⁺ · H₂ Me = Co

W zależności od tego, jaki metal jest zawarty w kompleksie, uzyskuje się przy użyciu tych barwników na wełnie i włóknach poliamidowych wybarwienia w różnym odcieniu. Na przykład więc kompleksy kobaltowe dają wybarwienia w odcieniu bordo, oranż i żółty, a dla chromowych uzyskuje się przeważnie odcienie brunatne, szarawe itp.

Prace wykonywane w innych pracowniach badawczych różnych wytwórni barwników musiały być daleko zaawansowane, skoro pojawienie się opracowania Schetty'ego (12), wg którego grupą rozpuszczającą kompleks 1:2 miałyby być grupa sulfometylowa ($-\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$), pozwala firmie Geigy wyprowadzić Irgalany a niedługo później f-ma Sandoz wyprowadza swoje Lanasy. Na przyspieszenie wszystkich tych prac miał niewątpliwie wpływ ogłoszony BIOS dotyczący badań w Ludwigshafen (13) nad kompleksami chromowymi barwników azowych, w których grupa sulfonowa została wymieniona na inne grupy rozpuszczające.

Na podstawie ostatnich danych patentowych jest widoczne, że wytwórnie niemieckie walczą obecnie skutecznie o swoją pozycję w tej dziedzinie barwników (14). Ukazało się bowiem nowe opracowanie Pfitznera (BASF) (15), wg którego możliwe są również kompleksy 1:1 przypominające uprzednie kompleksy 1:2, z tym, że zamiast drugiego układu azowego występuje w nich reszta bezbarwna (Rb) np. kwasu salicylowego. Tego rodzaju układy barwnikowe są niżej przedstawione:



TYP „NEOPALATIN”

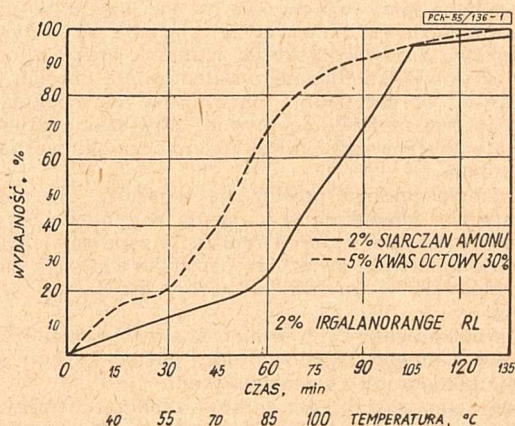
Materiały wyżej przytoczone podają jedynie główne kierunki rozwojowe tej grupy barwników. W referacie wygłoszonym w Society of Dyers przez Halbro (16) jest podane, że produkty handlowe wymienionych wyżej firm zawierają w kompleksach barwnych jako grupę rozpuszczającą głównie grupę sulfoaminową względnie sulfometylową. Poza tym są możliwe barwniki, w których grupa azowa została wymieniona na grupę azometynową.

Przytoczone przykłady oparte na literaturze patentowej nie wyczerpują oczywiście wysuwających się możliwości rozwiązań dla barwników chromokompleksowych nowego typu. Obserwujemy w chwili obecnej, że czołowe wytwórnie barwników interesują się żywo tym zagadnieniem, czego dowodem są nowe pojawiające się barwniki chromokompleksowe barwiące wełnę z kąpieli słabo kwaśnej (np. Capracyl i Neutracyl — Du Pont, Isolan — Bayer itd.). Kontynuowany kierunek rozwojowy barwników chromokompleksowych jest żywym przykładem takiej drogi w syntezie barwników, która swoją podstawą sięga głęboko do rozwiązań zarówno praktycznych jak i teoretycznych samego procesu barwienia.

Własności farbiarskie barwników metalokompleksowych 1:2 nie zawierających grup sulfonowych jako grup rozpuszczających

Na podstawie przedstawionych wzorów dla barwników metalokompleksowych nowego typu jest widoczne, że anionowy kompleks barwników powstałych z ujemnego naładowania atomu chromu lub kobaltu jest zdolny do tworzenia powiązań heteropolarnych z grupami aminowymi keratyny. Poza tym możliwe są również wiązania drugorzędowe z atomem chromu. To sprawia, że jest możliwe barwienie tymi barwnikami przy użyciu niskiego stężenia kwasu organicznego, podobnie jak to ma miejsce w przypadku klasycznego barwienia barwnikami kwasowochromowymi.

Praktyka farbiarska stwierdziła jednak, że nawet niskie stężenie kwasu organicznego sprawia trudności w pierwszym okresie barwienia i nie pozwala na uzyskanie równomierności wybarwienia wskutek zbyt silnego wyciągania anionowego kompleksu barwnika z kąpieli. Stąd też najlepiej stosuje się jako dodatek do kąpieli octan amonu w ilości 3—5% lub siarczan amonu 1—3% w stosunku do wagi włókna, przy czym jest wskazane, aby pH kąpieli w końcu procesu barwienia doprowadzić do ok. 6,5 i aby zakwaszenie powstające wskutek wydzielania się amoniaku z kąpieli odbywało się zwolna.



Rys. 1

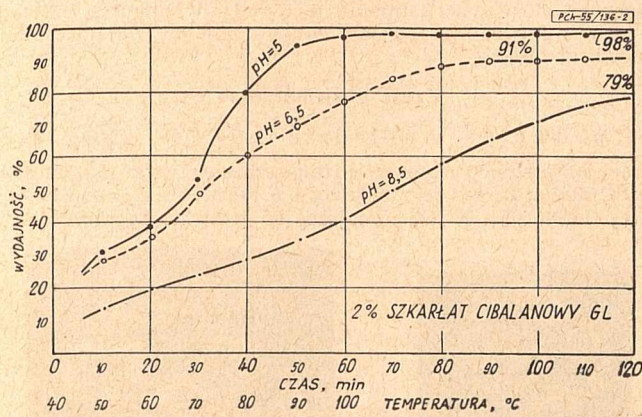
Powyższe daje się uregulować przez stopniowe ogrzewanie kąpieli i wprowadzenie do niej materiału przy 40°C. W przypadku posiadania w zakładzie zmiękzonej wody należy ją odpowiednio nastawić na wymagane pH jeszcze przed rozpoczęciem farbowania.

Podobnie należy zwrócić baczną uwagę na obecność śladów alkaliu w wełnie pochodzących ze wstępnej obróbki (prania). Przy zachowaniu powyższych warunków uzyskujemy przez doprowadzenie kąpieli farbiarskiej do temperatury wrzenia i barwienie w ciągu ok. 1 godz. wysokie trwałości wybarwień na mokre traktowanie. Zostało stwierdzone, że tworzy się z włókien trwałe powiązanie utrudniające migrację barwnika, co daje w efekcie wysokie trwałości użytkowe. W ten sposób otrzymuje się trwały lak barwnika z włóknem w warunkach, które dla własności użytkowych wyrobów wełnianych są bardzo korzystne.

Według Weidmanna można trwałość utworzonego farbowania znacznie poprawić (8) przez potraktowanie wybarwienia na świeżej kąpieli 3% roztworem kwasu mrówkowego wzgl. materiału w ten sposób potraktowany poddać działaniu pary w urządzeniu do dekatyzacji. Wtedy uzyskuje się najwyższą trwałość tego rodzaju wybarwienia (5) na gorącą wodę i dekatę.

Według opracowania Hirsbrunnera (17) można dla tych barwników znacznie skrócić proces barwienia nie pogarszając jego efektu przez wprowadzenie materiału wełnianego przeznaczonego do barwienia od razu do gorącej kąpieli w temp. 85 — 95°C zawierającej 0,5 — 5% amoniaku i 0,5 — 3% siarczanu amonu od wagi włókna. W tej temperaturze zostaje materiał traktowany ok. 10 min., po czym wprowadza się szybko roztwór barwnika. Po dalszym 10-minutowym traktowaniu materiału w tej kąpieli podczas której jest istotne utrzymywanie stałej cyrkulacji kąpieli ewent. ruchu materiału — doprowadza się kąpiel do wrzenia i barwi w tej

temperaturze w ciągu 20 — 40 min. W końcowym okresie barwienia w wyniku rozkładu siarczuanu amonu pH spada do 6,5. Pomimo stosowania metod, tak odbiegających od ustalonych zasad przyjętych w praktyce farbiarskiej, uzyskuje się



Rys. 2

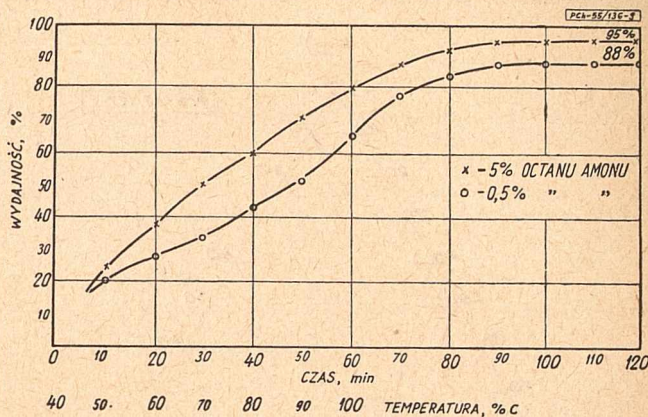
w tych warunkach w krótkim czasie dobre efekty farbiarskie. Sprawa powyższa wymaga jeszcze teoretycznego uzasadnienia. Hirsbrunner podaje, że dla tej metody barwienia należy zwracać uwagę, aby wprowadzenie materiałów do kąpeli farbiarskiej odbywało się w temp. powyżej 80°C. Wprowadzenie zaś materiału w obrębie temperatur 70 — 80°C daje wyniki niekorzystne. Własności farbiarskie dotyczące zdolności pobierania barwnika w zależności od pH kąpeli charakteryzują poniżej podane krzywe (rys. 1, 2).

Na podstawie przedstawionych na rysunku krzywych potwierdza się fakt korzyści użycia octanu amonu lub siarczuanu amonu jako środka, który zwolna w procesie barwienia zakwasza kąpiel farbiarską dla uzyskania w efekcie równomiernego wybarwienia.

Jako wskaźnik okazał się w pracy farbiarni korzystny indykator — błękit bromotymolowy, który zmienia się w obszarze pH 6 — 7,6 z koloru żółtego na niebieski. Optymalny obszar pH dla barwienia odpowiada barwie żółtozielonkawej indykatora.

W chwili obecnej nowy typ barwników chromokompleksowych znajduje duże zastosowanie w barwieniu wełny we wszelkiej postaci nie wyłączając niedoprędu oraz przy tzw. druku Vigoureux wykonywanym na luźnym surowcu. Poza tym z uwagi na przedstawione warunki farbowania używa się tych barwników również przy barwieniu półwełny dla zabarwienia na odcienie trwałe części wełnianej mieszanki.

Gdy weźmiemy pod uwagę warunki barwienia przy użyciu nowych barwników metalokompleksowych staje się zrozumiałe, że ta grupa barwników budzi duże zainteresowanie użytkowników. Byłoby więc korzystne, aby nasz przemysł



Rys. 3

barwnikarski opracował, a następnie rozwinął produkcję nowego typu barwnika metalokompleksowego *).

Otrzymano 26.X.54.

Literatura

1. W. Ender, A. Müller, *Melliand Textilberichte*, **19**, 181, 272 (1938)
2. G. Dierkes, M. Reyon, *Zellwolle und andere Chemiefasern*, **32**, 202 (1954)
3. F. J. Sadow, D. P. Wiktorow, M. W. Korczagin, A. J. Mateckij, *Chimicheskaja tiehnologija wołoknistych materialow*, Moskwa 1952
4. G. Schetty, *Textil Rdsch.*, **5**, 399 (1950)
5. Th. Eggert, R. Casty, *Teintex*, **18**, 277, (1953)
6. H. Eistert, *BIOS PB 20*, 855, 2485
7. A. Chwała, *Textilhilfsmittel*, Wien 1939
8. C. Weidmann, *American Dyestuff Reporter*, **43**, 167, (1954)
9. *Pat. niem.* 743155, 745334
10. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, New-York 1952
11. F. Weber, *SFV*, **9**, 610 (1954); BP 699976
12. DP 842089
13. BIOS Nr 961
14. H. Pfitzner, *Melliand Textilberichte*, **37**, 649 (1954)
15. DP 846142
16. T. Halbro, *J. Soc. Dyers Colorists*, **69**, 233 (1953)
17. H. R. Hirsbrunner, *Textil Rdsch.*, **9**, 240 (1954)

Prace naukowo-badawcze

Sole podwójne w układach: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{RbNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CsNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

M. Sarnowski, J. Krawczyk i J. Zygałdo

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

541.486:541.123.31

Badano możliwości otrzymywania w szeregu układów nieznanych dotychczas i nie opisanych w literaturze soli podwójnych. Wysunięto koncepcję istnienia soli podwójnych już w roztworach wodnych. Wyniki uzyskane w pracy wykazują wybitne odchylenia od prawa Raoult'a, co zresztą już uprzednio stwierdzili inni polscy autorzy.

Stężone roztwory wodne azotanu wapniowego, do których dodaje się stały azotan potasowy, wykazują począwszy od pewnego ich stężenia następującą własność (1,2):

Dodawanie KNO_3 (stałego) do 15% na masę końcowego roztworu powoduje nieoczekiwaną zwyżkę prężności pary wodnej tego roztworu.

Podobne zachowanie się stężonego wodnego roztworu CaCl_2 przy dodatku KCl stwierdzili na drodze ebulioskopowej M. Cienerszwer i M. Świerczewska (3).

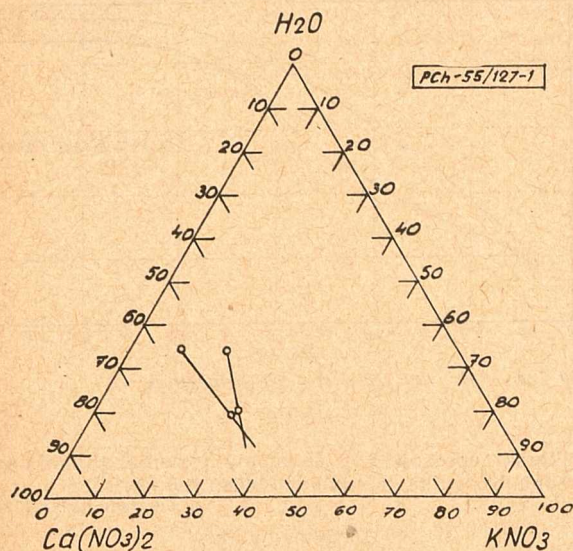
Badania nad przebiegiem prężności pary wodnej w stężonych roztworach trójskładnikowych sol — mocznik — woda (1,2) wykazały, że w układach tych zwykła prężność pary wodnej po dodaniu mocznika do roztworu soli następuje

w tym wypadku, jeśli w danym układzie istnieje połączenie kompleksowe. (Zwykła prężność stężonego roztworu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ po dodaniu KNO_3 nasuwała przypuszczenie pewnej analogii do powyższych układów. Należało się spodziewać, że w tym układzie istnieje sól podwójna).

Dostępne dane z literatury odnośnie układu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ zawierają częściowo niezgodne ze sobą wyniki; badania M. A. Hamida i Ram Dasa doprowadziły wręcz

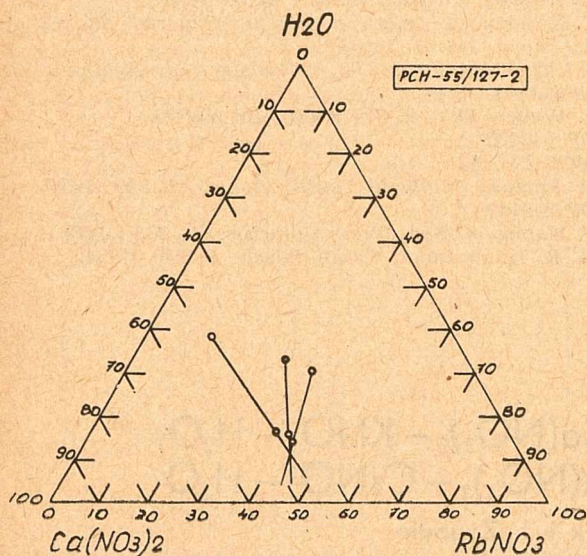
* Redakcja dowiadyuje się, że Instytut Barwników i Półproduktów prowadzi w dziedzinie powyższej pracę pionierską dość poważnie zaawansowaną, której dotychczasowe wyniki pozwalają przypuszczać, że sprawa produkcji barwników metalokompleksowych rozwiązana będzie pomyślnie.

do wniosku, że w wymienionym układzie w temperaturze 25° nie tworzą się połączenia podwójne (4). Badania Rostkowskiego prowadzone metodą analizy termicznej w stopie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$ wykazały istnienie połączenia podwójnego o składzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$ (5). W pracy Jänecke (6) prowadzo-



Rys. 1

nej nad układem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$ również metodą analizy termicznej brak potwierdzenia powyższego wyniku. Jänecke wnioskuję, że w tym układzie nie wykrywa się metodą analizy termicznej połączeń podwójnych, mimo że własne jego pomiary rozpuszczalności w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ nasunęły przypuszczenie o istnieniu obok wykrytej przez Rostkowskiego soli podwójnej również połączenia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3$.



Rys. 2

Te sprzeczne wyniki otrzymane metodą analizy termicznej w stopach można by tłumaczyć podkreślonymi przez Jänecke małymi efektami cieplnymi ewentualnych przejść oraz częściowym rozkładem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Wyniki Rostkowskiego znalazły natomiast potwierdzenie w nowszej pracy badaczy radzieckich Procenki i Bergmana (7), którzy pracując również metodą analizy termicznej w układzie trójskładnikowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ oznaczyli pole krystalizacji wykrytej uprzednio przez Rostkowskiego (5) soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$. Nie podają oni natomiast wzmianki na temat ewentualnych innych połączeń podwójnych w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$.

Jak z powyższego przeglądu widać badacze radzieccy stwierdzili istnienie w układzie bezwodnym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$ połączenia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{KNO}_3$.

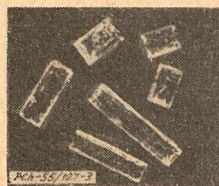
Jeżeli natomiast chodzi o układ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, to wzmianka Jänecke pozostaje w sprzeczności z danymi osiągniętymi przez Hamida i Ram Dasa.

W takim stanie rzeczy dalsze badania nad wymienionym układem wydają się potrzebne, zwłaszcza że kryterium wskazujące na możliwości istnienia tego rodzaju połączeń zastosowane w niniejszej pracy jest zgoła odmienne od dotychczasowych znanych.

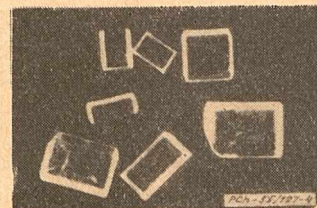
Część doświadczalna

Sól podwójna w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Badając przebieg izotermy rozpuszczalności tego układu przy +20°C stwierdzono, że z roztworu o stosunku zawartości molarowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3$ mniejszej od jedności krystalizuje na



Rys. 3



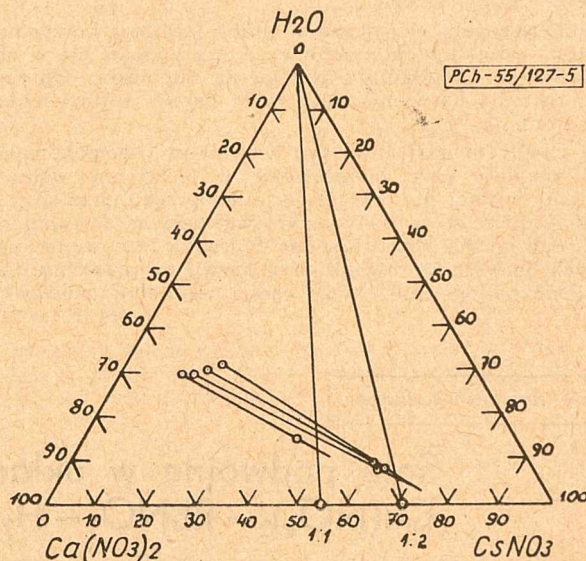
Rys. 4

początku tylko KNO_3 . Dlatego też użyto do dalszych prac krystalizacyjnych roztworu o stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3$ większym od 1. Był to w tym wypadku 45% roztwór wodny chemicznie czystej saletry wapniowej, do którego dodawano kolejno odpowiednie ilości stałego chemicznie czystego KNO_3 .

Ilości dodawanego KNO_3 dobierano tak, by otrzymać w roztworze następujące stosunki molowe:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 = 1,0 : 1,0, 1,2 : 1,0, 1,5 : 1,0, 2,5 : 1,0, 3,5 : 1,0, 5,0 : 1,0$$

Krystalizację przeprowadzano w eksykatorach nad bezwodnym CaCl_2 przy temperaturze 16 — 18°C.



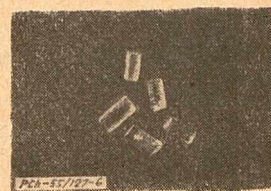
Rys. 5

Po wydzieleniu się pewnej ilości kryształów odsączano je na sączku szklanym od roztworu macierzystego, suszono przy pomocy bibuły filtracyjnej i poddano analizie ilościowej na Ca i K.

Przesącz poddawano dalszej krystalizacji. Ca oznaczano jako szczawian metodą miareczkową, K jako KClO_4 .

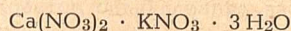
Przebieg krystalizacji dla poszczególnych stosunków molowych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3$ wyglądał jak następuje:

- 1) Z roztworów o stosunkach molowych 1:1 i 1,2:1 wypadła na początku krystalizacji czysty KNO_3 . W następnych frakcjach krystalizacji pojawił się $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ w kryształach, a dalsze frakcje dawały już kryształy o stałym stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 = 1 : 1$. Brakującą do 100% wodę



Rys. 6

przyjęto jako krystalizacyjną, co dawało ostateczny wzór chemiczny soli podwójnej:



- 2) Z roztworu o stosunku molowym 1,5 : 1 wypadały już przy pierwszej krystalizacji, jak również w dalszych frakcjach, kryształy o stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 = 1 : 1$.
- 3) Z roztworów o stosunkach molowych 2,5 : 1 i 3,5 : 1 otrzymano w pierwszym rzucie kryształy o stosunku molowym 1 : 1. Dalsze natomiast frakcje dawały narastający stosunek $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3$.
- 4) Z roztworu o stosunku molowym 5 : 1 wypadał najpierw kryształ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, następne frakcje były już kryształami wyżej podanej soli podwójnej.

Krystalizację powyższe traktowano jako próby wstępne mające na celu uchwycenie soli podwójnej w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Ze względu na wahania w temperaturze podczas krystalizacji (16 — 18°C) nie analizowano ługów pokrystalicznych dla otrzymania izotermy rozpuszczalności.

Aby uniknąć błędów przy analizie kryształów soli podwójnej, spowodowanego obecnością ługu macierzystego, przeprowadzono dwie krystalizacje ze stosunku molowego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 = 1,5 : 1$ i 3 : 1. Oznaczanie składu chemicznego kryształów otrzymanych z tych roztworów jak i z ługów macierzystych daje możliwość wyznaczenia składu soli podwójnej mimo zanieczyszczenia kryształów ługiem macierzystym. Przecięcie się w trójkącie Gibbsa prostej łączącej skład pierwszego ługu i pierwszego kryształu z prostą łączącą skład drugiego ługu i drugiego kryształu wyznacza skład soli podwójnej.

Analiza kryształów otrzymanych z roztworu o zawartości molowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 = 3 : 1$ wykazuje : 52,03 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 28,45% KNO_3 .

Ług macierzysty po tych kryształach zawierał: 55,10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 10,06% KNO_3 .

Kryształy otrzymane z roztworu o zawartości molowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{KNO}_3 = 1,5 : 1$ zawierały: 50,81% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 29,07% KNO_3 .

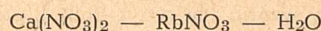
Ług pokrystaliczny powyższych kryształów zawierał: 46,83% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 18,75% KNO_3 .

Przecięcie się dwóch wyżej podanych prostych wyznacza w trójkącie Gibbsa skład soli podwójnej o zawartości 51,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 30,5% KNO_3 oraz 18% H_2O . Teoretycznie biorąc sól podwójna $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zawiera 51,41% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 31,66% KNO_3 i 16,93% H_2O . Jeżeli uwzględnimy błędy analizy, to zgodność punktu przecięcia się prostych ze składem teoretycznym soli podwójnej jest wystarczająca (rys. 1).

Jak wynika z przeprowadzonej krystalizacji, sól podwójna $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w temperaturze 20°C niezbieżnie.

Badano również pod mikroskopem zachowanie się kryształów otrzymanej soli podwójnej w obecności bezwodnego alkoholu. Kryształy te zachowały swój pierwotny kształt, ulegają jednak zmetnieniu. Mając np. mieszaninę kryształów soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub KNO_3 możemy łatwo odróżnić je między sobą. Kryształy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ są łatwo rozpuszczalne w bezwodnym alkoholu, natomiast kryształy KNO_3 praktycznie biorąc nie ulegają rozpuszczaniu, zachowując swój pierwotny kształt i jasność. Na rys. 3 podano zdjęcie kryształów soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w powiększeniu 2,5-krotnym.

Sól podwójna w układzie



Wyniki otrzymane przy badaniu układu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ skłoniły nas do zbadania dalszych układów tego rodzaju. I tak zauważono również w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{RbNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ przy dodawaniu stałego RbNO_3 zwiększenie pary H_2O stężonych roztworów wodnych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Liczono się wobec tego z występowaniem tutaj pewnej analogii, tj. z tym, że soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ winna odpowiadać analogiczna sól $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RbNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, czyli stosunki molowe poszczególnych składowych powinny być przy obu tych solach podwójnych jednakowe.

Większa rozpuszczalność RbNO_3 w H_2O (przy 20°C) w porównaniu z KNO_3 nasunęła przypuszczenie, że poszukiwana sól podwójna będzie zbieżnie rozpuszczalna.

Przeprowadzono krystalizację z 3 roztworów (w temperaturze 20°C) o zawartościach molowych $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{RbNO}_3 = 1 : 0,67, 1 : 1, 1 : 1,5$ nad odwodnionym CaCl_2 .

Otrzymane kryształy oraz ługi pokrystaliczne poddano analizie oznaczając Ca jako szczawian miareczkowo, a Rb jako RbClO_4 .

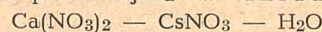
Przebieg poszczególnych krystalizacji był następujący:

- 1) Roztwór o zawartości molowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{RbNO}_3 = 1 : 0,67$ dał kryształy o zawartości 45,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 37,9% RbNO_3 . Ług pokrystaliczny wykazał skład: 48,2% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 12,6% RbNO_3 .
- 2) Roztwór o zawartości molowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{RbNO}_3 = 1 : 1$ dał kryształy o zawartości 44,6% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 39,7% RbNO_3 . Ług pokrystaliczny wykazał skład: 35,6% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 32,0% RbNO_3 .
- 3) Roztwór o zawartości molowej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{RbNO}_3 = 1 : 1,5$ dał na początku kryształy RbNO_3 , następne frakcje dawały już kryształy o stałym stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{RbNO}_3 = 1 : 1$. Analiza tych kryształów wykazała skład: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 44,6% + RbNO_3 40,6%. Ług pokrystaliczny zawierał $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 31,9% + RbNO_3 37,6%.

Przeprowadzając w trójkącie Gibbsa (rys. 2) proste przez składy otrzymanych kryształów i składy przynależnych do nich ługów pokrystalicznych, otrzymamy przecięcie się tych prostych. Przecięcie to odpowiada składowi soli podwójnej $\text{RbNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Otrzymana w ten sposób sól podwójna zachowuje się pod mikroskopem w obecności alkoholu bezwodnego identycznie jak sól podwójna $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Na rys. 4 podano zdjęcie kryształów soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{RbNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 2,5-krotnym powiększeniu.

Sól podwójna w układzie



Zaobserwowana przez nas zwykła prężności pary roztworu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ przy dodatku CsNO_3 oraz otrzymanie soli podwójnych w układach $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{RbNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, nasunęły przypuszczenie, że w układzie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CsNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ istnieje również sól podwójna. Ponieważ CsNO_3 jest w wodzie mniej rozpuszczalny niż KNO_3 należało się spodziewać, że w tym układzie dopiero przy stosunku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3$ znacznie większym od jedności pojawi się przy krystalizacji sól podwójna, która jest bardzo niezbieżnie rozpuszczalna w wypadku, gdy stosunek molowy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1 : 1$.

Przeprowadzono krystalizację w temperaturze 20 — 22°C z dwóch roztworów o stosunku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1 : 0,7$ i 1 : 0,4. Roztwory te przyrządzono z 48% roztworu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Roztwór o stosunku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1 : 0,7$ przy pierwszej krystalizacji dał kryształy zawierające 95,5% CsNO_3 , w drugiej 65,0% CsNO_3 i 30,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, a w trzeciej krystalizacji 62,5% CsNO_3 i 29,6% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ przy 17,0% CsNO_3 i 52,8% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ w ługu pokrystalicznym.

Z roztworu o stosunku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1 : 0,4$ przeprowadzono dwie krystalizacje. Kryształy z pierwszej krystalizacji zawierały 61,0% CsNO_3 i 30,3% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, a ług pokrystaliczny: 19,3% CsNO_3 i 49,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. W drugiej krystalizacji otrzymano kryształy o zawartości 61,9% CsNO_3 i 29,8% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ przy ługu pokrystalicznym: 14,8% CsNO_3 i 56,0% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Cs oznaczano jako CsClO_4 . Kryształy otrzymane w ostatniej krystalizacji roztworu pierwszego i z obu krystalizacji drugiego mają stosunek molowy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ bardzo zbliżony do 1 : 2 : 2. Pod mikroskopem są jednorodne, z wyglądu podobne do kryształu soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a pod działaniem bezwodnego alkoholu etylowego matowieją.

Nie stwierdzono wśród nich obecności kryształów CsNO_3 ani kryształów $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Pierwsze pod działaniem bezwodnego alkoholu nie uległyby żadnej zmianie, a drugie bardzo łatwo rozpuściłyby się.

Z roztworu o stosunku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1 : 0,4$ wyodrębniłono przy drugiej krystalizacji pewną ilość dobrze wykształconych kryształów (rys. 6 — powiększenie 3-krotne). Po usunięciu z ich powierzchni ługu bibułą oznaczono wodę krystalizacyjną przez ogrzewanie w suszarce w 190°C do stałej wagi, w pozostałości zaś oznaczano Ca i Cs. Otrzymano 27,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 66,8% CsNO_3 i 6,5% H_2O . Wynik ten daje wzór na sól podwójną $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CsNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kryształy tej soli podwójnej nad P_2O_5 oddają wodę i matowieją.

Na wykresie na rys. 6 linie przeprowadzone przez składy kryształów i ich ługów dla trzech krystalizacji przecinają linię stosunku molowego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1:1$ przy składzie molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CsNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

W układzie powyższym spodziewano się otrzymać sól podwójną $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CsNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ analogiczną jak w dwóch poprzednich układach. Na istnienie soli podwójnej o stosunku molowym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1:1$ wskazywałaby dalsza krystalizacja z roztworu drugiego. Otrzymane kryształy przy tej krystalizacji z wyglądu podobne są do kryształów $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CsNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zawierają 42,8% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 43,0% CsNO_3 , przy ługu pokrystalicznym 58,6% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 12,5% CsNO_3 . Pod działaniem bezwodnego alkoholu etylowego matowieją, a po kilku minutach rozsypują się. Pod mikroskopem nie zauważono wśród nich kryształów $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dalszych krystalizacji nie przeprowadzono ze względu na bardzo dużą lepkość roztworu. Na wykresie na rys. 5 linia przechodząca przez skład tego kryształu i przez skład przynależnego do niego ługu przecina linię stosunku molowego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CsNO}_3 = 1:1$ w punkcie zbliżonym do stosunku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CsNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Otrzymano 30.VII.54

Краткое изложение

Исследованы возможности получения в разных системах неизвестных до сего времени и неописанных в литературе двойных солей. Потвержден вопрос относительно

существования двойных солей уже в водных растворах. Полученные результаты не согласуются с законом Рауля, что впрочем уже раньше было подтверждено разными польскими авторами.

Summary

New double salts which have not been known so far and have not been described in the literature have been discovered in several systems. The double salts are found already in aqueous solution. The results obtained during investigation showed noticeable deviations from the Raoult's law, which have been previously observed by other Polish author.

Literatura

1. M. Sarnowski, J. Zygałdo, *Przem. Chem.*, **9**(32), 608 (1953)
2. M. Sarnowski, J. Zygałdo, *Przem. Chem.*, **10**(33), 587 (1954)
3. M. Centnerszwer, M. Świerczewska, *Roczniki Chem.*, **17**, 642 (1937)
4. M. A. Hamid, Ram Das, *Proc. 15 Indian. Sci. Congr.*, (1928), 169
5. A. P. Rostkowski, *Ż.R.F.Ch.O.*, **62**, 2055 (1930)
6. E. Jänecke, *Z. Elektrochemie*, **48**, (1942)
7. P. I. Procenko, A. G. Bergman, *Ż. obszcz. Chim.*, **20**, 1365 (1950)

O żółceniach i oranżach chromowych

M. Kranz

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

661.282:661.283

Otrzymano 13 różnych preparatów żółcieni i oranżów chromowych, jak: obojętne chromiany ołowiane PbCrO_4 , izomorficzne związki typu $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ i zasadowe oranże o ogólnym wzorze $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCrO}_4$. Przeprowadzono badania porównawcze otrzymanych preparatów z PbCrO_4 d. a. „Gliwice” i PbSO_4 puriss. „Merck”. Stwierdzono, że wszystkie te związki w słabym stopniu katalizują rozkład H_2O_2 w temperaturze 37°. Przez adsorpcję jonów $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+}$ na powierzchni tych związków następuje ich aktywacja, gdyż powstają katalizatory wieloskładnikowe, które przyspieszają rozkład H_2O_2 . Metoda powyższa może znaleźć praktyczne zastosowanie w kontroli technicznej pigmentów chromowych. Równocześnie scharakteryzowano rozdrabnianie tych pigmentów za pomocą metod fizycznych: przez oznaczanie ciężaru właściwego, pozornej gęstości względnej, objętości sedymentacyjnej i przez pomiary szybkości sączenia. Wreszcie stwierdzono odporność na światło badanych osadów po naświetlaniu promieniami nadfioletowymi w ciągu 12, 40 i 100 godzin i określano zmiany kolorymetrycznie tintometrem Lovibonda-Schofielda oraz katalitycznie w rozkładzie wody utlenionej. Czułość zastosowanej metody katalitycznej odpowiada co najmniej czułości metody optycznej.

Przemysł pigmentów chromowych datuje się od początku zeszłego stulecia, kiedy to w roku 1809 L. N. Vauquelin wytworzył chromian ołowiany PbCrO_4 koloru żółtego przez strącenie z roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, względnie $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, chromianem lub dwuchromianem potasu (1). Odpowiednikiem jego w przyrodzie jest minerał krokoit, odkryty wcześniej, bo w roku 1757, również przez Vauquelina (2). Ten rodzimy chromian ołowiany został opisany przez M. W. Łomonosowa, Lehmana (3) i Pallas (4), analizy zaś jego dokonali Pfaff (5), Berzelius (6) i inni. Znamy ogromną liczbę barwnych związków chromowych używanych w technice malarskiej. Obok wspomnianych żółtych chromianów ołowianych istnieją inne żółcienie, jak chromiany wapnia, strontu, baru, cynku, kadmu i żelaza. Cenione są także zielenie chromowe, które są bądź tlenkami chromowymi Cr_2O_3 lub też powstają przez zmieszanie żółcieni chromowych z niebieskimi pigmentami. Produkuje się również brunatne pigmenty chromowe, które są zasadowymi chromianami żelaza, miedzi lub manganu. Uzupełniają tę barwną paletę niebieskie, fioletowe i czarne połączenia soli chromowych. Z tych wszystkich związków największe znaczenie techniczne osiągnęły żółcienie, oranże i czerwienie chromowe wywodzące się z chromianu ołowianego PbCrO_4 . Złożyło się na to kilka przyczyn. Przede wszystkim obszerna skala bardzo żywych, pełnych kolorów od najjaśniejszej żółcieni do głębokiej czerwieni, które można otrzymać w jednym nieprzerwanym zabiegu, ponadto wielka trwałość i duża zdolność krycia. Pigmenty te mają jednak też i wady: są mianowicie nieodporne na siarkowodór i światło. Żółcienie chromowe składają się z obojętnego chromianu ołowianego PbCrO_4 . Zwiększenie zasadowości powoduje ciemnienie i czerwienienie koloru, dlatego też czerwienie są to pochodne zasadowego chromianu ołowianego, najogólniej wyrażone wzorem $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (7). Oranże natomiast są związkami pośrednimi między jednymi a drugimi. Pigmenty chromowe

o tym samym składzie chemicznym mogą wykazywać bardzo duże wahania kolorów spowodowane różnicami w alkalicyzacji, hydratacji, w średnicy wielkości ziarna, itp. własnościami. Zmianie ulegają również objętość, zdolność krycia, ciężar właściwy i w ogóle wszystkie własności związane ze strukturą wewnętrzną. Zależne to jest od warunków syntezy, a więc stężenia roztworów reagujących, temperatury i szybkości strącania, konwekcji a także natury samych surowców. Ogólnie biorąc duże rozcieńczenie, silne mieszanie roztworów reagujących, niska temperatura i szybkie strącanie sprzyjają otrzymywaniu osadów jaśniejszych o mniejszym ciężarze właściwym i większej zdolności krycia (8). Ponieważ okazało się, że żółcienie chromowe ciemnieją przy przemycaniu i suszeniu, wytrąca się je w obecności kwasu siarkowego lub jakiegoś rozpuszczalnego siarczanu. Wytwarza się wówczas jednocześnie osad chromianu i siarczanu ołowianego. Preparat w ten sposób otrzymany jest jaśniejszy i odporniejszy od samego chromianu ołowianego i to w tym większym stopniu, im więcej zawiera siarczanu ołowianego. Związki te dają się przedstawić przy pomocy wzoru: $\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$, przy czym barwa zależy od ilości PbCrO_4 , im go jest więcej, tym osad jest ciemniejszy. Izomorficzne związki, zawierające więcej PbSO_4 niż wynika ze wzoru $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$, nie są stosowane. Zdolność krycia zwiększa się od związków cytrynowych do żółtych i rośnie ze wzrostem ilości PbCrO_4 . W tym samym kierunku polepsza się także odporność na wpływy atmosferyczne, jednak w mniejszym stopniu.

Działanie siarczanu ołowianego starano się różnorodnie tłumaczyć. Jedni przyjmowali tworzenie się przy wspólnym strąceniu podwójnych soli, tzw. sulfochromianów (9) o wzorze: $\text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$ lub $\text{PbCrO}_4 + 2\text{PbSO}_4$. Nie udało się tego jednak potwierdzić analitycznie, przeciwnie nawet z takiej żółcieni można było łatwo wylugować PbSO_4 przy pomocy rozpuszczalnika $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$. Niekiedy tłumaczy się

ciemnienie żółceni chromowych hydrolizą (10), przy czym obecność jonów Pb^{2+} w roztworze zmniejsza możliwość hydrolizy i dlatego przeciwdziała jego ciemnieniu. Następuje to na skutek większej rozpuszczalności w wodzie $PbSO_4$, mianowicie w temperaturze 20° rozpuszcza się w 100 g wody $4,2 \cdot 10^{-6}$ g $PbCrO_4$, podczas gdy tylko $4,21 \cdot 10^{-3}$ g $PbSO_4$ (11). J. Milbauer i K. Kohn (12) przyjmują tworzenie się stałego roztworu bezpostaciowego chromianu ołowianego w krystalicznym siarczanie ołowianym, który powstaje w momencie wzajemnego strącania się cząsteczkowych mieszanin obu soli. Ten roztwór stały jest wodoodporny. Próbowano wyjaśnić to także różnym stopniem rozdrobnienia (13). Przy jednoczesnej bowiem obecności chromianu i siarczany ołowianego dyspersja się zwiększa, w następstwie czego rozjaśnia się żółty kolor. Z drugiej jednak strony wiadomo, że żółcień chromowa, otrzymana przez równoczesne strącanie siarczany i chromianu ołowianego, posiada inne własności niż żółcień chromowa wytworzona przez strącanie chromianu na uprzednio otrzymanym osadzie siarczany ołowianego, a także inne niż mechaniczna mieszanina oddzielnie strąconych chromianu i siarczany ołowianego. Jeśli bowiem pierwszy rodzaj żółceni przy przemysławaniu nie ciemnieje, to drugi zachowuje się podobnie jak czysty chromian ołowianowy nie zawierający $PbSO_4$, trzeci natomiast najwięcej odbiega od osadu otrzymanego przez łączne strącanie (7). Obecnie tłumaczy się różnice barwy polimorfizmem i zdolnością tworzenia wspólnych kryształów. Naturalny chromian ołowianowy, krokoit, jest jednoskośny. Na drodze sztucznej otrzymuje się też jednoskośny, ale można wytworzyć również rombowy i tetragonalny $PbCrO_4$. Sapgir i Rassudowa stwierdzili w ostatnich czasach, że jasnożółty $PbCrO_4$ posiada odmianę rombową i jego ściemnienie jest związane z przekształcaniem do układu jednoskośnego (14). W 1921 roku stwierdzono, że $PbCrO_4$ może tworzyć izomorficzne związki z $PbSO_4$, a także kryształy mieszane z szeregiem innych związków, jak $BaSO_4$, $SrSO_4$, MoO_3 i innymi. Te dane wyjaśniają szereg zjawisk związanych z ciemnieniem $PbCrO_4$. Ciemnienie to powodowane jest nieodpornością rombowej odmiany i jej zmiany krystalicznej pod wpływem światła, wody, wyższej temperatury itp. czynników do jednoskośnej. Działanie $PbSO_4$ jest uwarunkowane jego zdolnością do tworzenia wspólnych kryształów z $PbCrO_4$. Strącony siarczan ołowianowy jest rombowy, można go jednak otrzymać z roztworu również w postaci jednoskośnej. Dwumorfizm $PbSO_4$ był także wykazany przy pomocy metod cieplnych i optycznych, przy czym stwierdzono, że w wysokich temperaturach najodporniejszą formą jest postać jednoskośna. W następstwie dwumorfizmu $PbSO_4$ może tworzyć z $PbCrO_4$ kryształy mieszane, zarówno rombowe jak i jednoskośne. Zachowaniu układu rombowego sprzyja niska temperatura, obojętne środowisko, obecność w roztworze nadmiaru soli ołowianowych i niektórych koloidów ochronnych, jak $Al(OH)_3$, As_2O_3 , fosforanów, kwasu winowego, cytrynowego, a nawet kleju (15).

Technicznie wytwarza się przytoczone pigmenty chromowe w ten sposób, że dla otrzymania obojętnego chromianu ołowianego działa się dwuchromianem lub chromianem potasu, rzadziej sodu, na roztwór octanu lub azotanu ołowianego, względnie na trudno rozpuszczalny $PbCl_2$. Można także ugnieść gęstą i kwas octowy 8–10% na kaszkowatą masę, którą się zadaje roztworem dwuchromianu. Wreszcie można użyć jako produktu wyjściowego zasadowego chlorku ołowianego $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$, który uzyskuje się przez ucieranie w gniotowniku glejły ze stężonym roztworem $NaCl$. Żółcienie o barwie jasnej siarki i kanarkowej wytwarza się dodając do roztworu dwuchromianu kwasu siarkowego lub jakiegś rozpuszczalnej soli, np. Na_2SO_4 w stosunku 0,65 cz. H_2SO_4 : 1 cz. $K_2Cr_2O_7$, tzn. na każde 0,65 kg kwasu siarkowego należy zmniejszyć o 1,0 kg ilość stosowanego dwuchromianu. Przy produkcji żółcieni chromowych okazało się celowe stosowanie pewnego nadmiaru octanu ołowianego, 5% w stosunku do dwuchromianu potasu. Wpływa to na żywszy odcień osadu, przeciwdziała hydrolizie, przy czym przesącze nie zawierają cennego chromianu. Dlatego na 100 części wagowych octanu nie należy użyć więcej niż 37,5 części dwuchromianu potasowego (7). Żółcienie pomarańczowe, zawierające czerwony zasadowy chromian ołowianowy $Pb_2(OH)_2CrO_4$, wymagają stosowania środowiska bardziej alkalicznego. W tym celu uprzednio przyrządzoną żółcień siarkową lub kanarkową, zawierającą pewną ilość siarczany ołowianego, po dokładnym przemyciu ogrzewa się do $80-90^\circ C$ i w tej temperaturze dodaje się obliczoną ilość wodorotlenku sodowego; następuje momentalne przejście żółcieni w kolor pomarańczowy. Intensywność zabarwienia wzrasta wraz z zawartością siarczany ołowianego. Wreszcie

czerwienie chromowe strąca się w środowisku silnie alkalicznym, przestrzegając dużego stężenia roztworów reagujących, minimalnego mieszania i wysokiej temperatury.

Z innych metod należy wymienić proces elektrolitycznego otrzymywania pigmentów chromowych (16), a także wytwarzanie żółtych koloidowych zoli z bardzo rozcieńczonych roztworów azotanu ołowianego i chromianu potasowego do $\frac{1}{256}$ n.

Roztwory te były trwałe przez kilka dni, natomiast w obecności koloidów ochronnych przez kilka miesięcy. Obie jednak ostatnie wymienione metody nie uzyskały praktycznego zastosowania. Surowce do produkcji pigmentów chromowych muszą być czyste i nie powinny zawierać miedzi, która nadaje brunatny odcień chromianom, ani też żelaza, którego obecność tłumi jasne odmiany.

Chromiany ołowiane wykazują jeszcze jedną ciekawą własność. Należą mianowicie do rodzaju substancji, nazywanych metachromatycznymi, ponieważ zmieniają kolor przy ogrzewaniu. Zasadowe chromiany nabierają intensywniejszego czerwonego zabarwienia gdy są ogrzewane. Odwrotnie, gdy chromiany ołowiane ochłodzić od -30 do $-40^\circ C$, stają się one żółtawo-zielone, a M. Bamberger i R. Grengg twierdzą, że zarówno naturalne jak i syntetyczne kryształy odbarwiają się w temperaturze -190° (17).

Żółcienie i oranże chromowe są poza ochrami najczęściej stosowanymi pigmentami nieorganicznymi. Nawet ich ograniczona odporność na światło nie stanowi w tym przeszkody. Mają one szerokie zastosowanie w technice drukarskiej, artystycznej, dalej do barwienia papieru, tapet, linoleum, w przemyśle cementowym, służą jako pigmenty fasadowe, a także wytwarza się je bezpośrednio na bawełnie. Duże ilości żółcieni przerabia się na zieleni chromową. Ze względu na toksyczny charakter związków ołowiu i na możliwość zakażeń związkami chromowymi wskazana jest daleko idąca ostrożność w pracy z tymi połączeniami (18). Toteż zabronione jest używanie pigmentów chromowych do malowania zabawek, menażek itp. przedmiotów użytkowych.

W dziedzinie pigmentów chromowych istnieje wyjątkowo duży chaos na skutek istnienia dużej liczby gatunków i rodzajów żółcieni, oranżów i czerwieni chromowych. Zerr i Rübencamp (7, 8) opracowali tabele służące do technologicznego wytwarzania około 50 podstawowych gatunków żółcieni i oranżów chromowych w stanie czystym, tzn. bez dodatku obciążeń. Jeżeli uprzytomnimy sobie, że wielka zdolność krycia pigmentów pozwala je rozcieńczać dużymi ilościami napełniaczy, które w przypadku gorszych odmian dochodzą nie raz aż do 90%, to możemy sobie wyobrazić, jak liczne gatunki pigmentów chromowych znajdują się na rynku. Staje się oczywiste, że w tych warunkach niełatwo rozeznąć się może nawet fachowiec. Wprowadzenie więc pewnego ładu przez wypracowanie prostych metod badawczych i rozpoznawczych byłoby ze wszechmiar celowe i pożądane. Podjęcie takiej próby jest założeniem niniejszej pracy. W tym celu należało w oparciu o doświadczenia nad katalizą i własnościami katalitycznymi różnych substancji, prowadzonymi od lat w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego pod kierownictwem A. Krausego, zbadać pod względem katalitycznym żółcienie i oranże chromowe. Nadto wydawało się celowe scharakteryzować je sposobami, które by mogły dać wgląd w ich strukturę wewnętrzną, przede wszystkim zaś w ich rozdrobnienie. Własność ta, będąca wynikiem zmiennych warunków ich wytwarzania, decyduje o ich użyteczności jako pigmentów. Obok więc oznaczania ciężaru właściwego i sedymentacji zastosowano próbę charakterystyki poszczególnych preparatów przez porównanie wyników ich pozornej gęstości i szybkości sączenia. Nawiązując nadto do ich niedostatecznej odporności na światło opracowano katalityczny sposób badania tej odporności w porównaniu z metodą kolorymetryczną.

