

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 6

CZERWIEC 1955

Treść

	Str.		Str.
R. A. Koliński — Współczesne metody przemysłowej syntezy fenolu	265	T. Czarnota, J. Orłowski i J. Ciborowski — O kontaktowym utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego metodą fluidyzacji	295
H. Osmólski — Związki chemiczne wskazujące temperaturę	271	M. Taniewski — Przyczynek do badań nad usieciowaniem polialkoholu winylowego	302
E. Schneider i R. Majewski — Technika prasowania wtryskowego	278	L. Prajer — Otrzymywanie 2,3-dwuhydroksynaftalenu	304
S. Bretsznajder i W. Kotowska — Rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego w wodnych roztworach kwasu siarkowego	285	A. Świrska, J. Lange i Z. Buczkowski — Środki lecznicze pochodne furfuralu, II	306
W. Kowalski — Wpływ zawartości $MgCO_3$ w kamieniu wapiennym na rozkład saletry amonowej w saletrzaku	287	L. Leśniewicz — Urządzenie do zateżania i odparowania roztworów za pomocą palnika nurnikowego	308
A. Krause — O działaniu czteroskładnikowych katalizatorów wodorotlenków metali w rozkładzie H_2O_2	291	R. Pietruczuk — Szybka metoda oznaczania wody w cieczach organicznych	311
U. Fall, Ł. Kohman i J. Sznajder — Próby estryfikacji wobec wymienniczy jonowych stosowanych jako katalizatory	294	J. Młodecka — Oznaczanie izomerów ksylenu	315
		O. Kachelska — O zastosowaniu niektórych soli kwasu trójtlenowego w analizie jakościowej kationów	317
		ZE ŚWIATA	321
		KRONIKA	321
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	325
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Р. А. Колинский — Современные методы промышленного синтеза фенола	265
Г. Осмульский — Химические соединения в качестве индикаторов температуры	271
Э. Шнайдер и Р. Маевский — Техника прессовочного впрыскивания	278
С. Брэтшнайдер и В. Котовская — Растворимость аммониево-алюминиевых квасцов в водных растворах серной кислоты	285
В. Ковальский — Влияние соединения $MgCO_3$ в известняке на разложение аммиачной селитры в известково-аммиачной селитре	287
А. Краузе — Действие четырехкомпонентных катализаторов гидроокисей металлов на разложение H_2O_2	291
У. Фаль, Л. Коман, И. Шнайдер — Пробы этерификации в присутствии ионообменников в качестве катализаторов	294
Т. Чарнота, Я. Орловский, Я. Циборовский — Контактное окисление нафталина до фталевого ангидрида в кипящем слое	295
М. Таневский — К вопросу по исследованиям образования трехмерной структуры поливинилового спирта	302
Л. Праер — Получение 2,3-дигидрокси-нафталина	304
А. Свирская, Г. Лянге, З. Бучковский — Производные фурфурала как лечебные средства	306
Л. Лесневич — Концентрирование и выпаривание растворов при помощи погружной горелки	308
Р. Петручук — Скорый метод определения воды в органических жидкостях	311
Я. Млодецкая — Определение изомеров ксилола	315
О. Кахельская — Применение некоторых солей третиоугольной кислоты к качественному анализу катионов	317
ЗА РУБЕЖОМ	321
ХРОНИКА	321
ИЗ НОВЫХ КНИГ	325

БИБЛИОГРАФИЯ

CONTENTS

Modern Methods of Industrial Synthesis of Phenol — by R. A. Koliński	2
Chemical Compounds Temperature Indicators — by H. Osmólski	2
Technique of Injection Moulding — by E. Schneider and R. Majewski	2
Solubility of Aluminium Ammonium Alums in Aqueous Solutions of Sulphuric Acid — by S. Bretsznajder and W. Kotowska	2
The Influence of the Content of Magnesium Carbonate in Limestone on the Decomposition of Ammonium Nitrate in Nitro-Chalk by W. Kowalski	2
Effect of Metal Hydroxides as Four-Component Catalysts in the Decomposition of Hydrogen Peroxide — by A. Krause	2
Tests of Esterification in Presence of Ion Exchangers as Catalysts — by U. Fall, L. Kohman and J. Sznajder	2
Catalytic Oxidation of Naphthalene to Phthalic Anhydride by Fluidisation — by T. Czarnota, J. Orłowski and J. Ciborowski	2
From the Investigation of Crosslinking Polyvinyl Alcohol — by M. Taniewski	30
Preparation of 2,3-Dihydroxynaphthalene — by L. Prajer	30
Farmaceuticals from Furfural, Part II — by A. Świrski, J. Lange and Z. Buczkowski	30
Concentration and Evaporation of Solutions Using Submerged Burner — by L. Leśniewicz	30
A Quick Method of Determination of Water in Organic Liquids — by R. Pietruczuk	31
Determination of Isomers of Xylene — by J. Młodecka	31
Application of Some Salts of Trithiocarbonic Acid in Qualitative Analysis of Cations — by O. Kachelska	31
FROM THE WORLD	32
CHRONICLE	32
BOOK REVIEW	32