Preparatyka żółcieni i oranżów chromowych

Do badań użyto 15 preparatów, które wytworzono w następujący sposób:

Preparat nr 1 (7)

Przyrządzono go według proporcji:

100 cz. wag. octanu ołowianego

37,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego

Surowce użyto w postaci rozcieńczonych roztworów:

1 ml roztworu octanu ołowianego =

0,1 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

1 ml roztworu dwuchromianu potasu = 0,01 g $K_2Cr_2O_7$

Obydwa roztwory strącano równocześnie z dwu biuret z taką szybkością, by wyczerpały się w jednakowym czasie. Spływały one do podstawionej zlewki, w której znajdowała się taka ilość wody, by stężenie końcowe tworzącego się preparatu było ok. 1%. W trakcie strącania stosowano mieszadło elektromagnetyczne. Temperatura strącania wynosiła 18–20°C. Po ukończeniu reakcji mieszano jeszcze 5 minut, następnie odsączono osad na lejku Büchnera, przemyto wodą destylowaną do zaniku jonów Pb^{++} , suszono na powietrzu i wreszcie ucie-rano starannie w moździerzu agatowym. Skład preparatu odpowiada normalnemu chromianowi ołowianemu $PbCrO_4$.

Preparat nr 2

Preparat nr 2 wytwarza się podobnie jak preparat nr 1, z tą jednak różnicą, że nie strącano go równocześnie, lecz w zlewce był roztwór $K_2Cr_2O_7$, z biurety zaś wlewano roztwór $Pb(CH_3COO)_2$.

Preparat nr 3

Preparat ten wytwarzano odwrotnie niż preparat 2, przy czym w zlewce był roztwór $Pb(CH_3COO)_2$ z biurety natomiast wlewano roztwór $K_2Cr_2O_7$.

Preparat nr 4

Wytwarzano analogicznie do preparatu 1 z tą tylko różnicą, iż w zlewce umieszczono o tyle więcej wody, że stężenie końcowe wytworzonego preparatu było 4-krotnie mniejsze tj. ok. 0,25%.

Preparat nr 5

Jest to strącony równocześnie chromian i siarczan ołowian-y wg proporcji:

100 cz. wag. octanu ołowianego (7),
27,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego,
6,5 cz. wag. H_2SO_4 66° Be'.

Zamiast kwasu siarkowego użyto roztworu siarczanu sodowego o stężeniu 1 ml = 0,1 g H_2SO_4 66° Be'. Roztwory $K_2Cr_2O_7$ i Na_2SO_4 zmieszano razem i umieszczono w jednej biurecie, w drugiej natomiast był roztwór $Pb(CH_3COO)_2$. Osad strącano równocześnie wkraplając roztwory z obydwu biuret. Reszta warunków jak przy preparacie nr 1.

Preparat nr 6

Zachowano te same proporcje co w preparacie nr 5, z tą jednak różnicą, że najpierw został wytworzony $PbSO_4$ w ten sposób, że Na_2SO_4 nie był zmieszany z roztworem $K_2Cr_2O_7$ lecz umieszczony w zlewce z wodą i z niego wytrącono $PbSO_4$ odpowiednią ilością octanu ołowianego. Bezpośrednio po tym strącono równocześnie z 2 biuret z dwuchromianu potasowego i resztą octanu ołowianego chromian ołowian-y, osadzając go na świeżo spreparowanym siarczanie ołowian-y.

Preparat nr 7

Wytwarzano analogicznie do preparatu nr 5 tylko wg proporcji:

100 cz. wag. octanu ołowianego (7),
22,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego,
9,75 cz. wag. kwasu siarkowego 66° Be'.

Preparat nr 8

Jest to ten sam pigment (nr 7), wytworzony jednak przy pomocy metody zastosowanej w preparacie nr 6.

Preparat nr 9

Proporcja:

100 cz. wag. octanu ołowianego (7),
18,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego,
12,35 cz. wag. kwasu siarkowego 66° Be'.

Strącan-y analogicznie jak preparat nr 5.

Preparat nr 10

Preparat ten posiada ten sam skład procentowy co preparat poprzedni (nr 9), otrzymany został jednak według metody zastosowanej w preparacie nr 6.

Dotychczasowe pigmenty były koloru kanarkowego i jasnego koloru siarki. Najciemniejszy spośród pigmentów był osad nr 1 (2, 3, 4), następne zaś związki były tym jaśniejsze, im więcej zawierały siarczanu ołowianego. Dla otrzymania ciemniejszych odmian należało użyć środowiska mniej kwaśnego, które spowodowałoby przesunięcie reakcji hydrolizy w kierunku wytworzenia soli zasadowej. Wiadomo bowiem, że przy zwiększaniu zasadowości kolor ciemnieje, czerwienieje. Można tego dokonać przez zastosowanie chromianu potasowego zamiast dwuchromianu potasu lub prościej przez zmianę w roz-

tworze dwuchromianu potasu na chromian potasu działaniem alkali (Na_2CO_3 , $NaOH$ lub KOH). Toteż następny preparat nr 11 zółcien cytrynową wytworzono wg proporcji:

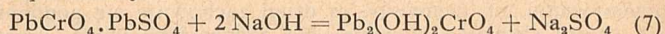
100 cz. wag. octanu ołowianego (7),
37,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego,
13,47 cz. wag. węglanu sodowego bezwodnego,

przy czym Na_2CO_3 po rozpuszczeniu zmieszano z roztworem $K_2Cr_2O_7$ i strącano metodą opisaną wyżej równocześnie z dwóch biuret.

Następne zółcienie pomarańczowe, o większej zawartości czerwonego zasadowego chromianu ołowianego, wymagają przesunięcia reakcji hydrolizy jeszcze więcej w prawo:



Konieczne jest tu stosowanie jeszcze bardziej alkalicznego środowiska. W technice działa się ługiem sodowym na wytworzoną uprzednio zółcien o barwie jasnej siarki, zawierającą siarczan ołowian-y. Ilość $NaOH$ dobiera się przy tym tak, by tylko zamieniony został jon SO_4^{--} (w osadzie $PbSO_4$) na $2(OH)^-$ bez naruszenia natomiast chromianu ołowianego w myśl reakcji:



Można tą drogą otrzymać wszystkie odcienie od pomarańczowych do czysto czerwonych. Praktycznie wytwarza się je w ten sposób, że najpierw przyrządza się według poprzednio podanych metod zółcien siarkową lub kanarkową, którą po dokładnym przemyciu ogrzewa się od 80 do 90°C. W tej temperaturze dodaje się obliczoną ilość ługu sodowego mieszając i dalej ogrzewając. Reakcję przerywamy wtedy, gdy intensywność czerwonego zabarwienia przestaje wzrastać. Osad przem-ywa się 2–3 razy gorącą wodą destylowaną, odsącza i suszy na powietrzu.

Preparat nr 12

Zółcien jasnopomarańczowe (7) otrzymana została według wyżej przytoczonej metody w myśl proporcji:

100 cz. wag. octanu ołowianego,
30,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego,
4,55 cz. wag. kwasu siarkowego,
3,64 cz. wag. wodorotlenku sodowego.

Preparat nr 13

Zółcien ciemnopomarańczowe wytworzona została podobnie z zachowaniem proporcji składników (7):

100 cz. wag. octanu ołowianego,
18,5 cz. wag. dwuchromianu potasowego,
12,35 cz. wag. kwasu siarkowego
10 cz. wag. wodorotlenku sodowego.

Preparat nr 14

Był to wzięty dla celów porównawczych obojętny chromian ołowian-y ($PbCrO_4$ d. a. marki Gliwice).

Preparat nr 15

Był to siarczan ołowian-y $PbSO_4$ puriss. Merck zastosowany również dla porównania.

Użyte odczynniki były czystości d. a. Merck (w wypadku przeciwnym było to zaznaczone). W opisanych doświadczeniach chodziło o wyeliminowanie ewentualnego wpływu zanieczyszczeń.

Metodyka badań

a) Własności katalityczne pigmentów zółcieni i oranżu chromowego

Wszystkie wymienione preparaty poddano badaniu na ich zdolność katalityczną rozkładu wody utlenionej w sposób analogiczny do metodyki stosowanej w jednej z poprzednich prac dotyczącej własności katalitycznych zółcieni kadmowej (19). Metoda ta, polegająca na pomiarach szybkości rozkładu wody utlenionej, i tutaj okazała się w pełni użyteczna dla scharakteryzowania poszczególnych preparatów różniących się niekiedy bardzo nieznacznie między sobą.

b) Oznaczanie ciężaru właściwego

Ciężar właściwy badanych pigmentów oznaczano w sposób odmienny od przewidzianych norm badania (20), jest on jednak w uproszczonej formie stosowany z powodzeniem w technice (21). Przede wszystkim więc dla uniknięcia zmiany koloru próby były suszone w temperaturze tylko ok. 40°C, następnie rozcierane w moździerzu agatowym, płukane wodą destylowaną i znów suszone w tej samej temperaturze. Wreszcie ponownie rozcierane w moździerzu.

Pomiary wykonywano piknometrycznie, używając wody destylowanej jako cieczy zwilżającej. Oczywiście, że uzyskane wartości odbiegały nieco od wyników oznaczanych w środowisku np. nafty rafinowanej, chodziło jednak o uzyskanie wartości porównawczych i o dostosowanie się do następnych pomiarów, które wszystkie były wykonywane w ośrodku wodnym. W pozostałych szczegółach stosowano obowiązujące normy (20). Wartości na ciężar właściwy obliczano ze wzoru Kohlrauscha:

$$g = \frac{m}{w} \cdot g_w + \left(1 - \frac{m}{w}\right) \cdot g_c = \frac{m}{w} (g_w - g_c) + g_c,$$

gdzie m — ciężar ciała w powietrzu

w — ilość g wody odpowiadająca objętości ciała

$$g_w$$
 — gęstość użytej wody

g_c — gęstość powietrza (przyjęta średnio 0,00120)

c) O b j ę t o ś ć s e d y m e n t a c y j n a

Oznaczono objętości osiadania badanych osadów w środowisku wodnym dla stwierdzenia subtelności rozdrobnienia, tzw. pulchności, która to własność jest szczególnie cenioną zaletą wszystkich pigmentów. Im większa bowiem jest objętość badanej próbki po wytrząsaniu w danym ośrodku dyspersyjnym, tym jest większe rozdrobnienie, a co za tym idzie, tym większa wydajność i zdolność krycia użytego związku barwnego.

Oznaczanie wykonuje się w ten sposób, że w cylindrze miarowym z korkiem docieranym na 10 ml z podziałką 0,1 ml wstrząsa się przez 5 minut 1 g substancji w 10 ml wody destylowanej, po czym po 6 godzinach odczytuje się objętość osadu w wodzie.

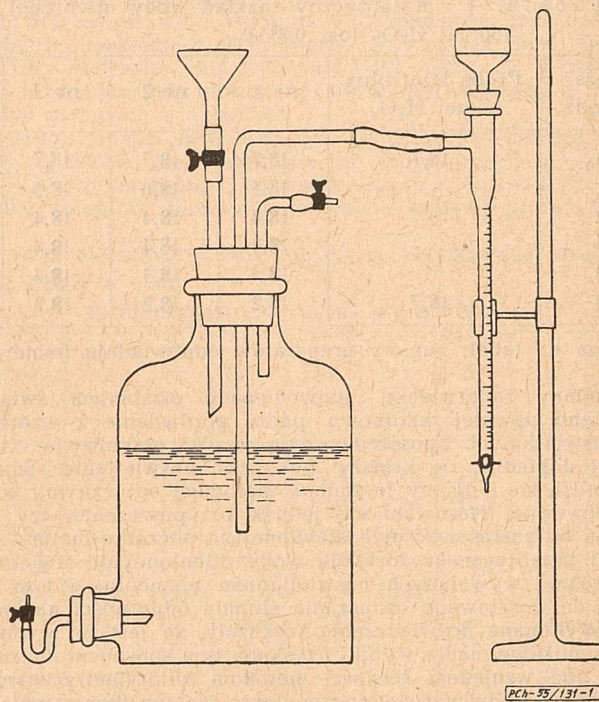
d) S z y b k o ś ć s ą c z e n i a

Niektóre własności silnie uwodnionych zawiesz i osadów można badać przez ilościowe oznaczanie ich szybkości sączenia. Zwłaszcza w procesach koagulacyjnych pomiary szybkości sączenia mogą oddać duże usługi, gdyż zmiany stopnia koagulacji pociągają zmianę szybkości sączenia. Także więc w odniesieniu do mechanicznych zawiesz, mających tendencję do szybkiego osiadania, metoda ta może się okazać pożyteczna. Stwierdziła to A. Steiner (22), która tym sposobem rozróżniła dwa odmienne gatunki węglańu wapnia. Zastosowanie niniejszej pracy również tę metodę, znacznie jednak zmodyfikowaną i ulepszoną. Przede wszystkim więc jako zasadę oznaczenia przyjęto stosunek szybkości sączenia badanego preparatu w wodzie do szybkości sączenia samej wody destylowanej w tych samych warunkach. Szybkość sączenia określano pomiarem wielkości odwrotnie do niej proporcjonalnej, to jest pomiarem czasu wypływu. Stosunek obu czasów równa się odwrotnemu stosunkowi szybkości sączenia. Dzięki temu sprowadza się wszystkie pomiary do jednakowych warunków wyjściowych. Następnie dla wyeliminowania wahań szybkości w początkowym, a zwłaszcza końcowym stadium sączenia, brano pod uwagę tzw. „półokres sączenia” tj. czas do momentu kiedy połowa objętości użytej wody została przesączona. Wreszcie dla utrzymania zawsze stałego ciśnienia w czasie pomiaru użyto butli Mariotte'a zamiast pompy ssącej próżniowej, w której wahania ciśnienia są dość duże, mimo zastosowania naczynia wyrównującego ciśnienie i regulacji manometrycznej. Aparatura, jak wynika z rysunku, składa się ze wspomnianej butli Mariotte'a (jest to 10-litrowa butla z dolnym tubusem) i biurety na 25 ml z nasadzonym lejkkiem porcelanowym Büchnera. Biureta ma na górze boczne odgałęzienie, które łączy się wężykiem gumowym z butlą, otwarcie dolnego wylotu butli powoduje wypływ wody i w konsekwencji działa jak pompa ssąca w stosunku do biurety. Stałość ciśnienia jest zapewniona dzięki jednakowej wysokości zanurzenia górnej rurki szklanej w butli łączącej się z biuretą. Dla uzyskania powtarzalnych wyników, konieczne jest drobiazgowo przestrzeganie zawsze tych samych warunków pomiaru. Najwięcej uwagi należy poświęcić ustalaniu warunków początkowych doświadczenia przy każdorazowym oznaczaniu szybkości sączenia wody destylowanej. Jakkolwiek bowiem, jak wykazały doświadczenia, ten stosunek szybkości sączenia substancji do szybkości sączenia wody jest wielkością stałą, to jednak w omawianych doświadczeniach przy każdej serii oznaczeń sprowadzano każdorazowo szybkość sączenia wody do jednakowego czasu. Dokonuje się tego przez dobieranie do każdego oznaczenia sączków o jednakowej szybkości sączenia, co związane jest ze żmudnym eliminowaniem sączków, nawet pochodzących z tej samej serii.

Technika pomiarów jest następująca. Po ustaleniu dolnego poziomu biurety na 0 otwiera się wylot dolnego tubusa butli i po 10 sekundach wypływu wody nalewa się jednym ruchem 25 ml wody destylowanej o zawsze jednakowej temperaturze (w omawianych doświadczeniach wynosiła ona 20°C) na lejek Büchnera. Lejek ten jest opatrzony sączkiem uprzednio zwilżonym i odciągniętym na pompie próżniowej. Równocześnie uruchamia się stoper. Notuje się czas uzyskania poziomu 12,5 ml. Średnią z kilku prawie równych wyników przyjmuje się za czas sączenia wody. Następnie wytrząsa się 1 g preparatu w cylindrze miarowym z korkiem docieranym na 25 ml z podziałką 0,2 ml w ciągu 5 minut w 25 ml wody destylowanej o poprzedniej temperaturze i analogicznie uruchamiając wypływ wody, nalewa się zawieszinę na ten sam sączek na lejek Büchnera. Miarą rozdrobnienia pigmentu jest stosunek szybkości sączenia jego zawiesziny do szybkości sączenia wody. Im wartość ta jest większa, tym subtelniejsze jest rozdrobnienie.

e) Pozorna gęstość (względna)

Oznaczenie pozornej gęstości jest również sprawdzianem rozdrobnienia pigmentu i wyraża się stosunkiem masy suchej do odpowiednio ustalonej objętości. Dla lepszego porównania przyjmuje się najmniejszą z otrzymanych wartości jako równą jedności i w stosunku do niej oblicza się wszystkie



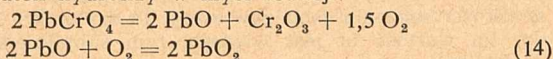
Rys. 1

pozostałe otrzymując w wyniku liczby względne. Pomiaru dokonuje się w pipetce miarowej na 1 ml z podziałką 0,01 ml według sposobu opisanego w poprzednich pracach (23). Pipetka została opatrzona statywem, dzięki czemu opadała własnym ciężarem o stałą wysokość. Wskutek tego zostaje ona poddana zawsze jednakowej sile uderzenia. W pipetce umieszcza się odważoną ilość substancji (0,2 g) przygotowanej wstępnie wg podanej metodyki badań i opuszcza ją łagodnie o kauczukową podstawę do chwili ustalenia się objętości proszku. Wynik odczytuje się co minutę przy jednym uderzeniu na sekundę. Gęstość pozorną wyraża się stosunkiem ilości substancji w gramach do odczytanej objętości w ml.

f) O d p o r n o ś ć n a ś w i a t ł o

Pigmenty chromowe jak wiadomo mają ograniczoną odporność na światło: żółcienie i oranże chromowe ciemnieją przy naswietlaniu. J. Plotnikow (24) np. stwierdził, że spośród badanych żółcieni oranżów i czerwieni chromowych najwięcej odporności na działanie światła wykazywały izomorficzne związki $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$, gdy natomiast zasadowe chromiany ołowiane są wrażliwsze na naswietlanie. Proces ten w powłoce olejowej jest szybszy, przy czym najmniej trwałe okazały się pigmenty wytworzone z glejty ołowianej PbO . Według obserwacji R. Hauga (25) odmiany chromianu ołowianego

krystalizujące w układzie jednoskośnym odznaczają się większą odpornością na światło niż te, które mają strukturę rombową. Stwierdził on, że ciemnienie żółcieni chromowych jest spowodowane przez światło nadfioletowe, jak również promienie widzialne o długości fali w zakresie od 300 — 700 μ . Zjawisko ciemnienia żółcieni i oranżów chromowych nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśnione. Tłumaczono je redukcją 6-wartościowych chromianów do 3-wartościowego tlenku chromowego Cr_2O_3 koloru zielonego. To zzielenienie po naświetleniu można zresztą zauważyć u wszystkich chromianów, jak strontu, cynku itp., nie tylko ołowiu. Przyjmowano też możliwość tworzenia się więcej skomplikowanych związków typu $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ wzgl. CrO_2 . Uzasadniono również, że ciemnienie to może być związane z powstawaniem dwutlenku ołowiu PbO_2 na skutek hydrolizy w myśl reakcji:



Obecnie wiemy, że to ciemnienie jest spowodowane przejściem jasnożółtej odmiany rombowej do trwalszej, ale ciemniejszej modyfikacji jednoskośnej (14). Ostatnio w literaturze sygnalizuje się istnienie ulepszonych żółcieni chromowych o zwiększonej odporności na światło i większej zdolności zabarwienia. Szczegóły jednak dotyczący tych sposobów nie są jeszcze dostatecznie rozpowszechnione (26).

Tabela 1 Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez badane preparaty (0,1 g powietrznie suche)
150 ml H_2O_2 (ok. 0,3%) 10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas w godz.	Próba kontrolna samej H_2O_2	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 7	nr 9	nr 11	nr 12	nr 13
$a_0 \rightarrow$	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
1	·	18,5	18,6	18,5	18,5	18,6	18,5	18,5	18,4	18,4	18,4
2	·	18,4	18,4	18,4	18,4	18,5	18,4	18,4	18,4	18,4	18,3
3	·	18,4	18,4	18,4	18,4	18,5	18,4	18,4	18,4	18,4	18,3
4	·	18,3	18,3	18,3	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	18,3	18,2
5	18,7	18,2	18,2	18,3	18,3	18,4	18,3	18,3	18,3	18,3	18,2

Uwaga do tabel: numery preparatów odpowiadają numeracji podanej w części preparatywnej.

Zmiany zabarwienia, spowodowane działaniem światła, oceniano dawniej wzrokowo przez porównanie z wzorcem nienaświetlonym. Sposób ten daje wyniki przybliżone i tym mniej dokładne, im krótszy był czas naświetlania. Ścisłej stwierdza się i mierzy te zmiany metodami optycznymi, kolorymetrycznymi. Nasuwało się jednak przypuszczenie, czy nie można by zastosować przedstawionej na początku metody pomiaru katalitycznego rozkładu wody utlenionej do stwierdzenia różnic wywołanych naświetlaniem pigmentu, a tym samym do ilościowego oznaczania stopnia odporności na światło. Wykonane doświadczenia wykazały, że jest to w zupełności możliwe, nadto wyniki uzyskane tym sposobem nie ustępują pod względem ścisłości metodom kolorymetrycznym.

Badane próby naświetlano w stanie suchym (bez zarobienia jakimkolwiek środkiem dyspersyjnym), lampą rtęciową na prąd stały 220 V o natężeniu 4—5 A. Odległość prób od źródła światła wynosiła 50 cm. Pobrane próby po 0, 12, 40 i 100 godz. naświetlania badano kolorymetrycznie tintometrem Lovibonda-Schoffielda podając wyniki w jednostkach międzynarodowej skali Lovibonda, a następnie katalitycznie oznaczając szybkość rozkładu wody utlenionej manganometrycznie.

Tabela 2 Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez badane preparaty (po 0,1 g) aktywowane jonami Cu^{++} (1 mg w 1 ml)

Czas w min.	H_2O_2 bez katalizatora	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{++}$	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 7	nr 8	nr 11	nr 12	nr 13
$a_0 \rightarrow$	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
30	·	18,5	16,2	16,3	15,9	16,7	16,3	16,4	16,3	17,0	15,1	14,6
60	·	18,3	15,2	15,5	14,8	16,1	15,6	15,8	15,7	16,2	13,3	12,9
120	·	17,8	13,8	14,3	13,6	15,4	14,8	14,7	14,7	15,1	10,0	8,9
180	·	17,6	13,2	13,8	12,9	15,1	14,5	14,4	14,3	14,7	7,6	6,7
240	·	17,1	12,9	13,4	12,3	14,8	14,1	13,6	14,0	13,9	4,8	3,7
300	·	16,7	12,5	13,1	12,0	14,5	13,8	12,9	13,7	13,4	—	—
360	18,7	16,2	12,3	12,8	11,6	14,2	13,5	12,3	12,9	12,4	—	—

Wyniki badań

Kataliza

Okazuje się, że wszystkie pigmenty zachowują się bardzo podobnie w roztworze H_2O_2 i są bardzo słabymi katalizatorami w katalitycznym rozkładzie H_2O_2 . Rozróżnienie więc ich w tych warunkach nie jest możliwe (tabela 1).

Badane preparaty można jednak aktywizować przez osadzanie na ich powierzchni jako na nośniku określonych jonów. Powstają w ten sposób bardzo czynne katalizatory wieloskładnikowe, które rozkładają roztwór H_2O_2 znacznie silniej niż sam preparat badany, a także silniej niż użyty jon (27). Nadaje się tu specjalnie jon Cu^{++} , jak wynika z tabeli 2.

Przykład ten wykazuje, że można przeprowadzić badane pigmenty w stan katalityczny i wytworzyć z nich aktywne nośniki. Oczywiście wyniki podane w tabeli 2 świadczą o tym, iż układ $\text{PbCrO}_4(\text{Cu}^{++})\text{H}_2\text{O}$ nie nadaje się do charakterystyki każdego poszczególnego pigmentu żółcieni czy też oranżu chromowego. Jednakże zaadsorbowany na powierzchni pigmentu jon Cu^{++} dość wyraźnie daje możliwość rozróżnienia czterech odmian jednego i tego samego preparatu PbCrO_4 (numery preparatów 1, 2, 3, 4). Preparaty te różnią się odmienną kolejnością dodawania roztworów wyjściowych, czy też odmiennym stężeniem końcowym, barwa ich natomiast różni się bardzo nieznacznie. Można przy tym zidentyfikować

najciemniejsze oranże chromowe (nr 12 i 13), co już też jest rzeczą godną podkreślenia. W dalszych badaniach ustalono, że jon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ (roztwór $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) wprawdzie przekształca badane pigmenty w bardzo czynne katalizatory mieszane, pozwala jednak zidentyfikować każdy pojedynczy preparat (świadczą o tym wyniki zamieszczone w tabeli 3). Różnice jednak między poszczególnymi próbami są zbyt małe, by na tej podstawie można było nieomylnie scharakteryzować poszczególne próby. Pigmenty te działają w omawianym układzie prawie wszystkie hamująco, jeśli je porównać z działaniem katalitycznym samego jonu (bez nośnika). Jest to jednak bez znaczenia, czy w danym przypadku wpływ nośnika jest aktywujący czy też hamujący. Istotne jest uzewnętrznienie w ramach katalizatora zespołowego przez pojedyncze nośniki swych odrębnych właściwości w ten sposób, by wyraziły się one różną szybkością katalitycznego rozkładu roztworu wody utlenionej, przy czym różnice te byłyby uchwytne przez pomiar manganometryczny. Dla lepszego uwidocznienia wyników okazało się konieczne przyspieszenie reakcji przez zwiększenie stężenia samego katalizatora w stosunku do ilości rozkładanej wody utlenionej (100 ml roztw. H_2O_2 zamiast zwykle stosowanych

Tabela 3

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37^o przez badane preparaty (po 0,1 g) aktywowane jonami Cr₂O₇^{''} (2 mg w 2 ml)

100 ml H₂O₂ (ok. 0,3^o/o)

10 ml roztworu = a_o ml 0,1 n KMnO₄

Czas w min.	H ₂ O ₂ bez katalizatora	H ₂ O ₂ + Cr ₂ O ₇ ^{''}	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 6	nr 7	nr 8	nr 11	nr 12	nr 13
a _o →	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
5	·	16,9	17,3	17,1	16,7	17,4	15,7	16,0	15,9	17,7	18,6	18,8
10	·	15,0	15,9	15,8	15,2	16,0	13,2	13,8	13,7	16,5	18,2	18,6
20	·	12,5	14,4	14,0	13,5	14,8	11,3	12,0	11,7	15,1	18,1	18,5
30	·	10,0	13,6	13,4	13,0	13,8	9,7	10,4	9,8	14,5	18,0	18,4
40	·	8,2	12,5	12,3	12,1	12,7	8,7	9,2	8,7	13,7	17,9	18,3
50	·	6,5	12,0	11,7	11,3	12,0	7,5	8,0	7,7	13,0	17,9	18,2
60	·	5,7	11,6	10,9	10,4	11,9	6,5	7,0	6,9	12,4	17,8	18,1
70	19,1	5,3	10,6	10,3	9,8	10,7	5,7	6,2	6,0	11,9	17,7	18,0

150 ml) a także i jonu pobudzającego (2 ml o stęż. 10⁻³ g w 1 ml zamiast 1 ml).

W następnych doświadczeniach stosowano zamiast jednego kilka jonów równocześnie przypuszczając, iż można będzie znaleźć zespół jonów, który byłby odpowiednikiem odrębnych właściwości poszczególnych pigmentów chromowych w odniesieniu do ich właściwości nośnikowych. Takim zespołem jonowym okazał się kompleks dwujonowy [Fe(CN)₆]^{''''} + Cu[·] który całkowicie spełniał postawione założenia. Ten kompleksowy katalizator złożony PbCrO₄/[Fe(CN)₆]^{''''}/Cu[·] jest tak dalece wrażliwy, że każdy nośnik PbCrO₄ wzgl. PbCrO₄.PbSO₄ ew. Pb₂(OH)₂CrO₄, czy też nawet PbSO₄ zachowuje się w tym zespole indywidualnie i dzięki temu uczuleniu na te nieraz bardzo subtelne różnice można wszystkie badane preparaty rozróżnić.

tym, że przedstawiony sposób może znaleźć praktyczne zastosowanie w przemyśle jako metoda kontrolna dla badania i identyfikacji każdego preparatu żółcieni czy oranżu chromowego. Podkreślić należy, że zmiana ilości H₂O₂ wpływa wybitnie na zmianę szybkości reakcji, a tym samym na wyrazistość wyników. Jeśli bowiem użyć normalnie stosowaną ilość 150 ml ok. 0,3^o/o H₂O₂ na 0,1 g badanego preparatu, to szybkości rozkładu katalitycznego H₂O₂ są tak duże, że wyniki się zacieraają i nie wykazują tych różnic co w poprzednim przypadku, gdy stosowano 200 ml H₂O₂. Widać to z wyników podanych w tabeli 5.

Dalsze jednak zwolnienie reakcji przez zwiększenie ilości H₂O₂ do 250 ml nie okazało się już celowe (tabela 6).

Ważnym szczegółem jest jeszcze to, że w omawianym przypadku kolejność dodawania jonów nie wpływa prawie na ja-

Tabela 4

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37^o przez badane preparaty (po 0,1 g) aktywowane jonami [Fe(CN)₆]^{''''}+Cu[·] (po 1 mg każdy w 1 ml)

200 ml H₂O₂ (ok. 0,3^o/o)

10 ml roztworu = a_o ml 0,1 n KMnO₄

Czas w min.	H ₂ O ₂ bez katalizatora	H ₂ O ₂ + jony	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 7	nr 8	nr 9	nr 10	nr 11	nr 12	nr 13	nr 14	nr 15
a _o →	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
10	·	17,0	16,5	14,9	16,7	15,3	15,9	15,9	16,9	16,4	17,4	17,2	15,0	13,6	10,2	17,5	18,0
20	·	14,8	13,6	11,7	14,2	12,3	12,9	12,8	15,0	14,7	16,0	16,3	11,5	10,8	5,3	15,6	16,8
30	·	12,8	10,8	8,7	12,4	9,9	10,5	10,2	14,6	13,6	14,9	15,2	8,8	7,0	3,0	14,2	15,8
40	·	11,2	8,9	7,2	10,1	8,5	8,2	8,2	12,1	12,0	13,0	13,4	6,3	4,8	—	13,3	14,9
50	·	10,0	7,4	5,8	9,4	6,9	6,6	6,3	10,6	10,2	11,7	12,6	5,0	—	—	12,1	13,7
60	·	9,0	6,3	4,9	8,2	6,0	5,3	5,0	9,0	9,3	10,2	10,6	—	—	—	11,0	13,0
70	·	8,2	5,3	4,0	7,2	5,0	—	—	7,4	7,4	8,5	8,5	—	—	—	10,4	12,3
80	·	7,6	4,7	—	6,3	—	—	—	7,0	6,9	6,9	7,0	—	—	—	9,2	11,4
90	19,5	7,0	—	—	5,6	—	—	—	5,9	5,7	6,2	6,4	—	—	—	8,6	10,8

Wpływ nośnika jest w tym przypadku wybitnie przyspieszający w stosunku do samego zespołu jonowego bez nośnika, różnice między poszczególnymi preparatami są zadowalająco duże, nadto wyniki są powtarzalne przy starannej pracy i zachowaniu podanych warunków. Wszystko to przemawia za

kość wytworzonego katalizatora zespołowego. Prawie że nie obserwuje się tu tzw. mutacji katalitycznej (28), tzn. zależności składu i struktury całego układu kompleksowego i wpływającej stąd czułości opisaney metody rozpoznawczej od wspomnianej kolejności dodawania jonów. Jeśli chodzi

Tabela 5

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37^o przez badane preparaty (po 0,1 g) aktywowane jonami [Fe(CN)₆]^{''''}+Cu[·] (po 1 mg każdy w 1 ml)

Dalsze szczegóły jak w tabeli 2.

Czas w min.	H ₂ O ₂ bez katalizatora	H ₂ O ₂ + jony	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 9	nr 11	nr 12	nr 13	nr 14	nr 15
a _o →	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
5	·	16,8	15,0	16,2	15,8	15,0	16,2	16,9	14,0	11,8	9,2	16,5	17,0
10	·	14,3	12,2	13,7	13,3	12,0	14,1	14,6	11,3	9,7	8,3	14,2	14,7
20	·	9,6	7,2	8,5	8,1	7,0	9,0	10,4	6,4	4,4	1,1	10,5	11,5
30	·	7,2	5,0	6,2	5,9	5,0	6,5	7,9	3,3	—	—	7,4	8,5
40	20,0	4,8	—	5,0	4,5	—	5,4	6,4	—	—	—	6,3	7,4

Tabela 6 Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez badane preparaty (po 0,1 g) aktywowane jonami $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+}$ (po 1 mg każdy w 1 ml)

250 ml H_2O_2 (ok. 0,3%)10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas w min.	H_2O_2 bez katalizatora	$\text{H}_2\text{O}_2 +$ + jony	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 7	nr 8	nr 9	nr 10	nr 11	nr 12	nr 13	nr 14	nr 15
$a_0 \rightarrow$	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
10	.	17,8	16,7	15,7	16,9	16,0	16,9	16,7	17,1	17,0	17,6	17,3	15,0	14,0	13,4	17,5	18,5
20	.	16,0	14,0	13,3	14,6	13,9	15,0	14,9	15,7	15,1	16,3	16,1	11,9	10,9	9,3	16,7	17,2
30	.	14,8	11,9	11,0	12,8	11,0	13,2	13,6	14,0	13,4	15,0	14,8	9,9	9,4	6,7	16,1	16,6
40	.	13,2	9,8	9,0	10,4	9,5	10,7	11,0	13,4	12,8	13,6	13,1	7,0	6,0	4,2	14,9	15,9
50	.	12,5	8,9	8,0	9,5	8,4	9,4	8,7	12,1	11,7	12,9	12,2	6,3	4,8	—	14,1	15,2
60	.	11,7	7,9	7,0	8,3	7,6	8,4	7,6	10,1	10,3	12,2	12,0	4,8	—	—	13,2	14,5
70	.	10,3	6,8	6,0	7,4	6,4	7,0	6,0	7,0	7,0	11,3	10,3	—	—	—	12,1	13,6
80	.	9,4	6,1	5,8	6,5	6,0	6,0	5,8	8,5	7,5	10,1	10,0	—	—	—	11,1	12,8
90	19,5	8,8	5,2	5,0	5,6	5,2	5,1	4,6	7,5	6,4	9,0	8,3	—	—	—	10,0	12,0

o działanie samego jonu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, to zachowuje się on biernie i nie aktywuje badanych nośników. Dopiero w zespole z innymi jonami osiąga wyższy stopień aktywacji. To też stosowanie jego samego jest bezcelowe (tabela 7).

Także użycie układu trójjonowego: np. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jest niewskazane, gdyż układ ten nie uczula już da-

Przy ocenie mechanizmu tych katalizatorów wieloskładnikowych należy pamiętać, że istota ich działania polega na wytworzeniu się koloidowych związków kompleksowych (a nawet superkompleksowych) na powierzchni nośnika z zaadsorbowanych jonów (29). Nie osiągnęły one jednak jeszcze definitywnie wykształconej struktury sieciowej i są

Tabela 7 Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez badane preparaty (po 0,1 g) aktywowane jonami $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (1 mg w 1 ml)

Dalsze szczegóły jak w tabeli 2.

Czas w min.	H_2O_2 bez katalizatora	$\text{H}_2\text{O}_2 +$ + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 7	nr 9	nr 11	nr 12	nr 13
$a_0 \rightarrow$	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
30	.	18,4	18,4	18,4	18,3	18,5	18,5	18,3	18,4	18,4	18,3	18,3
60	.	18,2	18,1	18,1	18,0	18,0	18,1	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
120	.	17,9	17,9	17,9	17,8	17,9	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
180	.	17,5	17,6	17,6	17,6	17,5	17,6	17,5	17,6	17,5	17,5	17,4
240	.	17,2	17,3	17,4	17,3	17,4	17,3	17,4	17,3	17,4	17,5	17,3
300	.	17,0	17,1	17,1	17,0	17,0	16,9	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
360	18,7	16,9	17,0	17,1	17,0	16,9	16,9	16,8	16,9	17,0	17,0	16,7

lej selektywnego działania katalizatora kompleksowego, jakkolwiek obecność jonu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ w ilości śladowej przyspiesza sam bieg reakcji. Uwidocznione to jest w tabeli 8.

W tabeli 9 wreszcie pokazano porównawcze na przykładzie chromianu ołowiowego PbCrO_4 (prep. nr 1) działanie różnych katalizatorów mieszanych na szybkość rozkładu katalitycznego roztworu H_2O_2 . Na podstawie otrzymanych wyników wybrano jako najwłaściwszy eksperymentalny zespół jonowy układ: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+}$.

obarczone błędami strukturalnymi, występującymi głównie na krawędziach i narożach kryształów. W kompleksach takich istnieje nieprzerwany ruch, powodujący ciągłość reakcji katalitycznej. Pokrywa się to z poglądami Taylora (30) i Bałandina (31), którzy przyjmują istnienie centrów aktywnych głównie na krawędziach i narożach kryształów oraz wszędzie tam, gdzie istnieją błędy sieciowe. Miejsca te mają charakter przejściowy i wg A. Krausego aktywność ich wynika ze struktury rodnikowej (32).

Tabela 8 Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez badane preparaty (0,1 g powietrznie suche) aktywowane jonami $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Jony $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i Cu^{2+} — po 1 mg każdy w 1 ml, jon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — 0,01 mg w 1 ml)

200 ml H_2O_2 (ok. 0,3%)10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas w min.	H_2O_2 bez katalizatora	$\text{H}_2\text{O}_2 +$ + jony	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 7	nr 9	nr 11	nr 12	nr 13
$a_0 \rightarrow$	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
5	.	17,2	15,5	16,4	16,0	15,2	16,8	17,2	18,1	14,1	11,9	10,3
10	.	15,7	13,7	15,0	14,6	13,4	15,3	16,0	16,5	12,3	10,0	8,8
20	.	13,0	10,6	11,8	11,4	11,1	12,7	13,2	14,1	7,1	5,0	2,8
30	.	10,8	9,0	10,0	9,7	9,5	10,9	11,5	12,2	4,3	—	—
40	.	8,8	5,2	8,0	7,7	6,0	9,0	9,7	10,5	—	—	—
50	.	7,3	4,0	6,5	6,0	5,8	7,8	8,6	9,1	—	—	—
60	20,0	5,9	—	4,3	4,1	5,1	5,1	6,0	6,4	—	—	—

Tabela 9 Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez chromian ołowiawy aktywowany różnymi jonami (0,1 g powietrznie suchy prep. nr 1) Dalsze szczegóły jak w tabeli 2.

Czas w min.	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cu ²⁺ 0,1 mg	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Pb ²⁺ *	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Co ²⁺ *	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Fe ³⁺ *	Cu ²⁺ + [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Co ²⁺ *	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Co ²⁺ + Cr ₂ O ₇ ²⁻ *	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cu ²⁺ + Co ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 0,1 mg + Cu ²⁺ 0,1 mg + Co ²⁺ 0,1 mg	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cu ²⁺ + Co ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ 0,1 mg + Cu ²⁺ 0,1 mg + Co ²⁺ 0,1 mg
a ₀ →	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6
30	19,3	19,1	19,4	16,3	7,1	17,0	19,3	19,2	18,6	18,6
60	19,0	18,9	19,1	14,3	—	14,6	19,0	19,0	17,6	17,6
120	18,8	18,7	18,7	11,5	—	11,4	18,4	18,7	15,6	15,6
180	18,6	18,6	18,6	8,8	—	8,5	18,0	18,6	13,4	13,4
240	18,4	18,5	18,5	7,2	—	6,2	17,4	18,5	11,2	11,2
300	18,2	18,4	18,4	5,6	—	4,7	16,7	18,4	9,7	9,7

Czas w min.	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cu ²⁺ + Co ²⁺ 0,1 mg	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cu ²⁺ + Co ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cu ²⁺ + Cr ₂ O ₇ ²⁻ 0,1 mg	Cu ²⁺ + [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Co ²⁺ + [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Cr ³⁺	Fe ³⁺ + [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + Al ³⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
a ₀ →	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6	19,5
30	9,7	2,3	8,0	6,7	16,8	17,3	19,2
60	5,7	—	5,1	—	14,6	14,8	18,9
120	—	—	—	—	11,9	12,2	18,7
180	—	—	—	—	9,6	9,7	18,3
240	—	—	—	—	7,7	7,7	18,1
300	—	—	—	—	6,6	6,5	17,8

*) po 1 mg na każdy ml

Ciężar właściwy

Jak wynika z tabeli 10, różnice między ciężarami właściwymi wszystkich badanych pigmentów są bardzo małe i nieznacznie wzrastają od obojętnych chromianów ołowiawych (prep. nr 1 — 4) do izomorficznych związków PbCrO₄·PbSO₄ (nr 5 — 10) i zasadowych żółcieni (osady nr 11 — 13). Preparat porównawczy nr 14 (PbCrO₄ d. a. Gliwice) wykazuje większy ciężar właściwy niż analogiczne żółcienie nr 1—4 wytworzone w warunkach doświadczalnych niniejszej pracy. Oczywiście największy ciężar właściwy posiada siarczan ołowiawy (nr 15).

Tabela 10 Fizyczne metody badania wytworzonych preparatów. Szczegóły w metodyce badań.

Nr preparatu	Ciężar właściwy	Pozorna gęstość względna	Objętość sedimentacyjna	Szybkość sączenia
1	5,85	1,00	3,15	4,00
2	5,87	1,06	3,25	4,00
3	5,89	1,11	3,0	3,24
4	5,92	1,00	3,20	4,31
5	5,92	1,27	2,70	2,38
6	5,99	1,31	2,40	2,34
7	5,90	1,32	2,15	2,31
8	5,85	1,31	1,85	2,27
9	6,10	1,35	1,90	2,10
10	6,03	1,59	1,85	2,08
11	5,90	1,14	2,70	3,08
12	6,04	1,23	2,30	1,93
13	6,14	1,66	1,90	1,50
14	6,07	1,90	1,90	2,75
15	6,29	2,35	1,50	1,51

Uwaga do kolumny 3 (pozorna gęstość wzgl.): gęstość poz. prep. nr 1 przyjętego za jednostkę wynosiła 1,05.

Pozorna gęstość (względna). Ta seria oznaczeń daje już bardzo przejrzyste wyniki. Podobnie jak w poprzednich oznaczeniach, również tutaj normalne chromiany ołowiaawe (nr 1 — 4) wykazują najniższe wartości, czym potwierdzają swe korzystne rozdrobnienie tak cenione w technice malarskiej. Porównawczy PrCrO₄ d. a. produkcji gliwickiej daje tutaj wynik prawie 2 razy gorszy (1,0 — 1,9) od swoich analogów (nr 1 — 4). Pozwala to domyśleć się, iż preparat ten został wytworzony w mniej korzystnych warunkach, preparatywnych, jeśli chodzi oczywiście o zastosowanie go jako pigmentu, co absolutnie nie umniejsza jego wartości jako odczynnika laboratoryjnego. Począwszy od preparatu nr 4 (wspólnie krystalizujące związki PbCrO₄·PbSO₄) wyniki wskazują na systematyczne pogarszanie się dyspersji wraz ze wzrastającą zawartością PbSO₄, przypuszczalnie na skutek zbijania się polijonów w większe skupienia. Pomarańczowe chromiany zasadowe (nr 11 — 13) posiadają podobne do nich rozdrobnienie. Siarczan ołowiawy (nr 15) wykazuje, jak łatwo się domyślić, tutaj także najmniej korzystne rozdrobnienie ze wszystkich obserwowanych preparatów.

Sedymentacja. Wyniki przedstawiają się tu podobnie, jednakże różnice między poszczególnymi próbami są znacznie wyraźniejsze.

Szybkość sączenia. Najwnikliwsza jest ostatnia z zastosowanych metod fizycznego badania, oznaczanie szybkości sączenia. Jakkolwiek metoda ta klasyfikuje badane osady w tej samej prawie kolejności co w poprzednio omówionych sposobach, to jednak bardziej ujawnia specyficzne własności poszczególnych pigmentów, które zacierały się przy

Tabela 11

Kolorymetryczne badanie naświetlanych prób tintometrem Lovibonda-Schoffielda
(Wyniki podano w jednostkach międzynarodowej skali Lovibonda).
Dalsze szczegóły w metodyce badań.

Udział barwy zasadniczej	nr 1				nr 2				nr 3				nr 4			
	czas naświetlania w godz.				czas naświetlania w godz.				czas naświetlania w godz.				czas naświetlania w godz.			
	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100
żółta	24,0	24,0	24,0	24,0	24,2	24,2	24,2	24,2	23,9	23,9	23,9	23,9	24,1	24,1	24,1	24,1
czerwona	3,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,6	3,6	3,1	3,2	3,3	3,5	3,0	3,0	3,2	3,2
niebieska	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
przesłona szara	1,1	1,0	1,0	0,9	0,3	0,3	0,9	0,9	1,6	1,6	1,5	1,3	1,1	1,0	1,0	1,0

Udział barwy zasadniczej	nr 9				nr 10				nr 14				nr 15			
	czas naświetlania w godz.				czas naświetlania w godz.				czas naświetlania w godz.				czas naświetlania w godz.			
	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100
żółta	24,9	24,9	24,9	24,9	24,7	24,7	24,7	24,7	18,0	18,0	18,5	19,1	—	—	—	—
czerwona	2,5	2,5	2,5	2,6	2,3	2,3	2,4	2,5	3,9	4,0	4,1	4,5	—	—	—	—
niebieska	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1	0,2	0,3
przesłona szara	1,3	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	—	—

pomiarach czy to pozornej gęstości, czy też nawet objętości
sedymenacyjnej. Nie tylko zaznaczają się w tym wypadku
wyraźniejsze różnice między próbami, lecz w tym szeregu po-
garszających się dyspersji zajmują one miejsca właściwsze
od tych, jakich należałoby się spodziewać na podstawie
zmiennych warunków ich wytwarzania. A więc podobnie, jak
w poprzednich seriach pomiarów, najkorzystniejsze rozdrob-
nienie wykazują preparaty nr 1 — 4 (obojętne chromiany oł-
wiawe $PbCrO_4$), po których następują żółcienie o barwie jas-
nej siarki i to kolejno, w miarę wzrastającej zawartości $PbSO_4$
(nr 5 — 10). Natomiast zasadowe oranże chromowe, zwłaszcza
dwa ostatnie (12 i 13), które zostały wytworzone w środowisku
alkalicznym i pod działaniem wysokiej temperatury (80—90°),
a więc czynników powodujących większe skupiska kryszta-
łów znalazły się tak, jak na to wskazywały ich ciężary wła-
ściwe, na samym końcu omawianej grupy. Odczynnik nato-
miast gliwicki $PbCrO_4$ znacznie mniej różni się swym roz-
drobieniem od wytworzonych analogicznych chromianów oł-
wiawych (prep. 1 — 4).

O d p o r n o ś ć n a ś w i a t ł o. Wszystkie próby
naświetlane promieniami nadfioletowymi (7 żółcieni nr 1—4,
9, 10 i 14 oraz $PbSO_4$ nr 15) ściemniały, jak o tym świadczą
wyniki zamieszczone w tabeli 11.
To ściemnienie wyrażone w jednostkach skali Lovibonda obja-
wia się zwiększeniem udziału barwy czerwonej przy nie-
zmienionej prawie zawartości żółcieni (z wyj. prep. nr 14).
Chromiany obojętne uległy większym zmianom niż żółcienie
zawierające w swoim składzie siarczany ołwiawy (9 i 10).
W przypadku samego siarczanu ołwiawego (nr 15) ściem-
nienie wyraziło się zwiększeniem barwy niebieskiej. Różnice
po 12 godzinach naświetlania są na ogół nieznaczne i nieraz
nieuchwytne tintometrycznie, katalitycznie można je jednak
stwierdzić.

Tabela 12

Katalityczny rozkład wody utlenionej w temp. 37° przez badane preparaty (0,1 g) naświetlane, aktywowane jonami
 $[Fe(CN)_6]^{4-} + Cu^{+}$
(po 1 mg każdy w 1 ml)
Dalsze szczegóły jak w tabeli 4

Czas w min.	nr 1				nr 2				nr 3				nr 4			
	Czas naświetlania w godz.				Czas naświetlania w godz.				Czas naświetlania w godz.				Czas naświetlania w godz.			
	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100
$a_0 \rightarrow$	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
10	16,5	17,2	18,3	18,5	14,9	14,4	14,7	15,1	16,7	17,4	17,7	17,9	15,3	15,9	16,6	17,2
20	13,6	14,8	16,6	17,1	11,7	12,6	13,7	13,8	14,2	15,6	15,8	16,2	12,3	12,3	12,6	14,6
30	10,8	12,0	13,9	14,4	8,7	9,8	10,1	10,4	12,4	14,2	14,5	14,8	10,0	9,9	11,0	12,7
40	8,9	10,0	11,6	12,3	7,2	8,4	8,6	9,0	10,1	10,8	11,3	12,5	8,5	8,5	9,1	11,2

Czas w min.	nr 9				nr 10				nr 14				nr 15			
	Czas naświetlania w godz.				Czas naświetlania w godz.				Czas naświetlania w godz.				Czas naświetlania w godz.			
	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100	0	12	40	100
$a_0 \rightarrow$	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
10	17,4	17,6	17,7	17,8	17,2	17,9	18,0	18,0	17,5	17,5	18,2	18,9	18,0	18,1	18,4	18,5
20	16,0	16,5	16,5	16,8	16,3	16,7	16,8	17,2	15,6	15,6	16,8	17,5	16,8	17,4	17,7	17,7
30	14,9	15,9	16,0	16,0	15,2	16,7	16,6	17,2	14,2	14,4	14,8	15,0	15,8	16,2	17,2	17,3
40	13,0	13,9	14,3	14,8	13,4	15,0	15,3	15,8	13,3	13,0	13,8	13,7	14,9	15,4	15,9	17,3

Jak widać, pigmenty wystawione na działanie światła rozkładają wolniej roztwór H_2O_2 niż nie naświetlane, przy czym im dłuższy był czas naświetlania, tym proces rozkładu był wolniejszy.

Reasumując powyższe wyniki należy stwierdzić, że metoda pomiaru katalitycznego rozkładu H_2O_2 w 37° nadaje się w zupełności do charakterystyki pigmentów żółtocien i oranżów chromowych. Metoda ta może służyć do identyfikacji poszczególnych odmian, które niekiedy różnią się tak nieznacznie między sobą, że nawet przy pomocy metod optycznych trudno stwierdzić subtelne wahania koloru między podobnymi preparatami (nr 1 — 4 preparatyki pigm.). Sposób ten może znaleźć techniczne zastosowanie do kontrolowania jakości pigmentów chromowych w celu otrzymywania produktów o zawsze jednakowych właściwościach. Przedstawione tu metody katalityczne są metodami ramowymi, z których można wybrać najodpowiedniejsze i przystosować je do użytego materiału badawczego. Rzadko bowiem przy pracy nad pigmentami zajdzie potrzeba badania całej serii prób, częściej będzie ich tylko kilka, co w rezultacie ułatwi pracę i pogłębi różnice między obserwowanymi związkami. Metody katalityczne mogą także oddać duże usługi w badaniu odporności na światło. Jakkolwiek sposób ten znajduje się w początkowym stadium opracowania, to jednak wyniki dotąd uzyskane pozwalają rokować mu najlepsze nadzieje. Pomijając już kosztowność aparatury optycznej, trzeba pamiętać, że wszystkie metody kolorymetryczne zakładają konieczność bezbłędnego oceniania najmniejszych odchyłań zabarwienia, gdy tymczasem w sposobie katalitycznym nawet daltonizm nie jest przeszkodą w uzyskaniu prawidłowych wyników.

Przy ocenie przydatności technicznej pigmentów na czoło wysuwa się zagadnienie dyspersji, od której zależą tak ważne ich właściwości, jak zdolność krycia i wydajność. Z przytoczonych tu metod badania stopnia rozdrobnienia najważniejsze okazały się pomiary objętości sedymentacyjnej i oznaczanie szybkości sączenia. Jednak również wyniki pozornej gęstości względnej mogą niekiedy oddawać duże usługi. Zwłaszcza jednak dwa pierwsze sposoby pozwalają wnikać w strukturę wewnętrzną obserwowanych związków. Metody te potwierdzają korzystny wpływ dużego rozcieńczenia na otrzymanie jasnych, silnie rozdrobnionych odmian żółtocien (prep. nr 4), a także przewagę sposobu równoczesnego strącania chromianu i siarczanu ołowianego w jednym zabiegu nad oddzielnym, wytwarzaniem każdego z tych składników. Metody te pozwalają również z dwu możliwych sposobów wytwarzania chromianu ołowianego wybrać korzystniejszy: lepiej wlewać roztwór octanu ołowianego do rozcieńczonego dwuchromianu potasu niż na odwrót. Może to być kwestia wielkości ładunku w momencie strącania, zależna od chwilowej przewagi jednego składnika w stosunku do drugiego, lub też jest to uwarunkowane korzystniejszymi właściwościami dyspersyjno-koloidowymi.

Otrzymano 2.VI.54

Краткое изложение

Получено 13 разных препаратов желтых и оранжевых красок, как напр. средние хромовокислые соединения свинца $PbCrO_4$, изоморфные соединения типа $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ и основные оранжевые кроны, общая формула которых $Pb(OH)_2 \cdot PbCrO_4$. Проведены сравнительные исследования полученных препаратов и $PbCrO_4$ (р. а. „Gliwice“) и $PbSO_4$ (puriss. Merck). Установлено, что эти соединения в слабой степени катализируют разложение H_2O_2 при температуре 37° . Адсорбция ионов $[Fe(CN)_6]^{4-} + Cu^{+}$ на поверхности этих соединений способствует их активации, так как полученные многокомпонентные катализаторы ускоряют разложение H_2O_2 . Вышеуказанный метод может найти практическое применение к техническому контролю отдельных хромовых пигментов. Определена также степень измельчения этих пигментов при помощи физических методов: определением удельного веса, кажущейся относительной плотности, объема седиментации и также измерением скорости фильтрации. Константирована светостойкость исследуемых осадков после ультрафиолетового облучения в течение 12, 40 и 100 часов. Определены при этом изменения колориметрически при помощи прибора для определения цвета и каталитически в разложении перекиси водорода. Чувствительность применяемого каталитического метода соответствует по крайней мере чувствительности оптического метода.

Summary

Thirteen various chrome yellow and chrome orange pigments, such as: lead chromate $PbCrO_4$, isomorphous compounds of the type $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ and basic orange pigments of general formula $Pb(OH)_2 \cdot PbCrO_4$, have been prepared. The products obtained have been investigated and compared with $PbCrO_4$ (chemically pure „Gliwice“) and $PbSO_4$ puriss. „Merck“. It has been found that all these compounds catalyse slightly the decomposition of hydrogen dioxide at $37^{\circ}C$. After activation of these pigments by adsorption on their surface of $[Fe(CN)_6]^{4-} + Cu^{+}$ ions multicomponent catalysts have been formed which accelerated the decomposition of hydrogen dioxide. The method can be applied in technical control of individual chrome pigments. The disintegration of these pigments by physical methods (by determining specific gravity, apparent relative density, sedimentation volume and by measuring speed of filtration) has been characterized. The light resistance of precipitates investigated has been established after exposure to ultraviolet rays during 12,40 and 100 hours and the changes have been determined by colorimetric method using Lovibond-Schofield tintometer and by catalytic method through hydrogen dioxide decomposition. The sensitivity of the catalytic method at least equals this of the optical method.

Literatura

1. Ullmann F., *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Berlin-Wien 1929
2. Mellor J. W., *A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, London — New York — Toronto 1931
3. Lehman J. G., *Nov. Comm. Acad. Petrop.*, 12, 356 (1766)
4. Pallas P. S., *Reise durch verschiedene Provinzen des russischen Reichs*, Petersburg 1771
5. Pfaff C. H., *Schweiggers Journ.*, 18, 72 (1816)
6. Berzelius J. J., *Schweiggers Journ.*, 22, 54 (1818)
7. Pajewski K., *Technologia i technika malarsko-lakiernicza*, Warszawa 1951
8. Milbauer J., Kohn K., *Chem. Ztg.*, 23, 543 (1899); Bock L., *Farben Ztg.*, 25, 625 (1920); Zerr G., *Farben Ztg.*, 17, 132 (1911); Zerr G., Rubencamp G., *Handbuch der Farbenfabrikation*, Berlin 1909, London 1908; Rose F., *Die Mineralfarben*, Leipzig 1916; Gentile J. G., *Lehrbuch der Farbenfabrikation*, Braunschweig 1909; Guignet E., *Fabrication des couleurs*, Paris 1888
9. Wagner H., *Die Körperfarben*, Stuttgart 1928
10. Jabczyński K., *Chem. Ind.*, 31, 731 (1908)
11. D'Ans J., Lax E., *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Berlin 1943
12. Milbauer J., Kohn K., *Chem. Ztg.*, 46, 1145 (1922)
13. Bock L., *Farben Ztg.*, 25, 761 (1920)
14. Bielencki E. F., Ryskin I. W., *Chimia i technologia pigmentow*, Leningrad-Moskwa 1949
15. Bock L., *Farben Ztg.*, 32, 459 (1926)
16. Lückow C., *Pat. niem.* 91707 (1894), 105143 (1895); *Pat. ang.* 14801 (1895); *Farben Ztg.*, 16, 1936 (1911); *Pat. niem.* 382924 (1919); *Zbl.*, 2, 251 (1924); *Zbl.*, 4, 239 (1944); *Pat. USA* 2242634 (1941); Caplin S. D., *Pat. USA* 871161 (1907); *Farben Ztg.*, 13, 517 (1908); Potter Matison D., *Pat. USA* 868807 (1907); *Pat. fr.* 519753 (1919); *Pat. szwajc.* 89235 (1920); *Pat. ang.* 182693 (1933)
17. Bamberger M., Grengg R., *Zbl. Mineral* (1921) 65
18. Fischer R., *Die industrielle Herstellung u. Verwendung der Chromverbindungen*, Berlin 1911; Lehmann K. S., *Die Bedeutung der Chromate für die Gesundheit der Arbeiter*, Berlin 1914
19. Krause A., *Kranz M., Przem. Chem.*, (33)10, 19 (1954)
20. PN-C-04201, *Farby suche, ogólne metody badania*, 1946
21. Mayer E., *Farben Ztg.*, 31, 461 (1925/26)
22. Steiner A., *Kolloid. Z.*, 31, 204 (1922)
23. Kranz M., *Przem. Chem.*, 11(34), 152 (1955); Kranz M., *Rozprawa doktorska*, Poznań 1938
24. Plotnikow J., *Zbl.*, 21/22, 1241 (1944)
25. Haug R., *Zbl.*, 36, 5821 (1952); *Dtsch. Farben Ztg.*, 5, 343 (1951)
26. Donohue J. K., *Zbl.*, 13, 2034 (1952); *Paint Oil chem. Rev.*, 115, nr 8 (1952)
27. Krause A., *Kataliza i katalizatory*, Warszawa 1952
28. Krause A., *Compt rend. Acad. Pol. Cl. math. nat.*, nr 5—10 (1951)
29. Krause A., *Roczniki Chem.*, 27, 9 (1953)
30. Taylor H. S., *Proc. Roy. Soc., London*, A108, 105 (1925)
31. Balandin A. A., *Ž. obszcz. Chim.*, 6, 793 (1946)
32. Krause A., *Przem. Chem.*, (28)5, 267, 558 (1949)

Amfoteryczne wodorotlenki metali jako stabilizatory nadtlenu wodoru

B. Borkowski

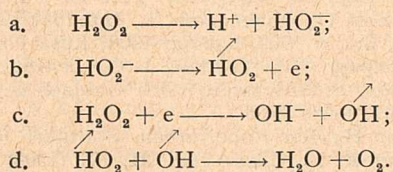
Zakład Chemii Nieorganicznej Uniw. Poznańskiego

546.47-36:541.128.36:546.215

Na podstawie założenia, że jony OH' (zarówno z rozpuszczonego szkła jak i z samego rozpuszczalnika) wywierają wpływ na szybkość rozkładu roztworów nadtlenu wodoru, zbadano własności stabilizujące amfoterycznych wodorotlenków (tlenków) pierwiastków metalicznych mogących wiązać jony OH' . Zbadano działanie wodorotlenków (względnie tlenków) Al , Zn , Sb , W , Mo , V , As i kwasu tellurowego, mierząc objętość tlenu wydzielonego w reakcji rozkładu H_2O_2 (w temperaturze 80°). Otrzymane wyniki wskazują na to, że wszystkie badane związki w mniejszym lub większym stopniu hamują rozkład nadtlenu wodoru. Praktyczne znaczenie jako stabilizator nadtlenu wodoru zdaje się mieć wodorotlenek cynku. Przeprowadzone próby nad stabilizacją 0,5 n i 5 n roztworu H_2O_2 w temperaturze pokojowej w ciągu 8 tygodni pozwalają ustalić ilość wodorotlenku wystarczającą do praktycznego zahamowania rozkładu. Ilość ta wynosi 1 mg ZnO na 100 ml roztworu H_2O_2 dla obu stężeń.

Już w 1912 r. G. Lemoine prowadząc badania nad czystymi roztworami nadtlenu wodoru wyraził pogląd, że przyczyną ich stopniowego rozkładu są składniki samego rozpuszczalnika tzn. wody. Późniejsze prace pozwoliły na nieco głębsze spojrzenie na mechanizm samego rozkładu. Schenck, Vorländer i Dux¹⁾ wykazali bezspornie, że szybkość rozpadu częsteczek nadtlenu wodoru w bardzo dużym stopniu zależy od stężenia jonów OH' w roztworze, które ten rozpad wybitnie przyspieszają. Stosownie do powyższego należało oczekiwać, że wszystkie czynniki usuwające z układu jony OH' powinny wykazywać pewne działanie stabilizujące. Dotyczy to w pierwszym rzędzie kwasów. W rzeczywistości okazało się, że pospolite kwasy nieorganiczne (np. solny, siarkowy, fosforowy) użyte w ilościach 1—3‰ silnie stabilizują roztwory nadtlenu wodoru.

W r. 1931 F. Haber i R. Willstätter²⁾ ogłosili swą rodnikową teorię procesów redukcjno-oksydacyjnych dotyczącą między innymi również i nadtlenu wodoru. Koncepcję tę dla układów jednorodnych rozbudował dalej E. Abel³⁾, według którego rozkład nadtlenu wodoru przedstawić można w postaci czterech następujących równań:



Z równań tych wynika, że katalizatorami rozkładającymi nadtlenek wodoru są w pierwszym rzędzie substancje zdolne do wymiany elektronów (np. pierwiastki wielowartościowe) oraz, że stabilizacyjne własności kwasów polegają między innymi na cofaniu dysocjacji H_2O_2 (równanie a).

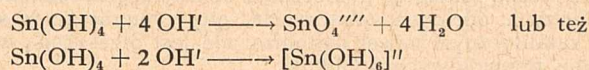
Matematyczne rozpracowanie powyższego schematu doprowadziło Abela w końcu do równania na szybkość rozkładu. Nie wdając się w szczegóły zaznaczmy tylko, że rozkład nadtlenu wodoru zależy według niego od dwu parametrów, a mianowicie od stężenia jonów H' oraz od stężenia katalizatorów wykazujących własności katalatyczne (por. również⁴⁾ oraz⁵⁾).

Stabilizacji roztworów H_2O_2 można zatem w myśl powyższego dokonywać przez powiększenie stężenia jonów H' (zmniejszenie stężenia jonów OH') oraz przez unieszkodliwienie (względnie zmniejszenie stężenia) katalizatorów zdolnych do wymiany elektronów (redukcjno-oksydacyjnych).

W jednej z uprzednich prac⁶⁾ wykazano, że żel kwasu α -cynowego w bardzo silnym stopniu hamuje rozkład H_2O_2 .

W pracy tej posługiwano się wyłącznie oczyszczonym przez destylację roztworem nadtlenu wodoru, to znaczy takim, w którym ilość śladowych katalizatorów rozkładających była minimalna. W ten sposób działanie stabilizacyjne wywierał przede wszystkim pierwszy z podanych wyżej czynników.

Obecnie nasunęła się myśl zbadania pod tym względem własności amfoterycznych wodorotlenków metali. Większość z nich reaguje z jonami OH' (pochodzącymi z dysocjacji nadtlenu wodoru oraz np. ze szkła) w myśl schematu podanego np. dla cyny:



Należało zatem oczekiwać, że i tutaj zauważyć się dadzą pewne własności stabilizujące.

Przy badaniu szybkości rozkładu nadtlenu wodoru posługiwano się aparaturą opisaną dokładniej we wspomnianej pracy nad kwasem α -cynowym. Sam rozkład przeprowadzano w temperaturze 80° oraz mierzono ilość wydzielonego w reakcji tlenu. Sposób ten gwarantował stosunkowo szybki przebieg reakcji przy dużej dokładności. Ilość roztworu nadtlenu wodoru użytego każdorazowo do doświadczenia wynosiła 600 ml, a jego stężenie 0,5 n. Pomiaru ilości wydzielonego tlenu dokonywano w biurecie o pojemności 100 ml. Taki sposób wykonywania pomiarów nie nadawał się oczywiście do badań kinetyki reakcji, gdyż pracowano tu na samym początku krzywej: czas — ilość wydzielonego tlenu, ale wystarczył zupełnie do określenia własności stabilizatorów.

Początkowym założeniem pracy było użycie stabilizatorów w postaci wilgotnych hydrożeli, jednak nie we wszystkich wypadkach okazało się to celowe; niektóre z żelów ulegały szybkiemu rozpuszczeniu (względnie peptyzacji) i działanie ich z tym momentem ustawało. W tych wypadkach użyto uwodnionych (czy nawet bezwodnych) tlenków metali w stanie suchym.

Ścisłe dozowanie ilości użytego wilgotnego żelu było rzeczą trudną. Starano się co prawda o to, by użyta ilość odpowiadała 50 mg bezwodnego tlenku, jakkolwiek do cyfry tej zbliżono się tylko z dokładnością, na jaką pozwalały warunki doświadczalne. W wypadku gdy działanie stabilizujące żelu (czy tlenku) było wybitne, zmniejszano w następnych doświadczeniach jego ilość.

W pracy zbadano zachowanie się następujących związków: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , As_2O_3 i kwasu tellurowego.

Pierwsze dwa z podanych wodorotlenków otrzymano przez zadanie roztworu chlorków metali o znanym stężeniu roztwo-

Tabela 1. 600 ml 0,5 n H_2O_2 + 50 mg stabilizatora (w przeliczeniu na bezwodny tlenek). Temperatura doświadczenia 80°

Czas min.	$\text{Al}(\text{OH})_3$ ml O_2	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ml O_2	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ml O_2	$\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ml O_2	WO_3 ml O_2	MoO_3 ml O_2	V_2O_5 ml O_2	H_6TeO_6 ml O_2	As_2O_3 ml O_2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ ml O_2	$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ml O_2	H_2O_2 0,5n ml O_2
30	10,2	38,0	20,0	85,7	10,8	powyżej 100,0	50,0	71,0	20,4	3,4	2,8	powyżej 100,0
60	23,4	74,2	35,3	powyżej 100,0	20,8	—	96,0	100,0	38,9	4,7	3,9	—
90	35,4	powyżej 100,0	45,1	—	32,6	—	—	—	58,1	6,2	3,9	—
120	49,8	—	51,2	—	46,3	—	—	—	74,2	8,7	4,7	—

rem NaOH (0,1 n) aż do uzyskania pH = 7. Odsączone osady płukano następnie do zaniku reakcji na anion solotwórczy.

Celem otrzymania żelu $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zadawano zakwaszony roztwór SbCl_3 roztworem wodorotlenku sodu do uzyskania pH = 2, a następnie rozcieńczano roztwór około dwudziestokrotnie.

W wypadku $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczano odważoną porcję czystego metalu w stężonym kwasie azotowym, odparowano prawie do suchości, rozcieńczono, odsączone i przemyto.

Żel $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ otrzymano przez zakwaszenie roztworu Na_2WO_4 kwasem azotowym i odparowanie prawie do sucha. Celem uniknięcia peptyzacji żel płukano początkowo roztworem azotanu amonu, wreszcie wodą.

Bezwodny trójtlenek wolframu otrzymano z powyższego produktu przez wyprażenie w temperaturze 250°.

Pozostałe cztery związki użyto w postaci gotowych preparatów handlowych.

Wszystkie użyte odczynniki były marki Merck lub Kahlbaum, o stopniu czystości do analizy.

Potrzebny do doświadczeń roztwór nadtlenu wodoru przygotowano z roztworu technicznego (80%) oczyszczonego przez destylację próżniową.

Wyniki badań

Tabela 1 podaje zestawienie wyników rozkładu 0,5 n roztworu nadtlenu wodoru, do którego dodano 50 mg odpowiedniego stabilizatora. Dla porównania podano w niej również rubrykę dotyczącą stabilizacji przy pomocy kwasu α -cynowego. Wszystkie wyniki przeliczono na warunki normalne (0°, 760 mm Hg).

Tabela 2. 600 ml 0,5 n H_2O_2 bez stabilizatora. Temperatura doświadczenia 80°

Czas min.	ml O_2
5	15,3
10	32,7
15	50,4
20	66,8
25	81,2

Tabela 3. 600 ml roztworu H_2O_2 (0,5 n) + zmienna ilość wodorotlenku cynku. Temperatura doświadczenia 80°

Czas min.	50 mg ZnO ml O_2	25 mg ZnO ml O_2	10 mg ZnO ml O_2	5 mg ZnO ml O_2	1 mg ZnO ml O_2
30	3,4	3,9	3,5	4,0	100,0
60	4,7	5,5	6,6	6,5	—
90	6,2	8,2	8,0	7,8	—
120	8,7	9,3	10,6	10,2	—

W tabeli 2 podano rozkład nadtlenu wodoru bez stabilizatora (odczytu dokonywano co 5 minut).

Jak wynika z tabeli 1 żaden z użytych preparatów nie wykazał (z wyjątkiem może MoO_3) przyspieszenia rozkładu nadtlenu wodoru, natomiast wszędzie zaznaczyła się mniej lub więcej wyraźna stabilizacja. Wszystkie badane związki okazały się jednak gorszymi stabilizatorami H_2O_2 od kwasu α -cynowego. Najmniej aktywne w podanym sensie były $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 , V_2O_5 oraz H_6TeO_6 . Jednak działanie stabilizujące i tutaj dało się stwierdzić wroko az do chwili kompletnego rozpuszczenia się preparatu w roztworze nadtlenu wodoru. Dopiero od tej chwili rozkład nadtlenu wodoru postępować zaczął z wyraźną szybkością. Ilustruje to przykład trójtlenku wolframu, który po wyprażeniu w 250° nie ulegał w sposób widoczny rozpuszczeniu, a jego działanie stabilizacyjne wzmoгло się znacznie.

Oddzielną pozycję wśród badanych stabilizatorów zajmuje żel wodorotlenku cynku. Jak widać z tabeli, działanie jego nie wiele ustępuje działaniu kwasu α -cynowego. Dlatego też w następnej serii doświadczeń starano się uchwycić graniczną ilość wodorotlenku, która wykazuje jeszcze pewne działanie. Stwierdzić to można na tabeli 3, której dane odnoszą się do tych samych warunków doświadczalnych, co dane ta-

Tabela 4. Stabilizacja w temperaturze pokojowej. 100 ml 0,5 n H_2O_2 + zmienna ilość wodorotlenku cynku. Cyfra górna podaje ilość ml 0,1 n roztworu KMnO_4 potrzebną do zmiareczkowania 5 ml próby, cyfra dolna — zawartość procentową H_2O_2 w stosunku do stężenia w chwili t = 0.

Czas dni	0,1 mg ZnO	1 mg ZnO	5 mg ZnO	bez ZnO
0	25,4 100 %	25,0 100 %	25,1 100 %	25,5 100 %
15	24,8 97,7%	24,7 98,8%	24,7 98,4%	25,0 98,0%
30	24,0 94,5%	24,3 97,2%	24,4 97,2%	24,3 95,3%
45	21,4 84,3%	24,0 96,0%	24,1 96,0%	22,5 88,2%
60	18,1 71,3%	23,5 94,0%	23,6 94,0%	19,7 77,3%
75	15,0 59,1%	23,1 92,4%	23,2 92,4%	15,2 59,6%

Tabela 5. Stabilizacja w temperaturze pokojowej. 100 ml 5 n H_2O_2 + zmienna ilość wodorotlenku cynku. Dalsze szczegóły jak w tab. 4.

Czas dni	0,1 mg ZnO	1 mg ZnO	5 mg ZnO	bez ZnO
0	251 100 %	251 100 %	251 100 %	251 100 %
15	198 78,9%	247 98,4%	249 99,2%	206 82,1%
30	165 65,7%	244 97,2%	246 98,0%	160 63,7%
45	126 50,2%	241 96,0%	244 97,2%	120 47,8%
60	95 37,8%	239 95,2%	242 96,4%	87 34,7%

beli 1. Wodorotlenek cynku w ilości 5 mg (w przeliczeniu na ZnO) na 600 ml 0,5 n H_2O_2 wykazuje jeszcze silne działanie stabilizujące, natomiast przy pięciokrotnym zmniejszeniu tej ilości działanie to już zanika (w 80°).

Ostatnią wreszcie serię doświadczeń stanowiło praktyczne wypróbowanie działania wodorotlenku cynku jako stabilizatora nadtlenu wodoru w ciągu dłuższego czasu i w temperaturze pokojowej. Użyto do tego celu roztworów nadtlenu wodoru o stężeniu 0,5 n i 5 n. 100 ml próbki danego roztworu umieszczano w butelkach z ciemnego szkła (krajowego) i zadawano odpowiednimi ilościami wilgotnego żelu stabilizatora. Stężenie roztworu nadtlenu wodoru sprawdzano co 15 dni przez zmiareczkowanie 5 ml próbki roztworem nadmanganianu potasu. Próby przeprowadzano w ciągu 8 tygodni. Wyniki przedstawiają tabele 4 i 5.

Jak wynika z obu tabel, ilość $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wynosząca 1 mg ZnO na 100 ml roztworu nadtlenu wodoru daje w temperaturze pokojowej w obu opisanych wypadkach praktyczny efekt stabilizacji. Efekt ten właściwie zanika po dziesięciokrotnym zmniejszeniu ilości $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Wyniki podanych wyżej doświadczeń wskazują, że wszystkie badane związki w mniejszym lub większym stopniu hamują rozkład nadtlenu wodoru, co zdaje się potwierdzać słuszność pierwotnej koncepcji. Szczególnie wyróżnia się przy tym wodorotlenek cynku. W niektórych wypadkach stabilizacja nadtlenu wodoru wydaje się być związana ze środowiskiem niejednorodnym. Sprawa ta wymaga jeszcze dalszych badań.

Краткое изложение

Принимая во внимание влияние ионов OH' (из растворителя и вследствие растворимости стекла) на скорость разложения растворов перекиси водорода, проведенные исследования, касающиеся стабилизирующих свойств амфотерных гидроокисей (окисей) металлов, которые могут связывать ионы OH' . Исследовано действие гидроокисей (окисей) Al, Zn, Sb, W, Mo, As и также теллуровой кислоты. На основании полученных результатов показано, что все исследуемые соединения в большей или меньшей степени замедляют разложение перекиси водорода. Гидроокись цинка, как кажется, может иметь практическое значение в качестве стабилизатора перекиси водорода. На основании проведенных экспериментальных работ по стабилизации 0,5 н и 5 н раствора H_2O_2 при комнатной температуре в течение 8 недель установлено количество гидроокиси, которое является достаточным для практического задержания разложения. Оно равняется 1 мг окиси цинка на 100 мл раствора перекиси водорода для обеих концентраций.

Summary

Assuming that the OH' ions (from dissolved glass or from the solvent) influence the rate of decomposition of hydrogen dioxide solutions the stabilising properties of amphoteric hy-

droxides (and oxides) of metallic elements able of binding these ions have been studied. The behaviour of Al, Zn, W, Mo, V, As hydroxides (or oxides) and of tellurous acid has been investigated by measuring the volume of oxygen evolved in hydrogen dioxide decomposition at 80°C . In accordance with the results obtained all the investigated compounds possess a property of stabilising the solutions of hydrogen dioxide in some degree. Zinc hydroxide can apparently have some practical importance as hydrogen dioxide stabiliser. Experiments carried out to examine the stabilisation of H_2O_2 (concentration 0,5 N and 5 N at room temperature during 8 hours) permitted to determine the amount of hydroxide sufficient to prevent decomposition. The amount has been 1 mg ZnO for 100 ml hydrogen dioxide for the two given concentrations.

Literatura

1. R. Schenck, F. Vorländer, W. Dux, *Z. angew. Chem.*, **27**, 291 (1914)
2. F. Haber, R. Willstätter, *Ber.*, **64**, 2844 (1931)
3. E. Abel, *Z. anorg. Chem.*, **263**, 229 (1950)
4. W. Machu, *Das Wasserstoffsperoxyd und die Peroxyverbindungen*, Wien 1937
5. R. Livingston, *J. phys. Chem.*, **47**, 260 (1943)
6. A. Krause, B. Borkowski, *Przemysł Chem.*, **10(33)**, 392 (1954)

Nomogramy do wyznaczania krzywej równowagi międzyfazowej ciecz-para z krzywej składu dla dwuskładnikowych mieszanin cieczy

M. Buła, J. Majewski i W. Rodziński

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

518.3:541.123.2

Opracowano dwa nomogramy do rozwiązywania równania (1) wyprowadzonego przez autorów. Równanie to pozwala obliczyć skład fazy parowej w stanie równowagi z fazą ciekłą dwuskładnikowej rzeczywistej mieszaniny cieczy na podstawie znajomości krzywej składu fazy ciekłej. Sposób postępowania podano na przykładzie mieszaniny: woda-(2-metylo-3-butin-2-ol) pod ciśnieniem 768,5 mm Hg.

Szybki rozwój nauk technicznych w ostatnich latach wyjaśnia coraz dokładniej zjawiska fizykochemiczne oraz wpływ różnych parametrów na procesy i operacje jednostkowe, z jakimi ma się do czynienia w zagadnieniach technologii i inżynierii chemicznej. Wyniki badań i doświadczeń ujęte w zależności matematyczne o charakterze teoretycznym wzgl. empirycznym są podstawą do racjonalnego i ekonomicznego projektowania aparatury, ustalania reżimu pracy tejże aparatury oraz wyboru warunków prowadzenia danego procesu. Pracownicy mający do czynienia z powyższymi zagadnieniami spotykają się z coraz większą ilością wzorów matematycznych, (często o złożonej budowie np. w zagadnieniach inżynierii chemicznej), których rozwiązanie wymaga dużego nakładu czasu, jest męczące i może być związane z przypadkowymi błędami przy wykonywaniu licznych działań rachunkowych. Dlatego też w ostatnich latach zauważać można coraz silniejszą tendencję do stosowania nomogramów pozwalających rozwiązać graficznie w szybki sposób skomplikowane równania. Uwidacznia się to w zagranicznej a szczególnie literaturze radzieckiej technicznej i w licznie ukazujących się wydawnictwach książkowych dotyczących nomografii^{*}). Wyniki otrzymane przy pomocy nomogramów związane są w zasadzie z pewnym błędem, który jednak często nie przekracza błędu pomiarów doświadczalnych. Dokładność uzyskanych wyników zależy od charakteru funkcji, ilości wykonanych działań na nomogramie i rozmiarów nomogramu. Nomogramy mogą również zastąpić tabelaryczne zestawienie fizykochemicznych własności substancji, pozwalają w szybki sposób wyznaczyć daną wielkość przy różnych parametrach co w przypadku nawet obszernych zestawień tabelarycznych mogłoby wymagać stosowania wzorów lub niepewnej interpolacji. Wreszcie znaczne usługi oddają nomogramy przy bezpośrednim rozwiązywaniu zależności, które inaczej rozwiązać można tylko metodą kolejnych przybliżeń. Wszędzie więc tam, gdzie ma się do czynienia często z rozwiązywaniem zależności matematycznych i wymagane są dane odnośnie

własności fizykochemicznych substancji przy różnych parametrach — zaleca się stosowanie nomogramów.

W niniejszej pracy zamieszczono 2 nomogramy do rozwiązywania zależności:

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

która pozwala obliczyć krzywą równowagi ($x-y$) międzyfazowej ciecz-para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych z krzywej składu ($x-t$) fazy ciekłej (1). W równaniu tym x oznacza ułamek molowy składnika lotniejszego w fazie ciekłej, y — w fazie parowej; P_1, P_2 — prężności par nasyconych składnika niższej i wyższej wrzącego w temperaturze równowagi układu (temperatura wrzenia mieszaniny pod danym ciśnieniem), P — ciśnienie ogólne, C — stała charakterystyczna dla danej mieszaniny i ciśnienia.

Rozwiązanie polega na wyznaczeniu składu fazy parowej y przy znanych pozostałych parametrach. Na drodze algebraicznej trzeba stosować czasochłonną metodę kolejnych przybliżeń.

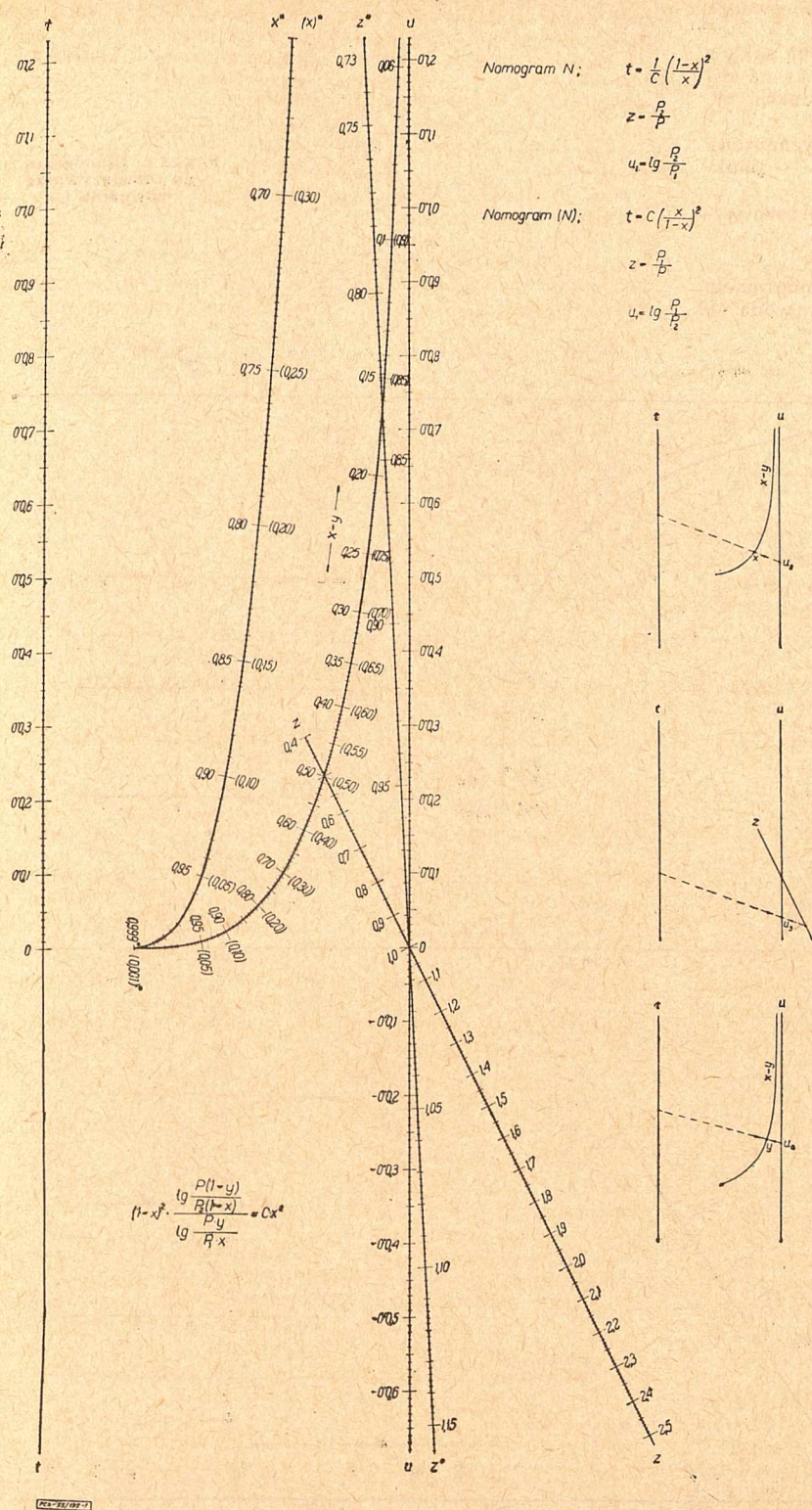
Opis nomogramów i sposobu posługiwania się nimi

Nomogram I zamieszczony na rys. 1 składa się z 4 zasadniczych skal: $t, x-y, u$ i z . Skala $x-y$ opisana jest dwustronnie; z jednej strony cyframi bez nawiasów, z drugiej w nawiasach. Użycie odpowiednich cyfr tej skali (w nawiasach lub bez) uzależnione jest od wartości wielkości pomocniczej t , którą odkłada się na lewej pionowej skali. W związku z tym można przyjąć dla uproszczenia, że nomogram I składa się z 2 nomogramów N i (N). Skale u i z są wspólne.

Przed przystąpieniem do wykonania działań na nomogramie należy obliczyć poza nomogramem wielkości pomocnicze: t, z i u . Wartość t oblicza się z wzoru dla nomogramu N:

$$t = \frac{1}{C} \left(\frac{1-x}{x} \right)^2 \quad [2]$$

^{*}) Państwowe Wydawnictwa Techniczne w Warszawie przygotowują obecnie do druku zbiór nomogramów z zakresu obliczeń chemicznych i inżynierii chemicznej, zawierający ponad 300 nomogramów, opracowany przez J. Majewskiego i A. Psarskiego.



Rys. 1 — Nomogram I do rozwiązywania równania [1]

Jeżeli okaże się, że wartość t wyliczona z wzoru 2 znajduje się poza zakresem wartości podanym na skali t ($t > 1,2$), należy posłużyć się nomogramem (N), dla którego wartość t wyraża się odwrotnością wyżej podanego wyrażenia:

$$t = C \cdot \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \quad [3]$$

Następnie oblicza się dalsze wartości pomocnicze: dla nomogramu N:

$$z = \frac{P_2}{P_1}; \quad u_1 = \lg \frac{P_2}{P_1} \quad [4]$$

dla nomogramu (N):

$$z = \frac{P_1}{P}; \quad u_1 = \lg \frac{P_1}{P_2} \quad [5]$$

Dane te służą do wykonania następnych 3 obliczeń nomograficznych:

1. Wartości t i x odpowiednio na tych osiach łączy się prostą, którą przedłuża się do osi u i na niej wyznacza wartość u_2 .

2. Z tego samego co poprzednio punktu na osi t wykreśla się drugą prostą do odpowiedniej wartości na osi z i wyznacza wartość u_3 na osi u . Sumuje się algebraicznie $u_1 + u_2 + u_3 = u_0$.

3. Następnie prowadzi się prostą z punktu na osi t do wartości u_0 na osi u . Rozwiązanie znajduje się w miejscu przecięcia prostej z osią y .

Posługiwanie się nomogramem polega w zasadzie — po uprzednim obliczeniu wartości t , z i u_1 — na przeprowadzeniu 3 prostych z wartości t na osi t przez odpowiednie wartości x , z i u_0 na osiach x , z i u . Należy zwrócić uwagę, że jeżeli wartość t obliczono przy pomocy wzoru [2] wartości z i u_1 obliczyć należy z wzoru [4] i używać skali $x - y$ w nawiasach. Przy użyciu równań [3] i [5] używa się skali $x - y$ opisanej bez nawiasów.

Ponieważ skala $x - y$ może okazać się niewygodna w użyciu w miejscu wygięcia, na nomogramie dorysowano część tej skali w dziesięciokrotnym powiększeniu. Przy pierwszym działaniu nomograficznym $t - x - u$ należy w przypadku użycia powiększonej skali x (oznaczonej gwiazdkami: x^* (x^*)), zmniejszyć 10-krotnie obliczoną i naniesioną na skalę t , wartość t oraz odczytaną na skali u wartość u_2 . Podobnie przy stosowaniu powiększonej skali z (oznaczonej gwiazdką: z^*) przy działaniu $t - z - u_3$ wartości t i u_3 należy 10-krotnie zmniejszyć. Dla ułatwienia odczytów na nomogramie w przypadku posługiwania się skalami x^* , (x^*) i z^* przesunięto odpowiednio przecinki przy cyfrach na skalach t i u i oznaczono je kropkami.

Nomogram II zamieszczony na rys. 2 pozwala także rozwiązać równanie [1], przy czym ilość działań poza nomogramem jest mniejsza niż w przypadku nomogramu I; dokładność wyników jest nieco mniejsza. Nomogram II składa się z 2 części: nomogramu N, którego skale mają cyfry pisane bez nawiasów oraz nomogramu (N), którego skale mają cyfry pisane w nawiasach. Skale R i z są wspólne dla obu nomogramów. Wielkości R i z są wprowadzone jako pomocnicze i określone wzorami:

$$\text{w nomogramie N: } R = \frac{P_2}{P_1}; \quad z = \frac{P_2}{P} \quad [6]$$

$$\text{w nomogramie (N): } R = \frac{P_1}{P_2}; \quad z = \frac{P_1}{P} \quad [7]$$

Nomogramu N albo (N) używa się w zależności od tego, w jakim przedziale leży x . Nomogram N może być używany dla $0,35 \leq x \leq 1,00$, nomogram (N) dla $0,00 \leq x \leq 0,65$. Dla $0,35 \leq x \leq 0,65$ można zatem używać dowolnego nomogramu.

Sposób użycia jest następujący: najpierw oblicza się wartości pomocnicze R i z ze wzorów podanych uprzednio. Rachunek ten przeprowadza się poza nomogramem i następnie wykonuje się działania nomograficzne w 2 etapach. Etap pierwszy ma na celu znalezienie punktów T i M (rys. 2) ze znanych wartości x , C , R . Punkt T leży na środkowej linii pionowej na przecięciu z prostą łączącą punkt x na skali x z punktem C na skali C . Punkt M leży na tejże środkowej linii pionowej na przecięciu z prostą łączącą punkt R w skali R z punktem S , leżącym na prawej linii pionowej. Punkt S znajduje się prowadząc prostą przez znaleziony uprzednio punkt T i punkt x na skali x , y . Zatem etap pierwszy sprowadza się do wykreślenia:

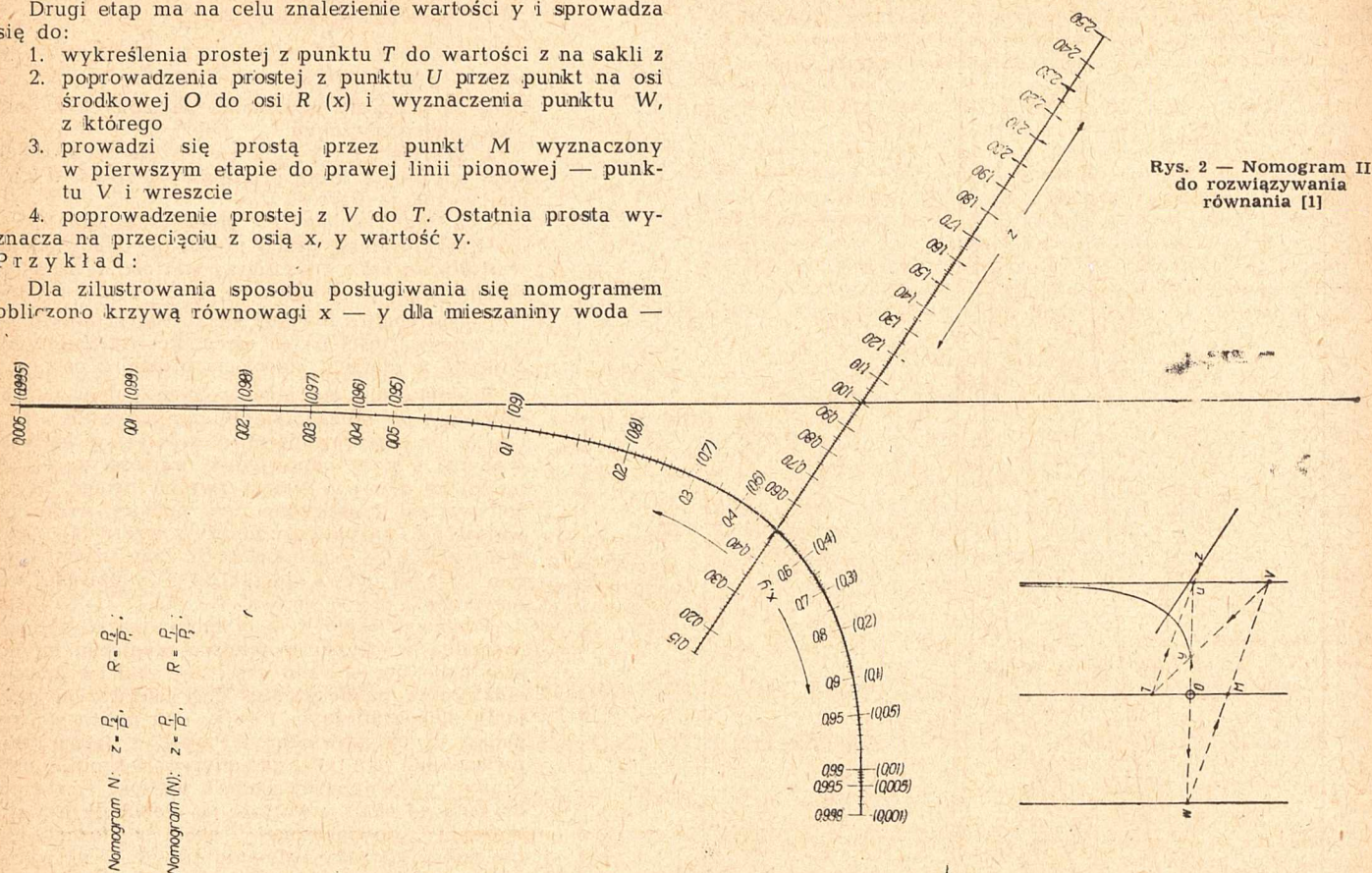
1. prostej $x - C - T$
2. prostej $T - x - S$
3. prostej $R - S - M$.

Drugi etap ma na celu znalezienie wartości y i sprowadza się do:

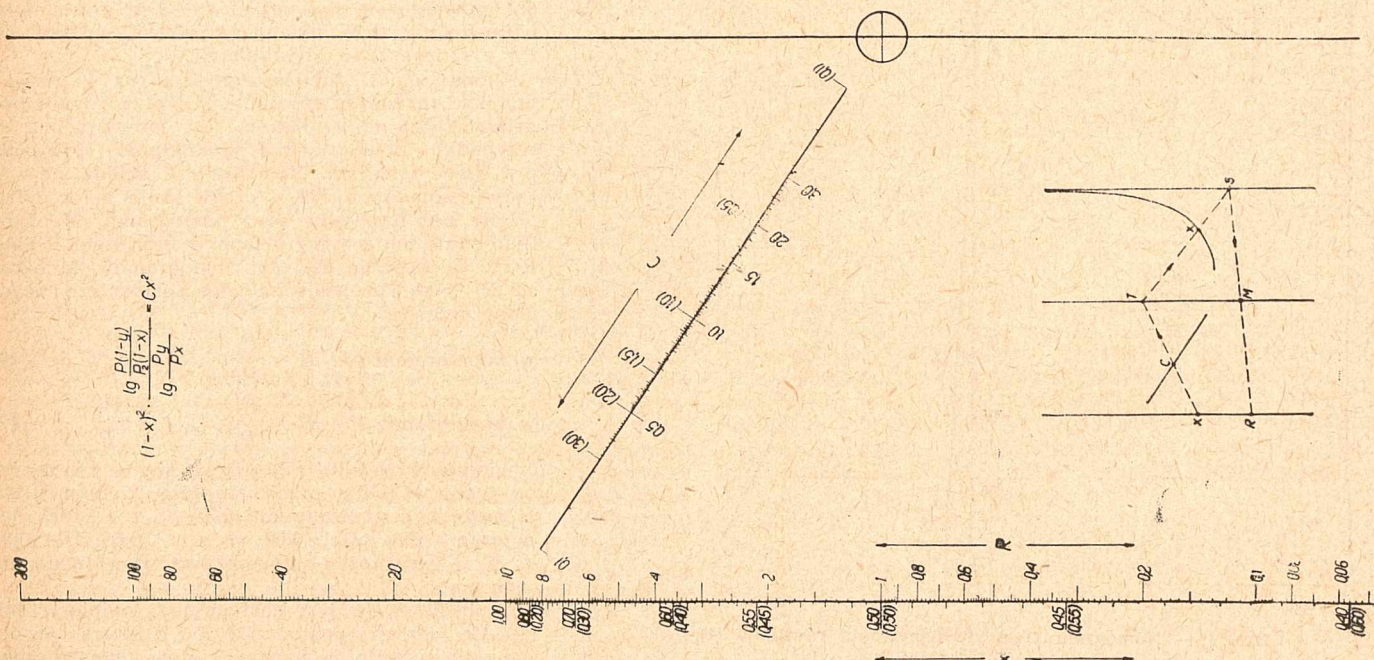
1. wykreślenia prostej z punktu T do wartości z na skali z
2. poprowadzenia prostej z punktu U przez punkt na osi środkowej O do osi R (x) i wyznaczenia punktu W , z którego
3. prowadzi się prostą przez punkt M wyznaczony w pierwszym etapie do prawej linii pionowej — punktu V i wreszcie
4. poprowadzenie prostej z V do T . Ostatnia prosta wyznacza na przecięciu z osią x , y wartość y .

Przykład:

Dla zilustrowania sposobu posługiwania się nomogramem obliczono krzywą równowagi $x - y$ dla mieszaniny woda —



Nomogram N: $z = \frac{P}{P_1}$, $R = \frac{P}{P_2}$
 Nomogram (N): $z = \frac{P}{P_1}$, $R = \frac{P}{P_2}$



2-metylo-3-butin — 2-ol pod ciśnieniem $P = 768,5$ mmHg. Doświadczalnie wyznaczona zależność temperatury wrzenia mieszaniny od jej składu $x - t$ (krzywa składu fazy ciekłej) pod w/w ciśnieniem podana jest w tabeli 1 w rubrykach 1 i 2 [2].

Krzywą składu cieczy przedstawiono graficznie na rys. 3 prężności par nasyconych 2-metylo-3-butin-2-olu podano w tabeli 2 (2), prężności par wody wzięto z kalendarza chemicznego (3).

Skład fazy parowej y w równowadze z fazą ciekłą x wyznaczono przy pomocy:

1. wzoru [1] i wyniki podano w tabeli 1 rubryce (y_0)

2. nomogramu I na rys. 1 i wyniki zestawiono w tabeli 1 rubryce 5 (y_n).

Stałą C charakterystyczną dla danej mieszaniny i ciśnienia wyznaczono przy pomocy wzoru [1] dla punktu azeotropowego: $y = x = 0,656$ i temperatury $91,10^\circ\text{C}$. Prężność par czystego 2-metylo-3-butin-2-olu w temperaturze $91,10^\circ\text{C}$ wynosi: $P_2 = 471,2$ mmHg, wody: $P_1 = 548,5$ mmHg.

$$C = \left(\frac{0,344}{0,656} \right)^2 \cdot \frac{\lg \frac{768,5}{471,2}}{\lg \frac{768,5}{548,5}} = 0,400$$

Tabela 1 Dane doświadczalne i obliczone określające stan równowagi międzyfazowej ciecz-para mieszaniny woda-2-metylo-3-butin-2-ol pod ciśnieniem 768,5 mmHg

Temp. °C	Uł. molo- wy wody w fazie ciekłej x	Ułamek molowy wody w fazie paro- wej, y		
		doświad- czalne y_d	obliczone y_o	wyznaczo- ne z no- mogramu y_n
1	2	3	4	5
104,5	0	0	—	—
92,3	0,343	0,553	0,547	0,543
91,3	0,538	0,634	0,629	0,622
91,1	0,656	0,656	0,656	0,656
91,1	0,667	0,657	0,661	0,657
91,2	0,757	0,669	0,670	0,670
91,25	0,824	0,675	0,672	0,674
91,3	0,875	0,681	0,679	0,680
91,4	0,916	0,691	0,685	0,683
100,3	1,000	1,000	—	—

Wartość ta jest zgodna z ilorazem stałych z równania van Laara dla omawianej mieszaniny (2):

$$A = 0,464;$$

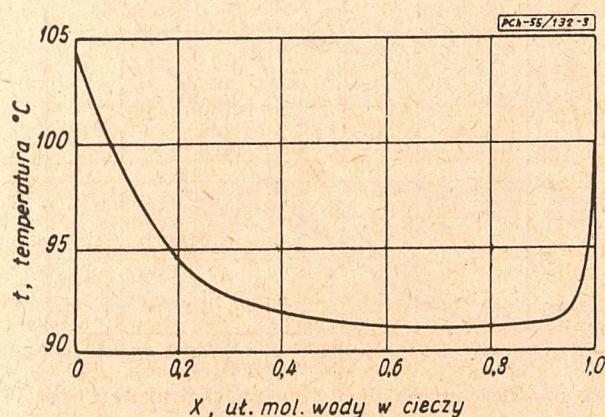
$$B = 1,157;$$

$$\frac{A}{B} = \frac{0,464}{1,157} = 0,401$$

Tabela 2. Prężności par nasyconych 2-metylo-3-butin-2-olu

t , °C	P_2 , mm Hg	t , °C	P_2 , mmHg
21,6	12,9	73,0	228,7
33,2	27,6	77,1	272,0
42,3	48,5	81,0	317,3
49,2	70,0	84,7	367,1
54,0	91,8	90,0	453,1
55,6	101,4	93,4	511,4
59,7	123,0	96,6	578,5
64,3	154,0	99,0	632,8
69,4	194,1	106,2	805,6

Stałą $C = 0,400$ stosowano do obliczeń y przy znanych P_1 i P_2 w odpowiednich temperaturach oraz w odpowiednich wartościach x i $P = 768$ mm Hg, posługując się wzorem [1] a następnie nomogramem I.



Rys. 3 — Krzywa składu fazy ciekłej mieszaniny woda-2-metylo-3-butin-2-ol pod ciśnieniem 768,5 mmHg.

Dla przykładu rozwiązuje się zadanie dla temperatury $t = 91,25^\circ\text{C}$ i ułamka molowego wody w mieszaninie cieczy

$x = 0,824$. W podanej temperaturze $P_1 = 552,2$ mmHg a $P_2 = 476,3$ mmHg. Dane te podstawia się do równania [1]:

$$(1 - 0,824)^2 \cdot \frac{\lg \frac{768,5(1 - y_o)}{476,3(1 - 0,824)}}{\lg \frac{768,5 \cdot y_o}{552,2 \cdot 0,824}} = 0,400 \cdot (0,824)^2$$

Metodą kolejnych przybliżeń wyznaczono $y_o = 0,672$.

Powyższe zadanie rozwiązuje się przy pomocy nomogramu I na rys. 1. Najpierw oblicza się wartości: t , z i u_1 :

$$t = \frac{1}{C} \left(\frac{1-x}{x} \right)^2 = \frac{1}{0,400} \left(\frac{1-0,824}{0,824} \right)^2 = 0,114$$

Ponieważ $1,2 > t > 0$ używa się nomogramu N:

$$z = \frac{P_2}{P} = \frac{476,3}{552,2} = 0,620$$

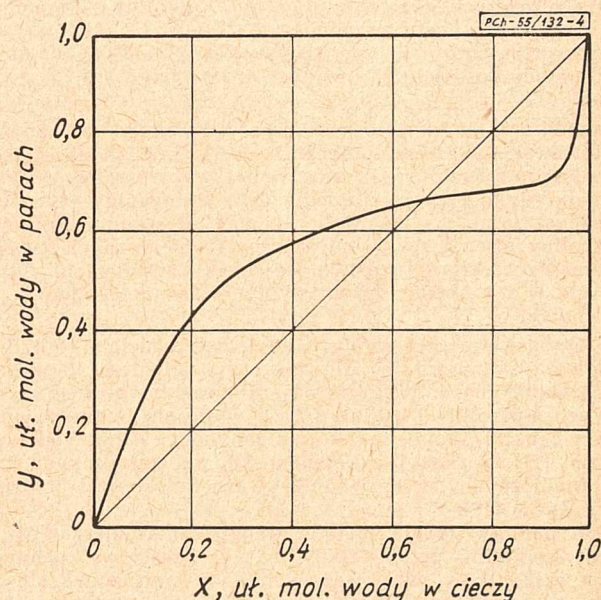
$$u_1 = \lg \frac{P_2}{P_1} = \lg \frac{476,3}{552,2} = -0,064$$

Na nomogramie przeprowadza się linię przez punkty $t = 0,114$ i $x = 0,824$ i znajduje na osi u wartość $u_2 = -0,002$. Następną prostą prowadzi się przez $t = 0,114$ i $z = 0,62$. Na osi u odczytuje się $u_3 = 0,182$.

$$u_0 = u_1 + u_2 + u_3 = -0,064 - 0,002 + 0,182 = 0,116.$$

Wreszcie łączy się linią prostą wartości $t = 0,114$ z $u_0 = 0,116$ i odczytuje na osi y : $y_n = 0,674$.

W podobny sposób obliczono skład fazy parowej y_o dla innych wartości x i na podstawie tych danych wykreślono



Rys. 4 — Krzywa równowagi dla mieszaniny woda-2-metylo-3-butin-2-ol pod ciśnieniem 768,5 mmHg.

krzywą równowagi (rys. 4). Niektóre wyniki zamieszczono w tabeli 1. Największe odchylenia w porównaniu z wynikami obliczonymi przy pomocy wzoru [1] otrzymuje się przy użyciu nomogramu I w środkowym zakresie stężeń ($x = 0,4 - 0,6$), w żadnym jednak przypadku nie były one większe od 2%.

Należy zwrócić uwagę, że najpewniejszą wartość stałej C z wzoru [1] otrzymuje się przy użyciu x z środkowego zakresu stężeń. Ze względu na charakter funkcji w przypadku azeotropu o składzie przesuniętym silnie na jedną ze stron można popełnić poważny błąd w obliczeniu C , jeżeli wartości P_1 i P_2 nie są bardzo dokładnie znane. W takich przypadkach należy korzystać z danych kontrolnych dla dowolnego stężenia w środkowym zakresie stężeń.

Składamy podziękowanie Ob. prof. dr M. Warmusowi i Ob. mgr R. Nowakowskiemu z Zakładu Metod Numerycznych i Graficznych Politechniki Wrocławskiej za techniczne opracowanie niniejszych nomogramów.

Otrzymano 21.VIII.54

Краткое изложение

Разработаны 2 номограммы для решения выведенного авторами уравнения (1). На основании этого уравнения можно вычислить состав паровой фазы в состоянии равновесия с жидкой фазой реальной двухкомпонентной смеси жидкостей на основании известной нам кривой состава жидкой фазы. Описанный метод выяснен на примере смеси: вода — 2-метил-3-бутин-2-ол при давлении 768,5 мм Hg.

Summary

Two nomographs have been given to solve the equation (1) deduced by the authors. The equation permits to calculate

the composition of vapour phase in state of equilibrium with liquid phase of a two-component real mixture of liquids on the basis of the knowledge of liquid phase composition. To explain the manner of applying the described method an example of the mixture water-(2-methyl-3-buten-2-ol) at 768,5 mm Hg has been discussed.

Literatura

1. M. Buła, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, **11**(34), 94 (1955)
2. A. Z. Conner, P. J. Elving, J. Benischeck, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 106 (1950)
3. *Sprawoznik Chimika*, Tom I, Moskwa 1951

Rozdzielanie frakcji pikolinowej zasad pirydynowych

L. Kuczyński, A. Nawojski

Zakład Technol. Chemicz. Środków Lecz. Akad. Med. we Wrocławiu

668.736.36

Opisano rozdzielanie składników frakcji pikolinowej skraplającej się w granicach temperatur 142—145°. 2,6-Lutydynę wydzielano przez wytrącenie jej kwasem ftalowym. Z ftalanu 2,6-lutydyny o temperaturze topnienia 119° otrzymano przez rozłożenie amoniakiem 2,6-lutydynę o temperaturze krzepnięcia —6,8°. Po usunięciu 2,6-lutydyny wyodrębniono z mieszaniny 4-pikolinę przez wytrącenie jej kwasem salicylowym w postaci trudno rozpuszczalnego salicylanu. Związek ten po oczyszczeniu przez krystalizację z czterochlorku węgla lub benzenu miał temperaturę topnienia 82°. Salicylan 4-pikoliny rozłożony amoniakiem dał 4-pikolinę o temperaturze krzepnięcia +1,5°. Salicylan 3-pikoliny pozostaje jako gęsty olej, z którego otrzymano 3-pikolinę o temperaturze krzepnięcia —26°. Metoda powyższa umożliwia otrzymanie z dobrą wydajnością czystszej 2,6-lutydyny i 4-pikoliny oraz 3-pikoliny o czystości powyżej 85%.

Rozdzielanie frakcji pikolinowej zasad pirydynowych skraplającej się w granicach temperatur 142—145°, złożonej średnio z równych ilości 2,6-lutydyny, 3-pikoliny i 4-pikoliny, jest w dalszym ciągu przedmiotem badań. Co rok ukazuje się szereg patentów i prac naukowych (1—15), podających nowe metody rozdzielania zarówno na drodze fizycznej jak i chemicznej.

Zagadnienie to zostało w Polsce rozwiązane przez prof. Świętosławskiego i współpracowników (1, 2, 3). Według ostatnio ogłoszonej metody (4), stosowanej w przemyśle, oddziela się 2,6-lutydynę przez wytrącenie jej z mieszaniny jako trudno rozpuszczalnego chlorowodoru, zaś mieszaninę 3-pikoliny i 4-pikoliny utlenia się do mieszaniny izomerycznych kwasów nikotynowych, które rozdziela się przez krystalizację. Otrzymuje się w ten sposób 2,6-lutydynę, kwas nikotynowy i izonikotynowy.

Większość prac ogłoszonych na temat rozdzielania frakcji pikolinowej zajmuje się głównie wydzieleniem 3-pikoliny z mieszaniny zasad. Wykorzystuje się reaktywność grup metylowych 4-pikoliny i 2,6-lutydyny i wiąże się te zasady: przy pomocy reakcji Mannicha z formaldehydem i drugorzędowymi aminami (11), w reakcji z ketenem (16), z bezwodnikami kwasów organicznych jak bezwodnik kwasu ftalowego i octowego wobec $ZnCl_2$ (18).

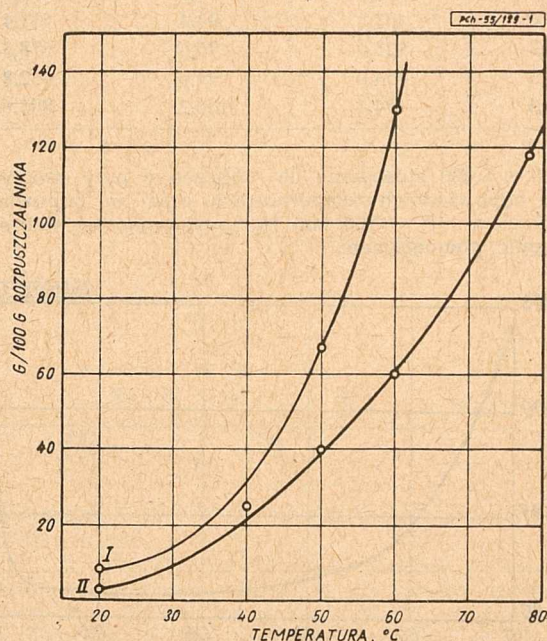
Inne patenty podają metody wzbogacenia mieszaniny zasad w 3-pikolinę przez całkowite lub częściowe usunięcie innych składników, np. kwasem salicylowym usuwa się 2,6-lutydynę i 4-pikolinę (9), kwasem ftalowym 2-pikolinę (15), o-fenylofenolem 4-pikolinę (7).

Na uwagę zasługują metody frakcjonowanej krystalizacji soli zasad pikolinowych, pozwalające na rozdzielanie składników. Lindstone (19) stosuje do rozdzielania kwas szczawiowy. Mieszanina zasad ogrzana z bezwodnym kwasem szczawiowym z dodatkiem bezwodnego alkoholu wydziela przy ochłodzeniu mieszaninę szczawianów 3 i 4-pikoliny, w roztworze pozostaje szczawian 2,6-lutydyny. Szczawiany 3 i 4-pikoliny dają się rozdzielić przez kilkakrotną krystalizację w bezwodnym alkoholu, szczawian 4-pikoliny (t. t. 132—138°) jest bowiem trudniej rozpuszczalny w alkoholu od szczawianu 3-pikoliny (t. t. 112—121°). 2,6-Lutydynę wydziela autor z pierwszego filtratu przez oddestylowanie azeotropu zawierającego 2,6-lutydynę. Z destylatu wytrąca on 2,6-lutydynę w postaci kompleksu z $HgCl_2$ po zakwaszeniu kwasem solnym. Autor nie podaje czystości otrzymanych składników, metoda ta ze względu na trudną regenerację kwasu szczawiowego i dużą ilość operacji wydaje się być mało ekonomiczna.

Lepszą, ale również niedogodną metodą rozdzielania jest metoda Slage'a i Bowmana (8), którzy zastosowali frakcjonowaną krystalizację benzoesanów zasad. Mieszaninę zasad roz-

cieńczoną toluenem ogrzewa się z kwasem benzoesowym aż do rozpuszczenia się kwasu benzoesowego, a następnie chłodzi się bez mieszania do temperatury —10°. Zachodzi wtedy krystalizacja benzoesu 2,6-lutydyny, który wydziela się w ilości 80% w stanie 100% czystości. Dalsze wymrażanie filtratu do temperatury —20° daje frakcję pośrednią stanowiącą mieszaninę benzoesanów 2,6-lutydyny i 4-pikoliny zawracaną do obiegu. Filtrat zaszczerpiony kryształami benzoesu 4-pikoliny wydziela przy dalszym ziębieniu benzoesan 4-pikoliny, w filtracie powstaje 70% koncentrat benzoesu 3-pikoliny. Autorzy otrzymali w ten sposób 2,6-lutydynę i 4-pikolinę o czystości powyżej 95%, natomiast 3-pikolinę — około 80%.

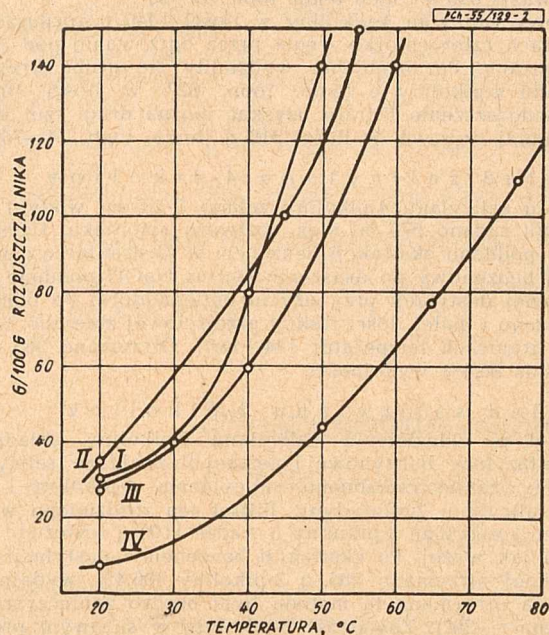
Potrzeba uzyskania czystych składników frakcji pikolinowej do syntez środków leczniczych skłoniła nas do opracowania



Rys. 1 — Rozpuszczalność ftalanu 2,6-lutydyny w wodzie (I) i alkoholu (II)

wania dogodnej dla celów preparatywnych metody rozdzielania frakcji pikolinowej. W pracy niniejszej opisano metodę, umożliwiającą otrzymanie 2,6-lutydyny i 4-pikoliny w stanie bardzo czystym, 3-pikolinę otrzymuje się o czystości powyżej

85%. Metoda ta polega na tym, że frakcję pikolinową zadaje się kwasem ftalowym w ilości molarnej o 10% wyższej od potrzebnej na związanie lutydyny w postaci kwaśnego ftalanu. Przy ogrzaniu mieszaniny do temperatury około 60° zachodzi rozpuszczenie się kwasu ftalowego. Z roztworu tego po oziębieniu wydzielają się pięknie wykształcone grube kryształy kwaśnego ftalanu 2,6-lutydyny w ilości około 74%, resztę fta-

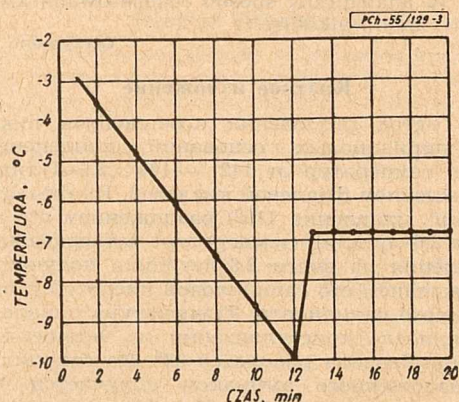


Rys. 2 — Rozpuszczalność salicylanu 4-pikoliny w wodzie (I), alkoholu etyl. (II), benzenie (III) i czterochlorku węgla (IV).

lanu lutydyny wraz z małą ilością ftalanu 4-pikoliny wytrąca się z roztworu przy pomocy benzyny.

Ftalan lutydyny ma t. t. 119°, rozpuszcza się dobrze w wodzie, alkoholu, benzenie, chloroformie, eterze, jest prawie nierozpuszczalny w benzynie i czterochlorku węgla. Rozpuszczalność w niektórych rozpuszczalnikach przedstawiona jest na rys. 1.

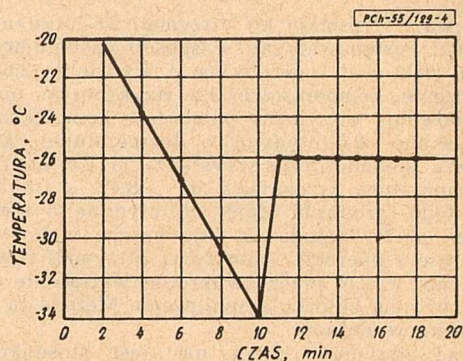
Ftalan lutydyny można oczyścić przez krystalizację z benzenu, alkoholu lub też z frakcji pikolinowej. Pierwszy rzut



Rys. 3 — Diagram temp. krzepnięcia 2,6-lutydyny

kryształów ftalanu 2,6-lutydyny jest zupełnie czysty o temp. topn. 119°. Dalsza krystalizacja nie podwyższa temperatury topnienia.

4-Pikolinę wydzielono z mieszaniny pozostałej po wytrąceniu ftalanu 2,6-lutydyny przy pomocy kwasu salicyłowego. Najlepsze wyniki uzyskano stosując stopniowe wytrącenie salicylanu 4-pikoliny. W tym celu zadawano mieszaninę 4-pikoliny i 3-pikoliny najpierw kwasem salicyłowym w ilości równej 60% potrzebnej na całkowite związanie pikolin; przy ogrzewaniu mieszaniny na łaźni wodnej zachodzi rozpuszcze-

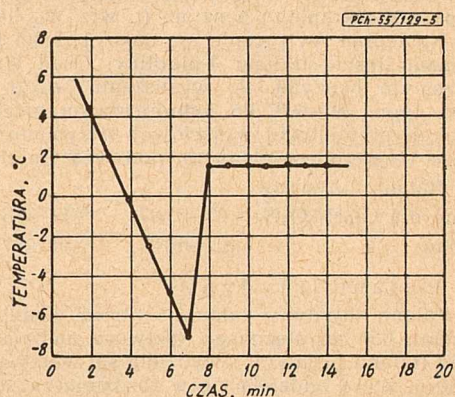


Rys. 4 — Diagram temp. krzepnięcia 3-pikoliny

nie się kwasu salicyłowego. Z oziębionego roztworu wydzielają się kryształy surowego salicylanu 4-pikoliny w ilości 57%. Resztę salicylanu 4-pikoliny wytrąca się po rozpuszczeniu w filtracie dalszej ilości (40%) kwasu salicyłowego. Salicylan 3-pikoliny pozostaje w roztworze.

Salicylan 4-pikoliny wytrącony z mieszaniny oczyszczono przez krystalizację z czterochlorku węgla lub benzyny, czysty preparat miał temp. top. 82°. Salicylan 4-pikoliny jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, alkoholu, benzenie, czterochlorku węgla. Rozpuszczalność salicylanu 4-pikoliny, przedstawiono na rysunku 2.

Ftalan 2,6-lutydyny i salicylany 4-pikoliny i 3-pikoliny rozkładano przy pomocy amoniaku i ekstrahowano wolne zasady benzenem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika uzyskano zasady o stałych fizycznych zebranych w tabeli 1. Przebieg oznaczenia temperatur krzepnięcia wydzielonych zasad ilustrują rysunki 3, 4 i 5.



Rys. 5 — Diagram temp. krzepnięcia 4-pikoliny

Pomiar przeprowadzono na suchych świeżo przedestylowanych zasadach zabezpieczając przed wilgocią w czasie pomiaru przy pomocy rurki z CaCl_2 (metoda Auversa).

Stale fizyczne 2,6-lutydyny i 4-pikoliny wskazują na dużą ich czystość. Handlowa lutydyna o czystości 95% ma temp. topn. $-8,5^\circ$ (12, 13). Zawiera ona 3- i 4-pikoliny, dalsze jej oczyszczanie jest kłopotliwe. Cathard i Reynolds (12) usuwają

Tabela 1.

Związek	Znaleziono					Dane z literatury (12)				
	t. wrz. °C	t. krz. °C	t. t. pikr.	d_4^{20}	n_D^{20}	t. wrz. °C	t. krz. °C	t. t. pikr.	d_4^{20}	n_D^{20}
3-pikolina	143 — 145	— 26	141°	0,9558	1,5047	143,8	— 17,7	149 — 150	0,9564	1,5049
4-pikolina	144 — 145	+ 1,5	164°	0,9548	1,5045	145,3	+ 4,3	167 — 168	0,9546	1,5040
2,6-lutydyny	144 — 145	— 6,8	162°	0,9241	1,4976	144,4	— 5,9	163 — 164	0,9237	1,4971

zanieczyszczenia ogrzewając lutydynę z p-toluenosulfonianem etylu. W tych warunkach pikoliny tworzą nierozpuszczalne, niedestylujące sole czwartorzędowe z p-toluenosulfonianem etylu i można je oddzielić przez dekantację lub oddestylowanie 2,6-lutydyny. Oczyszczoną w ten sposób 2,6-lutydynę destylowano na kolumnie i zbierano frakcję skraplającą się w temperaturze 144°. Otrzymano 2,6-lutydynę o temp. topn. —6,4°.

Pozdziejewa i Hepsztajn (5) otrzymali 2,6-lutydynę o temp. topn. —6,5°. Postępowali oni w sposób następujący: frakcję pikolinową traktowali mocznikiem i wydzielili 2,6 lutydynę jako połączenie kompleksowe. Po trzykrotnym powtórzeniu tego postępowania otrzymane połączenie kompleksowe rozłożono i uzyskano 2,6-lutydynę o temperaturze krzepnięcia —23°. Dalsza siedmiokrotna krystalizacja 2,6-lutydyny podwyższa temperaturę krzepnięcia do —8,4°, a frakcjonowana destylacja tego produktu daje 2,6-lutydynę o temperaturze krzepnięcia —6,5°. Metoda ta daje bardzo małe wydajności i wymaga wielu operacji. Autorzy ci otrzymali również 4-pikolinę o temp. + 2,6° przez dwukrotne wytrącenie jej z mieszaniny roztworem chlorku wapniowego. Metoda ta daje również niewielką wydajność.

3-Pikolina otrzymana przez nas jest stosunkowo mało czysta. Dla oczyszczenia jej zbadaliśmy dwie metody ogłoszone w patentach (14, 15). Najlepszy rezultat otrzymaliśmy przy oczyszczeniu metodą Ruseka (14) przez wytrącenie 3-pikoliny jako kompleksowe połączenie z chlorkiem miedziowym o składzie $6C_6H_5N.Cu_2Cl_2$. Krystaliczne to połączenie o barwie żółtej rozkładano przy pomocy roztworu ługu sodowego i oddestylowano 3-pikolinę z parą wodną. Z destylatu ekstrahowano pikolinę benzenem i wyciąg benzenowy po osuszeniu poddawano destylacji frakcjonowanej. Frakcja skraplająca się w temperaturze 143,5 — 144° miała temperaturę krzepnięcia —18,5°.

Część doświadczalna

Ftalan lutydyny

W 1620 g frakcji pikolinowej rozpuszczono 900 g kwasu ftalowego przez ogrzewanie na łaźni wodnej (60°). Na drugi dzień odfiltrowano wydzielone kryształy ftalanu lutydyny w ilości 1080 g, które po przemyciu benzyną i wysuszeniu miały temp. topn. 119°.

Przesącz zaszczepiono kryształami ftalanu lutydyny i przy mieszanii powoli wkraplano benzynę (t. wrz. 80—100°) w ilości 1400 g. Następuje wytrącenie się dalszej ilości ftalanu lutydyny z małą ilością ftalanu 4-pikoliny. Osad ten odfiltrowano i przemyciło benzyną. Po wysuszeniu ważył on 390 g i miał temp. topn. 79—80°. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z frakcji pikolinowej wyjściowej otrzymano 280 g ftalanu, którego temperatura topnienia podwyższyła się do 119°.

Analiza ftalanu lutydyny:

Obliczono dla $C_{15}H_{15}O_4N$	%C—65,87	%H—5,5
Znaleziono	%C—66,0	%H—5,7

Rozkład ftalanu lutydyny

1000 g ftalanu lutydyny zalano 1 litrem wody i zadano przy mieszanii 650 ml stężonego roztworu amoniaku. Następuje rozkład ftalanu lutydyny i wydziela się warstwa lutydyny o wadze 400 g, którą oddziela się w rozdzielaczu od roztworu wodnego. Roztwór wodny poddano ekstrakcji w ekstraktorze ciągłym przy pomocy benzenu celem wyekstrahowania rozpuszczonej 2,6-lutydyny. Wyciąg benzenowy połączono z oddzieloną uprzednio lutydyną i po osuszeniu stałym ługiem sodowym poddano destylacji frakcjonowanej przy użyciu deflegmatora. Po oddzieleniu benzenu i małej ilości frakcji pośredniej zbierano 2,6-lutydynę w temperaturze 144—145°. Otrzymano 360 g lutydyny; wydajność 91,8%.

Regeneracja kwasu ftalowego

Roztwór wodny po ekstrakcji lutydyny, zawierającej sól amonową kwasu ftalowego, zadano przy mieszanii 40% H_2SO_4 do reakcji kwaśnej na Kongo i odfiltrowano wytrącony kwas ftalowy, który po przemyciu wodą i wysuszeniu ważył 601 g i miał temp. topn. 187°. Wydajność procesu regeneracji wynosi 98—99%.

Salicylan 4-pikoliny

Roztwór benzenowy zawierający mieszaninę 3 i 4-pikoliny (1050 g — 11,25 moli) po oddzieleniu ftalanu 2,6-lutydyny ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej z 932 g kwasu salicylowego (6,74 mola) do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Na drugi dzień odsączono wydzielone kryształy

4-pikoliny, które po przemyciu benzyną i wysuszeniu ważyły 820 g i miały temp. topn. 62—65°.

Do przesączu złożonego z dwóch faz: benzenowej i salicylanów dodano dalszą ilość kwasu salicylowego 623 g (4,51 moli) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Na drugi dzień odfiltrowano wydzielony osad salicylanu 4-pikoliny, który po przemyciu benzyną i wysuszeniu ważył 620 g i miał temp. topn. 61—63°.

Surowy salicylan 4-pikoliny w ilości 1440 g rozpuszczono w 2 litrach czterochlorku węgla przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu wydzielili się grube kryształy salicylanu 4-pikoliny o temp. topn. 82°, w ilości 1020 g. Przez podgrzanie filtratu uzyskać można drugi rzut kryształów mniej czystych w ilości 310 g (temp. topn. 74—75°).

Rozkład salicylanu 4-pikoliny

1000 g salicylanu 4-pikoliny zalano 1 litrem wody i przy mieszanii zadano 570 ml stęż. roztworu amoniaku. Uzyskany roztwór poddano ekstrakcji benzenem w ekstraktorze ciągłym. Wyciąg benzenowy po osuszeniu stałym NaOH poddano frakcjonowanej destylacji przy użyciu deflegmatora. Po oddzieleniu benzenu i małej ilości frakcji przejściowej zbierano 4-pikolinę w granicach temperatur 144—145°. Otrzymano 365 g, co odpowiada 90,4% wydajności.

Rozkład salicylanu 3-pikoliny

Filtrat po oddzieleniu salicylanu 4-pikoliny składa się z dwóch faz: fazy benzenowej i cięższej oleistej fazy salicylanu, 3-pikoliny, zanieczyszczonego salicylanem 4-pikoliny i małą ilością salicylanu 2,6-lutydyny. Filtrat ten rozdzielono w rozdzielaczu i salicylan 3-pikoliny o wadze 1100 g rozłożono amoniakiem jak wyżej. Po ekstrakcji benzenem i destylacji frakcjonowanej otrzymano 385 g 3-pikoliny (86,4% wydajności). 3-Pikolina otrzymana tą metodą była bardzo zanieczyszczona (t. krzepn. —26°). Zawartość 3-pikoliny w surowym produkcie oznaczono przez związanie 4-pikoliny i 2,6-lutydyny dzięki kondensacji z benzaldehydem wobec $ZnCl_2$ metodą Schwarza (18) i wydzieleniu czystej 3-pikoliny. Oznaczona w ten sposób zawartość 3-pikoliny w surowym produkcie wynosiła 85%.

Ogółem otrzymano przy przerobieniu 1620 g frakcji pikolinowej 490 g 2,6-lutydyny, 485 g 4-pikoliny i 385 g surowej (85%) 3-pikoliny.

Regeneracja kwasu salicylowego

Roztwór wodny po ekstrakcji 4-pikoliny zakwaszono 40% H_2SO_4 do reakcji kwaśnej na Kongo i odfiltrowano wydzielony kwas salicylowy. Otrzymano 582 g (97,2%) kwasu o temp. topn. 154°. W analogiczny sposób regenerowano kwas salicylowy z salicylanu 3-pikoliny.

Otrzymano 18.VI.54

Краткое изложение

Описан метод разделения компонентов пикוליновой фракции пиридиновых оснований, конденсирующейся в пределах температур от 142 — 145°. 2,6-Лутидин получается осаждением фталевой кислотой. Из фталата 2,6-лутидина (температура плавления 119°) разложением его аммиаком получается 2,6-лутидин (температура затвердевания —6,8°). После удаления из смеси 2,6-лутидина получается 4-пиколлин осаждением его салициловой кислотой в виде труднорастворимого салицилата. Температура плавления этого соединения после кристаллизации из четыреххлористого углерода или бензола равняется 82°. Из салицилата 4-пиколлина разложенного аммиаком получается 4-пиколлин (температура затвердевания +1,5°). Из салицилата 3-пиколлина (в виде густого масла) получается 3-пиколлин (температура застывания —26°). Вышеописанный метод делает возможным получение с хорошим выходом чистого 2,6-лутидина и 4-пиколлина и также 3-пиколлина (чистота выше 85%).

Summary

The method of separating components of picoline fraction of pyridine bases boiling at 142—145°C has been described. 2,6-Lutidine has been isolated as hydrophthalate by precipitating with phthalic acid. From 2,6-lutidine phthalate (m. p. 119°C) by decomposition with ammonia 2,6-lutidine (freezing point —6,8°C) has been obtained. After removing 2,6-lutidine 4-picoline has been isolated from the mixture by precipitating as slightly soluble salicylate of melting point 82°C. after purification by crystallisation from carbon tetrachloride or benzene. 4-Picoline salicylate by decomposing with ammonia gives 4-picoline (freezing point +1,5°C). 3-Picoline (freezing

point — 26°C) has been obtained from residual thick oil of 3-picoline salicylate. The method makes possible obtaining good yield of pure 2,6-lutidine, 4-picoline and 3-picoline (of purity above 85%).

Literatura

1. W. Świętosławski, B. Penkala, H. Kulczycka, *Przem. Chem.*, **29**, 591 (1950)
2. W. Świętosławski, *Przem. Chem.*, **31**, 508 (1952)
3. W. Świętosławski, A. Bylicki, Z. Lisicki, *Roczniki Chem.*, **26**, 443 (1952)
4. *Pat. polski* Nr 35452 (1951)
5. A. G. Pozdziejewa, E. M. Hepsztajn, *Ž. obszcz. Chim.*, **22**, 2065 (1952)
6. K. N. Engel, *Pat. USA* 2456773; *Chem. Abstr.*, **43**, 2240c (1949)
7. R. S. Bowman, *Pat. USA* 2459146; *Chem. Abstr.*, **43**, 3044 (1949)
8. K. H. Slage, R. S. Bowman, *Pat. USA* 2459191; *Chem. Abstr.*, **43**, 3043c (1949)

9. K. H. Slage, R. S. Bowman, *Pat. USA* 2459192; *Chem. Abstr.*, **43**, 3044c (1949)
10. B. F. Herr, *Pat. USA* 2489884; *Chem. Abstr.*, **44**, 2734c (1950)
11. R. S. Bowman, *Pat. USA* 2459359; *Chem. Abstr.*, **43**, 3043i (1949)
12. J. A. Cathcart, D. D. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3504 (1951)
13. G. Black, E. Depp, B. B. Corson, *J. org. Chem.*, **14**, 14 (1949)
14. L. Rusek, *Pat. austriacki* 172652; *Chem. Abstr.*, **47**, 11259h (1953)
15. Luis T. Cracas, *Pat. USA* 2516370; *Chem. Abstr.*, **44**, 9986i (1950)
16. G. Riethof, *Pat. USA* 2403949; *Chem. Abstr.*, **40**, 6507 (1946)
17. F. E. Cislak, W. R. Wheeler, *Pat. ang.* 561713; *Chem. Abstr.*, **40**, 612 (1946)
18. P. Schwarz, *Ber.*, **24**, 1676 (1891)

Dwucyjanodwuamid jako surowiec dla tłoczyw

III. Tłoczywa ze stopionego dwucyjanodwuamidu

J. Brzeziński, M. Koziński i Z. Wirpsza

Instytut Tworzyw Sztucznych

547.495.09:679.546.3

W serii trzech artykułów przedstawiono w znacznym skrócie całokształt prac wykonanych w Instytucie Tworzyw Sztucznych na temat zastosowania dwucyjanodwuamidu do produkcji tłoczyw. Wykazano, że dwucyjanodwuamid jako taki nie nadaje się do produkcji tłoczyw i opracowano w dużej skali półtechnicznej dwa tłoczywa mieszane: „Ites” (tłoczywo melaminowo-dwucyjanodwuamidowe) i „Difem” (tłoczywo ze stopu fenolu z dwucyjanodwuamidem). Otrzymane tłoczywa porównano z normalnym tłoczywem mocznikowym, fenolowym i melaminowym.

Myślą przewodnią postępowania przy opracowywaniu tłoczywa ze stopionego dwucyjanodwuamidu było przeprowadzenie jak największej jego ilości w melaminę metodą bezciśnieniową przez stapianie w odpowiednich warunkach bądź samego związku, bądź zmieszanego ze związkami katalizującymi przemianę, bądź wreszcie z buforem cieplnym, odbierającym nadmiar ciepła silnie egzotermicznej reakcji.

Przegląd literatury

Przemiana dwucyjanodwuamidu w melaminę jest reakcją egzotermiczną, ciepło reakcji wynosi 26,06 kcal/mol. Ciepło to powoduje gwałtowny wzrost temperatury, skutkiem czego następuje częściowy rozkład dwucyjanodwuamidu i melaminy z wydzielaniem amoniaku i utworzeniem dezaminatów; melamu, melemu i melonu oraz innych produktów, jak np. ammelid, ammelina itp.

Aby uniknąć zbyt wysokiego wzrostu temperatury można dwucyjanodwuamid ogrzewać z substancjami pomocniczymi — buforami cieplnymi, które zwiększają pojemność cieplną układu lub z katalizatorami obniżającymi temperaturę przemiany.

W literaturze znajdujemy szereg prac dotyczących bezciśnieniowego stapiania dwucyjanodwuamidu, jednak celem większości z nich jest wydzielanie ze stopu wolnej czystej melaminy, zwykle przez ługowanie i krystalizację z wody. Ze względu na małą rozpuszczalność melaminy konieczne jest przy tym operowanie dużymi ilościami wody, co ze swej strony podraża i utrudnia produkcję. Wydajność melaminy otrzymywanej w ten sposób z dwucyjanodwuamidu nigdy nie dorównuje wydajności metod ciśnieniowych. Natomiast kondensowanie otrzymanego produktu stapiania z formaliną bez wydzielania i oczyszczania melaminy mogłoby bardzo uprościć proces otrzymywania żywicy i obniżyć jego koszt. W literaturze istnieją na ten temat nieliczne wzmianki (16, 24, 25). Metody bezciśnieniowe stapiania dwucyjanodwuamidu można podzielić na takie, w których jest lub nie jest stosowane medium grzejne.

Poza tym stapianie dwucyjanodwuamidu może być prowadzone ze związkami katalizującymi przemianę (które mogą również brać udział w reakcji), lub bez nich.

Co się tyczy stałych buforów cieplnych, to prowadzone były prace nad stapianiem wobec opilek metalowych, głównie żelaznych ze względu na ich taniść i dość wysokie ciepło właściwe. W metodzie tej potrzebne są jednak znaczne ilości

opilek (7—8 krotne w stosunku do dwucyjanodwuamidu). Wymagałoby to uciążliwego wydobywania melaminy z zanieczyszczonego stopu, dlatego też nie była ona badana.

Jako bufor cieplny mogą również służyć kule porcelanowe o średnicy około 0,7 cm. Stapianie prowadzone jest wówczas w piecu obrotowym w temperaturze ok. 300° i otrzymuje się gotowy sproszkowany produkt łatwy do oddzielenia (22). Regulacja temperatury jest łatwa, główną trudność stanowi oczywiście konieczność stosowania pieca obrotowego.

Jako ciekłe media stosowane są różne obojętne substancje, na ogół o wysokiej temperaturze wrzenia (16, 17, 7, 19, 21, 10, 24, 25). Przy niższych wrzących mediach konieczne jest podwyższenie ciśnienia. Podawane są media w których dwucyjanodwuamid rozpuszcza się lub też tworzy tylko zawiesinę. Są to naftalen (7, 10, 16), fenole (10, 23), etanoloaminy (5), glikol etylenowy (17), alkohol benzyłowy (21), laktamid (19), woda (5) itp. Łącznie z medium grzejnym może być stosowana sól — katalizator.

Np. chlorek cynku pozwala prowadzić konwersję dwucyjanodwuamidu w glikolu w temperaturze 100—130°C, przy czym większe ilości chlorku (15—30%) zwracają reakcję w kierunku melaminy, podczas gdy mniejsze (4—8%) — w kierunku ammeliny i ammelidu (17). Dalsze opisy patentowe podają jako medium naftalen, który nie pozwala na przekroczenie temperatury 218°C (temp. wrzenia naftalenu). Oddzielić naftalen można po reakcji przez odlanie go i następne wygrzanie stopu powyżej 220°C, przy czym naftalen sublimuje.

Inną grupę mediów grzejnych stanowią związki, których nie trzeba następnie oddzielać kondensując je wraz z produktami przemiany dwucyjanodwuamidu. Należą tu fenol, krezol, wyższe fenole (23) anilina (24) itp. wysokowrzące związki. Na przykład ze stopu dwucyjanodwuamidu z fenolem (23) można otrzymać żywicę rezolową dającą tłoczywa jaśniejsze i o lepszym połysku niż fenolowe. Reakcja stapiania przebiega łagodnie nie stwarzając specjalnych trudności. Stop przerabia się podobnie do fenolu, tj. przez kondensację, destylację próżniową i walcowanie z mączką drzewną. Otrzymane tworzywo nie posiada wolnego fenolu.

Pozostałym mediów, jak alkohol benzyłowy, etanoloaminy i laktamid, nie można brać pod uwagę jako stosunkowo drogich i trudno dostępnych.

W nieobecności medium grzejnego można stapiać dwucyjanodwuamid z różnymi solami katalizującymi jego konwersję w niższej temperaturze.

Większość opisów patentowych dotyczących tego zagadnienia podaje, że chodzi tu o sole metali alkalicznych słabych nieutleniających kwasów (11, 14, 7). Wymieniane są: węglan sodowy, wodorotlenek sodowy, cyjanoamid sodowy, fluorek potasowy, fenolan potasowy, węglan potasowy, wodorotlenek potasowy i kwaśny fosforan potasowy (14), rodanek potasowy (15), cyjanek potasowy (14), rodanek amonu (16), chlorek amonu (13, 22, 18, 16), siarczan amonu, azotan amonu i chlorek dwumetyloaminy (16), węglan guanidyny (7), chlo-

rowodorek trójfenyloguanidyny (18) oraz tiomocznik (9, 18), guanidyna i jej pochodne (6, 12, 7).

Jedną z ważniejszych grup stanowią tu sole amonowe. Chlorek daje sole guanidyny i jej pochodne np. wg reakcji (3):

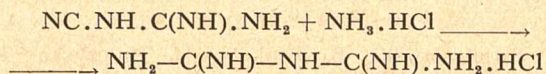


Tabela I Zestawienie metod bezciśnieniowej przemiany $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ w melaminę znalezionych w literaturze

Nr kolejny	Pozycja w li- teraturze	Substancje pomocnicze				Temperat. °C	Czas godz.	Wydaj- ność % me- laminy	Uwagi
		media grzejne (bufory cieplne)		katalizatory					
		nazwa	ilość cz/100 cz C ₂ H ₄ N ₄	nazwa	ilość cz/100 cz. C ₂ H ₄ N ₄				
1	20	kule porce- lanowe				225 — 350			
2	21	alk. benzy- lowy		KOH	5 — 15	200		80	najlepiej 8 - 9% KOH, może być inne me- dium
3	23	fenol	40 — 100	—	—	180 — 200	2, 5 — 5	50 — 60	
4	24	anilina							
5	19	laktamid	106	ZnCl ₂ (CaCl ₂)	0,01 mola/ /mol	160		75	
6	17	glikol ety- lenowy	113	ZnCl ₂ (CaCl ₂)	5,7	100 — 130	2,5		
7	5	mono lub dwuetano- loamina	100	—	—	130 — 175			etanoloamina — bufor cieplny i ewent. rea- gent
8	17	H ₂ O	10	ZnCl ₂	4	220 — 250	2		
9	25	H ₂ O	10			100			
10	7	naftalen	50	NaOH	7			72	
11	16	naftalen	300	NH ₄ NO ₃	64	218 — 250	2		
12	16	naftalen	300	NH ₄ Cl	21	218 — 250	2		
13	18	—	—	NH ₄ Cl	42	153 — 200 180	0 ¹⁰ 4 — 5	59,3	topi się w 153°C
14	—	—	—	NH ₄ Cl	21,4	180 — 190	3 — 4	68	
15	22	—	—	NH ₄ Cl	130	350 — 400			w strumieniu amo- niaku melamina sub- limuje
16	13	—	—	NH ₄ Cl		200 — 220			
17	16	—	—	(NH ₄) ₂ SO ₄	53	230	0,5		
18	18	—	—	HCl · NH(CH ₃) ₂	48,8	160 — 170	12	49	
19	16	—	—	NH ₄ NO ₃	64	200 — 265			topi się w 150°C, wy- dzielanie 0,1 — 0,2 NH ₃ /mol C ₂ H ₄ N ₄
20	18	—	—	tiomocznik	44	170	3	60	
21	15	—	—	KCNS	100	170 — 225	0,5	67	topi się w 170°C
22	15	—	—	KCNS + K ₂ CO ₃	200 + 75	210		50	topi się w 150°C
23	15	—	—	KCNS + węglan guanidyny	200 100	210	1,5	90	
24	12	—	—	guanidyna i poch.		100			
25	7	—	—	węglan guanidyny	10	200		60	
26	6	rozpuszczal- nik	—	poch. guanidyny i guanidyna	—				
27	18	—	—	sole i poch. gua- nidyny	75	250 — 150	4 — 5	60	
28	14	—	—	sole metali alk. i słabego nie- utlen. kwasu		160 — 210			ogrzewanie w warst- wie 2, 5 — 7,5 cm
29	14	—	—	K ₂ CO ₃ bezwodny	50	180 — 185	0 ¹⁰	70	
30	14	—	—	Na ₂ CO ₃ + NaOH	48 — 2	180 — 185	0 ¹⁰	67	
31	14	—	—	Na ₂ CO ₃ bezw.	50	185		56	
32	14	—	—	K ₃ PO ₄	100	180 — 185	0 ¹⁰	60	
33	14	—	—	KCN	25	185			
34	14	—	—	KF	50	180 — 185	0 ¹⁰		
35	14	—	—	Na ₂ CN ₂	25	180	0 ¹⁵	55	
36	14	—	—	fenolan potasu	50	185			
37	17	H ₂ O		ZnCl ₂	4		2		

$$\text{CH}_5\text{N}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + \text{NH}_3$$

guanidyna dwucyjano- melamina
dwuamido

$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$$

Duże nadzieje wiązano z zastosowaniem chlorku amonu, gdyż sól ta jest tania, a podczas reakcji otrzymuje się z niej chlorowoderek guanidyny (2, 18). Guanidyna nadaje się do wyrobu tworzyw, a zwłaszcza wymienników jonowych. Zakłada-

no możliwość łącznej kondensacji otrzymanej melaminy i guanidyny bez wydzielania ich ze stopu.

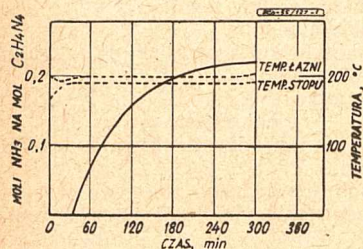
Badania obejmowały wiele wariantów wg dwóch patentów (13, 18). Stapianie prowadzono jedno lub dwustopniowo z początku w probówkach, a następnie na tacach blaszanych w warstwie o grubości 1–3 cm. Tace były ogrzewane w suszarce gazowej do zapoczątkowania reakcji. Gdy temperatura stopu zaczynała samorzutnie wzrastać, ogrzewanie przerywano. Otrzymywane stopy wygrzewano dalej lub nie.

Patenty zalecają stapianie dwustopniowe (18). W pierwszym stopniu powstaje z $C_2H_4N_4$ i chlorku amonu chlorowodorek guanidyny. Sól ta powoduje przemianę dodanego w następnym stadium dwucyjanodwuamidu na melaminę.

Ostatecznie otrzymujemy mieszaninę melaminy, chlorowodoru guanidyny, nieco zdeaminowanych części nierozpuszczalnych i ewentualnie pewną ilość nieprzereagowanego dwucyjanodwuamidu.

Stop kondensowano z formaliną w ilości około 2 moli CH_2O na mol stopu przy pH = 8–9. Otrzymaną żywicę impregnowano mączkę drzewną, suszono w 60–70°C i badano jej płynność.

Zdawałoby się, że powstała guanidyna powinna zwiększać wydajność żywicy, gdyż jest produktem kondensującym. Ponieważ jednak guanidyna występuje tu w postaci chlorowodoru, zakwasza ona silnie żywicę podczas kondensacji (hydroлиза). Mimo ciągłego alkalizowania (do pH = 8–9) kondensacja idzie zbyt szybko, otrzymane zaś tłoczywo bardzo szybko hartuje, wykazując w kondensacji bardzo małą płynność (0–30 mm). Próby usuwania chlorowodoru guanidyny przez płukanie wodą nie dały wyników pozytywnych. Szybkość kondensacji niemal się nie zmienia. Poza tym usuwanie nadmiaru guanidyny (której zużywa się od 25 do 50% w stosunku do użytego $C_2H_4N_4$) nie będzie ekonomiczne, gdyż nie posiadając w tej chwili zbyt byłąby ona bezużytecznym produktem odpadkowym. Niezależnie od tego w warunkach prowadzenia reakcji otrzymywano zbyt duże ilości części zdeaminowanych, nie kondensujących. Tłoczywo otrzymane z tych stopów było zupełnie nieodporne na wrzącą wodę.



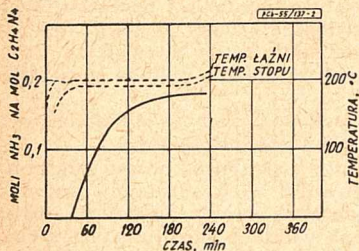
Wykres 1 — Wpływ czasu stapiania dwucyjanodwuamidu z fenolem (1:1) na ilość wydzielonego NH_3

Z tych powodów metoda stapiania dwucyjanodwuamidu z chlorkiem amonu jest niecelowa dla produkcji tłoczyw. Możliwe, iż nadawałaby się do produkcji anionitów (8).

Jak wynika z powyższego przeglądu, próby stapiania $C_2H_4N_4$ bez buforów cieplnych, samego czy też z katalizatorami, nie dały pozytywnych wyników. Dlatego przystąpiono do stapiania dwucyjanodwuamidu w medium ciekłym.

Stapianie z naftalenem

Jako takie medium wybrano naftalen wymieniony w kilku patentach (7, 16). Naftalen będąc obojętnym medium grzejnym jednocześnie nie pozwala temperaturze reakcji przekroczyć 218°C. Ciepło reakcji, powodując wrzenie naftalenu, zużywa się na jego odparowanie. Pary naftalenu są skraplane i zawracane w chłodnicy zwrotnej, a reakcja przebiega szybko.

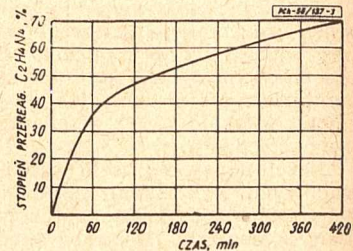


Wykres 2 — Wpływ czasu stapiania dwucyjanodwuamidu z fenolem (2:1) na ilość wydzielonego NH_3

Dwucyjanodwuamid ogrzewany w naftalenie topi się, dając jednorodny roztwór, następnie depolimeryzuje do cyanoamidu (wydzielanie odrębnej ciekłej fazy), wreszcie repolimeryzuje przeważnie do melaminy zestalając się i tworząc porowatą skorupę. Pierwsze dwie fazy reakcji (topnienie, depolimeryzacja) są endotermiczne, trzecia silnie egzotermiczna.

Po reakcji naftalen był zlewany w temperaturze 100–120°C, a pozostały stop rozdrabniany i wygrzewany w temperaturze około 220°C aż do usunięcia resztek naftalenu (około 10%). Trwało to 0,5–1,0 godz.

Przy stapianiu pożądane było dodawanie substancji obniżającej temperaturę topnienia i temperaturę początku reakcji



Wykres 3 — Wpływ czasu stapiania z fenolem (1:1) na stopień przereagowania dwucyjanodwuamidu na melaminę

$C_2H_4N_4$, gdyż sam dwucyjanodwuamid topi się w temperaturze 207°C, reaguje zaś w około 210°C. Prężność par naftalenu w tych temperaturach jest wysoka (kilkaset mm Hg) i następuje silne odparowanie.

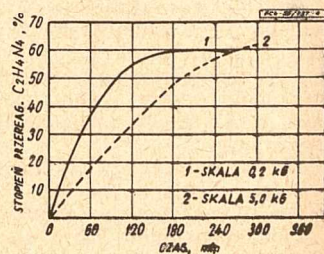
Wypróbowano jako dodatki do stapiania, powodujące obniżenie temperatury początku reakcji $C_2H_4N_4$, chlorek cynku i wodorotlenek sodowy. Zmieniano stosunek $C_2H_4N_4$ do naftalenu oraz ilości dodawanego chlorku cynku i wodorotlenku sodowego. Chlorek cynku dodany w ilości 1–2% obniża temperaturę początku reakcji do około 185°C. Znacznie mniej obniża temperaturę początku reakcji wodorotlenek sodowy, przy czym dodany w większej ilości zbyt silnie alkalizuje stop (7).

Ogólną trudnością, którą trzeba było przezwyciężyć, była zbyt szybka kondensacja otrzymanych stopów z formaliną. Stop z wodorotlenkiem wykazuje pewne przedłużenie czasu kondensacji z formaliną. Dopuszczalny czas kondensacji stopu z formaliną wynosił tylko 10–20 minut w temperaturze 80°C przy pH = 8–9. Tłoczywo otrzymywano przez impregnację mączki drzewnej lub celulozy. Płynności otrzymywano dobre, 80–150 mm. Wszystkie stopy z naftalenem dały tłoczywo o doskonałej odporności na wodę. Wypraski wytrzymały bez zmian kilkogodzinne gotowanie. Wytrzymałość na uderzenie dochodziła do 5,5 kG/cm².

Stapianie dwucyjanodwuamidu z fenolem

Stapianie dwucyjanodwuamidu z fenolem badano w różnych stosunkach od 1 mola fenolu na 1 mol $C_2H_4N_4$ do 1 mola fenolu na 3 mole $C_2H_4N_4$. Badano również wpływ ilości wydzielonego przy stapianiu amoniaku na jakość stopu i otrzymanego z niego tłoczywa. Jednocześnie prowadzono analizy stopu na zawartość melaminy. Mieszaninę fenolu i $C_2H_4N_4$ ogrzewano w kolbie Witta z mieszadłem na łaźni olejowej. Temperatura łaźni utrzymywana była zawsze na poziomie 200–220°C, tj. kilkanaście stopni powyżej temperatury wrzenia stopu. Zawieszona dwucyjanodwuamid w stopionym fenolu (1 mol : 1 mol) przy osiągnięciu temperatury 180–185°C daje klarowny roztwór i zaczyna wrzeć. Po upływie około godziny równomiernie wrzący stop zaczyna mętnieć, coraz obficie wytrąca się biały osad melaminy, aż tworzy się gęsta zawiesina zastygająca po ochłodzeniu na twardą pastę.

Wydzielanie amoniaku przy stapianiu postępuje z początku dość szybko, następnie coraz wolniej zmierzając asymptotycznie do zera (wykres na rys. 1). Amoniak chwytało w kwasie, którego nadmiar następnie odmiareczkowano.



Wykres 4 — Wpływ czasu stapiania z fenolem (2:1) na stopień przereagowania dwucyjanodwuamidu na melaminę

Otrzymana pasta przy rozcieraniu tworzy gęsto-płynną masę, zastygającą znów na twardy stop (zjawisko tiksotropii). Stopień przereagowania dwucyjanodwuamidu na melaminę jest tu rzędu 60–70%, wzrasta on w czasie stapiania, osiągając po kilku godzinach niewyraźne maksimum (wykres na rys. 3).

Tabela II

Rodzaj badań	Norma dla bakelitów wg GOST	Tłoczywa fenolowe bakelitowe z Pustkowa		„Difem”	Norma dla amino-plastów wg TO MCh — 32 — 48)	Tłoczywo mocznikowe z Pustkowa	Tłoczywo melaminowe	„Ites”
		K — 18	K — 214					
Udarność w kG.cm/cm ²	4,0 — 4,5	5,0 — 6,5	5,0 — 6,5	6,6 — 7,8	5 — 6	6 — 10	6 — 7,5	7,5 — 9,2
Zginanie statyczne w kG/cm ²	500	650 — 800	650 — 850	800 — 920	600 — 800	900 — 1000	800 — 1000	850 — 1000
Wytrzymałość cieplna wg Martensa (°C)	110	125 — 140	115 — 140	125 — 140	powyżej 100	110 — 130	140 — 160	138 — 141
Skurcz prasowniczy %	0,6 — 1,0	0,9 — 1,0	0,8 — 0,85	0,7 — 0,8	0,8	0,4 — 0,7	0,5 — 0,6	0,5 — 0,6

Stop jest barwy szaro-fioletowej. Rozpuszcza się w formalinie przy podgrzaniu bez większych trudności. Posiada minimalną ilość (ok. 1%) części niekondensujących. Zawiera 20—30% melaminy.

Stop fenolu z $C_2H_4N_4$ o stosunku molowym 1:2 rozpuszcza się trudniej w formalinie. Reakcja stapiania jest tu nieco gwałtowniejsza, zachodzi szybciej, jednak nie idzie tak daleko. Również wydzielanie NH_3 jest początkowo szybsze niż przy stopie o stosunku molowym 1:1, jednak na ogół mniejsze (wykres na rys. 2). Konieczne jest ciągłe mieszanie. Przy dłuższym grzaniu stop ma tendencję do tworzenia zeskorupiałej warstwy. Po ochłodzeniu posiada barwę jasną i jest kruchy.

Stopień przereagowania dwucyanodwuamidu (licząc na melaminę) jest mniejszy niż w poprzednim wariantcie (wykres na rys. 4) i wynosi 50—60%.

Stapianie przy stosunku dwucyanodwuamidu do fenolu 3:1 trzeba było szybko przerwać z powodu zbyt dużej gęstości masy i niemożności mieszania.

Próby sporządzania tłoczywa ze stopu: $C_2H_4N_4$ + fenol podzielono na trzy zasadnicze etapy:

I — W etapie pierwszym kondensowano stop z formaliną alkalizowaną wodorotlenkiem sodowym i mieszanek walcowano.

II — W etapie drugim stosowano impregnację mączki drzewnej, suszenie w temperaturze około 70°C, przy czym formalinę alkalizowano również wodorotlenkiem sodowym.

III — Wreszcie w etapie trzecim i ostatnim alkalizowano formalinę węglanem sodowym do pH = 9,0, oddestylowywano pod próżnią nadmiar wody i walcowano.

Stosunek stopu do formaldehydu był obliczany w ten sposób, że na 1 mol fenolu użytego do stapiania brano 1 mol CH_2O , a na 1 mol $C_2H_4N_4$ użytego do stapiania brano 2 mole CH_2O . Ogólny więc stosunek przedstawiał się następująco: 94 g fenolu (1 mol) + 84 g $C_2H_4N_4$ (1 mol) = 178 g stopu. Umownie przyjęto tzw. średni mol stopu wynoszący $178/2 = 89$ g. Na jeden średni mol stopu używano więc 1,5 mola CH_2O . Żywicę kondensowano najczęściej w temperaturze wrzenia lub niekiedy w niższej temperaturze. Czas kondensacji bywał różny.

Destylację próżniową prowadzono do chwili otrzymania kruchej i nielepkiej żywicy, którą następnie mielono na proszek. Mieszanek do walcowania sporządzano o następującym stosunku:

100 części wag. żywicy
80 „ „ mączki drzewnej
1,8 „ „ stearynianu Zn

Walcowano na walcach z frykcją ogrzewanych parą wodną lub prądem elektrycznym. Otrzymaną „skórę” mielono na proszek, który stanowi tłoczywo do prasowania.

Przy destylacji próżniowej dużą rolę odgrywał czynnik alkalizujący. Żywica alkalizowana w czasie kondensacji 10% NaOH wymagała bardzo długiego czasu dla oddestylowania wody, a przedłużanie destylacji powodowało niedostateczną płynność tłoczywa.

Żywica kondensowana identycznie jak poprzednia, alkalizowana stałym $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, szybko traciła wodę w czasie destylacji, wykazując jednocześnie dość niską końcową temperaturę mięknięcia (60—80°C).

Po stwierdzeniu powyższej zależności w etapie III formalinę alkalizowano wyłącznie stałym $Na_2CO_2 \cdot 10H_2O$.

W drugim etapie pracy zastąpiono destylację próżniową i walcowanie przez impregnację mączki drzewnej na zimno ciekłą żywicą i suszenie w temperaturze 70°C. Otrzymano w ten sposób tłoczywo o wystarczającej płynności, ale nie-

jednorodne i kruche, w czasie prasowania wydzielaly się duże ilości formaliny. Wobec tego trzeba było ponownie zwrócić się do technologii opartej na walcowaniu.

W trzecim etapie pracy: 1) alkalizowano formalinę węglanem sodu, 2) zwracano szczególną uwagę przy destylacji próżniowej na wysokość próżni (powyżej 120 mm Hg), 3) ustalono dokładnie reżim walcowania. Zachowanie tych warunków umożliwilo otrzymanie zadowalających wyników.

Żywicę utrzymuje się w stanie wrzenia przez 20 minut, po czym hamuje się bieg kondensacji przez chłodzenie zimną wodą.

Otrzymaną w ten sposób żywicę poddaje się destylacji próżniowej, przy czym w końcowym stadium zwraca się bacznie uwagę na wysokość próżni i temperaturę żywicy (ciśnienie nie niższe od 120 mm Hg, a temperatura nie wyższa niż 85°C). Destylację prowadzi się aż do chwili otrzymania kruchej i nielepkiej żywicy. Ostudzoną, stałą żywicę rozciera się na proszek i sporządza następującą mieszanek:

100 cz. żywicy,
80 „ mączki drzewnej,
1,8 „ stearynianu cynku lub stearyny,
x „ barwników, pigmentów.

Mieszanek walcuje się na walcach z frykcją ogrzewanych parą wodną. Temperatura pierwszego walcu 60—70°C, temperatura drugiego walcu 120—130°C. Walcuje się do chwili „odchodzenia” „skóry” od walców, co trwa zależnie od wilgotności żywicy od trzech do pięciu minut. Zwalcowaną „skórę” miele się i otrzymuje gotowe tłoczywo.

Wyżej omawiane kondensacje dotyczyły stopów o stosunkach molowych fenolu do $C_2H_4N_4$ 1:1. Wykonano również trzy kondensacje ze stopu o stosunku molowym 1:2. Na podstawie tego ostatniego tworzywa stwierdzono, że jedyną dostrzegalną różnicą we własnościach w porównaniu z tłoczzywami ze stopu (1:1) jest niższa odporność na wrzącą wodę (po półgodzinnym gotowaniu wypraska lekko bieleje).

W celu stwierdzenia korzystnego wpływu metody stapiania prowadzono kondensacje kontrolne, w wyniku których okazało się, że tłoczywa z fenolu i dwucyanodwuamidu sporządzane przez impregnację nie dawały się prasować, wypraski bąblowały i były kruche. Dodatek 30—40% melaminy w stosunku do $C_2H_4N_4$ umożliwiał otrzymanie tłoczywa nie bąblującego, ale dość słabego.

Następnie kondensowano: dwucyanodwuamid i fenol z formaldehydem w stosunkach i warunkach identycznych z opracowaną technologią. Po destylacji próżniowej otrzymano przezroczystą, lekko żółtawą, kruchą i nielepka masę. Sporządzona mieszanek walcowała się dobrze, ale otrzymane tłoczywo dało się prasować tylko w niskiej temperaturze (ok. 140°C). W temperaturze powyżej 140° następował rozkład, wydzielaly się gazy o przykrym zapachu i wypraski pękały. W temperaturze około 130° wypraski bąblowały. Jak widać więc tłoczywo to posiada bardzo mały zakres temperatur przy prasowaniu. Oprócz tego nie jest ono odporne na wrzącą wodę (bieleje i pęka).

Wyniki

Opracowano metodę produkcji tłoczywa nazwanego tłoczywem „Difem”, które pozwala zaoszczędzić 50—65% fenolu przez zastąpienie go przez dwucyanodwuamid.

Stosowana aparatura produkcyjna jest na ogół taka sama, jak przy produkcji żywicy rezolowych i nowolaków. Jedynie do stapiania konieczny jest kocioł emaliowany z olejowym płaszczem grzeijnym, miesadłem i chłodnicą zwrotną.

Otrzymane tłoczywo nie tylko nie jest gorsze od bakelitu, ale posiada wyższe własności wytrzymałości i nadaje się lepiej na galanterię ze względu na połysk, łatwość barwienia, brak zapachu oraz dość szeroki zakres temperatury prasowania.

Udarność waha się w granicach 7–8 kG/cm², wytrzymałość na zginanie statyczne 800–900 kG/cm², wytrzymałość termiczna wg Martensa około 130°C.

Możność barwienia tłoczywa powinna zapewnić mu duży zbył w przemyśle galanteryjnym.

W tabeli II podano zestawienie własności w porównaniu z normalnymi tłoczzywami mocznikowym i fenolowym.

Otrzymano 9.VIII.54

Краткое изложение

В серии трех работ авторами кратко представлены исследования проведенные Институтом Пластмасс относительно применения дициандиамида к производству прессовочных порошков. Установлено, что дициандиамид не годится к продукции прессовочных порошков и в виду этого разработаны в большом политехническом масштабе два смешанные прессовочные продукты: прессовочный порошок „Итэс” (меламин-дициандиамид) и прессовочный порошок „Дифэм” из сплава дициандиамида и фенола. Полученные прессовочные порошки сравнены с нормальным фенольным, мочевиным и меламинам прессовочным порошком.

Summary

A series of three papers dealt with the results of a study carried out at the Institute of Plastics concerning the application of dicyandiamide in the preparation of moulding powders. As dicyandiamide is not suitable for this purpose, two mixed products: „Ites” (malamine-dicyandiamide moulding powder) and „Difem” (moulding powder from the products of melting phenol with dicyandiamide) have been prepared on a large pilot plant scale. The moulding powders obtained have

been compared with urea, melamine and phenolic moulding powders.

Literatura

1. J. Scheiber, *Chimia i technologia iskustwiennych smol*, Moskwa 1949
2. A. Smolka, A. Friederich, *Mh. Chem.*, **10**, 90 (1889)
3. H. Werner, J. Bell, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1133 (1920)
4. V. Migrdichian, *The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, New York 1947
5. P. P. McClellan, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1181 (1940)
6. *Pat. szwajc.* 209 503; (1940) *Chem. Abstr.* (1941), 4397
7. Yoshihiko Aitani, *J. Soc. Chem. Japan*, **47**, 880 (1944); *Chem. Abstr.* (1948), 6831
8. *Pat. kanad.* 412 042 (1943); *Chem. Abstr.* (1943), 3866
9. *Pat. jap.* 172 145 (1946); *Chem. Abstr.* (1952), 6163 b
10. *Pat. ang.* 531 945 (1941); *Chem. Abstr.* (1942), 192
11. *Pat. ang.* 536 743 (1941)
12. *Pat. ang.* 527 697 (1940)
13. *Pat. ang.* 533 426 (1941)
14. *Pat. amer.* 2 341 180 (1944)
15. *Pat. amer.* 2 377 499 (1945)
16. *Pat. amer.* 2 262 935 (1941)
17. *Pat. amer.* 2 206 603 (1940)
18. *Pat. amer.* 2 287 597 (1942)
19. *Pat. amer.* 2 223 333 (1941)
20. *Pat. amer.* 2 203 860 (1940)
21. *Pat. amer.* 2 206 005 (1940)
22. *Pat. amer.* 2 556 126 (1949)
23. *Pat. amer.* 2 279 512 (1942)
24. *Pat. amer.* 2 482 710 (1949)
25. *Pat. amer.* 2 161 940 (1939); *Chem. Abstr.* (1939), 7315
26. J. R. Steele, I. H. Glover, H. W. Hogson, *J. appl. Chem.*, **2**, 296 (1952)
27. A. A. Berlin, Z. A. Zinowiewa, *Zawod. Łab.*, **13**, 690 (1947)

Otrzymywanie n-butoksychlorosilanów

J. Fejgin, M. Tomaszewicz, W. Żółędziowski

Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa

661.718.5:547.245—113

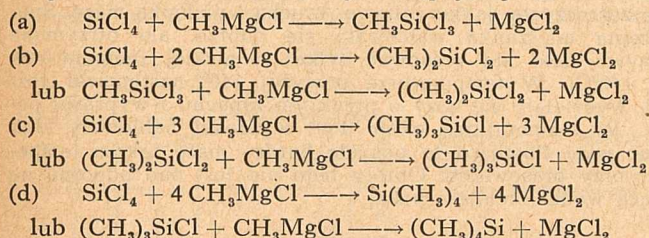
Zbadano skład produktów reakcji czterochlorku krzemu z n-butanolem w zależności od wzajemnych stosunków molowych reagentów. Ustalono przy jakich stosunkach molowych uzyskuje się maksymalną wydajność butoksytrójchlorosilanu lub dwubutoksydwuchlorosilanu.

1. Cel pracy

Niniejsza praca stanowi fragment obszernego zagadnienia dotyczącego syntezy olejów silikonowych, opracowywanych przez Instytut Tworzyw Sztucznych w Warszawie.

Oleje te otrzymuje się przez hydrolizę oraz kondensację jedno- i dwufunkcyjnych monomerów typu R₃SiX i R₂SiX₂. (X oznacza tu zdolne do hydrolizy grupy; ilość ich równa jest funkcyjności cząsteczki. Są to na ogół atomy chloru lub grupy alkoksylowe —OR).

W dalszym ciągu rozważane będą wyłącznie monomery metylowe, tj. takie, dla których R we wzorze ogólnym oznacza rodnik metylowy —CH₃. Jedną z podstawowych metod otrzymywania monomerów krzemooorganicznych jest synteza Grignarda, która zachodzi wg następującego schematu:



Jak wynika z wyżej przytoczonych reakcji, jedynie procesy (b) i (c) prowadzą do otrzymania monomerów pożądaných przy syntezie olejów. Zarówno SiCl₄ jak i poszczególne metylochloresilany z dużą łatwością ulegają reakcji z chlorkiem metylomagnezowym. Dlatego też mieszanina poreakcyjna niezależnie od stosunku molowego wyjściowych reagentów zawiera produkty o wszystkich stopniach podstawienia chloru grupą metylową.

Temperatury wrzenia poszczególnych składników tej mieszaniny¹⁾, nader zresztą do siebie zbliżone, podane są w tabeli 1.

Tabela 1. Temperatury wrzenia SiCl₄, metylochloresilanów i Si(CH₃)₄

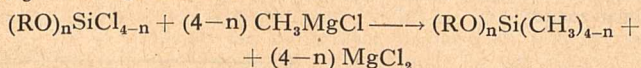
Nazwa związku	Wzór chemiczny	Temp. wrzenia
czterochlorek krzemu	SiCl ₄	57,6°C
metylotrójchlorosilan	CH ₃ SiCl ₃	66,1°C
dwumetylodwuchlorosilan	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	70,2°C
trójmetylochloresilan	(CH ₃) ₃ SiCl	57,3°C
czterometylosilan	(CH ₃) ₄ Si	26,0°C

Dwa z tych składników, a mianowicie SiCl₄ i (CH₃)₃SiCl tworzą azeotrop wrzący w temperaturze 54,7°C.

Rozfrakcjonowanie więc mieszaniny poreakcyjnej jest w warunkach laboratoryjnych niesłychanie trudne; komplikuje to znacznie proces otrzymywania olejów silikonowych, ponieważ monomery stosowane w tym przypadku muszą być szczególnie starannie oczyszczone. Zwłaszcza niepożądana jest obecność trójfunkcyjnego metylotrójchlorosilanu powodującego żelowanie oleju.

Należy więc tak opracować proces syntezy monomerów metodą Grignarda, aby przebieg reakcji był jednokierunkowy i, by w zależności od stosunku molowego użytych substratów, powstawał jeden tylko monomer. Sposób taki zawarty jest w czeskim patencie z roku 1950²⁾. Autorzy patentu proponują zastąpienie SiCl₄ w syntezie Grignarda odpowiednim alkoksychlorosilanem (RO)_nSiCl_{4-n}. Ponieważ atomy chlo-

ru są znacznie bardziej reaktywne w stosunku do CH_3MgCl od grup alkoksy (zwłaszcza dla R większych od $-\text{C}_2\text{H}_5$), należy się spodziewać jednokierunkowego przebiegu reakcji Grignarda wg schematu:



Otrzymuje się tu n -funkcyjny monomer zdolny do dalszej hydrolizy i kondensacji.

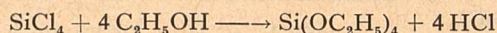
Alkoksychlorosilany powstają w reakcji czterochloru krzemu z odpowiednim alkoholem. W niniejszej pracy opisano estryfikację czterochloru krzemu alkoholem n -butylowym. Butanol został tu wybrany dlatego, że grupa $-\text{OC}_4\text{H}_9$, zupełnie nie ulegająca reakcji z chlorkiem metylomagnezowym (w warunkach, w których reakcji tej ulegają atomy chloru), jest jednocześnie podatna na hydrolizę — następny kolejny etap produkcji olejów silikonowych. Za wyborem tego alkoholu przemawia również jego dostępność na rynku i stosunkowo niska cena.

Celem pracy było ustalenie takich wzajemnych stosunków molowych reagentów biorących udział w estryfikacji, przy których osiąga się maksymalną wydajność $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiCl}_2$, bądź też $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$, które są surowcami przy otrzymywaniu dwufunkcyjnego dwumetylodwubutoksylanu i jednofunkcyjnego trójmetylojednobutoksylanu (funkcyjność monomerów powstających w syntezie Grignarda z alkoksychlorosilanów równa jest ilości grup alkoksylowych w chloroestrze).

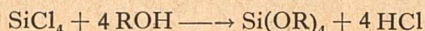
Dwa pozostałe produkty estryfikacji — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiCl}$ i $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$ — nie znajdujące zastosowania przy otrzymywaniu olejów mniej interesowały autorów.

2. Estryfikacja czterochloru krzemu alkoholami

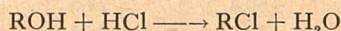
Estryfikacji czterochloru krzemu dokonano po raz pierwszy w 1845 r.³⁾, stosując w tym celu alkohol etylowy:



Obok zasadniczego procesu, który można zatem wyrazić równaniem ogólnym:



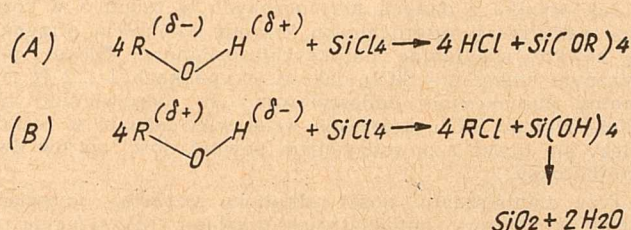
zachodzi tu również reakcja uboczna⁴⁾:



Wydzielająca się tu woda wywołuje hydrolizę SiCl_4 :



Hydrolizie ulegają również chloroalkoksyestry; co doprowadza do powstania wyżej skondensowanych polialkoksyloteksanów⁵⁾. Reakcja uboczna wpływa więc ujemnie na wydajność estryfikacji. Stwierdzono⁶⁾, że szczególnie duża ilość chlorków alkilowych RCl otrzymywana jest w przypadku estryfikacji czterochloru krzemu alkoholami o podstawnikach elektrododatnich. Wytłumaczono to przy pomocy następujących schematów możliwego przebiegu reakcji:



Dla alkoholi o podstawnikach elektrododatnich reakcja zachodzi więc głównie wg schematu (B).

Przy użyciu alkoholi normalnych największą ilość SiO_2 (najniższą zatem wydajność estryfikacji) otrzymuje się dla alkoholu metylowego; wpływ elektrododatniej grupy $-\text{CH}_3$ zaznacza się tu szczególnie wyraźnie. Aby uzyskać metoksylany, należy do mieszaniny reakcyjnej wprowadzić akceptor HCl (np. pirydynę). W przypadku alkoholi n -propylowego i n -butylowego nie zaobserwowano powstawania SiO_2 .

Na wydajność estryfikacji wpływa również stopień rozgałęzienia alkoholu. Wiąże się to zarówno z omówionym wyżej wpływem grup elektrododatnich, jak i z działaniem czynników przestrzennych⁷⁾. Tak np. dla czterobutoksylanów przy użyciu do reakcji normalnego alkoholu butylowego wydajność wynosi 67,5%, przy drugorzędowym spada do 42,4%, przy trzeciorzędowym zaś zupełnie nie otrzymuje się estrów⁴⁾.

Estryfikację przeprowadza się bądź przez dodawanie alkoholu do czterochloru krzemu, bądź też odwrotnie wprowadzając SiCl_4 do alkoholu. W pierwszym przypadku proces jest endotermiczny (ciepło zostaje zużyte na wydzielenie chlorowodoru z mieszaniny reagującej), w drugim zaś — egzotermiczny (ciepło rozpuszczania chlorowodoru w alkoholu).

Wielu autorów pracowało nad podwyższeniem wydajności omawianego procesu. Tak np. opracowano metodę estryfikacji w fazie gazowej, uzyskując 90% wydajności czterobutoksylanu⁸⁾, oraz estryfikację ciągłą⁹⁾ w kolumnie ogrzewanej do 150°C. Otrzymywano przy tym mieszaniny alkoksychlorosilanów (ROSiCl_3) , $(\text{RO})_2\text{SiCl}_2$ i $(\text{RO})_3\text{SiCl}$ z wydajnościami przekraczającą niekiedy 95%.

Krieszkow⁵⁾ usuwał wytwarzający się w czasie reakcji chlorowódor przedmuchując aparaturę suchym powietrzem. Uniknął on przez to tworzenia się chloroalkilów i polialkoksyloteksanów. Autor ten zaleca równocześnie silne chłodzenie mieszaniny reakcyjnej, co pozwala na zmniejszenie strat lotnych produktów estryfikacji. Jest to szczególnie ważne przy użyciu do reakcji niższych alkoholi (metylowego i etylowego).

Woronkow i Dołgow¹⁰⁾ stwierdzili, że na podwyższenie wydajności dodatnio wpływa duża szybkość wprowadzenia SiCl_4 do alkoholu. Należy dążyć do tego, aby w mieszaninie reakcyjnej znalazła się jak największa ilość czterochloru krzemu i chloroalkoksyestrów, przez co zmniejszona zostaje możliwość reagowania alkoholu z HCl . Wydaje się jednak, że ten sam cel zostaje osiągnięty przez odwrócenie porządku dodawania reagentów.

Pewne dane odnośnie składu produktów estryfikacji przy różnych stosunkach molowych czterochloru krzemu i alkoholu zawarte są w pracy Wolnowa¹¹⁾. Praca ta dotyczy reakcji alkoholi n -heksylowego i n -oktylowego z czterochlorkiem krzemu. W tabeli 2 przedstawione są uzyskane wyniki.

Przy stosunku $\text{SiCl}_4 : \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ równym 1 : 3,25 spodziewano się uzyskania $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_3\text{SiCl}$, otrzymano jednak wyłącznie $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_4\text{Si}$ i $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{SiCl}_2$. Jak wynika z powyższych danych, jedynie w przypadku syntezy alkoksytrojchlorosilanów stosowano nadmiar czterochloru krzemu. Pozostałe reakcje prowadzono wobec nadmiaru alkoholu.

Tabela 2. Estryfikacja SiCl_4 alkoholami n -heksylowym i n -oktylowym

Stosunek molowy SiCl_4 : alkohol	Wzór estru	Wydajność
1 : 0,83	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OSiCl}_3$	72 %
1 : 2,15	$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{SiCl}_2$	41,6 %
1 : 0,7	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{OSiCl}_3$	60 %
1 : 2,12 {	$(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O})_3\text{SiCl}_2$	28 %
	$(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O})_3\text{SiCl} +$	22 % + }

Tabela 3. Butoksychlorosilany otrzymane przy stosunku $\text{SiCl}_4 : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1 : 2$

Wzór chemiczny	Nazwa związku	Wydajność w %	Ciepła właściwy w 15 — 20°	Temperatura wrzenia
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$	butoksytrójchlorosilan	10,8	1,17	31 — 45°/11 mm Hg
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiCl}_2$	dwubutoksydwuchlorosilan	28,2	1,05	82 — 84,5°/7,5 mm Hg
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiCl}$	trójbutoksychlorosilan	19,0	0,97	126 — 128°/10 mm Hg

Peppard i współpracownicy w pracy dotyczącej estryfikacji czterochlorku krzemu alkoholem alilowym¹²⁾ podają jako najkorzystniejsze następujące stosunki molowe reagentów: przy syntezie dwualiloksydychlorosilanu SiCl_4 : alkohol alilowy = 1 : 1,8, przy syntezie aliloksytrójchlorosilanu 1 : 1,1.

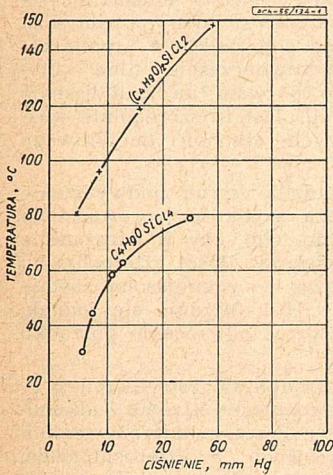
Otrzymywanie butoksychlorosilanów opisane zostało przez Ilera¹³⁾ w pracy o hydrolizie i kondensacji tych związków. Estryfikację prowadzono wkraplając alkohol n-butyłowy do kolby zawierającej czterochlorek krzemu rozcieńczony benzenem. W przypadku, gdy stosunek molowy reagentów wynosił 1 : 1, uzyskano $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$ z wydajnością 47% w stosunku do teoretycznej. Przy stosunku molowym SiCl_4 : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ = 1 : 2 otrzymano mieszaninę butoksychlorosilanów. Wydajności i charakterystyka poszczególnych estrów podane są w tabeli 3.

3. Część doświadczalna

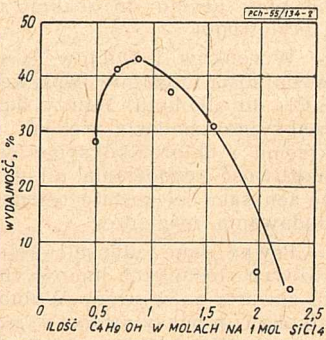
3.1. Sposób postępowania

Do estryfikacji stosowano alkohol n-butyłowy i czterochlorek krzemu o własnościach przedstawionych w tabeli 4.

Reakcję prowadzono w kolbie Witta o pojemności 1000 ml zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz. W kolbie umieszczono 3 mole SiCl_4 i przy energicznym mieszaniu wkraplano butanol. Szybkość wkraplania ograniczona była odprowadzaniem wytwarzającego się podczas estryfikacji chlorowodoru, odsysanego przy pomocy wodnej pompki strumieniowej. Po wkropleniu całej ilości alkoholu butylowego zawartość kolby mieszano w ciągu 3 — 4 godzin, aż do momentu, gdy HCl



Rys. 1 — Wykres temperatur wrzenia w zależności od ciśnienia dla:



Rys. 2 — Wykres wydajności $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$ w zależności od stosunku reagentów.

przetawał się wydzielać. W tym etapie estryfikacji nie stosowano już pompki strumieniowej i gazy odprowadzano do komina poprzez rurę wypełnioną CaCl_2 (zabezpieczenie przed wilgocią). Cały proces prowadzono w temperaturze pokojowej.

Mieszaninę poreakcyjną rozdestylowywano pod próżnią na kolumnie o długości 400 mm i średnicy 25 mm wypełnionej heliskami szklanymi; kolumna liczyła około 8 pól teoretycznych. Zależność temperatur wrzenia $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$ i $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiCl}_2$ od ciśnienia przedstawiona jest na rys. 1.

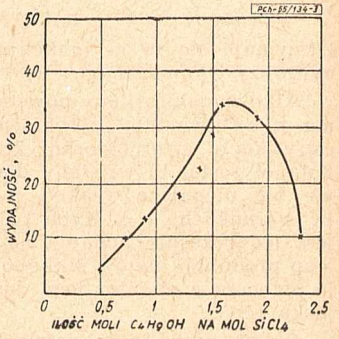
Ponieważ destylacja estrów nie musi być prowadzona pod bardzo niskim ciśnieniem, próżnię otrzymywano przy pomocy wodnej pompki strumieniowej. Stosowanie pompki wodnej

Tabela 4. Charakterystyka SiCl_4 i n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

Własność	Surowce	
	SiCl_4	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Temperatura wrzenia w °C	56 — 57	117 — 118
Cieężar właściwy w 20°C w G/cm^3	1,488	0,809
Refrakcja w 20°C	—	1,3997

zamiast olejowej ma tę zaletę, że łatwiej jest zabezpieczyć aparaturę przed wilgocią, niż pompę przed korodującym wpływem HCl .

Chlorobutoksylany identyfikowano na podstawie temperatury wrzenia, ciężaru właściwego i procentowej zawartości chloru. Tę ostatnią analizę wykonywano przez hydrolizę próbki w wodnym roztworze KOH i miareczkowe oznaczenie nadmiaru zasady.



Rys. 3 — Wykres wydajności $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiCl}_2$ w zależności od stosunku molowego reagentów.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$ i $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiCl}$ są w normalnych warunkach bezbarwnymi, przezroczystymi cieczami, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiCl}_2$ — cieczą lekko opalizującą.

3.2. Wyniki i wnioski

Estryfikację prowadzono dla różnych stosunków molowych reagentów w zakresie od 0,5 mola do 2,3 mola butanolu na 1 mol czterochlorku krzemu. W tabeli 5 przedstawione zostały udziały procentowe poszczególnych estrów w odniesieniu do

Tabela 5. Udziały procentowe butoksychlorosilanów w zależności od stosunku molowego SiCl_4 : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

L. p.	Stosunek molowy SiCl_4 : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Udziały procentowe		
		$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiCl}_3$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{SiCl}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiCl}$
1	1 : 0,5	81,3	11,7	7,0
2	1 : 0,7	73,8	18,0	8,2
3	1 : 0,9	71,2	20,5	8,3
4	1 : 1,1	60,4	22,5	17,0
5	1 : 1,2	57,4	25,5	17,1
6	1 : 1,4	52,5	29,6	17,9
7	1 : 1,5	46,0	34,1	19,9
8	1 : 1,6	37,2	43,0	19,8
9	1 : 1,8	33,0	36,3	30,7
10	1 : 1,9	21,8	40,0	38,2
11	1 : 2,0	8,9	32,8	58,3
12	1 : 2,3	1,6	16,2	82,2

ogólnej ilości butoksychlorosilanów przyjmowanej w każdym przypadku za 100%.

Jak wynika z danych przytoczonych w tabeli 5 w rezultacie estryfikacji czterochlorku krzemu butanolem otrzymuje się zawsze mieszaninę butoksychlorosilanów. Nawet przy znacznym nadmiarze SiCl_4 , jak w przypadkach 1 i 2 (z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano tu odpowiednio 47% i 30% użytego SiCl_4 , który nie wziął więc udziału w reakcji) należy się liczyć z powstawaniem pewnej ilości estrów dwu- i trójbutoksy.

Przy zmniejszaniu ilości alkoholu wzrasta, oczywiście, udział procentowy butoksytrójchlorosilanu. Maksymalną zawartość dwubutoksydychlorosilanu w produkcie estryfikacji osiągnięto przy stosunku molowym SiCl_4 : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ równym 1 : 1,6; przy użyciu natomiast do reakcji 2 moli butanolu na 1 mol SiCl_4 równowaga przesunęła się wyraźnie na korzyść $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{SiCl}$.

Przy stosowanej w niniejszej pracy kolejności dodawania reagentów i braku rozpuszczalnika otrzymuje się więc na ogół produkty o wyższej zawartości grup butoksy, niż należało by się spodziewać ze względu na stosunek molowy substancji wyjściowych.

Przy wyborze odpowiedniego stosunku molowego reagentów dla uzyskania maksymalnej wydajności bądź butoksytrójchlorosilanu bądź też dwubutoksydychlorosilanu, należy również uwzględnić i ogólną wydajność estryfikacji. Dla za-

kresu stosunków molowych $\text{SiCl}_4 : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ od 1 : 1,1 do 1 : 2 waha się ona na ogół w granicach 70 — 75% (w odniesieniu do SiCl_4), przy mniejszych ilościach butanolu spada natomiast znacznie. Tak np. dla stosunku 1 : 0,5 wydajność wynosi zaledwie 35%, przy stosunku zaś 1 : 0,7 — 55,5%. Na rysunkach 2 i 3 pokazane są zależności wydajności butoksytróchlorosilanu i dwubutoksydwuchlorosilanu (w odniesieniu do ilości użytego SiCl_4) od stosunku molowego reagentów. Maksimum wydajności dwubutoksydwuchlorosilanu (35,6%) zgodne jest tu na ogół z danymi tabeli 5. Największą wydajność butoksytróchlorosilanu — 43,5% — osiąga się przy niemal równomolowym stosunku $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ i SiCl_4 .

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące otrzymywania n-butoksychlorosilanów:

1. W wyniku estryfikacji czterochloru krzemu alkoholem n-butylovym otrzymuje się mieszaninę n-butoksychlorosilanów; skład mieszaniny uzależniony jest od stosunku molowego substancji wyjściowych.

2. Przy stosowaniu do estryfikacji 1 — 2 moli butanolu na 1 mol czterochloru krzemu wydajność sumaryczna reakcji waha się w granicach 70 — 75%.

3. Maksymalną wydajność bezwzględną butoksytróchlorosilanu wynoszącą 43,5% uzyskano przy stosunku molowym $\text{SiCl}_4 : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ równym 1 : 0,9.

4. Maksymalna wydajność bezwzględna dwubutoksydwuchlorosilanu wyniosła 35,6%. Uzyskano ją przy stosunku molowym $\text{SiCl}_4 : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1 : 1,6$.

Otrzymano 10.XII.54

Краткое изложение

Исследован состав продуктов реакции четыреххлористого кремния и н-бутанола в зависимости от молярных

соотношений реагентов. Установлены молярные соотношения максимального выхода бутоксихлорсилана или дибутоксихлорсилана.

Summary

The composition of products of reaction between silicium tetrachloride and n-butyl alcohol has been studied depending on the molar ratio of reagents. The proper molar ratio to obtain maximum yield of butoxy trichlorosilanes and dibutoxy dichlorosilanes has been found.

Literatura

1. A. Hunyar, *Chemie der Silikone*, Berlin 1952
2. *Patent czeski* 79960 (1950)
3. Ebelmen, *Ann.*, 57, 334 (1846); *J. chem. Soc.*, (1949), 2637
4. V. Bažant, V. Chvalowsky, J. Rathousky, *Silikony*, Praha 1954
5. A. Krieszkow, C. Niessonowa, *Ž. obszcz. Chim.*, 19, 660 (1949)
6. D. Ridge, M. Todd, *J. chem. Soc.*, (1949), 2637
7. W. Gerrard, A. Woodhed, *J. chem. Soc.*, (1951), 519
8. *Patent francuski* 966772 (1950); *Chem. Abstr.* 46, 7581h (1952)
9. *Patent amerykański* 2553845 (1951)
10. M. Woronkow, B. Dołgow, *Ž. prikl. Chim.*, 24, 93 (1951)
11. J. Wolnow, *Ž. obszcz. Chim.*, 17, 231 (1947)
12. D. Peppard, W. Brown, W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 70 (1946)
13. R. Iler, *Ind. Eng. Chem.* 39, 1384 (1947)

Dział analityczny

Zastosowanie wersenianu do oznaczania zawartości rtęci w produktach pośrednich syntezy mertiolatu

Z. Łada

Zakład Analityczny IChO — Kierownik Zakładu Prof. dr M Struszyński

546.49.04:547.415.1—292

Opisano oznaczanie rtęci w haloidkach alkilortęciowych, w przesączu po wytrąceniu haloidków i w szlamie poreakcyjnym. Do oznaczeń zastosowano miareczkowanie wersenianem dwusodowym.

W związku z opracowywaną w Instytucie Farmaceutycznym technologiczną metodą otrzymywania mertiolatu potrzebne było podanie szybkiej ruchowej metody oznaczania rtęci w mieszaninie chlorków i bromków alkilortęciowych (typu np. chlorku etylo-rtęciowego ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$)). Przystosowano do tego celu metodę miareczkowania wersenianem dwusodowym. Równocześnie wypróbowano tę metodę do innych przypadków (oznaczania rtęci w przesączu po wytrąceniu kwasem haloidków alkilortęciowych i w szlamie poreakcyjnym) tak, aby możliwe było zrobienie bilansu materiałowego. rtęci dla procesu syntezy mertiolatu.

Zastosowanie wersenianu jako odczynnika analitycznego, mechanizm reakcji i działania wskaźnika omówiono w poprzedniej pracy.¹⁾ W przypadku roztworów soli rtęciowych, z których amoniak wytrąca kation rtęciowy, niemożliwe jest bezpośrednio miareczkowanie wersenianem jonu rtęciowego w buforze amoniakalnym. Oznaczanie należy prowadzić metodą pośrednią, przy czym możliwe są tu dwa warianty²⁾:

- 1) Do roztworu próbki dodaje się znaną ilość mianowanego roztworu wersenianu dwusodowego, następnie buforu i wskaźnika i nadmiar wersenianu odmiareczkuje się mianowanym roztworem soli cynkowej lub magnezowej.
- 2) Do roztworu próbki dodaje się znaną ilość wersenianu cynkowo-sodowego. Z kompleksu tego rtęć wypiera równoważną ilość cynku, który po dodaniu buforu i wskaźnika odmiareczkuje się wersenianem dwusodowym.

Aczkolwiek druga modyfikacja, wymagająca uprzedniego przygotowania wersenianu cynkowo-sodowego, jest bardziej

złożona, to jednak obserwacja końca miareczkowania jest tu łatwiejsza a zmiana barwy roztworu przebiega w tym samym kierunku co przy innych miareczkowaniach wersenianem.

Część doświadczalna

Odczynniki.

1. 0,01 m roztwór wersenianu dwusodowego przyrządzony przez zobojętnienie kwasu wodorotlenkiem sodowym do $\text{pH} = 5$. (2,9 g kwasu w litrze roztworu).
2. Bufor. 67,5 g chlorku amonowego rozpuścić w 200 ml wody, dodać 570 ml stężonego amoniaku i dopełnić wodą do 1 l. Używać 1 ml buforu na 50 ml obojętnego roztworu próbki.
3. Wskaźnik. 0,5 g czerni kwasu chromowego ET rozetrzeć z 200 g chlorku sodowego. Do miareczkowania dodawać szczyptę mieszaniny.
4. Wzorcowy roztwór chlorku wapniowego (ściśle 0,01 m). 1,006 g węglanu wapniowego cz. d. a. wprowadzić do litrowej kolby miarowej, rozpuścić w niewielkiej ilości kwasu solnego i dopełnić wodą do kreski.
5. 10% roztwór wodorotlenku sodowego.
6. 10% roztwór amoniaku.
7. Brom.
8. 2 n kwas solny.
9. 0,01 m roztwór siarczanu magnezowego. 2,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w niewielkiej ilości wody i rozcieńczyć do objętości 1 l.

A. Ustalenie miana wersenianu

Przy miareczkowaniu soli wapnia roztworem wersenianu zmiana barwy wskaźnika przebiega bardzo niewyraźnie. Ostrość przejścia uzyskuje się wprowadzając do miareczkowanego roztworu jony magnezowe lub cynkowe.

Do kolbki stożkowej odpipetować 25 ml roztworu (9), dodać 1 ml buforu (2) i nieco wskaźnika (3) do lekko różowego zabarwienia i miareczkować roztworem (1) do zabarwienia niebieskiego. Zużyto a ml roztworu (1)). Dodać z pipety 25 ml roztworu wzorcowego (4) i miareczkować roztworem (1) do ponownej zmiany barwy (Zużyto b ml roztworu (1)).

Miano wersenianu obliczyć ze wzoru:

$$m_w = 0,01 \frac{25}{b} \cdot \dots \quad (1)$$

B. Oznaczanie rtęci w mieszaninie haloidków alkilortęciowych

Dla wykonania oznaczenia niezbędne jest uprzednie przeprowadzenie rtęci ze związku metaloorganicznego w jon rtęciowy.

W próbach mineralizacji posługiwano się kilkakrotnie przekształconą mieszaniną haloidków o znanej zawartości rtęci.

Przeprowadzono następujące próby mineralizacji:

- 1) Ogrzewanie mieszaniny haloidków ze stężonym kwasem azotowym.
- 2) Ogrzewanie haloidków z nasyconym roztworem bromu w stężonym kwasie azotowym.
- 3) Ogrzewanie haloidków z wodą bromową.
- 4) Ogrzewanie alkalicznego roztworu haloidków z bromem.

Stwierdzono, że jedynie ostatni sposób daje szybko ilościowe przeprowadzenie rtęci z haloidku alkilortęciowego w bromek rtęciowy. Jest to tym wygodniejsze, że w procesie technologicznym ważne jest oznaczanie rtęci właśnie w takim roztworze.

Wykonanie oznaczenia

Na wadze analitycznej odważyć 0,5—0,6 g mieszaniny haloidków i rozpuścić je w możliwie małej ilości roztworu wodorotlenku sodowego (5), przeprowadzić ilościowo do kolby miarowej na 250 ml i dopełnić wodą do kreski. Do kolbki stożkowej na 200—300 ml odpipetować 25 ml przyrządzonego roztworu, dodać 2 ml bromu (co stanowi nadmiar w stosunku do użytego wodorotlenku) i gotować ostrożnie do odpędzenia bromu.

Roztwór zobojętnić kwasem solnym (8), odpędzić resztę bromu i roztwór oziębic. Do kolby odpipetować 25 ml roztworu magnezu (9) i dodać z biurety a ml (patrz punkt A) wersenianu (1), 5 ml buforu (2), wskaźnika (3) i miareczkować roztworem (1) do zmiany barwy na niebieską. (Zużyto c ml roztworu (1)).

Obliczenie:

z

$$X = \frac{0,2006 \cdot m_w \cdot c \cdot 10 \cdot 100}{d} \% = \frac{200,6 \cdot m_w \cdot c}{d} \%$$

gdzie:

- x — procentowa zawartość rtęci w próbce
 m_w — miano wersenianu obliczone wg wzoru (1)
 c — liczba ml wersenianu zużytej na miareczkowanie
 d — odważka próbki w g.

C. Oznaczanie rtęci w przesączu po wytrąceniu kwasem haloidków alkilortęciowych

W przesączu po wytrąceniu haloidków alkilortęciowych znajduje się obok nieprzereagowanego chlorku rtęciowego jeszcze chlorek magnezowy z reakcji Grignarda.

Oznaczenie polega na znalezieniu ilości wersenianu potrzebnej do związania jonów rtęciowych i magnezowych, a następnie na znalezieniu ilości wersenianu potrzebnej do związania magnezu po usunięciu z roztworu rtęci. Zawartość rtęci znajduje się z różnicy obu miareczkowań.

Wykonanie oznaczenia

1. Do kolbki stożkowej o pojemności 300 ml odpipetować 25 ml roztworu cynku (9), dodać z biurety a ml wersenianu (1) i odpipetować porcję badanego przesączu, następnie dodać 5 ml buforu (2), wskaźnika (3) i miareczkować roztworem (1). (Zużyto d' ml roztworu (1)).
2. Do drugiej kolbki stożkowej odpipetować analogiczną porcję przesączu, dodać 25 ml wody i 10 ml roztworu amoniaku (6), całość ogrzać do temp. 70—80°C i przepuszczać siarkowodor do całkowitego wytrącenia rtęci. Osad odsączyć, przemyc kilka razy wodą z amoniakiem, do przesączu dodać 1 ml buforu (2), wskaźnika (3) i miareczkować roztworem (1). (Zużyto c ml wersenianu). Zawartość rtęci w g w porcji przesączu obliczyć ze wzoru:

$$x = 0,2006 \cdot m_w \cdot (d - c).$$

D. Oznaczanie rtęci w szlamie poreakcyjnym

Szlam poreakcyjny zawiera m. in. rtęć metaliczną. Szlam rozpuszcza się w kwasie azotowym i pobiera porcję roztworu zawierającą nie więcej niż 50 mg rtęci.

Oznaczanie rtęci przeprowadza się analogicznie jak w punkcie C. 1 (Zużyto f ml wersenianu). Zawartość rtęci w g w pobranej porcji roztworu oblicza się ze wzoru:

$$x = 0,2006 \cdot m_w \cdot f$$

Wyniki oznaczeń

Oznaczenie rtęci w halogenkach alkilortęciowych przeprowadzone opisaną metodą dało wynik identyczny z wagowym oznaczaniem rtęci przeprowadzonym w Zakładzie Analitycznym I. F. Całkowity czas oznaczania miareczkowego (łącznie z bromowaniem) ok. 1 godz.

Bilans materiałowy wykonany wykazał 95% ilości rtęci wziętej do reakcji. Na wynik ten niewątpliwie wpływ wywarła tylko przybliżona znajomość objętości poszczególnych roztworów, z których pobierano próbki do analizy.

Zgodność poszczególnych miareczkowań ilustruje poniższa tabela.

Zużycie ml wersenianu na miareczkowanie				
Roztworu cynku	Rtęci i magnezu	Magnezu (po usunięciu rtęci)	Rtęci w haloidkach	Rtęci w szlamie
25,30	36,86	26,60	16,00	43,70
25,30	37,10	26,65	16,00	43,70
25,35	37,20	26,60	16,05	43,69

Краткое изложение

Изложено определение ртути в алкилртутных галоидах, в фильтрате после осаждения галоидов и в послереакционном шламe. К определениям применялось титрование динатриевым версенамом.

Summary

Determining mercury in alkyl mercuric halides, in the filtrate after precipitating halides and in the residual slurry by titration with sodium versenate has been described.

Literatura

1. Łada Z., Minczewski J., *Przem. Chem.*, **8(31)**, 35 (1952)
2. Příbil R., *Komplexony v chemické analýze*, Praha 1953

Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu

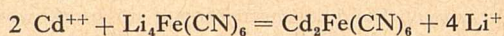
IV. Konduktometryczne miareczkowanie kadmu za pomocą żelazocyjanku litowego

A. Basiński i Z. Orylski

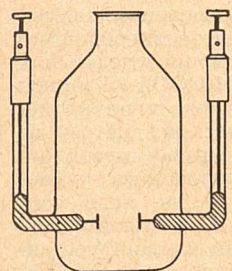
546.48.04:545.38

Opracowano metodę ilościowego oznaczania kadmu przez konduktometryczne miareczkowanie żelazocyjanku litowego o znanym stężeniu następującymi solami kadmowymi: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Różnice w oznaczeniach kadmu opracowaną metodą konduktometryczną i metodą elektrolityczną nie przekraczają 1%. Metody powyższej nie można stosować w obecności kationów tworzących trudno rozpuszczalne żelazocyjanki (cynk, miedź, ołów), jak również w obecności soli potasowych i amonowych, z którymi żelazocyjanek kadmowy tworzy związki kompleksowe o zmiennym składzie. Podjęto również próby zastosowania do konduktometrycznego miareczkowania żelazocyjanku sodowego zamiast litowego. W przypadku: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ i CdCl_2 wyniki były negatywne, zaś w przypadku $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — pozytywne, jednak tylko w określonym obszarze stężeń.

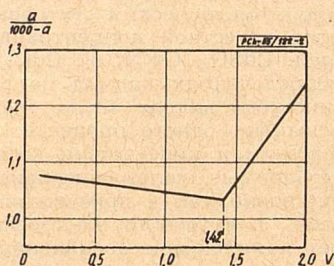
Jeżeli działamy na roztwór zawierający jony kadmowe żelazocyjankiem litowym, wytrąca się osad żelazocyjanku kadmowego w myśl równania:



o stałym składzie stechiometrycznym, niezależnie od stosunku stężeń obu reagujących składników ¹⁾. Z tego względu żelazocyjanek litowy znalazł ostatnio zastosowanie do ilościowego oznaczania kadmu. Istotnie w tutejszej pracowni zostały opracowane następujące metody oznaczania kadmu za pomocą $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: wagowa ²⁾, nadmanganometryczna ³⁾, miareczkowa z zastosowaniem wskaźników redoks ⁴⁾ oraz potencjometryczna ⁵⁾. W uzupełnieniu tych badań podajemy w niniejszym komunikacie opis metody konduktometrycznej.



Rys. 1 — Naczynko do konduktometrycznego miareczkowania



Rys. 2 — Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{CdSO}_4$

Tablica I. Konduktometryczne miareczkowanie $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworami CdSO_4

Do oznaczenia wzięto $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml	Zużyto CdSO_4 ml	Ilość gramów Cd w 1 ml roztworu		Różnica w %
		oznaczona konduktometrycznie	oznaczona elektrolitycznie	
5	1,42*)	0,0589	0,0588	+0,17
10	2,84	0,0589	0,0588	+0,17
5	1,50**)	0,0557	0,0557	0,00
10	3,00	0,0557	0,0557	0,00
5	2,84***)	0,0294	0,0294	0,00
10	5,67	0,0295	0,0294	+0,34
5	3,10****)	0,0279	0,0278	+0,36
10	6,02	0,0278	0,0278	0,00

*) CdSO_4 — 1,0462 n

**) CdSO_4 — 0,9910 n

***) CdSO_4 — 0,5231 n

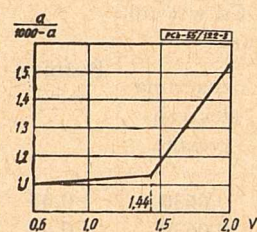
****) CdSO_4 — 0,4955 n

Część doświadczalna

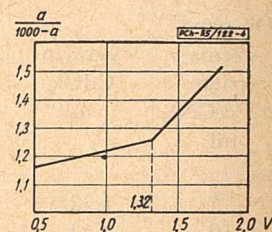
Aparatura. Jako źródła prądu elektrycznego w pomiarach przewodnictwa elektrolitycznego używaliśmy generatora dudnieniowego o szerokim zakresie drgań (od zera do 18 000 okresów na sekundę). Pomiar prowadzono przy częstotliwości 2000 okresów na sekundę.

Miareczkowano w naczyniu pomiarowym przedstawionym na rysunku (1) używając półmikrobiurety à 5 ml z podziałkami na 0,01 ml.

Odczynniki. Żelazocyjanek litowy, którego nie można nabyć w handlu, przygotowaliśmy w sposób podany w poprzednim komunikacie ²⁾. Roztwór żelazocyjanku litowego wy-



Rys. 3 — Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$



Rys. 4 — Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{CdCl}_2$

kazujący żółte zabarwienie przechowywaliśmy w ciemnych fiolkach, aby zahamować proces hydrolitycznego rozkładu pod wpływem światła. W czasie stania ulega on powolnemu rozkładowi z wydzieleniem żelazicyjanku i brunatnego wodorotlenku żelazowego, przy czym wzrasta pH roztworu ⁶⁾. Stężenie żelazocyjanku litowego oznaczaliśmy metodą nadmanganometryczną ⁷⁾.

Sole kadmowe. Do badań zastosowano następujące chemicznie czyste sole kadmowe: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, które poddano przed użyciem krystalizacji. Stężenie kadmu w roztworach tych soli oznaczaliśmy elektrolitycznie stosując katodę w kształcie cylindrycznej siatki i anodę w postaci spirali z drutu platynowego przy ogrzewaniu

Tablica II. Konduktometryczne miareczkowanie $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Do oznaczenia wzięto $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml	Zużyto $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ml	Ilość gramów Cd w 1 ml roztworu		Różnica w %
		oznaczona konduktometrycznie	oznaczona elektrolitycznie	
5	1,44*)	0,0580	0,0584	—0,68
10	2,88	0,0580	0,0584	—0,68
5	2,89**)	0,0289	0,0292	—1,03
10	5,75	0,0291	0,0292	—0,34

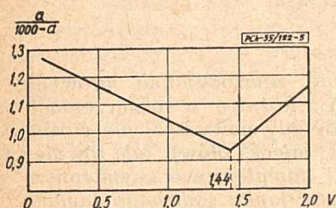
*) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — 1,0390 n

**) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — 0,5195 n

i wśród ciągłego mieszania ⁷⁾. Sprawdzaliśmy je również metodą miareczkową H. Basińskiej i K. Orylskiej uzyskując zgodne wyniki ⁴⁾.

Wyniki badań. Miareczkowanie konduktometryczne przeprowadzano przy napięciu 0,5 lub 0,6 wolta i przy oporach od 60 do 130 omów. Pobierano pipetą 5 lub 10 ml 0,2974 n $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, wlewano do naczynia pomiarowego, rozcieńczano do objętości około 50 ml i miareczkowano roztworem odpowiedniej soli kadmowej. Stężenie soli kadmowej było zawsze kilkakrotnie większe od stężenia miareczkowanego roztworu.

Podczas miareczkowania żelazocyjanku litowego siarczanem i octanem kadmowym przewodnictwo roztworu do punktu równoważnikowego nasycenia malało, a po przekroczeniu tego punktu wzrastało (p. rys. 2 i 5). W przypadku miareczko-



Rys. 5 — Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

wania żelazocyjanku litowego azotanem i chlorkiem kadmowym przewodnictwo początkowo rośnie nieznacznie, a od punktu równoważnikowego nasycenia wzrastało w stopniu znacznie silniejszym (p. rys. 3 i 4). Dla charakterystyki przebiegu miareczkowania podajemy po jednym wykresie dla każdej

Tablica III. Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem CdCl_2

Do oznaczenia wzięto $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml	Zużyto CdCl_2 ml	Ilość gramów Cd w 1 ml roztworu		Różnica w %
		oznaczona konduktometrycznie	oznaczona elektrolitycznie	
5	1,32*)	0,0633	0,0630	+0,48
10	2,64	0,0633	0,0630	+0,48
5	2,63**)	0,0318	0,0315	+0,95
10	5,30	0,0315	0,0315	0,00

* CdCl_2 — 0,1209 n
**) CdCl_2 — 0,5604 n

Tablica IV. Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Do oznaczenia wzięto $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml	Zużyto $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ml	Ilość gramów Cd w 1 ml roztworu		Różnica w %
		oznaczona konduktometrycznie	oznaczona elektrolitycznie	
5	1,44*)	0,0580	0,0581	—0,17
10	2,88	0,0580	0,0581	—0,17
5	2,88**)	0,0290	0,0291	—0,34
10	5,72	0,0292	0,0291	+0,34

* $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 1,0337 n
**) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 0,5168 n

solii kadmowej oraz tablice odtwarzające dokładność oznaczenia metodą konduktometryczną w porównaniu z metodą elektrolityczną.

Jak widzimy z wykresów przebieg miareczkowania jest we wszystkich przypadkach prawidłowy, a na podstawie tablic wnioskujemy, że dokładność metody konduktometrycznej jest duża.

Miareczkowanie żelazocyjankiem sodowym

Podjęto również próby konduktometrycznego miareczkowania roztworów soli kadmowych stosując zamiast żelazocyjanku litowego żelazocyjanek sodowy. Na pierwszy rzut oka wydaje się, że wyniki powinny być analogiczne, jednak doświadczenie nie potwierdziło tego przypuszczenia. Miareczkowano 0,3893 n roztwór żelazocyjanku sodowego następującymi solami kadmowymi: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Wyniki tych oznaczeń były na ogół negatywne.

Tylko w przypadku octanu kadmowego i to w obszarze określonych stężeń*) otrzymano dokładne wyniki (p. tablica V).

Tablica V. Konduktometryczne miareczkowanie: $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Do oznaczenia wzięto $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml	Zużyto $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ml	Ilość gramów Cd w 1 ml roztworu		Różnica w %
		oznaczona konduktometrycznie	oznaczona elektrolitycznie	
5	1,89*	0,0579	0,0581	—0,34
10	3,74	0,0585	0,0581	+0,69

*) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 1,0337 n; $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ — 0,3893 n.

W przypadku pozostałych soli kadmowych nie uzyskano prawidłowych wykresów, lecz linie łamane, nieregularne, co pozostaje w związku z tworzeniem się połączeń kompleksowych o niejednolitym składzie oraz z galaretowatą strukturą osadów.

Kształt krzywych konduktometrycznego miareczkowania nawet dla tej samej soli kadmowej w przypadku żelazocyjanku sodowego nie jest jednakowy i wykazuje dużą zmienność w zależności od stężenia.

Nasuwa się przypuszczenie, że konduktometryczne miareczkowanie żelazocyjanku solami kadmowymi może rzucić pewne światło na charakter przemian zachodzących w czasie wytrącania fazy stałej. Badania w tym kierunku będą nadal prowadzone.

Otrzymano 10.VII.54

Краткое изложение

Разработан метод количественного определения кадмия кондуктометрическим титрованием железосинеродистого лития известной концентрации при помощи следующих солей: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Разница в определениях кадмия по разработанному кондуктометрическому методу и по электролитическому методу не превышает одного процента. Вышеописанный метод неприменим в присутствии катионов образующих труднорастворимые железосинеродистые соли (цинк, медь, свинец) ровно как в присутствии калийных и аммониевых солей, с которыми железосинеродистый кадмий составляет комплексные соединения переменной состава. Сделаны также попытки применять к кондуктометрическому титрованию вместо железосинеродистого лития железосинеродистый натрий. В случае CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и CdCl_2 полученные отрицательные результаты, а для $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ результаты были положительными, однако только в определенных пределах концентраций.

Summary

A method of quantitative determining cadmium by conductometric titration of standard lithium ferrocyanide solution with solutions of cadmium salts: CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 and $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ has been described. The differences between these determinations and the determinations by electrolytic method did not exceed 1%. However, the application of the method is impossible in presence of cations (as zinc, copper, lead) which form sparingly soluble ferrocyanides and in presence of potassium and ammonium salts giving with cadmium ferrocyanide complex compounds of varying composition. Experiments have been carried out to replace lithium ferrocyanide by a corresponding sodium salt. Negative results have been obtained with CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and CdCl_2 . When cadmium acetate was used, the results were positive but only in a determined range of concentrations.

Literatura

1. I. Tananajew, A. Kozłow, *Ž. anal. Chim.*, **6**, 149. (1951)
2. A. Basiński, St. Jakubowski, *Przem. Chem.*, **4**, 190 (1953)
3. A. Basiński, H. Lamańska, *Przem. Chem.*, **5**, 241 (1953)
4. H. Basińska, K. Orylska, (praca w druku)
5. A. Basiński, M. Lango, *Przem. Chem.*, **11(34)**, 145 (1955)
6. M. Richardson, A. Bryson, *Analyst*, **926**, 78 (1953)
7. F. P. Treadwell, „*Lehrbuch der analytischen Chemie*“ II, Wien 1941

*) Np. przy rozcieńczeniu 5 ml 0,3893 n $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ do 50 ml otrzymano dokładne wyniki, natomiast dla roztworu dwukrotnie bardziej stężonego zamiast dwóch przecinających się prostych otrzymano linię krzywą, nie pozwalającą na wyznaczenie punktu równoważnikowego nasycenia.

Utrzymanie sprawności rur pieca do ciągłej destylacji smoły

A. Grodoń, A. Grossman i B. Kalinowski

Centralne Laboratorium Koksochemiczne — Zabrze

Ciągła destylacja smoły wykazuje w porównaniu z destylacją okresową powszechnie znane zalety, które jednak występują tylko wówczas, gdy aparatura jest dokładnie wyregulowana i pracuje stale w jednakowych warunkach. Wszelkie zakłócenia parametrów technologicznych odbijają się ujemnie na sprawności procesu i jakości produktów.

Jedną z najważniejszych przeszkód są zakłócenia obiegu surowca w piecu rurowym spowodowane obrastaniem wnętrza rur koksem powstającym przez rozkład termiczny smoły. To wybitnie szkodliwe zjawisko, zwane popularnie „zakoksovaniem rur”, zachodzi oczywiście w części radiacyjnej pieca, gdzie panuje temperatura rzędu 600°C, nie występuje natomiast w rurach części konwekcyjnej ogrzewanych zaledwie do 180 ÷ 200°C.

Następstwem zakoksovania jest zmniejszenie prześwitu rur, a w konsekwencji — przy zachowaniu normalnego dopływu smoły do pieca — wzrost ciśnienia powodujący przeciekanie smoły na złączach, a nawet mogący doprowadzić do wycisnięcia uszczelki. Taki stan rzeczy jest niedopuszczalny ze względu na groźbę pożaru i pogorszenie warunków pracy załogi na rażonej bezpośrednio na przebywanie w atmosferze oparów smołowych. Następstw tych można wprawdzie uniknąć przez zmniejszenie dopływu surowca, wówczas jednak kolumny frakcjonujące nie otrzymują właściwej ilości par olejów smołowych, nie mogą więc prawidłowo pracować, wobec czego pogarsza się jakość otrzymywanych produktów. Ponadto zmniejszony przepływ smoły przez piec ułatwia jej rozkład termiczny i przyspiesza dalsze obrastanie rur koksem. Warstwa koksu na ściankach rur stanowi izolację utrudniającą ogrzewanie smoły, wpływa więc na zwiększenie rozchodu ciepła, będąc zarazem przyczyną miejscowych przegrzań, sprzyjających rozkładowi termicznemu i przedwczesnemu zużyciu rur. Zmniejszenie dopływu smoły obniża ponadto wydajność instalacji i jeszcze bardziej podwyższa koszty przerobu.

Zasadniczymi przyczynami powodującymi rozkład termiczny smoły, a więc tym samym obrastanie rur piecowym koksem, są:

1. nadmierna zawartość tzw. „wolnego węgla” w smole,
2. przegrzewanie smoły spowodowane zbyt wysoką temperaturą lub nieodpowiednim przepływem poprzez rury pieca destylacyjnego.

Nazwą „wolnego węgla” przyjęto określać składniki smoły nierozpuszczalne w benzenie, zawierające pyły węglowe i koksowe porwane przez części lotne z komory koksoowniczej, ślady rdzy ze ścian przewodów i wszelkie zanieczyszczenia, przede wszystkim jednak wielocząsteczkowe związki organiczne. Zawiesiny stałe zawarte w smole mają oczywiście tendencję do osadzania się na ściankach rur, szczególnie jeśli ich powierzchnia (a przede wszystkim powierzchnia kolanek) nie jest dostatecznie gładka. Związki wielocząsteczkowe, będące produktem termicznego rozkładu węglowodorów smołowych, są wrażliwe na wzrost temperatury i łatwo ulegają dalszemu rozkładowi aż do koksu.

Duże znaczenie ma ponadto fakt, że wolny węgiel znacznie utrudnia odwadnianie smoły, będąc nawet niekiedy przyczyną tworzenia się uporczywych emulsji smołowo-wodnych. Dlatego niemal zawsze smoła o większej zawartości wolnego węgla doprowadzona do pieca rurowego zawiera nadmierne ilości wody. Ze względu na dużą prężność pary wodnej następuje wówczas w piecu rurowym wzrost ciśnienia z wspomnianymi powyżej konsekwencjami, ułatwiającymi w rezultacie niepożądany rozkład smoły i tworzenie się koksu.

Należy podkreślić, że przyczyną przegrzewania smoły jest nie tylko nieumiejętny sposób opalania pieca. Zasadnicze znaczenie ma charakter ruchu smoły w rurach piecowych. Warunkiem szybkiego i równomiernego nagrzewania się całej masy przepływającej smoły jest, aby ruch jej był burzliwy (turbulentny). Przy zbyt niskim ciśnieniu przetłaczania, a mówiąc ściślej przy nieodpowiednim stosunku ilości przetłaczanej smoły do przekroju rur, przepływ odbywa się strugowo (laminar-

nie). Przepływ taki sprzyja oczywiście przegrzaniom, na które narażone są strugi smoły stykające się na dłuższej przestrzeni ze ściankami rur, podczas gdy strugi wewnętrzne nie osiągają wymaganej temperatury.

Z powyższego wynika, że zapobieganie przyczynom zakoksovania rur piecowych powinno polegać na dokładnym przestrzeganiu właściwej obsługi pieca destylacyjnego i na dbałości o jakość smoły przeznaczonej do ciągłej destylacji.

Najwięcej uwagi należy zwracać bezpośrednio na warunki pracy baterii koksoowniczych, bowiem smoła otrzymana z prawidłowo prowadzonego procesu koksovania nie naraża trudności przy dalszym przerobie. Jeśli jednak w koksowniach zachodzą okoliczności uzasadniające czasowo produkcję smoły surowej o większej zawartości wolnego węgla, wówczas takiej smoły nie należy w zakładzie przetwórczym mieszać razem ze smolą dobrej jakości, lecz magazynować ją oddzielnie. Powinny istnieć warunki pozwalające na przetrzymywanie takiej smoły w zbiornikach dostatecznie długo, by przynajmniej część zawieszin mogła opaść na dno i by nastąpiło dostateczne odwodnienie smoły. Najwygodniejsze jest dysponowanie trzema dużymi zbiornikami, z których kolejno jeden byłby napełniany, drugi stanowiłby właściwy odstojnik, a z trzeciego pobierano by smołę do destylacji czerpiąc ją przynajmniej z wysokości 1 m od dna zbiornika.

Smoła podawana do urządzeń destylacyjnych musi przejść poprzednio przez filtr dla usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych. Warto zaznaczyć, że próby obniżenia zawartości wolnego węgla przez odwirowanie i filtrowanie smoły nie dały zadowalających wyników, co można tłumaczyć dużym stopniem rozdrobnienia zawieszin.

Przebieg destylacji okresowej jest znacznie mniej zależny od wahań jakości surowca. Tym niemniej kierowanie gorszych gatunków smół w większej ilości do instalacji o ruchu okresowym, aby w ten sposób uniknąć trudności w prowadzeniu destylacji ciągłej, powinno być uważane za ostateczność, której w miarę możliwości należy unikać, gdyż właśnie w tych warunkach smoła podlega w większym stopniu rozkładowi, a aparatura szybciej się zużywa. Niewątpliwie korzystne było. by posługiwanie się w takich wypadkach aparaturą okresową wyposażoną w mieszkadło.

Ponieważ jednak instalacje takie spotyka się bardzo rzadko, należy dążyć do tego, aby właśnie smoły wrażliwe na rozkład termiczny przerabiać w urządzeniach o ruchu ciągłym, jako pracujących znacznie bardziej zachowawczo. Wymaga to jednak starannej obsługi pieca, a przede wszystkim utrzymania rur piecowych w stanie pełnej sprawności.

W tym celu trzeba móc szybko i łatwo usuwać z rur warstwę zalegającego koksu, a przede wszystkim dokonywać czyszczeń profilaktycznych, aby zabezpieczyć rury przed obrastaniem.

Usuwanie koksu z rur przez wybijanie go ręcznie za pomocą zaostzonych prętów i następne wydmuchiwanie parą jest trudne, ponieważ koks przylega mocno do powierzchni rur. Praca taka wymaga wiele wysiłku i czasu, nawet jeśli koks odłożył się tylko na nieznacznej powierzchni.

Lepsze rezultaty otrzymywano dzięki wprowadzeniu przed kilku laty na jednym z zakładów usuwaniu koksu z rur za pomocą wiertła z napędem od turbin powietrznych. Stosowanie tej metody wymaga jednak, aby koks był całkowicie spieczony i nie pokryty warstwą mazi smołowej, która dławi obroty wiertła i uniemożliwia czyszczenie.

Innym rozwiązaniem była wymiana zakoksovanych rur, a następnie wypalanie ich od wewnątrz płomieniem gazu koksoowniczego połączone z jednoczesnym odbijaniem koksu przez uderzenia młotkiem od zewnątrz.

Najsprawniejszy okazał się wypróbowany ostatnio sposób polegający na przepuszczaniu pary wodnej i powietrza przez całą długość rur piecowych bez ich demontowania. Po zatrzymaniu destylacji przepuszcza się parę przez piec po odłączeniu go od reszty urządzeń. Następnie zagrzewa się go do

ok. 600°C i zgodnie z kierunkiem przepływu smoły przepuszcza parę o ciśnieniu 5 ÷ 6 atn przez rury części radiacyjnej. Równocześnie rury części konwekcyjnej chroni się od przegrzania przepuszczając przez nie parę o ciśnieniu około 1 atn.

Po godzinie od momentu osiągnięcia pożądanej temperatury pojawiają się wraz z wydobywającą się parą kawałki koksu. Gdy ilość ich znacznie się zmniejszy, należy obniżyć temperaturę pieca do 400 ÷ 500°C i zamiast pary przepuścić przez krótki okres czasu sprężone powietrze. W omawianych próbach stosowano powietrze o ciśnieniu 3 ÷ 4 atn. Ilość wprowadzonego powietrza (wpływającą na rozgrzewanie się rur) najłatwiej kontrolować obserwując kolor uchodzących dymów, które powinny być szare. Dym czarny wskazuje na to, że utlenianie koksu jest zbyt silne. Należy wówczas przerwać dopływ powietrza i ponownie wprowadzić do rur parę wodną. Przez cały okres czyszczenia wprowadza się na przemian powietrze (ok. 2 minut) i parę (ok. 5 minut). Prowadzone w ten sposób wypalanie trwa około 6 godzin.

Jeśli ilość koksu w rurach jest bardzo duża i wypalanie nie kończy się po 6 godzinach, wówczas można przyspieszyć czyszczenie przez odjęcie kolanek i przedmuchiwanie poszczególnych rur sprężonym powietrzem.

Przekonano się, że koks po obróbce parą łatwo pęka, a jego przyczepność do ścianek obniża się, co znacznie ułatwia czyszczenie rur i skraca czas samej pracy.

Na zakończenie procesu oczyszczania należy zaprzestać ogrzewania pieca przepuszczając nadal przez rury parę wodną. Kiedy temperatura pary na wylocie obniży się do około 150°C, zamyka się jej dopływ. Pożądane jest na zakończenie przepłukiwanie rur wodą.

Opisana metoda posiada przewagę nad innymi sposobami, ponieważ:

- a) czas postoju instalacji spowodowany czyszczeniem rur trwa zaledwie 10 ÷ 12 godzin,
- b) nie zachodzi potrzeba rozłączania rur i wymiany uszczelnień,
- c) czyszczenie odbywa się łatwo i w warunkach dogodnych dla załogi.

Zalety te pozwalają na częste czyszczenie rur, nie dopuszczając tym samym do ich obrastania koksem, przez co zapobiega się ich niszczeniu i utrzymuje się je w stanie pełnej sprawności. Należy jednak przy tym sposobie czyszczenia rur zwracać specjalną uwagę na to, aby umiejętnie dawkować powietrze i nie dopuścić do szkodliwego przegrzania materiału rur na skutek egzotermicznej reakcji spalania koksu.

WYJAŚNIENIA W ZWIĄZKU ZE SPRAWOZDANIEM Z NARADY W SPRAWIE KALENDARZA

W związku ze Sprawozdaniem z Narady w sprawie Kalendarza Chemicznego umieszczonym w bieżącym zeszycie naszego czasopisma, otrzymaliśmy następujące wyjaśnienie od mgr inż. Z. Bańkowskiego, Przewodniczącego Kolegium i Komitetu Redakcyjnego Kalendarza Chemicznego:

1. Według obowiązujących sztywnych cen cena I tomu Kalendarza powinna wynosić: $183 \times 1,20$, tj. około 240 zł; PWT obniżyły tę cenę do zł 150.—

2. Rzekomo pominięte dane dotyczące sączków znajdują się na str. 320—323.

3. Podobnie dane o azeotropii znajdują się w części II Kalendarza (w rozdziale o destylacji), a wykaz pospolitych i handlowych nazw związków — w dziale towaroznawstwa (co jest sygnalizowane na str. XXIV).

4. Pełny i rozszerzony skorowidz rzeczowy do całości dzieła będzie podany na końcu ostatniego tomu.

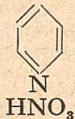
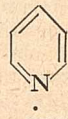
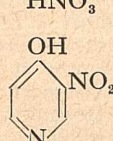
5. Wreszcie wręcz śmieszny (w swej ścisłości) jest zarzut, że „tylko 2% podanych w Kalendarzu wartości liczbowych pochodzi ze źródeł najnowszych”. Nie podejmuję się podać dokładniejszej liczby, mogę jednak zapewnić, że jest ona o wiele wyższa.

Wyjaśnienia te podane przeze mnie na Naradzie były pominięte w sprawozdaniu.

Z. Bańkowski

ERRATA

W bieżącym roczniku czasopisma na str. 108 w notatce pt. „Spostrzeżenia dotyczące uczuleń na 4-hydroksypirydynę i niektóre jej pochodne” znaleziono następujące błędy drukarskie:

	jest	powinno być
wiersz 4	prowadzonymi	prowadzonych
„ 11	połączonych	połączonym
wzory:	 	 

Kronika

Nawozy sztuczne i środki ochrony roślin
na Targach Lipskich 1954 r.

Na ostatnich Targach Lipskich można się było zapoznać z nowym nawozem sztucznym wyprodukowanym przez VEB w Dessau pod nazwą „Schlempekaliphosphat”. Ten alkaliczny produkt otrzymany z odpadów przemysłu cukrowniczego ma skład następujący: 16–19% kwasu fosforowego, 16–20% potasu, do 10% magnezu i około 30–35% (w tym około 15% wapna palonego). Nie jest to zwykły nawóz mieszany, lecz zawiera potas i kwas fosforowy w najsubtelniejszym cząsteczkowym rozproszeniu. Kwas fosforowy w nawozie jest rozpuszczalny w kwasie cytrynowym, a potas jest z tym kwasem związany. Nawóz może być stosowany do nawożenia roślin specjalnie uczulonych na chlor; brak siarki siarczynowej usuwa niebezpieczeństwo szkodenia kulturom. Ogólna zawartość produktów odżywczych w nawozie dochodzi do 30%, a ilość balastu jest stosunkowo niewielka. Jednak nawóz należy stosować co najmniej na 3 tygodnie przed siewem i nie nadaje się on jako nawóz pogłówny. Wystawiono również szereg środków ochrony roślin, przy produkcji których stosowano wielostronne doświadczenia z zakresu substancji powierzchniowo-czynnych. Ze względu na swą lekkość i granicę wrzenia wybitnie nadaje się do spryskiwań zimowych kombinacja oleju mineralnego i dwunitro-o-krezołu pod nazwą „Geol”. Środek ten oddaje specjalne usługi przy zwalczaniu pajęczka czerwonego. „Gartolit 54” stanowi emulsję do spryskiwania o wysokim stężeniu i o kombinowanym działaniu DDT i γ -HCH równie skuteczną przeciw owadom ssącym jak i gryzącym. Jest ekonomiczna, gdyż stosuje się w niskich stężeniach (0,3 do 0,5%) w wodzie. „Haftol” poprawia zwilżalność i odporność na wpływy atmosferyczne preparatów do spryskiwania (fungicydów i insektycydów). „Arbitex” w patentowanych pudełkach do rozpylania służy do zwalczania owadów gryzących w rolnictwie, leśnictwie i ogrodnictwie. Okazał się również skuteczny przeciw słońcu ziemniaczanej.

Wkład chińskich badaczy w dziedzinę chemii nieorganicznej

Większość prac chemików chińskich od roku 1918 poświęcona była badaniom rozpuszczalności substancji nieorganicznych i ich roztworów. Prowadzono więc między innymi badania dotyczące rozpuszczalności chlorku miedzi w stężonym kwasie solnym i w alkoholowych jego roztworach, rozpuszczalności tytanu w szeregu kwasów nieorganicznych. Badanie rozpuszczalności soli nieorganicznych w wodzie dały nowe osiągnięcia w ustaleniu zależności między strukturą jonów, ich energią hydratacyjną i czynnikiem temperaturowym. Jeden z chińskich uczonych zaproponował między innymi oznaczanie rozpuszczalności soli stałych nie w gramach lecz w mol/ml rozpuszczalnika, gdyż w tym przypadku otrzymuje się lepsze krzywe rozpuszczalności. Prace chemików chińskich obejmowały również dziedziny związków kompleksowych. Między innymi zostały wyodrębnione w postaci krystalicznej i również zidentyfikowane związki kompleksowe powstające przy miareczkowaniu kwasu borowego polialkoholami, przy czym został ustalony wzór dla obliczenia wartości pH roztworów kwasu borowego w obecności polialkoholi. Badano również równowagę układu: sól kompleksowa $[\text{CO}(\text{NH}_3)_5, \text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3$ i kwas siarkowy przy różnych stężeniach; powstawanie w mocno zasadowych roztworach tlenku glinu jonu kompleksowego $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{--}$, w którym grupy hydroksylowe mogą być podstawione przez fluor. Prowadzono również badania obejmujące powstawanie związków kompleksowych z selenem, wody i aniliny i sól kompleksową $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Chińscy chemicy mają również osiągnięcia w dziedzinie chemii izotopów i substancji promieniotwórczych, jak np. badanie własności chemicznych aktynu, proaktynu, uranu i innych. Prace na ten temat zostały ogłoszone w szeregu pism chińskich i zagranicznych. Były prowadzone badania w zakresie przebiegu reakcji Landolta w wodzie ciężkiej i w wodzie, przy czym ustalono, iż powyższa reakcja przebiega szybciej w wodzie ciężkiej. Prace dotyczące wody ciężkiej zostały niedawno wydane w postaci książki, w której między innymi zamieszczone zostały tabele zawartości HDO i H_2O^{18} w śniegu, wodzie morskiej, roślinach i zwierzętach, w wodzie ze stopionego lodu. Były prowadzone badania gęstości wody ze śniegu, odsolonej wody morskiej, wody deszczowej i również wody ciężkiej. Prace te dotyczyły również rozpuszczalności różnych soli w wodzie ciężkiej np. azotanu talu i wielu soli

potasowych w różnych mieszaninach $\text{D}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 25°C w porównaniu z rozpuszczalnością w czystym D_2O względnie H_2O . W dziedzinie nieorganicznej chemii stosowanej opracowane zostały przez chemików chińskich procesy technologiczne otrzymywania alkaliów, niektórych metali, szkła i porcelany. Były również prowadzone badania dotyczące wpływu różnych katalizatorów, jak platyny i wanadu, na proces utleniania kwasu siarkawego, przy czym został opracowany kontakt wanadowy, przy zastosowaniu którego w temperaturze 410°C zachodzi przemiana SO_2 w $98,3\%$. Badania złóż alunitu $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ dotyczyły ustalenia optymalnej temperatury rozpadu alunitu ($650-700^\circ$). Odrzederwienie względnie wyżarzanie tlenku glinu pozostaje bez wpływu na jego rozpuszczalność w wodzie. Przy traktowaniu 5 n kwasem siarkowym uzyskano jednak w tym wypadku czysty Al_2O_3 z wydajnością większą niż 90% . Uzysk Al_2O_3 w ilości $97,6\%$ następował po 8-godzinnej działaniu przy 80°C na rozdrobniony tlenek glinu 9–12 normalnym ługiem potasowym. Przez działanie na alunit wodą amoniakalną otrzymywano nawóz mieszany, składający się z siarczanu potasu i siarczanu amonu. Została również opracowana racjonalna metoda otrzymywania z boksytów zawierających więcej niż 50% tlenku glinu czystego Al_2O_3 i metalicznego glinu przy zastosowaniu wysokich temperatur i ciśnień. Zostały również zbadane surowce (przy udziale wydziału chemicznego uniwersytetu w Szandjun), jak szpat polny, krzemionka, kaolin, z punktu widzenia ich zastosowania w przemyśle szkła i porcelany. Opracowano metodę otrzymywania szkła z zawartością tlenku berylu (zamiast tlenku magnezu lub tlenku wapnia). Szkło takie przewyższa zwykłe szkło swoją mocą, łamliwością i przepuszczalnością promieni podczerwonych. Chińscy chemicy poświęcili wiele prac metodom otrzymywania metali rzadkich, w szczególności wolframu, na drodze elektrolitycznej (elektroliza przy 900°C , gęstość prądu do $5,5 \text{ A/cm}^2$). Pierwsze prace w dziedzinie galwanostegii datują się w Chinach od roku 1918 i dotyczą elektrolitycznego oczyszczania antymonu. W pracach tych zostało podkreślone powstawanie w tych procesach związków kompleksowych. Ostatnio opracowana została również metoda elektrolitycznego powlekania miedzią gipsu i miedzi platyną, chromem i innymi metalami. Należy jeszcze wspomnieć o pracach dotyczących otrzymywania organicznych związków z trójchlorkiem arsenu, trójbromkiem fosforu, bromkiem rtęci i in. Opracowano również syntezę selenowodoru przez ogrzewanie selenu i parafiny w obecności węgla aktywowanego.

Odzież ochronna przeciw promieniowaniu z włókien szklanych

Włókna szklane o dużej zawartości ołowiu zastępują stosowane dotychczas połączenia gumy z ołowiem, ciężkie i niezbyt giętkie, stosowane tylko w postaci fartuchów przez lekarzy-radiologów i personel techniczny narażony na promieniowanie rentgenowskie lub beta czy gamma. Odzież ochronna, wytworzona z włókien szklanych osłania wszystkie części ciała przed promieniowaniem, przy czym ciężar tej odzieży nie przekracza ciężaru zwykłego płaszcza; 1 m^2 stosowanej dotychczas gumy z ołowiem waży 8 kg . Porowatość tkaniny z włókien szklanych umożliwia cyrkulację powietrza. Dowiedziono na zasadzie serii badań, że każda warstwa tej tkaniny zmniejsza do połowy penetrację szkodziwych promieni. Tkanina z włókien szklanych jest niepalna, nie kurczy się. Prócz odzieży ochronnej produkuje się z niej prześcieradła chirurgiczne i rękawice.

Nowe adsorbenty

Nowo wyprodukowane adsorbenty nadające się do oddzielania cieczy od gazów na zasadzie różnicy wielkości cząstekek nazwano „sitami cząsteczkowymi”. Mają one specjalnie nadawać do usuwania wilgoci z gazów oraz zanieczyszczeń ze strumienia gazu czy cieczy. Pod względem chemicznym „sita cząsteczkowe” stanowią zeolity podobne do naturalnych glin i szpatu polnego. Są to krystaliczne glinokrzemiany sodowe i wapniowe, które pod wpływem ogrzewania utraciły wodę krystalizacyjną. W rezultacie otrzymane kryształy odznaczają się wysoką porowatością. Pory te różnią się tym od porów innych adsorbentów, że mają wymiary cząsteczkowe (średnica $3,8-5,10 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$) i są jednolite. W przygotowanych w ten sposób „sitaach cząsteczkowych” atomy sodu, wapnia, krzemu, glinu i tlenu tworzą określony model krystaliczny o wielkiej liczbie małych wgłębień połączonych między sobą pewną liczbą jeszcze mniejszych porów. Otrzymają dwa typy „sit” o średnicy porów $4 \text{ \AA}$ i $5 \text{ \AA}$. Jakkolwiek

adsorpcja stosowana jest w przemyśle od dawna, pełne wykorzystanie tej metody rozdzielania substancji wszędzie na równi z procesem destylacji czy krystalizacji nie mogło być zrealizowane ze względu na ograniczone możliwości stosowania istniejących adsorbentów. Wynalazcy „sit cząsteczkowych” uważają swoje adsorbenty za poważny krok naprzód w pierwszym rzędzie dlatego, że nie są one uzależnione od temperatury wrzenia składników mieszaniny, jak to ma miejsce przy stosowanych dotychczas adsorbentach. W ten sposób w pewnych przypadkach możliwe jest rozdzielanie substancji o prawie identycznych temperaturach wrzenia, lecz różnej wielkości cząsteczek. Zalety „sit cząsteczkowych” mają być następujące: adsorbują one małe cząsteczki, nie adsorbują dużych; specjalnie dobrze adsorbują wodę i inne substancje polarne a także węglowodory nienasycone. Przejawiają wysoką zdolność adsorpcyjną przy niskich stężeniach substancji adsorbowanej i przy wysokich temperaturach. Stąd szerokie możliwości ich stosowania przy rozdzielaniu i oczyszczaniu gazów i cieczy, wymianie jonów, katalizie, suszeniu, przy regeneracji związków nienasyconych z gazów odlotowych przy rozdzielaniu węglowodorów itd. Podkreślany jest również fakt, że nowe adsorbenty są tanie i łatwe do reaktywacji, wobec czego stosowanie ich jest ekonomiczne, a łączy się z nim możliwość wprowadzenia nowego ulepszonych procesu adsorpcji ciągłej. Adsorbenty te można stosować w wielu rodzajach procesów i aparatów. Nie należy ich jednak stosować przy aparaturze aluminiowej, gdyż ze względu na swój zasadowy charakter reagują na mokro z glinem.

INFORMACJE O NAJWAŻNIEJSZYCH UCHWAŁACH KOLEGIUM MPCHEM

Podajemy w streszczeniu najważniejsze uchwały Kolegium MPCHEM, które zapadły w IV kwartale 1954 r.

1. Z protokołu Kolegium nr 13:

Księgowi rewidenci stwierdzili w protokołach za III kwartał 1954 cały szereg niedociągnięć, uchybień i brak gospodarności w zarządzaniu zakładami (poważne manka i superaty materiałów w magazynach, nieopracowywanie protokołów zdawczo-odbiorczych przy oddawaniu zakończonych inwestycji do ruchu, łamanie dyscypliny na odcinku płac przez niezgodne z taryfikatorem zaszeregowanie pracowników oraz nieprzestrzeganie dyscypliny finansowej itp.).

W związku z tym Kolegium podjęło cały szereg uchwał dla wzmocnienia działalności zakładów na odcinku ekonomiczno-finansowym.

Miedzy innymi uchwalono: uaktywnić pracę zespołów kontrolnych na odcinku wykonywania zadań obniżki kosztów własnych, rozszerzyć asortyment materiałów podstawowych (stanowiących podstawę obliczania oszczędności i premiovania), włączyć planistów-kosztowców i starszych księgowych kosztów własnych do wykazu stanowisk premiovanych za obniżkę kosztów.

Szczególną uwagę zwrócono na konieczność poczynienia oszczędności w zużyciu węgla i energii elektrycznej (przez obniżenie wskaźników jednostkowego zużycia i racjonalną gospodarkę) oraz w remontach przez szczegółową analizę kosztorysów remontów, skrócenie czasu postoju, oszczędność materiałów i robocizny.

2. Z protokołów Kolegium nr 138—148:

Podjęto uchwały w związku z opracowywanym projektem Narodowego Planu Gospodarczego na r. 1955, z których na szczególne podkreślenie zasługują:

a) Ustalono nowe zadania obniżenia kosztów własnych przemysłu chemicznego na r. 1955, które można zrealizować przez podwyższenie oszczędności w przemysłach: farmaceutycznym, syntezy chemicznej i kwasu siarkowego.

b) Zobowiązano branżowego podsekretarza stanu oraz dyrektorów Departamentu Planowania oraz Centralnego Zarządu Zbytu do ustalenia szczegółowego planu dostaw nawozów sztucznych na akcję wiosenną 1954/1955.

c) Uznano konieczność skoncentrowania prac badawczych CZPSCHEM w r. 1955 nad zagadnieniami:

- wydajności amoniaku syntetycznego
- jakości kwasu octowego syntetycznego.

d) Zwrócono uwagę na znaczenie uporządkowania dystrybucji i rozszerzenia zakresu asortymentów (do ok. 200) przemysłu tworzyw sztucznych dla lepszego pokrycia potrzeb rynku oraz na przerób odpadków steelonowych.

e) Wydano polecenia w sprawie zbadania możliwości oraz przedłożenia wniosków w sprawie zwiększenia produkcji barwników czerni i granatu.

3. Z protokołów Kolegium nr 160—172

Podjęto uchwały w sprawie zabezpieczenia wykonania planu inwestycyjnego na r. 1955, w pierwszym rzędzie dalszej rozbudowy Zakładów Azotowych w Kędzierzynie.

T. L.

NARADA W SPRAWIE KALENDARZA CHEMICZNEGO *)

W dniu 28.II.r. odbyła się w Instytucie Chemii Ogólnej narada dotycząca Kalendarza Chemicznego z udziałem przedstawicieli Kolegium Redakcyjnego i PWT. Narada zorganizowana była przez Koło SITPCHEM i Klub Racjonalizacji i Techniki przy IChO w porozumieniu z PWT i zgromadziła około 60 chemików z terenu instytutów i spoza nich.

Naradę otworzył prof. A. Zmaczyński zaznaczając na wstępie, że celem narady jest krytyczna ocena wydanego I tomu Kalendarza; wyknięcie błędów umożliwi Kolegium Redakcyjnemu wyciągnięcie odpowiednich wniosków i ponowne wydanie Kalendarza w lepszej postaci.

Pierwszy zabrał głos inż. Z. Bańkowski, kierownik pionu chemii w PWT. W przemówieniu swym podkreślił zasługi zmarłego prof. Bergera przy wydaniu pierwszego Kalendarza w r. 1950, który obejmował 60 arkuszy. Projekt reedycji zgłoszony na wiosnę 1951 r. obejmował 180 arkuszy; książka jednak rozrosła się tak, że wydany obecnie I tom osiągnął 183 arkusze. Całość będzie zawierała 420 arkuszy wydawniczych; część II w dwóch tomach ukaże się w połowie 1955 r.

PWT projektuje wydanie małego Kalendarza Chemika (80 ark.) przeznaczonego dla robotników, laborantów i techników oraz wydawnictwo gwaździście szeregu kalendarzy branżowych (poradnik koksochemika, gumowy, farb i lakierów, półproduktów i barwników, kwasu siarkowego, nawozów itp.). W opracowaniu są 3 słowniki chemiczne: rosyjsko-polski, angielsko-polski i niemiecko-polski. Projektuje się wydanie dużej i małej encyklopedii chemicznej. Dawny Kalendarz obejmował 500 związków nieorganicznych i 800 — organicznych, obecny — 2000 związków nieorganicznych, organicznych zaś — ponad 3000. Cenę obliczono w stosunku zł 0,80 za arkusz.

Po ukazaniu się całości Kalendarza PWT zorganizuje naradę niezbędną do reedycji. Niektóre wady Kalendarza, np. niezgodność nomenklatury organicznej z normą odpowiednią, nie wynikły z winy redakcji. Były to jakby wysięgi z PKN.

Następnie zabrał głos prof. A. Zmaczyński, podając krytykę II i III dział Kalendarza. Wg mówcy Kalendarz powinien obsługiwać chemików pracujących w przemyśle na stanowiskach kierowniczo-koncepcyjnych i naukowców, musi więc być ścisły, aktualny, zawierać dokładne dane źródłowe, poruszane tematy omawiać w sposób wyczerpujący.

W obecnie wydanym tomie jest szereg błędów. Prof. Zmaczyński poruszył tylko specjalnie drastyczne z nich.

Dział II

str. 80: 1 tor = 1 mm H₂O (wyżej — prawidłowo 1 mm Hg)
str. 254: Izotermy i izobary. Na wykresie nie ma ani jednej izotermy. Na wykresie: alkohol etylowy-woda wprowadza w błąd przedstawienie napisów. Z wykresu widać, że w układzie alkohol etylowy-woda zachodzi azeotropia.

Str. 270, tablica 2.4 — ciśnienie w at, powinno być w atm.

Str. 248 — temp. wrzenia H₂SO₄ o różnych stężeniach — niezgodność dwóch tablic.

Str. 237 — zależność (p,t) dla pary wodnej. Temperatura powinna być brana pod uwagę co 0,1°, powyżej 140° — co 10°. Prężność (p) podawane jest stałe w mm Hg, np. 140060 mm, należałoby przejść na atm fiz.

Brak prężności par SO₃ nad oleum i prężności rozkładowych.

Materiał w dziale II opracowany niewyczerpująco. Rozpuszczalność potraktowano po macoszemu. Brak np. rozpuszczalności Na₂SO₄·10H₂O. O azeotropach i azeotropii ani słowa.

Tabele gęstości dość obfite. Nie ma nic o jonitach, żadnych tablic. Można śmiało skrócić rozdział o koloidach.

Dział I

Zupełny brak ręki redaktora, co specjalnie widać na str. 32 przy charakterystyce PTChem, PTFiz oraz na str. 35 przy omawianiu związku zawodowego.

Prof. inż. A. Pilc omówił dział V związków organicznych stanowiący 40% objętości I tomu Kalendarza. Pierwsze trzy rozdziały są celowe i starannie opracowane. Dalej następuje tablica własności związków organicznych obejmująca 3079 związków na 546 stronach. W tablicy mamy więc około 6 związków na stronie; jest ona bardzo przejrzysta kosztem miejsca — odpowiednie wydawnictwa zagraniczne podają po

*) Dodatkowe wyjaśnienia PWT zamieszczamy na str. 206.

13—14 związków na stronie. Ogólna ilość opisanych związków jest zbyt szczupła. Brak związków o dużym znaczeniu w przemysle chemicznym, np. dwuglikol, trójglikol, izobutan, izooktan itp. Dla związków złożonych nomenklatura często (wbrew zapowiedzi) nie zgadza się z nomenklaturą genewską i z polską normą. Brak zestawienia nazw handlowych i potocznych, np. urotropina — sześciometylenoceteroamina itp.

Przy ustalaniu własności nie oparto się o dane najnowsze. Dane z różnych działów są nieuzgodnione. Tablice na str. 239—240 i na str. 796 i dalszych wykazują małą zgodność temperatur wrzenia, nawet dla benzenu. Różnica dla β -naftolu wynosi 9°, dla antracenu — 14°, dla trójchloroetyleny — 16,9°. Dla 22 węglowodorów stałych temperatury topnienia wykazują różnice od 1° do 5°.

Działowe spisy rzeczy są źle opracowane, zbyt wąskie, za mało szczegółowe.

W dalszym ciągu przemawia inż. Z. Łada w imieniu zespołu kolegów z Zakładu Analitycznego IChO.

Dział V — Nieorganiczny — jest na ogół dobrze opracowany. Należałoby go uzupełnić przez podanie podstaw nomenklatury. Nie podano w wielu przypadkach synonimów, np. dla berylu; bezkompromisowo podaje się tiocyjanian z pominięciem rodanku.

Dział VI — Analityczny. Dział ten wzbudza wiele zastrzeżeń. Wybrano tylko niektóre metody, pominięto inne (np. chromatografię, analizę jonowymienną, spektrofotometrię w nadfiolecie i podczerwieni, rentgenografię) od dawna stosowane w analizie nie mówiąc już o najnowszych, jak: kulometria, oscylometria, spektrometria masowa lub stosowanie wskaźników promieniotwórczych.

Należałoby podać omówienie wszystkich metod z podaniem wziętej charakterystyki metody, zakresu stosowania i przydatności oraz możliwie dużą ilość danych liczbowych. Np. bardzo dobrze opracowane są (przez prof. W. Kemulę) **rozdz. 6.6** — analiza spektralna i emisyjna oraz **rozdział 6.7** — polarografia i amperometria.

Rozdział 6.1 — klasyczna analiza jakościowa — jest zbyt obszerny. Tabełaryczne ujęcie dość przejrzyste.

Rozdział 6.2 — Analiza kroplowa kationów. Rozdział należy rozszerzyć podając np. alfabetycznie wszystkie kationy i aniony. Obecnie nie uwzględniono anionów w ogóle, a kationów tylko dwadzieścia.

Rozdział 6.3 — Analiza ilościowa opracowana jest zbyt podrekinikowo. Za dużo wiadomości dla analityków, za mało dla nieznających analizy. Słownictwo często błędne, np. stapianie w stopie (zamiast z topnikami), naważka (zamiast odważka) itp.

Należałoby podać zestawienie rodzajów stosowanych tygłi oraz bardzo potrzebną tablicę sączków. Tablica stechiometrycznych mnożników jest zbyt szczupła i nie ułożona alfabetycznie.

Obliczanie pH powinno raczej zawierać zestawienie najczęściej stosowanych roztworów z krótkimi wskazówkami ich przyrządzania i przechowywania, a także tablicę równań i równoważników oraz mnożników analitycznych dla analizy miareczkowej zamiast zbyt szeroko potraktowanej części teoretycznej.

Rozdział 6.4 — Dział elektrometrii jest zbyt opisowy, zawiera szereg niekonsekwencji i powtórzeń. Np. niepotrzebnie podano rzadko stosowaną elektrodę jodową, a nie podano chloro-srebrowej i siarczano-rtęciowej; elektrodę srebrną można wykonać z drutu srebrnego, a nie z platyny pokrytej elektrolitycznie srebrem.

Rozdział 6.5 — Analiza kolorymetryczna. Rozdział nie omawia badań w podczerwieni i nadfiolecie oraz fluorymetrii. Można by śmiało skrócić część opisową i omówić te metody. Przy omawianiu nefelometrii należy uwzględnić turbidymetrię.

Rozdział 6.8 — Rozdział obejmujący jakościową analizę organiczną powinien zawierać dobre opisy metod, albo w ogóle należy zrezygnować z opisów. Brak szeregu znanych specyficznych reakcji, np. wykrywanie alkoholi po estryfikacji na zasadzie zapachu, aldehydów — z kwasem fukusosiarkowym itp. Należałoby raczej podać szereg schematów rozdzielania i tablic pochodnych z krótkim i ścisłym sposobem ich otrzymywania zamiast niekompletnego zbioru różnych reakcji.

Rozdział 6.9 — o ilościowej analizie organicznej powinien zawierać analizę elementarną oraz oznaczanie poszczególnych grup funkcyjnych. W Kalendarzu ograniczono się tylko do pierwszej części, autor podaje przy tym wyłącznie własne

metody badania, pomijając np. oznaczanie siarki lub chlorowców przez mineralizację z nadlenkiem sodu lub przez spalanie w bombie kalorymetrycznej, spalanie siarki w strumieniu wodoru i in. Należałoby podać tabelaryczne zestawienie metod oznaczania poszczególnych pierwiastków i grup funkcyjnych oraz spisy i sposoby przygotowywania podstawowych odczynników do każdej z metod.

Rozdział 6.10 — Analiza techniczna wody, paliw i gazów. Rozdział ten winien ulec gruntownej przeróbce. Należy podać in extenso normy pobierania próbek, spis norm i warunków technicznych oraz odpowiednią bibliografię analiz poszczególnych produktów przemysłu chemicznego.

Rozdział 6.11 — Podstawy projektowania laboratorium analitycznego — należy mocno rozszerzyć i traktować jako oddzielny dział.

Brakuje w obecnym kalendarzu wykazu nazw pospolitych i handlowych. Skorowidz, od którego w znacznym stopniu zależy użyteczność kalendarza, jest stanowczo za mało wyczerpujący, co utrudnia w znacznym stopniu korzystanie z Kalendarza.

Celowe byłoby przed wydaniem książki rozesełanie ankiet na temat każdego z działów, aby każdy autor mógł otrzymać szczegółowe wytyczne jeszcze przed podpisaniem umowy autorskiej.

Następnie rozpoczęła się ożywiona dyskusja, w której udział wzięli: doc. Z. Błaszowska, mgr A. Bylicki, inż. W. Karczewski, doc. J. Minczewski (w imieniu prof. M. Struszyńskiego), inż. Czerwiński, inż. E. Temlerowa, mgr A. Szperl, mgr D. Rostafińska, mgr W. Malesiński, prof. A. Pilc, inż. Z. Bańkowski oraz prof. M. Michalski (w imieniu Komitetu Redakcyjnego)

Zamykając zebranie prof. A. Zmaczyński w podsumowaniu podkreślił, iż obecny Kalendarz jest dużym osiągnięciem. Zasadno rozbudowywać Kalendarz nie należy, gdyż i tak jest bardzo obszerny. Dodawanie rozdziału o promieniotwórczości prof. Zmaczyński nie uważa za konieczne, gdyż mało ludzi w Polsce nad tym pracuje. Azeotropia, jak to zgodnie podkreślali wszyscy dyskutanci jest niezbędna. Jonity wg oświadczenia inż. Bańkowskiego przyłączono do wody kotłowej. Jest to niesłuszne, należało umieścić je w części ogólnej. Mało jest wiadomości w Kalendarzu, które można by podważyć i usunąć bez szkody dla całości. Ponieważ jednak uwzględniono ponad 3 000 związków organicznych, należy więc wprowadzić niektóre niezbędne kosztem innych mniej ważnych. Źródłowość decyduje o wartości wydawnictw tego typu; w naszym Kalendarzu tylko 2% wartości liczbowych pochodzi ze źródeł najnowszych. Opieranie się o Beilsteina przy następnych wydaniach Kalendarza jest niecelowe, gdyż dane liczbowe często ulegają znacznym zmianom. Aby ułatwić pracę redakcji i autorom przy reedycji PWT powinno zawrzeć umowy z ludźmi, którzy do końca życia będą zbierali najnowsze źródłowe dane do różnych działów wydawnictwa.

Przy uwzględnieniu tych wskazówek i rzeczowej krytyki następne wydanie Kalendarza powinno być jak najlepsze.

Z. R.

Z PLANU PROBLEMOWEGO PAN NA R. 1955

Polska Akademia Nauk opracowała na rok 1955 po raz pierwszy plan problemowy, którym objęto najważniejsze badania prowadzone przez Akademię. W pracy tej wzięło udział kilkuset uczonych polskich. Prace poprzedzone były licznymi sesjami problemowymi podjętymi przez Akademię. Plan zawiera około 400 problemów, z których znaczna część posiada doniosłe znaczenie zarówno teoretyczne jak i praktyczne.

Wydział nauk technicznych prowadzi wiele różnorodnych badań, które w dużym stopniu przyczyniają się do postępu technicznego.

Miedzy innymi na większą skalę prowadzone są badania nad sprężystością ciał anizotropowych, tj. ciał niejednorodnych. Wydawałoby się, że jest to problem bardzo abstrakcyjny, gdy w istocie są to podstawowe badania teoretyczne, które już doprowadziły do poważnych wyników dając w budownictwie wielkie oszczędności stali i betonu.

Badania nad właściwościami technologicznymi i fizycznymi ciała stałego rozwinęto zwłaszcza na odcinku własności fizycznych metali i będą nadal w tym kierunku pogłębiane. Prowadzone są również badania procesów metalurgicznych oraz metod otrzymywania nowych metali oszczędnościowych. Uzyskano np. nowy stop zastępujący w pełni miedź, a dający około 12% oszczędności miedzi.

Ze szczególną troską podjęto badania nad wykorzystaniem krajowych surowców mineralnych. Chodzi tu z jednej strony o prace geologiczne dotyczące wglębnych struktur oraz paleogeograficznych map Polski konieczne dla dalszej akcji poszukiwań geologicznych celem lepszego poznania i wzmocnienia bazy surowcowej naszego przemysłu, z drugiej — o właściwe metody technologiczne pozwalające na pełne wykorzystanie tych surowców. Szczególne osiągnięcia w tej dziedzinie ma prof. Świętosławski w swoich pracach nad przeróbką smół i prasmoł węglowych. Badania te stwarzają doskonałe perspektywy dla przemysłu farmaceutycznego, który może być rozwinięty na skalę światową.

Podobne perspektywy otwierają się dzięki opracowaniu metod technologicznych produkcji spirytusu, syntetycznej benzyny i syntetycznego kauczuku. Prace badawcze są już na ukończeniu a wprowadzone do przemysłu nowe metody technologiczne dadzą olbrzymie korzyści naszej gospodarce. Duże znaczenie praktyczne posiadają również prace chemiczne prowadzone przez prof. T. Urbańskiego nad organicznymi związkami fizjologicznie czynnymi, które znajdują zastosowanie w lecznictwie oraz w produkcji substancji dla ochrony roślin.

Dopiero w roku 1955 mają być rozpoczęte prace nad zastosowaniem izotopów promieniotwórczych do różnych badań fizycznych, chemicznych a przede wszystkim biologicznych, co może dać wprost rewelacyjne wyniki na odcinku podniesienia plonów w rolnictwie.

Rozpoczyna się prace nad wielkim perspektywicznym planem wyposażenia energetycznego Polski. Natomiast Komitet Gospodarki Wodnej zakończył już wszechstronne studia wstępne i ma zamiar w 1955 roku przystąpić do opracowania zasadniczych zrzębów perspektywicznego planu gospodarki wodnej w Polsce.

Równie interesująco przedstawiają się prace w mało u nas dotąd znanych dziedzinach, jak automatyka, telemekhanika, które obok wykorzystania energii atomowej stanowią znamię nowej epoki. Epoka ta rozpoczęła się w dniu 1 lipca ubiegłego roku z chwilą uruchomienia pierwszej elektrowni atomowej w ZSRR, tzn. z chwilą zastosowania energii atomowej dla celów gospodarczych.

Duże osiągnięcia na odcinku budowy turbin oraz maszyn wirnikowych są również wynikiem prac teoretycznych prowadzonych już w placówkach PAN.

Nie sposób tu zresztą wymienić wszystkich badań z zakresu techniki. Ogólnie można powiedzieć, że podejmuje się przede wszystkim te prace teoretyczne, które stanowią podstawę dla postępu technicznego.

Po raz pierwszy w planach naszej Akademii rozbudowane zostały badania z zakresu rolnictwa. Dotyczą one takich podstawowych zagadnień, jak: fizjologia roślin i zwierząt, utrzymywanie żyzności gleb zwłaszcza lekkich, które przeważają w Polsce, dynamika rozwoju zespołów roślinnych w kształtowaniu się dziedziczności roślin oraz zagadnienia żywienia, wzrostu, reprodukcji, laktacji i długowieczności zwierząt.

W zakresie leśnictwa plan obejmuje m. in. klasyfikację typów leśnych, do których powinna być dostosowana gospodarka leśna, racjonalną hodowlę drzew (zwłaszcza szybko rosnących) oraz opracowanie metod biologicznej walki ze szkodnikami, aby do minimum ograniczać metody chemicznej walki ze względu na jej koszt i często szkodliwe skutki dla poszczególnych biocenoz.

Na uwagę zasługują badania medyczne. Wprawdzie nie są one jeszcze ostatecznie sformułowane, nie mniej jednak niektóre problemy zostały już ustalone po dyskusji na sesjach problemowych.

Należą do nich badania nad biologią nowotworów, nad możliwościami regeneracji, nad patogenezą wstrząsów oraz nad pasażem przewodu pokarmowego człowieka. Badania te mogą przyczynić się do wyjaśnienia przyczyn najdokuczliwych i najpospolitszych obecnie chorób.

W biologii prowadzone są badania w dziedzinie metod zwalczania chorób inwazyjnych zwierząt użytkowych, nad fizjologią wyższych czynności nerwowych, etologią i zachowaniem się zwierząt w aspekcie ewolucyjnym, biologią rozrodu i żywotności organizmów, nad białkami czynnymi, fizjologią i biochemią mikroorganizmów itp.

Z produkcją łączy się wiele różnych badań chemicznych, fizycznych a nawet matematycznych. Matematyka polska reprezentuje bardzo wysoki poziom znany na całym świecie. Pewne jej działy teoretyczne zostały specjalnie rozwinięte w Warszawie. W planie na rok 1955 obok teoretycznych badań widnieją takie sformułowania, jak np. zastosowanie metod nowoczesnej matematyki do logiki, zastosowanie metod topologicznych do analizy i geometrii, zastosowanie statystyki

matematycznej do przemysłu, rolnictwa i górnictwa, a w szczególności do kontroli jakości produkcji. Metody statystyczne stosowane są w biologii i medycynie, szerokie jest zastosowanie matematyki do techniki, fizyki i innych nauk. Szczególne znaczenie mają prace nad elektronowymi maszynami matematycznymi.

W planie Akademii znajdują się również prace powierzone jej przez Prezydium Rządu, a dotyczące najważniejszego zagospodarowania najważniejszego okręgu przemysłowego w Polsce, tzw. Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Badania te dotyczą klimatu, zaopatrzenia w wodę, zagospodarowania nieużytków przemysłowych oraz opracowania metod zwalczania zanieczyszczenia wód i powietrza.

Należy również wspomnieć o badaniach geograficznych mających na celu pełne poznanie środowiska geograficznego oraz badania nad właściwym rozmieszczeniem sił wytwórczych. Oczywiście wymienione tu przykłady zaczerpnięte zresztą tylko z dziedzin bezpośrednio interesujących przemysł nie ilustrują w pełni bogatego zakresu i różnorodności planu. Dają one natomiast pojęcie o charakterze podejmowanych prac, ich znaczeniu teoretycznym dla rozwoju naszej nauki i ich znaczeniu praktycznym.

II KONFERENCJA TEORETYCZNA CHEMIKÓW W SPALE

W dniach 20—28 sierpnia 1954 r. odbyła się w Spale II Teoretyczna Konferencja chemików zorganizowana przez Polską Akademię Nauk i Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego. Konferencja zgromadziła 51 samodzielnych i 130 pomocniczych pracowników nauki.

Tematem konferencji była struktura związków nieorganicznych i metody jej badania. Aspekty strukturalne wiążą się ściśle z zagadnieniami wysuwanymi przez praktykę.

Struktura substancji decyduje o własnościach użytkowych tworzyw, o przydatności substancji mineralnych w charakterze nawozów sztucznych, o takim czy innym zastosowaniu odpowiednich metali. To znaczenie nauki o strukturze dla rozwoju nowoczesnych dziedzin techniki zdecydowało o wysunięciu problemów struktury jako głównego profilu II Konferencji Teoretycznej Chemików. Ze względu choćby na wielką różnorodność pierwiastków chemicznych i sposobów ich łączenia, związki nieorganiczne wykazują o wiele większą różnorodność niż typowe związki węgla. Rozwikłanie ich budowy stało się faktycznie możliwe dopiero dzięki opracowaniu metod rentgenograficznych, dalej elektronograficznych, a ostatnio — neutronograficznych. Zastosowanie różnorodnych fizykochemicznych metod badawczych do określenia własności materii pozwala rzucić światło na rodzaj działającego wiązania chemicznego — najważniejszy czynnik struktury pierwiastków i związków chemicznych.

Konferencję otworzył wiceminister Szkolnictwa Wyższego prof. dr O. Achmatowicz. Następnie głos zabrał prof. M. Śmiałowski z ramienia PAN podkreślając jako niezwykle dodatnią cechę Konferencji liczny udział w niej młodej kadry pracowników nauki i wyraźne sprowiniowanie tematyki.

Prof. W. Trzebiatowski przedstawił perspektywicznie rozwój nauki o strukturze podkreślając jej ściśle powiązanie z krystalografią, fizyką i chemią fizyczną.

Następnie wygłoszone zostały referaty programowe, których streszczenie przytaczamy.

Prof. dr I. Złotowski — „Układ okresowy pierwiastków chemicznych i jego znaczenie światopoglądowe”. Referent omawia tezę, że układ okresowy nie jest tylko dogodnym systemem klasyfikacji pierwiastków lecz stanowi ściśle prawo przyrody. Na podstawie analizy materiału doświadczalnego i teoretycznego referent wykazuje aspekty dialektyczne układu okresowego: 1) ogólną prawidłowość „skokowego” przechodzenia zmian ilościowych w jakościowe, 2) występujący w świetle atomów proces ewolucji „od prostego do złożonego, od niższego do wyższego”, 3) harmonijne powiązanie ze sobą najbardziej różnorodnych odmian atomowych w ramach panującej nadrzędnie w przyrodzie jednostki materii i 4) jedność przeciwieństw uwidacznioną w sposób jaskrawy zarówno w każdym poszczególnym pierwiastku jak i w całym układzie okresowym. Okresowy układ pierwiastków chemicznych jest jednym z najdonioślejszych uogólnień współczesnego przyrodoznawstwa. Wyraża on treść materialistyczną i dialektyczną praw rządzących zjawiskami atomowymi i wewnątrzatomowymi.

Prof. dr W. Trzebiatowski — „Struktura pierwiastków i związków chemicznych”. Prelegent omawia strukturę pierwiastków w postaci swobodnych cząsteczek oraz ich strukturę sieciową w postaci faz stałych. Analizuje czynniki wpły-

wające na przyjęcie przez pierwiastki typowych struktur metalicznych lub niemetalicznych. Podano zarys teorii fizycznych ciała stałego rozpatrując zmiany stanów energetycznych wolnych atomów. Prelegent zanalizował różnice wiązania chemicznego w cząsteczkach składających się z identycznych oraz z różnych pierwiastków chemicznych w ujęciu zarówno teorii wiązań walencyjnych jak i teorii orbit cząsteczkowych. Dal- szym przedmiotem referatu była struktura związków między- molekularnych i związków zmiennego składu.

Prof. dr A. Krause — „**Struktura aktywnych tlenków i wodorotlenków metali**”. Prelegent omówił dokładnie proces starzenia się tych związków, który polega na zmianach strukturalnych z wydzieleniem wody. Metoda rentgenograficzna za- wiodła ze względu na bezpostaciowość związków, zastosowa- nie metod fizykochemicznych napotykało na trudności, bada- nia prowadzono więc w oparciu o klasyczne metody ściśle chemiczne. W dalszym ciągu referatu przedstawiono własności katalityczne badanych substancji, ich aktywności (zależną od postaci wyjściowej produktu oraz jego przeróbki) a także charakterystyczne właściwości strukturalne aktywnych wodo- rotlenków, a zwłaszcza tlenków, którym referent przypisuje strukturę rodnikową.

Prof. dr K. Gumiński — „**Wiązania chemiczne w świetle mechaniki kwantowej**”. Na wstępie prelegent stwierdza, że na ogół chemikom obce są metody rachunkowe mechaniki kwantowej. Podkreśla konieczność uwzględnienia w teorii cząsteczek oczywistych dla chemików nieciągłych zmian ja- kościowych przy powstawaniu cząsteczek z atomu oraz wska- zuje na przejawianie się nieciągłości chemicznych przy sto- sowaniu teorii fizycznych w innych działach chemii teore- tycznej, zwłaszcza w termodynamice. Referent omawia również zasady metod „wiązań walencyjnych” oraz „orbit cząstecz- kowych”, przy czym zwraca uwagę na właściwą i niewłaści- wą ich interpretację oraz na nieuwzględnienie w nich zmiany jakościowej przy tworzeniu się cząsteczek z atomów. Strona energetyczna zagadnienia wiązania atomowego została ob- szernie omówiona. Podkreślono również konieczność pojmo- wania cząsteczki jako swoistej całości i trudności takiego ujęcia w świetle dzisiejszej mechaniki kwantowej.

Kand. W. Kołos i Dr Kołodziejski — „**Metody chemii kwantowej i przykłady jej zastosowania**” (referował Kand. Kołos). W referacie przedstawiono zastosowanie mechaniki kwantowej do opisanego wiązania chemicznego oraz teorii „orbit cząsteczkowych” w oparciu o dokładne wywody ma- tematyczne. Omówiono stosowanie obliczeń energetycznych do spektroskopii cząsteczkowej oraz zagadnienie długości wiązań.

Mgr B. Baranowski — „**Matematyczne ujmowanie proble- mów chemicznych**”. Po ogólnym omówieniu zastosowania me- tod matematycznych w chemii prelegent podaje szereg cieka- wych przykładów matematycznego ujęcia pewnych zagadnień chemicznych w zakresie teorii stężonych roztworów, kinetyki chemicznej procesów nieodwracalnych i obliczania absolutnej szybkości reakcji.

Prof. dr S. Minc i mgr Z. Kęcki — „**Możliwości zastoso- wania widma Ramana w chemii**”. Przedstawiono możliwości zastosowania widma Ramana przy rozwiązywaniu niektórych problemów chemicznych wynikających z dynamicznego sta- nu cząsteczki, specjalnie jeśli chodzi o badanie układów ciekłych i możliwości obliczania sił wiązania atomów w czą- steczce. Omówiono metody i aparaturę zarówno prostą jak i bardziej złożoną. Jako przykład zastosowania widma Ramana mgr Kęcki omówił prace nad badaniem zależności struktury kwasu azotowego od jego stężenia, charakteryzując szczegó- łowo technikę eksperymentalną.

Prof. dr W. Trzebiatowski i mgr B. Staliński — „**Metody badań magnetochemicznych**” (referował mgr B. Staliński). Po

wstępnym scharakteryzowaniu magnetycznych własności ma- terii omówiono szczegółowiej paramagnetyzm oraz samą me- todę pomiarów magnetochemicznych. Dokładnie zanalizowa- no zastosowanie magnetochemii do badania budowy zwią- zków przede wszystkim nieorganicznych oraz sposoby oblicza- nia teoretycznych momentów magnetycznych i czynników, które na nie wpływają. Podkreślono również znaczenie tych własności magnetycznych, które związane są z budową kry- staliczną.

Prof. dr L. Chrobak — „**Badania struktury metodą rent- genograficzną, elektronograficzną i neutronograficzną**”. Roz- wój krystalografii doprowadził do powstania teorii grup przestrzennych. Odkrycie interferencji promieni rentgenow- skich w kryształach umożliwiło rozwój metod badania struk- tury materii. Wiązanie chemiczne działa między atomami w cząsteczce, lub rozciągając się może na cząsteczki nieogranic- zonych rozmiarów w sieci przestrzennej. Prelegent omówił przybliżoną metodę wyznaczania struktury przy założeniu nie- ruchomości atomów oraz skupienia elektronów w środku ato- mu. Określoną w przybliżeniu strukturę można wyśledzić, stosując syntezę fourierowską, która podaje rozkład zagęsz- czeń elektronów w kryształach. Scharakteryzowano również me- tody oparte na dyfrakcji elektronów oraz zakres ich stosowa- nia. Referent omówił metody neutronograficzne i ich stoso- wanie, zwłaszcza do oznaczania położenia atomów wodoru.

Prof. dr A. Piekara — „**Polaryzacja materii**”. Omówiono zagadnienia związane z dielektryczną i magnetyczną polary- zacją materii. Analiza wzoru Lorentza opartego na założeniu tzw. pola wewnętrznego prowadzi przy pewnych wartościach polaryzowalności do bardzo wielkich stałych dielektrycznych wykazywanych przez tzw. ferroelektryki, substancje stałe o poważnym znaczeniu technicznym. Omówiono ferromagne- tyzm jako własność zespołu cząsteczek oraz zanalizowano strukturę ferromagnetyków i mechanizm ich magnesowania. Szczegółowiej zajęto się ferromagnetycznymi żelazianami, ich własnościami i zastosowaniem.

Prof. dr J. Hurwic — „**Momenty dipolowe a budowa czą- steczki**”. Prelegent podał przede wszystkim metodykę pomia- rów. Szczegółowo omówił metodykę stosowania rozcieńczo- nych roztworów w rozpuszczalnikach niepolarnych oraz własną modyfikację tej metody. Zalety metody podkreślało przyto- czenie szeregu oznaczeń momentów dipolowych przeprowa- dzonych tą metodą oraz omówienie zastosowania otrzyma- nych wyników do ustalenia budowy związków chemicznych.

Prof. dr B. Jeżowska-Trzebiatowska — „**Wiązania che- miczne, stereochemia i trwałość związków kompleksowych**”. Podkreślono związek między wiązaniem chemicznym, budową przestrzenną kompleksów i ich trwałością. Zależnie od cha- rakteru wiązania chemicznego (o którym niejednokrotnie roz- strzygnąć mogą badania magnetochemiczne) wyróżniono dwie skrajne grupy kompleksów: elektrostatyczne i kowalenne. Prelegentka podkreśliła wkład chemików radzieckich do wy- jaśnienia badanego zagadnienia. Podała również na przykła- dzie związków renu swój pogląd na mechanizm powstawania niektórych kompleksów dwurzeniowych i na ich strukturę elektronową. Omówiono w dalszym ciągu zagadnienie trwa- łości kompleksów w roztworach i wpływ na tę trwałość ka- tionu centralnego oraz sprawę usystematyzowania tego wpły- wu. Podkreślono znaczenie kompleksotwórczości w praktyce analitycznej i w metodach ekstrakcyjnych.

W dyskusji nad referatami brali udział zarówno profeso- rowie jak i licznie reprezentowani na Konferencji przedsta- wiciele młodej kadry naukowej.

Przeglądu i oceny prac Konferencji dokonał w ostatnim jej dniu prof. O. Achmatowicz podkreślając wkład zarówno Polskiej Akademii Nauk jak ogółu profesorów w jej zorgani- zowaniu.

Głosy Czytelników

W sprawie artykułu I. Bursztyna „Klejenie metali”

W „Przemyśle Chemicznym” 33, 524—26 (1954) zamieszczo- ny jest artykuł I. Bursztyna pt. „Klejenie metali”. Autor opi- suje kilka rodzajów tworzyw sztucznych mających zastoso- wanie do produkcji klejów. Między innymi szerzej potrak- towane są kleje oparte na polioctanach winylu i pochodnych. Ze względu na to, że tym zagadnieniem zajmuje się od kilku lat jeden z działów Instytutu Tworzyw Sztucznych (Przem.

Chem, 30, 691 r. 1951) a w artykule „Klejenie metali” znajdu- je się szereg nieścisłości, uważam za stosowne podanie kilku krytycznych uwag:

Strona 525 prawa szpalta 4—16 wiersz od góry:

Podano, że „wytrzymałość mechaniczna poliwinylalkoholu i poliwinylacetali dochodzi do 1000 kg/cm² tj. do wytrzy- małości glinu”.

Natomiast literatura podaje, że polialkohol ma wytrzyma- łość 150—350, a poliwinylformal 650—850 kg/cm². Wytrzy-

małość glinu wynosi 1500 kg/cm^2 a więc prawie sześciokrotnie więcej od polialkoholu a dwukrotnie od poliformalu.

Wiersz 17—21 od góry: „Polialkohole nie mogą być brane pod uwagę jako kleje do metalu ze względu na ich wrażliwość na wodę”. Ogólnie wiadomo że tę przyczynę można łatwo usunąć np. przez ogrzewanie polialkoholu w 120° . Po tym zabiegu traci on wrażliwość na wodę. Zasadniczym natomiast powodem niemożności stosowania polialkoholu jako kleju do metali jest jego znikoma, praktycznie równa zero, przyczepność do metali.

Wiersz 24 od dołu: podane jest, że kleje oparte na poliwinylformalu są m. in. odporne na działanie chlorowanych węglowodorów. Wydaje się to mało prawdopodobne, bo właśnie chloroform i czterochloroetan są jednymi z nielicznych substancji łatwo rozpuszczających poliormal, który spośród poli-acetali jest najtrudniej rozpuszczalny.

Wiersz 19—16 od dołu: podany jest sposób otrzymywania poliwinylformalu przez acetowanie polialkoholu i wytrącanie wodą. Jest to skrót mogący wprowadzić czytelnika w błąd — poliwinylformal otrzymuje się przez jednoczesną hydrolizę polioctanu i acetalowanie powstającego polialkoholu. A ponieważ wykonywane to jest w roztworze kwasu octowego lub solnego, gotowy więc produkt uzyskuje się przez wytrącenie wodą. Acetalowanie wodnego roztworu polialkoholu nie jest w tym przypadku odpowiednie, otrzymuje się wyłączenie nisko acetylowaną żywicę. Poza tym niemożliwe byłoby wytrącanie żywicy wodą. Poliwinylformal otrzymywany był w ITS sposobem wyżej podanym i to także i w pracowni autora artykułu „Klejenie metali”.

Wiersz 10 i 2 od dołu. Nielogiczne wydaje się podawanie ciężaru cząsteczkowego czy stopnia polimeryzacji poliwinylacetali. Sprawy te są na tyle skomplikowane, że w telegraficznym skrócie nie dadzą się wyjaśnić. Nie należy więc podawać prawdopodobnie przypadkowych cyfr z literatury bez komentarza. Dlaczego np. ciężar cząsteczkowy poliwinylformalu musi być rzędu 30.000 a nie 15.000 lub 60.000. A także jaką metodą i w jakim stadium produkcji był oznaczany?

Wiersz 10 i 9 od dołu: „stopień acetalowania nie został przez nas w dostatecznym stopniu zbadany”. Jest to niezgodne z prawdą, bowiem w roku 1951 mgr Konarzewski dokładnie określił stopień acetalowania poliormalu i to zarówno metodą bezpośrednią (analiza produktu) jak pośrednią przez oznaczanie ilości formaldehydu niezużytego w reakcji. Praca była wykonana poprawnie, a wyniki znajdują się w sprawozdaniu a częściowo są opublikowane.

Treść w wierszach od 7 od dołu do końca strony dotycząca otrzymywania poliwinylbutyralu jest całkowicie zbędna z dwóch powodów:

- artykuł dotyczy klejenia metali, a butyral służy do klejenia szkła
- zawiera przykry, merytoryczny błąd, a mianowicie w pierścieniu 1,3 dwuoksanowym przy węglu 2 wydrukowana jest grupa $-\text{C}_4\text{H}_9$ zamiast $-\text{C}_3\text{H}_7$.

Tyle uwag na temat $1/10$ części artykułu. Pozostałe $9/10$ zawiera wiele interesującego materiału, jest dowodem, że w dziedzinie klejenia metali prowadzone są u nas badania, a ITS ma na tym odcinku konkretne osiągnięcia.

Wydaje się więc słuszne, aby w artykułach fachowych nie zamieszczać części chemicznej — teoretycznej. Tzn. w tym przypadku należy ograniczyć się do klejenia metali nie podając metod otrzymywania surowców do produkcji klejów. Specjalizacje te są tak znacznie różnicowane, że stosunkowo trudno jest uniknąć pomyłek czy nieścisłości przy równoczesnym omawianiu obu dziedzin.

Doc. Włodzimierz Dahlig

W związku z uwagami do mojego artykułu pt. „Klejenie metali”, które przesłał redakcji czasopisma kol. Dahlig wyjaśniam co następuje.

1. Kol. Dahlig powołuje się na dane z literatury dotyczące wytrzymałości poliwinylalkoholi i poliwinylformalu w stosunku do wytrzymałości glinu, nie podaje jednak źródeł, z których czerpał te dane.

Encyklopädie der technischen Chemie Ullmana (Photo Lithoprint Reproduction Edwards Brothers Inc. Michigan 1943) pod „Aluminium” na str. 247 podaje: „Dla czystego lanego glinu hutniczego granicą wytrzymałości jest $6-7 \text{ kg/mm}^2$ (miedź 16). Wyżarzony glin o 99,4% czystości posiada wytrzymałość na rozzerwanie 9 kg/mm^2 ”. „Hütte” des Ingenieurs Taschenbuch wyd. 26, tom I Berlin 1931 (wydawcy W. Ernst & Sohn) na str. 798 podaje następujące wytrzymałości: walcówka Al (99%) — $7-11 \text{ kg/cm}^2$, walcówka Al (99,97%) —

6 kg/mm^2 . „Tiechniczeskije usłowia dla produkcji świetnoji metalurgii. Sbornik”, Metalurgizdat 1949, na str. 277 podaje tabelkę wytrzymałości dla konstruktorów na materiały walcowane: walcówka miedzi — nie mniej niż 21 kg/cm^2 , walcówka półtombakowa — nie mniej niż 30 kg/cm^2 i walcówka glinowa — nie mniej niż 9 kg/cm^2 . Franz Kainer w podręczniku „Polyvinylalkohole, Ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung” (Ferdinand Euke Verlag, Stuttgart 1949) podaje na str. 41 dla nieorientowanych poliwinylalkoholi wytrzymałości: $88-520 \text{ kg/cm}^2$ i $148-538 \text{ kg/cm}^2$ w zależności od temperatury. Dla orientowanych poliwinylalkoholi (modyfikowane włókna) Kainer podaje na str. 124 i 125 wytrzymałości wyższe od 2000 kg/cm^2 ($2,2-2,8 \text{ g}$ na 1 denier). Na str. 118 pisze: „Z własności włókien poliwinylalkoholowych należy podkreślić ich zdumiewająco wysoką wytrzymałość na rozzerwanie, zginanie i ściskanie”.

2. Kainer podaje na str. 40: „Przy dłuższym ogrzewaniu przy 160° następuje lekkie pociemnienie, które się wzmacnia przy 170° . Równocześnie z tym następuje zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie i wzrost odporności na działanie wody”. Wiadomo, że klej do metali musi być odporny na długotrwałe (6-godzinne) gotowanie w wodzie.

3. Nie jest jasne, czy kol. Dahlig stwierdza na zasadzie własnych doświadczeń, że przyczepność poliwinylalkoholi do metali jest „praktycznie równa zero”, czy też jest to wiadomość zaczerpnięta z literatury.

Kainer na str. 102 i 103 podaje specjalną metodę pokrywania metali (nawet metali o powierzchni niklowanej!) poliwinylalkoholem i stwierdza, że przyczepność jest dobra.

Z moich własnych doświadczeń wiem, że przyczepność poliwinylformalu do metali jest znikoma.

Opisane jednak w krytykowanej pracy doświadczenia wskazują na to, że przyczepność do metalu zapewnia tam żywica fenolowa, a nie poliwinylformal. Pomimo złej przyczepności poliwinylformalu klej, jak wynika z badań jest klejem o wysokiej wytrzymałości.

4. Znany jest fakt, że poliwinylformal rozpuszcza się w chlorowanych węglowodorach. Tym bardziej więc interesujące jest, że w kombinacji z podaną przeze mnie żywicą fenolową (w warunkach ciśnienia i temperatury cytowanych w krytykowanej pracy) spoina klejowa, w skład której wchodzi poliwinylformal, jest odporna na działanie chlorowanych węglowodorów i najlepszym sposobem sprawdzenia tego jest wykonanie doświadczenia, które daje się łatwo powtórzyć.

5. Nie widzę dlaczego ma wprowadzać czytelnika w błąd stwierdzenie, że przez acetowanie poliwinylalkoholem otrzymuje się poliwinylformal. Chemik, który ma wątpliwości, powtórzy doświadczenie i sprawdzi.

6. Nie widzę również dlaczego „nielogiczne” jest cytowanie mojego byłego współpracownika Raynera, który w Aero Research w r. 1947 ustalił ciężar cząsteczkowy najbardziej dla naszych celów przydatnego poliwinylformalu.

Chodzi o to, że poliwinylformal o ciężarze cząsteczkowym poniżej 15 000 nadaje się raczej do lakierów (ze względu na niższą lepkość), poliwinylformal o ciężarze cząsteczkowym rzędu 60 000 wymagałby znacznie wyższych ciśnień niż te, które stosowaliśmy i opisaliśmy w krytykowanej pracy.

7. Stopień acetalowania poliwinylformalu używanego w naszej pracy nie był przez nas w dostatecznym stopniu zbadany. Poliwinylformal zbadany przez kol. Konarzewskiego w r. 1951 nie nadawał się do naszych celów.

8. Wiadomo, że poliwinylbutyral nadaje się do klejenia szkła. Natomiast nie było wiadomo, że nadaje się też do klejenia metali w kombinacji z opisaną przeze mnie żywicą fenolową. Między innymi praca była opublikowana po to, aby dowiedzieli się o tym zainteresowani.

9. Winien jestem podziękowanie kol. Dahligowi za znalezienie merytorycznego błędu we wzorze poliwinylbutyralu, którego sam nie spostrzegłem.

10. Nie mogę się zgodzić z kol. Dahligiem jeżeli chodzi o jego ostatnie twierdzenie uogólniające: „aby w artykułach fachowych nie zamieszczać części chemiczno-teoretycznej”.

Co prawda w moim artykule takiej części nie ma. Poczuliśmy się tylko do normalnego obowiązku sprawozdawcy scharakteryzowania surowców wyjściowych, które służyły mi do opracowania całkiem praktycznego zagadnienia.

Jednakże odrywanie zagadnień teorii od zagadnień praktyki zostało już skrytykowane wielokrotnie w naszej prasie fachowej, między innymi i w „Przemyśle Chemicznym”, jako niesłuszne i niezgodne z naszym światopoglądem.

Dr Ignacy Bursztyn

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

112 W 66.08:66.097.323 25 — 4,55
Andersen S. L., Matthias R. H. (E. I. du Pont Nemours, Co. Inc. Niagara Falls N. Y.): **Przewidywanie aktywności katalizatora w układach fluidalnych**. „Prediction of catalyst activity in fluidized systems”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 6, czerw. 54, s. 1296; A4, 2 str., 2 tabl., 3 poz. bibl. — Uzyskanie danych o stałej aktywności katalizatorów w przypadku ich ciągłego ruchu i wymiany wymaga długich i kosztownych badań nad każdym poszczególnym kontaktem, dla każdej szybkości wymiany. W rezultacie zmuszonym się jest do przewidywania tej ustalonej aktywności z doświadczeń laboratoryjnych na kontakcie nieruchomym. Podano metodę matematyczną, która pozwala otrzymać wyrażenie na ustaloną aktywność, wiążąc podział czasu przebywania materiału w reaktorze z szybkością usuwania katalizatora. Porównanie to można zastosować do każdego układu o dobrym mieszaniu, w szczególności do kontaktowych, fluidalnych procesów otrzymywania bezwodnika ftalowego, tlenku etylenu i chloru winylu.

113 W 545.33:66.094.17:547.462.8.09 25 — 4,55
Markman A. Ł. (Srednieaz. Polituechn. Inst.): **Badanie procesu uwodornienia metodą polarograficzną. III. Uwodornienie kwasu acetylenodwukarboksylowego**. „Polarograficzskoje issledowanie gidrogenizaciiionnowo processa. III. Gidrogenizacija acetilendikarbonowoj kisloty”. Ż. obszcz. Chim. t. 24, Nr 1, stycz. 54, s. 65; B5, 9 str., 12 wykr., 5 tabl., 4 poz. bibl. — Stwierdzono równomierny spadek szybkości katalizacyjnej reakcji uwodornienia kwasu acetylenodwukarboksylowego do kwasu bursztynowego, przy użyciu palladu jako katalizatora. W obecności palladu proces uwodornienia zachodzi selektywnie wg schematu kwas acetylenodwukarboksylowy → kwas maleinowy → kwas bursztynowy; w obecności platyny kwas maleinowy powstaje w znikomych ilościach, a w wyniku reakcji powstaje bezpośrednio kwas bursztynowy. Podano uwagi, dotyczące mechanizmu procesu zachodzącego na kontakcie.

114 W 547.264.09:547.265.09:547.284.07 25 — 4,55
Dolgow B. N., Gołodnikow G. W. (Leningr. Gosud. Uniw.): **Katalityczne otrzymywanie ketonów mieszaných z alkoholi pierwszorzędowych. 3. Ketonizacja mieszaniny alkoholi: n-butyłowego i izoamyłowego**. „Kataliczskoje počuczenie smieszanných kietonow iz pierwicznych spirtow”. Ż. obszcz. Chim., t. 24, Nr 8, sierp. 54, s. 1364; B5, 6,5 str., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Wyznaczono optymalne warunki otrzymywania propyloizobutyloketonu z mieszaniny alkoholi: n-butyłowego i izoamyłowego. Sumaryczna wydajność ketonów w tej reakcji wynosi 40%; propyloizobutyloketonu — 15%. Przedstawiono ogólną metodę otrzymywania mieszaniny ketonów z alkoholi pierwszorzędowych szeregu parafinowego, w obecności katalizatora miedziowego. Wydajność mieszaných (niesymetrycznych) ketonów wynosi 20—25% wyjściowej miesz. alkoholi. Ogólna wydajność ketonów wynosi 30—40% wyjściowej miesz. alkoholi (60—80% teor.). Stwierdzono, że w omawianych reakcjach produktami pośrednimi są aldehydy i estry. Opisano schemat reakcji powstawania niesym. ketonów z mieszaniny alkoholi pierwszorzędowych.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

115 W 545.83:543.845:546.22.04:669.011:545.78 25 — 4,55
Graue G., Zohler A. (Technische Materialprüfungsanstalt der Hüttenwerke Phoenix A. G., Duisburg-Ruhrort): **Mikrooznaczanie siarki w metalach, szlakach, kapielach chromowych, substancjach organicznych i gazach**. „Mikrobestimmung des Schwefels in Metallen, Schlacken, Chrombädern, organischen Stoffen und Gasen”. Angew. Chem., t. 66, Nr 15, sierp. 54, s. 437; A4, 5,5 str., 1 rys., 6 tabl., 34 poz. bibl. — Opracowano nową metodę w skali mikro oznaczania siarki na drodze elektrolityczno-potencjometrycznego miareczkowania kwasu siarkowego. Perparaty zawierające siarkę spala się w strumieniu tlenu i powstałe gazy wprowadza do rozcieńczonej wody utlenionej. Podano opis i rysunek aparatury oraz wyni-

ki analiz różnych ciał stałych, par i gazów, oraz kąpeli chromowych. Metoda może być bez trudności stosowana w skali makro.

116 W 543.8:547.592.1.04:547.636—539.2.04:632.95 25 — 4,55
Wummel K. H. (Berlin): **Oznaczanie sześcioclorocykloheksanu (HCH) obok DDT w sproszkowanych środkach ochrony roślin**. „Die Bestimmung von Hexachlorcyklohexan (HCH) neben DDT in pulverförmigen Pflanzenschutzmitteln”. Chem. Techn., t. 6, Nr 7, lip. 54, s. 382; A4, 1,5 str., 1 tabl., 7 poz. bibl. — W nowszych środkach ochrony roślin stosuje się DDT obok HCH (sześcioclorocykloheksan) w kombinowanej postaci. Analiza tego rodzaju preparatów obejmuje przeto ilościowe oznaczenie obu składników. Opisano metodę bezpośredniego oznaczania HCH wobec DDT i dodatków, wyróżniającą się prostotą i dużą dokładnością w porównaniu z analizami pośrednimi. Oznaczenie opiera się na fakcie, że DDT pod wpływem oleum przechodzi w temp. łaźni wodnej w łatwo rozpuszczalne produkty sulfonowania, podczas gdy HCH pozostaje nie zmieniony i może być z rozcieńczonej mieszaniny reakcyjnej wyekstrahowany benzenem.

117 W 543.6:546.161.04:546.284.161.04 25 — 4,55
Shell H. R., Craig R. L. (U. S. Bureau of Mines, Norris, Tenn.): **Oznaczanie krzemionki i fluorków w fluorokrzmianach**. „Determination of silica and fluoride in fluorsilicates”. Anal. Chem., t. 6, Nr 6, czerw. 54, s. 996; A4, 5 str., 10 tabl., 14 poz. bibl. — Próbkę fluorokrzmianu rozтворя się przez stapianie z węglanem sodowym z dodatkiem tlenku cynkowego. Z rozpuszczonego stopu strąca się krzemionkę amoniakalnym roztworem tlenku cynkowego, a następnie oznacza wagowo w zwykły sposób przez odparowanie z kwasem solnym. W przesączu po strąceniu amoniakalnym ZnO oznacza się resztę niestrąconej krzemionki (ok. 1%) kolorymetryczną metodą z molibdenianem. Fluorki oznacza się przez destylację i miareczkowanie azotanem toru z części roztworu po stapianiu.

118 W 545.33:547.292.1.04:541.621 25 — 4,55
Streuli C. A., Cooke W. D. (Cornell University, Ithaca, N. Y.): **Polarograficzne oznaczanie gamma izomeru sześcioclorocykloheksanu. W obecności innych izomerów i silniej schlorowanych materiałów**. „Polarographic determination of the gamma isomer of hexachlorocyclohexane. In the presence of other isomers and higher chlorinated material”. Anal. Chem., t. 26, Nr 6, czerw. 54, s. 970; A4, 3 str., 4 wykr., 2 tabl., 12 poz. bibl. — Do oznaczania zastosowano dużą elektrodę rtęciową. Uzyskano przesunięcie potencjałów redukcji (w stosunku do elektrody kroplowej), zmniejszające wpływ składników pozostałych na dokładność oznaczania izomeru gamma.

119 W 545.37:546.13/15.04 25 — 4,55
Masten M. L., Stone A. G. (Michigan State College, East Lansing, Mich.): **Argentometryczne oznaczanie haloidków metodą elektrod spolaryzowanych**. „Argentometric determination of halides using the deadstop end point”. Anal. Chem., t. 26, Nr 6, czerw. 54, s. 1076; A4, 2 str., 1 wykr., 5 tabl., 14 poz. bibl. — Stwierdzono, że w środowisku zawierającym 10 kropli lodowatego kwasu octowego na 100 ml wody możliwe jest równoczesne oznaczenie jodków, bromków i chlorków. Stosowano dwie elektrody srebrne, do których przykładano różnicę potencjałów 10 mV. Miareczkowano w skali makro. Dokładność dobra.

120 W 545.82:546.32/34.04 25 — 4,55
Schuhknecht W., Schinkel H.: **Oznaczanie małych ilości potasu, sodu i litu obok dużych ilości pierwiastków ziem alkalicznych za pomocą fotometrii płomieniowej**. Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Kalium, Natrium und Lithium neben grossen Mengen von Erdalkalien. Z. anal. Chemie., t. 143, Nr 5, 54, s. 321; A5, 9,5 str., 1 rys., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Badano szczegółowo wpływy wzajemnego pobudzania, powodujące zakłócenia podczas oznaczania pierwiastków alkalicznych w obecności pierwiastków ziem alkalicznych za pomocą fotometrii płomieniowej. Wykazano, że tę trudność można ominąć przez dodatek $Al(NO_3)_3$ do próbki. Przy użyciu podanego sposobu można oznaczyć setne części procentu alkali w ziem. alk. Przedyskutowano wpływ

solu glinu na emisję ziem alk. Hipoteza tworzenia się trudno lotnego źle przewodzącego ciepła związku, upoważnia do interpretacji wielu znanych wypadków obniżenia emisji.

121 W 545.82:546.76.04:669.71 25 — 4,55
Erdey L., Inczedy J. (Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest): **Szybka metoda fotometryczna oznaczania małych ilości chromu w metalicznym glinie**. „Photometrische Schnell methode zur Bestimmung kleiner Mengen Chroms in metallischem Aluminium”. Acta chim. hung., t. 4, Nr 2—4, s. 289; B5, 13 str., 4 tabl., 27 poz. bibl. — Opracowano metodę seryjnych oznaczeń chromu w metalicznym glinie. Glin rozpuszcza się w H_2SO_4 w obecności siarczynu Hg, działającego katalitycznie. Chrom utlenia się do sześciowartościowego za pomocą $KMnO_4$ albo nadsiarczanu amonu w obecności $AgNO_3$ po czym przeprowadza się w kompleks z dwufenylokarbazydem i oznacza fotometrycznie. Przeszkadzające metale ciężkie usuwa się za pomocą H_2S . Podano dokładny sposób postępowania.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, Zasady, Sole. Chemikalia

122 G 661.44 25 — 4,55
Wagner E.: **Proces otrzymywania dwutlenku chloru**. (USP. 2,653,079). „Process for the preparation of chlorine dioxide (USP 2, 653,079)”. Off. Gaz., t. 674, Nr 4, 22 wrześ. 53, s. 1026; (Wyciąg patentu). — Otrzymywanie dwutlenku chloru z zakwaszonego wodnego chloranu, zawierającego kwas siarkowy, chloran i czynnik redukujący. Przez roztwór ten przepuszcza się znaczną ilość obojętnego gazu, który jest początkowo nienasycony względem pary wodnej. Gaz ten odciąga z przestrzeni reakcyjnej wodę. Pozwala to na utrzymanie temperatury przestrzeni reakcyjnej w zakresie od 75 do 90°C.

123 G 661.862.233 25 — 4,55
Brown R. W.: **Wytrącanie wodorotlenku glinu**. (Pat. Amer. 2,653,858). „Precipitation of aluminium hydroxide (USP 2,653,858)”. Off. Gaz., t. 674, Nr 5, 29 wrześ. 53, s. 1308; (Wyciąg patentu). — Metoda wytrącania $Al(OH)_3$ z przesyconego roztworu glinianu metalu alkalicznego polegająca na ciągłym przepuszczaniu tego roztworu przez zbiornik specjalnej konstrukcji. Zbiornik ten posiada w swej górnej części wydzieloną komorę, do której doprowadza się świeże porcje glinianu. Do komory tej, zaopatrzonej w mieszałkę, doprowadza się również w sposób ciągły, z dolnej części zbiornika roztwór glinianu z zawieszonymi cząstkami $Al(OH)_3$. Powoduje to wytrącanie się wodorotlenku glinu w świeżo doprowadzonych porcjach glinianu w górnej części zbiornika.

124 W 661.53:665.511 25 — 4,55
Mayland B. J., Comley E. A., Reynolds J. C. (The Girdler Co., Louisville, Kentucky): **Gaz do syntezy amoniaku. Ocena procesów stosujących gaz ziemny**. „Ammonia synthesis gas. Evaluation of processes using natural gas”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 4, kw. 54, s. 177; A4, 5 str., 2 rys., 1 wyk., 5 tabl., 10 poz. bibl. — Porównano normalną metodę produkcji amoniaku z gazu ziemnego (przepuszczanie gazu ziemnego z parą wodną przez dwa piece z katalizatorem) z trzema metodami usprawniającymi (proces normalny pod podwyższonym ciśnieniem, wyeliminowanie pierwszego pieca przez częściowe spalanie w powietrzu pod niskim ciśnieniem, częściowe spalanie w powietrzu pod podwyższonym ciśnieniem). Najniższy koszt produkcji (przu obliczeniach wysokości produkcji 120 ton/dobę) osiąga się przy trzecim usprawnieniu.

125 W 66.084:66.021.97:541.18.043.5:553.64 25 — 4,55
Thompson D., Vilbrandt F. C.) Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Va): **Wpływ energii ultradźwięków na sedymentację substancji stałej we wzbogaconej zawieszinie fosforanów**. „Effect of ultrasonic energy on settling of solids in phosphate tailing”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 6, czerw. 54, s. 1172; A4, 8,5 str., 8 fot., 1 rys., 7 wyk., 10 tabl., 70 poz. bibl. — W procesie wzbogacania rud fosforanowych otrzymuje się zawieszinę gliny, kwarcu i fosforanów o charakterze tiksotropowym, która nawet po dwóch latach osiadania daje szlam, zawierający na 1 część substancji stałej 3 części wody. Zwykłe metody osiadania i rozdzielania mechanicznego nie dają w tym przypadku pożądanego rezultatu. Badano wpływ energii ultradźwięków na charakter osiadania substancji stałej w opisaną zawieszinę. W przypadku zawiesin bliskich punktu izoelektrycznego łagodne działanie ultradźwięków przyspieszyło co najmniej 5-cioкратно czas koagulacji, a więc i szybkość osiadania. Silne działanie ultradźwięków rozбивa aglomeraty i utrudnia sedymentację.

VI B. Nawozy sztuczne

126 W 545—1:631.851 25 — 4,55
Fleury P.: **O wyborze odczynnika umożliwiającego klasyfikację naturalnych fosforanów rolniczych pod względem ich wartości nawozowej**. „Sur le choix d'un reactif permettant le classement des phosphates naturels agricoles, en fonction de leur valeur fertilisante”. Chimie et Ind., t. 72, Nr 1, lip. 54, s. 59; A4, 8 str., 3 wyk., 4 tabl., 25 poz. bibl. — Badania miały na celu znalezienie odczynnika, umożliwiającego klasyfikację naturalnych fosforanów zmielonych, niesłusznie zwanych nierozpuszczalnymi. Znalezienie odpowiedniego odczynnika jest utrudnione dodatkowym wpływem fluoru i węglanów. Po omówieniu i przeanalizowaniu metody Wagnera (2% roztworów kw. cytrynowego) zaproponowano stosowanie roztworu 210 g kwasu cytrynowego i 80 g NaOH w 1 l H_2O (pH roztworu — 4,85). Omówiono wpływ rozdrobnienia.

VI C. Woda

127 G 663.632.44 25 — 4,55
Joos Ch. E.: **Oczyszczanie wody od krzemionki** (Pat. amer. 2,668,144). „Treatment of water for the removal of silica (USP 2,668,144)”. Off. Gaz., t. 679, Nr 1, 2 luty 54, s. 186; 1 rys. (Wyciąg patentu). Nieoczyszczoną wodę przepuszcza się przez zbiornik zawierający produkty reakcji sody z wapnem, po czym oddziela się ją od utworzonego tam osadu i doprowadza do następnego zbiornika, który zawiera przemity wodorotlenek magnezu. Po rozdzielaniu wody od osadu odbiera się z tego zbiornika oczyszczoną wodę a osad odprowadza do zbiornika pierwszego.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII A. Paliwa Naturalne i Syntetyczne. Smary

128 W 665.545.53.004.8:665.547.93.004.8:658.567.1 25 — 4,55
Špětina V. (Kolin, ČSR): **O przeróbce niektórych produktów odpadkowych z czeskich rafinerii olejów mineralnych**. „Über die Verarbeitung einiger Abfallprodukte aus Mineralö Raffinerien der ČSR”. Chem. Techn., t. 6, Nr 10, paźdź. 54, s. 540; A4, 5 str., 9 tabl. — Omówiono skład i możliwości wykorzystania kwaśnych szlamów z rafinerii nafty. W całości wykorzystuje się kwaśny szlam jako paliwo (niskokaloryczne), najczęściej w mieszaninie z węglem, lub wydobywa się SO_2 przez spalanie z węglem w piecach szybowych lub przez rozpylanie w piecu pirytowym. Poszczególne składniki kwaśnego szlamu można wykorzystać po rozwarstwieniu się jego po dłuższym staniu, a lepiej i szybciej po ogrzaniu do 110—120°C. Górna warstwa zawiera rozpuszczalne w oleju kwasy sulfonowe, środkowa — substancje asfaltowo-żywiczne, najniższa — wolny kwas siarkowy i rozpuszczalne w wodzie kwasy sulfonowe. Poszczególne składniki znajdują zastosowanie do produkcji superfosfatu, środków zwilżających (w szczególności dla flotacji), bejcowania żelaza, w garbarstwie, jako domieszka do asfaltów drogowych itp.

129 W 665.581.2:66.074.5 25 — 4,55
Wenzell L. P., Jr. Dressler R. G., Batchelder H. R. (U. S. Bureau of Mines Louisiana, Mo.): **Fabryczne oczyszczanie gazu do syntezy**. „Plant purification of synthesis gas”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 5, maj 54, s. 858; A4, 3 str., 2 rys., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Opisano instalację do oczyszczania „sy-gazu” we wzorowej fabryce Bureau of Mines w Louisiana. Przedstawiono wyniki kilku operacji z sy-gazem, produkowanym w generatorze kokсовым z podmuchem tlenowym. Gaz oczyszczany jest od dwutlenku węgla i związków siarki pod ciśnieniem 350—370 funt. na cal² przez mycie w skruberze dwuetanoloaminą. Usunięcie resztek siarkowodoru następuje przy zetknięciu się gazu z gębczastym tlenkiem żelaza, usunięcie związków organicznych siarki przy przejściu przez warstwę węgla aktywnego. Opisano doświadczenia nad etapem oczyszczania końcowego (dokładnego) przez użycie ogrzanej mieszaniny tlenku żelaza z sodą kalcynowaną. Skala procesu wynosi ok. 2.000.000 stóp sześć. gazu dziennie, przy zawartości 16—20% dwutlenku węgla i 6,48 g siarki na 100 stóp sześć. Oczyszczony gaz zawiera 2 do 3% dwutlenku węgla i poniżej 0,000648 g siarki ogólnej na 100 stóp sześć.

VII B. Przerób Produktów Suche Destylacji

130 W 661.183.2 25 — 4,55
Lewis W. K., Metzner A. B. (Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass.): **Aktywacja węgla**. „Activation of carbons”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 5, maj 54, s. 849; A4, 9 str., 9 wyk., 9 tabl., 33 poz. bibl. — Opracowano dwa nowe procesy aktywacji węgla; aktywacja siarkowodorowa

i aktywacja gazem obojętnym. Rozwój wymienionych sposobów opiera się na fakcie, że aktywacji surowca węglowego musi towarzyszyć proces selektywnego usuwania wodoru lub frakcji bogatych w wodór. W rezultacie tego procesu otrzymuje się pozostałość o otwartych porach. Proces siarkowodorowy odznacza się wyjątkową selektywnością, z jaką siarka odwadornia materiał węglowy. W rezultacie otrzymany produkt odznacza się dobrą wytrzymałością mechaniczną, drobną strukturą por i wysoką zdolnością sorpcyjną na jednostkę objętości warstwy. Jest prawdopodobne, że proces ten pozwoli zastąpić drogi importowany surowiec (skorupy orzecha kokosowego) — tanim surowcem krajowym. Proces aktywacji gazem obojętnym odznacza się wysoką wydajnością przy skrajnie niskich kosztach. Udowodniono i przedyskutowano wyższość fluidalnej metody w przypadku konwencjonalnego sposobu aktywacji parą.

VII C. Masy Plastyczne. Guma

131 W 679.5.023.8.p.678.5/8:p.678.027.74:536.722 60 — 4,55
Toor H. L. (Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, U.S.S.): **Badanie cyklu formowania wtryskowego pod względem energetycznym.** „A study of the injection moulding cycle from an energy viewpoint”. Brit. Plastics, t. 27, Nr 8, sierp. 54, s. 318; A4, 8 str., 4 wykry., 2 tabl., 7 poz. bibl. — Podano nową metodę oceny cyklu formowania wtryskowego, opartą na obliczaniu zmian energetycznych, zachodzących w polimerze. Energia dostarczana przez ogrzewanie ścianki i przez tłok zamienia się głównie w energię wewnętrzną (podwyższenie temperatury tłoczywa), poza tym w energię kinetyczną i energię płynięcia. Energia dostarczana przez tłok stanowi znaczną część całkowitej ilości energii. Podano sposoby obliczania zmian energetycznych w poszczególnych fazach formowania. Omówiono możliwości stosowania tej metody i wynikające z tego korzyści. Główną zaletą tej metody jest uwzględnienie wpływu energii, dostarczanej przez tłok.

132 W 679.577.2:p.678.675—1:541.66 60 — 4,55
Korszak W. W., Frunzie T. M. (Institut elementoorganicheskikh soedinenij Akad. Nauk SSSR): **O związku zachodzącym między budową meru a własnościami heterołańcuchowych poliamidów.** „O swiazii miedzy strojeniem zwiena i swojstwami gietierocepnych polamidow”. Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 97, Nr 2, lip. 54, s. 261; A4, 4 str., 5 tabl., 1 wykry., 1 poz. bibl. — Wykryto liniową zależność między temperaturą topnienia poliamidu, a procentem molowym grup aminowych w merze polimeru. Autorzy traktują poliamid jako łańcuch metylenowy (na co wskazuje ekstrapolacja wzoru) poprzedzielany grupami — CONH. Od ilości grup iminowych zależy ilość wiązań wodorowych i z kolei temperatura topnienia. Temperatura topnienia nie zależy od budowy poliamidu. Ilość wiązań wodorowych, dla kwasów dwukarboksylowych i zasad dwuwodorotlenowych o parzystej ilości atomów węgla, jest równa ilości grup iminowych, spadając do 75 a nawet 50% dla merów o nieparzystej ilości atomów węgla. Dla nieparzystych poliamidów ze wzrostem długości meru wzrasta ilość grup imidowych biorących udział w wiązaniach wodorowych. Wykryte zależności pozwalają wyznaczyć temperaturę topnienia, wyliczyć procentowy udział grup iminowych w wiązaniach wodorowych.

133 W 679.577.3.02.p.678.664:542.953:541.124 60 — 4,55
Korszak W. W., Gribowa I. A. (Institut organicheskoi khimii im. N. D. Zielinskogo Akad. Nauk SSSR): **Z dziedziny związków wielocząsteczkowych. Komunikat 63. Wpływ różnych czynników na proces wspólnej polimeryzacji dwuizocyjanianów z glikolami.** „Iz oblasti vysokomolekularnykh soedinenij. Soobshchenie 63. Wlijanie razlicznykh faktorow na process sovmestnoji polimerizacii diizocianatow s glikolami. „Izw. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. Nauk, Nr 3, maj—czerw. 54 s. 550; B5, 12 str., 10 tabl., 8 wykry., 19 poz. bibl. — Badano reakcją dwuizocyjanianu dwufenylometanu z glikolem czterometylenowym w nitrobenzenie. Oznaczono zależność ciężaru cząsteczkowego produktu od czasu reakcji dla różnych temperatur. Znalezione zależności ciężaru cząsteczkowego od temp. reakcji — wykazuje ona optimum. Ciężar cząst. wzrasta ze wzrostem stężenia reagentów. Zbadano zależności lepkości właściwej roztworu od czasu ogrzewania dla różnych stężeń. Zbadano wpływ nadmiaru jednego z reagentów, oraz wpływ dodatku reagenta monofunkcyjnego. Znalezione, iż w zależności od użytej metody wydzielenia polimeru, otrzymuje się różny ciężar cząsteczkowy i podano wyjaśnienie tego zjawiska. Znalezione, iż polimer ulega glikolizacji, acydolizacji, aminolizacji i izocyjanolizacji. W wyniku tej ostatniej przy użyciu sześciometylenodwuizocyjanianu otrzymuje się produkt usieciowany

przestrzennie. Zaproponowano badany powyżej typ polimeryzacji stopniowej nazwać polimeryzacją migracyjną.

134 W 666.968.2:679.5.004.14:p.678.5/8:p.678.026 60 — 4,55
Moser F. (Pittsburg Plate Glass Co., Research Labor. Creighton, Pa.): **Postępy w dziedzinie klejów — łączenia szkła.** „Adhesives advance. Glass banding”. Mod. Plastics, t. 31, Nr 6, luty 54, s. 107—109, 199; A4, 3 str., 5 fot. — Omówiono typy klejów stosowanych do łączenia szkła ze szkłem i z innymi materiałami oraz sposoby ich stosowania. Najczęściej stosowane są kleje poliwinylbutyralowe, lecz coraz szerzej stosuje się nowe typy klejów — fenolowe modyfikowane butyralem lub kauczukiem syntetycznym, żywice epoksy na zimno i na gorąco oraz żywice akrylowe. Główną trudność przy klejeniu szkła stanowi jego słaba zwilżalność. Klejenie szkła z innymi materiałami jest znacznie trudniejsze na skutek różnic we własnościach łączonych powierzchni. Stosuje się dwie metody przy klejeniu powierzchni polarnych z niepolarnymi: 1) stosuje się kleje posiadające jednocześnie grupy polarne i niepolarne, 2) zmienia się własności jednej z powierzchni przez pokrycie podkładem.

135 W 679.5:p.678.5/8:p.678.01:539.62 60 — 4,55
Bowers R. C., Clinton W. C., Zisman W. A. (Naval Research Lab., Washington 25, D. C.): **Własności cierne tworzyw sztucznych.** „Frictional properties of plastics, t. 31, Nr 6, luty 54, s. 131—144, 210—213, 220—225; A4, 10,5 str., 1 rys., 6 fot., 5 wykry., 5 tabl., 10 poz. bibl. — Zbadano statyczne i kinetyczne współczynniki tarcia dla szeregu nieplastifikowanych polimerów polietylenowych (polietylen polichlorofluoroetylen i znaleziono szereg zależności między własnościami ciernymi a budową polimeru — podstawienie fluoru zamiast wodoru zmniejsza współczynnik tarcia, podstawienie chloru — zwiększa go. Własności cierne cienkich błon różnią się znacznie od własności polimeru w masie. Najmniejsze współczynniki tarcia wykazują polietylen i polichlorofluoroetylen.

136 Ł 677.46:677.47:677.027 34
Michajłow N. N., Uchanowa Z. W., Klimienkow W. S., Kurulczikow Z. W.: **Nowe metody modyfikacji włókien sztucznych i syntetycznych.** „Nowyje metody modifikacii iskusstwennykh i sintieticheskikh wołokon”. Tekst. Promysl., Nr 9, 54, s. 11; A4, 1,5 str., 5 poz. bibl. — Opisano stosowane ostatnio w ZSRR metody modyfikacji własności włókien sztucznych i syntetycznych, polegające na przedzeniu włókien z mieszaniny stopionych lub rozpuszczonych polimerów. Jako przykład podano przedzenie włókna z mieszaniny rozpuszczonej acetylcelulozy i chlorku poliwinylu. Włókna wysnute z mieszaniny odpowiednich polimerów mają żądane własności i nie wymagają dodatkowej modyfikacji.

137 Ł 677.46:677.47:671—1 34
Koch P.: **Dane o włóknach sztucznych. Przystępna metoda identyfikacji włókien sztucznych.** „Man-made fiber data sheets. A comprehensive method of identifying and differentiating between the chemical fibres”. Mod. Text., t. 35, Nr 1, 1954, s. 36; A4, 5 str., 25 rys., 3 tabl., 10 poz. bibl. — Praca poświęcona jest opracowaniu najdogodniejszej metody identyfikacji włókien sztucznych. Omówiono możliwości badań identyfikacji włókien pod mikroskopem, wykorzystując charakter przekrojów poprzecznych włókien i zdolność do pęcznienia. Dużo uwagi zwrócono na tzw. próby chemiczne, polegające na działaniu na włókna sztuczne różnymi rozpuszczalnikami i odczynnikami chemicznymi i obserwowanie efektu tego działania. Przytoczono szczegółowe dane o rozpuszczalności włókien sztucznych i ujęto je w przejrzyste zestawienie.

VII D. Półprodukty i Barwniki

138 W 661.722.22:66.093.47 25
Nelson C. R., Courter M. L. (Shell Development Co., Emeryville, Calif.): **Etanol przez uwodnienie etylenu.** „Ethanol by hydration of ethylene”. Chem. Engng. Prog. t. 50, paźdz. 54, s. 526; A4, 6 str., 2 rys., 6 wykry. — Otrzymywanie alkoholu etylowego na drodze reakcji pomiędzy etylenem a wodą w fazie gazowej, w obecności katalizatora kwaśnego (kwas fosforowy na nośniku). Przedyskutowano reakcje uboczne; podano: parametry procesu (350°, 70 atm.), skład naturalnego nośnika (ziemia okrzemkowa), oraz wpływ różnych zmiennych na wydajność i czystość produktu.

139 W 661.717.5 25 — 4,55
Cook L. H. (Chemical Construction Corp., New York): **Mocznik. Porównanie nowego procesu f-my Chemico z sześciomadawnymi procesami na skalę przemysłową.** „Urea. The new Chemico process is compared with six previous commercial processes”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 7, lip. 54, s. 327;

A4, 5 str., 7 rys., 2 fot., 1 tabl. 9 poz. bibl. — Omówiono stosowane na skalę przemysłową metody otrzymywania mocznika z NH_3 i CO_2 (proces z jednym przejściem gazów, z zawróceniem gazów, z zawróceniem roztworu, z absorpcją NH_3 , system Peshiney i Montecatini) oraz nowo opracowaną metodę Chemico, wyróżniającą się absorpcją nieprzereagowanego CO_2 i zawieraniem do reakcji nadmiaru NH_3 . Wydajność metody ok. 80%. Podano analizę kosztów i zużycie surowców oraz energii.

140 W 66.094.40 25 — 4,55
McBee E. T. (Purdue University, Lafayette (Ind.)), Pierce O. R. (Dow Corning Corp., Midland, Mich.): **Chlorowcowanie**. „Halogenation”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1835; A4, 6 str., 1 fot., 160 poz. bibl. — Chlorowcowanie jako proces podstawowy w latach 1953 i 1954. Handlowa produkcja chlorowców i ich kwasów stale wzrasta. Produkcja organicznych chlorowcopochodnych jest nieco niższa niż w latach poprzednich. W dziedzinie chlorowania uwaga jest zwrócona na preparaty olefin i polimerów. Badania nad fluorowaniem poświęcone są syntezom olefin i technice polimeryzacji. Szereg prac zajmuje się związkami zawierającymi tlen, głównie estrami. Dziedziny bromowania nie badano intensywnie, a prace koncentrowały się wokół węglowod. aromatycznych i alifatycznych. Jodowanie pozostaje nadal dziedziną najmniej badaną; zanotowano jedynie kilka prac na ten temat.

141 W 66.093.4:66.093.8 25 — 4,55
Hamner W. F. (Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex.): **Hydratacja i hydroliza**. „Hydration and hydrolysis”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1841; A4, 4,5 str., 96 poz. bibl. — Omówiono postępy w dziedzinie badań nad procesami hydratacji i hydrolizy. Pominięto procesy enzymatyczne i ograniczono omówienie procesów hydrolizy tłuszczów i węglowodanów. Głównym źródłem wiadomości z tej dziedziny jest w dalszym ciągu literatura patentowa. Badania koncentrowały się na zagadnieniach bezpośredniej hydratacji olefin, usprawnieniu procesu sulfonowania przy otrzymywaniu fenolu, na syntezie krezoli. W dalszym ciągu interesowano się silikonami i hydrolizą drewna do dekstrozy.

142 W 66.094.522/524 25 — 4,55
Gilbert E. E., Jones E. P. (Allied Chemical a. Dye Corp. Mirristown, N. Y.): **Sulfonowanie i sulfatyzacja**. „Sulfonation and sulfation”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1895; A4, 17,5 str., 13 tabl., 464 poz. bibl. — Sulfonowanie i sulfatyzacja jako procesy podstawowe w latach 1953 i 1954. Produkcja sulfonowanych detergentów stale wzrasta, przy czym głównym surowcem jest dodecylbenzen. Informacje o różnych typach sulfonowanych polimerów obejmują sulfotetylowanie celulozy, pochodne sulfochlorowanych polietylenów, sulfonowanie węgla, ciągłą kondensację fenolosulfonianu sodowego z formaldehydem, otrzymywanie polistyrenowych żywic jako wymieniaczy jonowych, przez kopolimeryzację lub rzadziej przez bezpośrednie sulfonowanie. Ftalocyaniny sulfonuje się w postaci suchej przy użyciu niewielkich ilości środka sulfonującego. Badano użycie trójtlenku siarki do sulfonowania i sulfatyzacji różnych materiałów. Rozważano parametry procesu sulfonowania kwasu rycynolowego i oleju rycynowego. Badano działanie dwutlenku siarki, który z hydronadtlenkami daje siarczany alkanów, z amoniakiem sulfaminian amonowy, i z aminami w obecności związków dwuazosulfamidów. Badano otrzymywanie chlorku naftalenotrójsulfonowego oraz addycje trójtlenku siarki do ketonów wielopierścieniowych. Spośród pirydyn najłatwiej sulfonuje się dwutert.-butylopirydyna. Prowadzono doświadczalne i teoretyczne badania nad reakcją epoksy związków z wodnym roztworem dwusiarczynu.

143 W 547.269.1—261.07:547.466.8:615.7 25 — 4,55
Sherwood P. W.: **„Merkaptan metylowy: — wczoraj niepożądany, jutro cenny”**. „Methyl mercaptan — yesterday's bane tomorrow's boon”. Chem. Age, t. 71, Nr 1835, wrześ. 54, s. 525; A5, 3 str. — Merkaptan metylu otrzymuje się przez ekstrakcję frakcji benzylovej (ściśle butanowej) ropy naftowej a ostatnio drogą syntezy. Z metod syntetycznych najważniejsze są: 1) uwodornianie dwusiarczku węgla — głównymi produktami są merkaptan metylowy i tioeter dwumetylowy.

Reakcję można prowadzić w fazie ciekłej lub gazowej wobec katalizatora typu Friedel-Craftsa, 2) reakcję siarkowodoru z metanolem w temp. 370°C wobec ThO_2 jako katalizatora. Obecnie merkaptan metylowy jest głównie zużywany na syntezę metioniny, aminokwasu stosowanego jako cenny lek i czynnik tuczący drób. Synteza metioniny opiera się na reakcji merkaptanu metylowego z akroleiną.

VII H. Środki Lecznice

144 W 577.16 B12:547.918:547.785.5—211.07 25 — 4,55
:547.81.07:547.722.2.07

Heyl D., Chase E. C., Shunk C. i inni (The Merck Institute for Therapeutic Research, Rahway, New Jersey): **Witamina B₁₂. XX. Synteza 1-glikozydów 5,6-dwumetylobenzimidazolu**. „Vitamin B₁₂. XX. Synthesis of 1-glycosides of 5,6-dimethylbenzimidazole”. J. amer. Soc., t. 76, Nr 5, marz. 54, s. 1355; A4, 4 str., 1 tabl., 21 poz. bibl. — Podano cztery metody za pomocą których można uzyskać przejście od 2-amino-4,5-dwumetylo-N-gluukozyloanilinu do 1-gluukozylo-5,6-dwumetylobenzimidazoli. Nowe związki tego typu obejmują pochodne 1-arahinofuranozylove i d-1-likosopiranozylove. Substancje te posiadają działania podobne do witaminy B₁₂.

145 W 547.824:547.233.1—214:66.095.34:615.7 25 — 4,55
Profft E. (Magdeburg): **O nowych pochodnych pirydyny i ich własnościach fizjologicznych**. „Über neuartige Pyridin- und Piperidinabkömmlinge und ihre pharmaceutischen Eigenschaften”. Chem. Techn., t. 6, Nr 9, wrześ. 54, s. 484; A4, 5 str., 9 poz. bibl. — Omówiono otrzymywanie nowej klasy związków, mających duże znaczenie dla przemysłu farmaceutycznego. Związki te otrzymuje się przez kondensację 2-aldehydu pirydynowego z n-butylaminą. Opisano dokładnie otrzymywanie 2-aldehydu pirydynowego, Przez cyanoetylowanie 2-pikolylo-n-butylaminy otrzymano szereg nieznanych dotąd substancji, przyłączających w dalszym ciągu akrylonitryl. Próby przeprowadzenia z niektórymi nowymi pochodnymi piperydyny kondensacji Mannicha z 4-propoksyacetofenonem i aldehydem mrówkowym dały rezultaty negatywne. Badania farmakologiczne nad nowymi związkami wykazały, że związki otrzymane z piperydyny są b. mało toksyczne. Stwierdzono działanie analeptyczne opisanych związków.

146 W 615.779.931:576.8.097 25 — 4,55
Rao K., Peterson W. (University of Wisconsin, Madisen): **Ksantomycyna. A. Produkcja, wyodrębnianie i własności**. „Xanthomycin A. Production, isolation and properties”. J. amer. Soc., t. 76, Nr 5, marz. 54, s. 1335; A4, 3,5 str., 5 wykr., 5 poz. bibl. — Przeprowadzono produkcję doświadczalną ksantomycyny w skali przemysłowej. Środowisko pofermentacyjne zawiera dwie substancje czynne, które oznaczono A i B. Ksantomycynę A oddzielono jako bardziej aktywną od ksantomycyny B i otrzymano jej chlorowodorek. Ksantomycyna A zawiera w cząsteczce dwie grupy zasadowe, jedną metoksylovą, jedną N-metylovą.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

147 W 66.08 25 — 4,55
Jottrand R. (Service de Chimie Industrielle de l'Université Libre de Bruxelles): **Badania nad niektórymi aspektami fluidyzacji w cieczach**. „Etude de quelques aspects de la fluidisation dans les liquides”. Chem. Eng. Sci. (London), t. 3, Nr 1, luty 54, s. 12; B5, 4,5 str., 2 wykr., 11 poz. bibl. — Zarówno doświadczenia, jak i studiowanie literatury potwierdzają zasadnicze równanie $u = V \cdot \epsilon^6$, gdzie u jest prędkością cieczy ponad złożem, V — prędkością swobodnego spadania cząstki w wodzie, ϵ — ułamkiem objętości złoża, zajętem przez ciecz, σ — wykładnikiem, uwzględniającym kształt cząstki i burzliwość przepływu. Wykładnik zmienia się równolegle z ϵ , ułamkiem objętości wolnej w złożu nieruchomym. Na podstawie powyższego równania określano odległości między cząstkami jako funkcję ich średnicy i szybkości przepływu cieczy. Można w związku z tym wytłumaczyć, dlaczego niemożliwe jest prowadzenie klasyfikacji ziarn w złożu gęstym. Doświadczenia, prowadzone przy użyciu ziarn zabarwionych, wykazują, że klasyfikacja ma miejsce przy średnich gęstościach zawiesiny, nie zachodzi natomiast przy szybkościach przepływu równych szybkości swobodnego spadania.

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.

Książki nadesłane

E. Trepka i J. Łukoś — **Technologia Farbiarstwa**. PWT, Warszawa 1954, str. 318. Cena zł 28.30 (w oprawie). Praca omawia właściwości stosowanych w przemyśle włókien, operacje bielenia i inne wstępne czynności poprzedzające barwienie, właściwości barwników oraz środków pomocniczych. Specjalny rozdział poświęcono aparaturze stosowanej w farbiarniach, podając ostatnie cechy maszyn i urządzeń. Książka przeznaczona jest dla studentów oraz pracowników przemysłu farbiarskiego.

A. V. Blom — **Organiczne powłoki ochronne. Teoria i praktyka** (tłum. z angielskiego A. Szuchnik). PWT, Warszawa 1954, str. 200. Cena zł 23.50 (w oprawie).

W książce omówiono zagadnienia dotyczące najnowszych osiągnięć teoretycznych i praktycznych z dziedziny wytwarzania oraz stosowania materiałów kryjących różnych typów. Podano również metody badania powłok ochronnych stosowanych w praktyce. Książka przeznaczona jest dla magistrów, inżynierów i techników zajmujących się zagadnieniem powłok ochronnych.

A. G. Kasatkin — **Podstawowe procesy i aparaty w technologii chemicznej** (tłum. z rosyjskiego J. Borysowski, T. Czarnota, Cz. Krepis, B. Młodziński i A. Selecki). PWT, Warszawa 1954, str. 708. Cena zł 84.60 (w oprawie).

Książka omawia procesy hydrodynamiczne, przenikanie ciepła i procesy cieplne, procesy dyfuzyjne, destylację i rektyfikację, sorpcyjne metody rozdzielania mieszanin gazowych, ekstrakcję, suszenie, procesy termodynamiczne i procesy mechaniczne. Książka przeznaczona jest dla pracowników naukowych studentów oraz personelu inżynierjno-technicznego zatrudnionego w przemyśle chemicznym.

Praca Zbiorowa — **Chemiczna obróbka włókien**, Tom II Barwienie i drukowanie. PWT, Warszawa 1954, str. 282. Cena zł 33.— (w oprawie).

W pracy omówiono podział, charakterystykę i zastosowanie barwników używanych w przemyśle włókienniczym i opisano sposoby barwienia różnych rodzajów włókien oraz metody drukowania tkanin. Książka przeznaczona jest dla mistrzów, techników i inżynierów zatrudnionych w wykończalniach przemysłu włókienniczego.

Praca Zbiorowa — **Chemiczna obróbka włókien**, Tom III Wykończalnictwo. PWT, Warszawa 1953, str. 208. Cena zł 24.50 (w oprawie).

W książce omówiono technologię ostatecznego wykończalnictwa tkanin i dzianin oraz stosowane środki apreterskie i impregmacyjne; ponadto omówiono metody i przyrządy kontroli oraz automatycznej regulacji procesów wykończalniczych. Książka przeznaczona jest dla techników i inżynierów zatrudnionych w wykończalniach w przemyśle włókienniczym.

H. Grynberg, M. Ługowska i I. Zarzycki — **Analiza techniczna w przemyśle tłuszczowym**. PWT, Warszawa 1954, str. 270. Cena zł 22.—

W książce podano opis analiz stosowanych w przemyśle tłuszczowym ze szczególnym uwzględnieniem kontroli laboratoryjnych w olejarniach, rafineriach, utwardzalniach, fabrykach margaryny, fabrykach mydła, wytwórniach kwasów tłuszczowych i gliceryny oraz w fabrykach kleju kostnego i skór nego. Książka przeznaczona jest dla laborantów i techników zatrudnionych w przemyśle tłuszczowym.

J. Pieniążek — **Tworzywa sztuczne w aparaturze chemicznej**, PWT Warszawa 1953, str. 168. Cena zł 12.40

Podano technologię tworzyw sztucznych oraz ich własności fizyczne, mechaniczne, termiczne i chemiczne. Opisano przetwórstwo tworzyw sztucznych i ich zastosowanie w budowie aparatury chemicznej. Książka przeznaczona jest dla konstruktorów i użytkowników aparatury chemicznej oraz techników zatrudnionych w przemyśle chemicznym.

A. Rakowski i M. Knopf — **Mechanizacja fabryki farb i lakierów**. PWT, Warszawa 1953, str. 50. Cena zł 3.50

Omówiono możliwości zmechanizowania transportu i procesów produkcyjnych w fabryce farb i lakierów. Książka przeznaczona jest dla wykwalifikowanych robotników i techników zatrudnionych w przemyśle farb i lakierów.

E. Schneider — **Winidur. Własności, obróbka, zastosowanie**. PWT, Warszawa 1954, str. 54. Cena zł 4.50

Omówiono własności, obróbkę mechaniczną i termiczną winiduru ze specjalnym uwzględnieniem jego zastosowania jako tworzywa do budowy aparatury w przemyśle chemicznym. Książka przeznaczona jest dla mistrzów i techników zatrudnionych w przemyśle chemicznym oraz dla innych pracowników przemysłu zainteresowanych zastosowaniem i obróbką winiduru.

T. Glazer — **Zakłady koksochemiczne. Wskazówki bezpieczeństwa pracy**. PWT, Warszawa 1954, str. 115. Cena zł 7.80

Książka omawia zagadnienia bezpieczeństwa i higieny pracy w przemyśle koksochemicznym z uwzględnieniem ochrony przeciwpożarowej i jest przeznaczona dla personelu techniczno-kierowniczego, inżynierów i techników bezpieczeństwa i higieny pracy oraz zakładowych społecznych inspektorów pracy.

J. Ilgner — **Sucha destylacja drewna. Wskazówki bezpieczeństwa i higieny pracy**. PWT, Warszawa 1954, str. 56. Cena zł 3.—

Broszura zawiera wskazówki dotyczące bezpieczeństwa i higieny pracy przy przeprowadzaniu procesu suchej destylacji drewna. Przeznaczona jest dla inspektorów pracy, personelu bhp, techników i robotników zatrudnionych w przemyśle suchej destylacji drewna.

W. Riedl — **Jak mierzymy ciśnienia i temperatury w przemyśle**. PWT, Warszawa 1954, str. 30. Cena zł 3.—

Przystępnie wyjaśniono na czym polega pomiar ciśnienia i temperatury oraz podano zasady działania, konstrukcji, sposobu obsługi i montażu aparatury służącej do pomiaru temperatury i ciśnienia. Książka przeznaczona jest dla robotników zatrudnionych w różnych gałęziach przemysłu.

W. Kielcew i P. Tesner — **Sadza, Własności, produkcja i zastosowanie**. (tłum. z rosyjskiego J. Bruss). PWT, Warszawa 1953, str. 176. Cena zł 13.80

W książce omówiono współczesne metody badań i podano szczegółowe dane o własnościach fizykochemicznych różnych rodzajów sadzy. Opisano metody produkcji i zastosowania sadzy w przemysłach: gumowym, farb i lakierów oraz poligraficznym. Książka przeznaczona jest dla inżynierów i techników zatrudnionych przy produkcji sadzy oraz w gałęziach przemysłu, stosujących sadzę oraz dla pracowników naukowych.

W lipcu br. ukaże się pierwszy zeszyt czasopisma technicznego pt. „Pomiary, Automatyka, Kontrola”.

Czasopismo to jako jeden z organów Naczelnej Organizacji Technicznej będzie miało charakter międzybranżowy i poświęcone będzie zagadnieniom metrologii technicznej, mechaniki precyzyjnej, konstrukcji drobnych, optyki, automatyki i kontroli technicznej oraz tematyce postępu technicznego, unowocześnieniu naszego przemysłu i walce o wyższą jakość produkcji.

Sposób zamawiania prenumeraty miesięcznika „Pomiary, Automatyka, Kontrola” — analogiczny jak innych czasopism wydawanych przez NOT.

Prenumerata normalna półroczna wynosi zł 54.—

„	„	kwartalna	„	„	27.—
„	„	ulgowa półroczna	„	„	27.—
„	„	ulgowa kwartalna	„	„	13,50

Cena normalna jednego egzemplarza zł 9.—, cena ulgowa 4,50. Termin zgłaszania prenumeraty ulgowej na II półrocze i III kwartał 55 r. upływa dnia 1.VI.55 r. prenumeraty normalnej dnia 10.VI.55 r.

DO AUTORÓW

W SPRAWIE SZATY ZEWNĘTRZNEJ ARTYKUŁÓW
DLA „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

TEKST

1. Artykuły należy dostarczać w maszynopisie w dwóch sztywnych egzemplarzach.
2. Maszynopis należy wykonać z podwójną interlinią i marginesem z lewej strony, o szerokości ok. 4 cm.
3. Do maszynopisu należy załączyć nazwisko i imię autora (lub autorów) w pełnym brzmieniu oraz uwagę czy artykuł można traktować jako oryginalny, referatowy, dyskusyjny, notatkę, sprawozdanie itp.
4. W tekście należy podać — w tym miejscu, w którym powinien być umieszczony rysunek — numer rysunku i pełny tytuł rysunku.
5. W wykazie literatury należy zachować numerację zgodną z odnośnikami stosowanymi w tekście artykułu, oraz:
 - a) w przypadku cytowanej książki: na pierwszym miejscu wymienia się nazwisko autora i pierwszą literę imienia, (jeżeli dwa imiona, to pierwsze litery obu imion), potem oryginalny pełny tytuł książki, miejsce i rok wydania. Np. Zawadzki J., Technologia chemiczna nieorganiczna, Warszawa 1948; Ciborowski J., Inżynieria chemiczna, Warszawa 1952.
 - b) w przypadku cytowania artykułu: nazwisko autora i pierwsza litera imienia (lub pierwsze litery imion), skrót tytułu czasopisma, wg ogólnie przyjętych oznaczeń, numer tomu podkreślony, numer strony i w nawiasie rocznik. Np. Rushton J. H., Chem. Eng. Prog. **46**, 467, (1950). (Nazwisko i tytuły rosyjskie pisze się w transkrypcji fonetycznej).
6. Wzory i tabele w tekście artykułu należy podawać w sposób jasny i czytelny. Wszystkie oznaczenia greckie należy na marginesie podać również w fonetycznym brzmieniu.
7. Należy w tytułach rozdziałów i we wzorach oznaczać rodzaj czcionki (~ kursywa, — druk wytłuszczony, ----- spacja).
8. Na końcu tekstu artykułu należy podać zwięzłe streszczenie tematu w języku polskim.
9. Prosimy o staranne przeglądanie tekstów, gdyż żadne poprawki niezgodne z tekstem maszynopisu nie będą mogły być wprowadzane.

RYUNKI.

1. Rysunki powinny być wykonane czytelnie i starannie. Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za błędy wynikłe z winy nieczytelności dostarczonych rysunków.
2. Rysunki mogą być wykonane w ołówku lub w tuszu.
3. Rysunki należy wykonać w takiej skali aby po zmniejszeniu były jeszcze łatwo czytelne.
4. Należy liczyć się ze zmniejszeniem rysunku do trzech znormalizowanych w „Przem. Chem.” formatów:
 - a) na szerokość dwóch szpalt, tj. do ok. 17 cm. (format ten jest stosowany tylko w razie konieczności dla wyjątkowo skomplikowanych i dużych rysunków).
 - b) na szerokość jednej szpalty, tj. do ok. 8 cm. (normalnie).
 - c) na szerokość pół szpalty, tj. do ok. 4,5 cm. (dla prostych i małych rysunków).Redakcja zastrzega sobie prawo decyzji co do wyboru najodpowiedniejszego zmniejszenia rysunku.
5. Wykresy należy wykonywać z odpowiednią gęstą siatką rzędnych i odciętych, (jednak nie za gęstą).
6. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi rzędnych należy wpisywać.
 - a) przy oznaczeniach symbolami lub skrótami literowymi: pionowo w lewym, górnym rogu (np. % N, kg, mm/sek),
 - b) przy oznaczeniach słowami: wzdłuż osi pionowej (np. wydajności %).
7. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi odciętych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami i skrótami: w dolnym prawym rogu (np. sek. godz. %, mm),
 - b) przy oznaczeniach słowami: pod osią poziomą (np. stężenie H₂SO₄, wydłużenie mm/m itp.).
8. Schematy technologiczne należy opracowywać zgodnie z obowiązującą normą resortową M. P. Chem. RN-53/Ch/B1-0004.
9. Rysunki techniczne należy opracować zgodnie z zasadami wykonywania rysunku technicznego.
10. Tablice należy podawać poza tekstem, zaznaczając tylko w tekście miejsca, gdzie mają być umieszczone.

Redakcja zawiadamia autorów, że w sprawie odbitek należy się zwracać z zamówieniami do Centralnej Redakcji Czasopism Technicznych NOT, Warszawa, ul. Mickiewicza 18. Odbitki wykonywane będą za zwrotem kosztów w ilości od 50 sztuk wzwyż, przy czym uwzględniane będą tylko te zamówienia, w których potrzeba odbitek umotywowana jest względami dydaktycznymi lub potrzebami przemysłu.