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

Oddano do składania 21.IV.55. Podpisano do druku 8.VI.55.

Druk ukończono 13.VI.55. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 483c/55. B-6-5578.

Współczesne metody przemysłowej syntezy fenolu

R. A. Koliński

Zakład Technologii Organicznej II Pol. Warsz.

668.736.32



Ilości fenolu „naturalnego”, tj. uzyskiwanego z przerobu smoły pogazowej, nie mogą zaspokoić stale rosnących potrzeb przemysłu tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, farmaceutycznego i innych.

Produkcja fenolu jest chyba jedyną produkcją w przemyśle chemicznym, gdzie stosowane są równolegle aż cztery metody syntezy. Najstarszą chronologicznie metodą jest sulfonowanie benzenu do kwasu benzenosulfonowego i następne otrzymywanie fenolu przez stapianie alkaliczne.

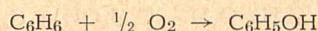
W okresie międzywojennym opracowano na skalę przemysłową hydrolizę chlorobenzenu ługiem sodowym pod ciśnieniem. W tym samym czasie opracowany został w skali półtechnicznej proces Raschiga polegający na katalitycznym chlorowaniu benzenu kwasem solnym wobec powietrza i na hydrolizie chlorobenzenu wodą. Proces ten w skali przemysłowej zrealizowany został w czasie wojny.

Czwarta metoda jest już powojenna i polega na alkilowaniu benzenu do kumenu i otrzymywaniu nadtlenu kumenu, który przez hydrolizę przeprowadzany jest w fenol i aceton. Metoda ta okazała się ekonomiczna w skali półtechnicznej dzięki temu, że obok fenolu otrzymuje się inny bardzo cenny produkt — aceton.

Są już w budowie zakłady przemysłowe oparte na tej metodzie.

Dla wszystkich tych metod podstawowym surowcem jest benzen, który przeprowadza się w produkty pośrednie dające przy hydrolizie fenol.

W opracowaniu jest piąta metoda produkcji fenolu, która polega na bezpośrednim utlenianiu benzenu. Podstawą procesu jest reakcja:



Przeprowadzenie reakcji jest praktycznie bardzo trudne, gdyż benzen jest związkiem bardzo odpornym na utlenianie, natomiast dalsze utlenianie fenolu zachodzi z łatwością.

Liczne patenty i prace stosują jako środek utleniający powietrze lub tlen wobec katalizatorów i pod ciśnieniem, lecz uzyskiwane wydajności są niskie. Przy stopniu przemiany benzenu do 5% wydajność fenolu wynosi około 50%. Podwyższenie stopnia przemiany nie zwiększa ilości fenolu, lecz prowadzi do wytworzenia produktów pirolizy (dwufenyl, smoły).

Stosowanie zbyt energicznych warunków reakcji prowadzi do całkowitego utlenienia na dwutlenek węgla i wodę. Ostatnio udało się uzyskać znaczny postęp w pracach nad utlenianiem benzenu, tak że w Stanach Zjednoczonych uruchomiono aparaturę półtechniczną dla otrzymywania fenolu¹⁾. Jako środek utleniający stosuje się powietrze, proces prowadzi się bez katalizatorów. Instalacja składa się z działów: 1) utleniania, 2) wydzielania fenolu, 3) oczyszczania fenolu, 4) mycia gazów odlotowych i 5) przyrządzania mieszanki reakcyjnej.

Reakcja prowadzona jest w piecu z cegły ogniotrwałej, którego ściany pokryte są tlenkiem boru dla zapobiegania katalizie. Piec stanowi układ wąskich szczelin, które ułatwiają mieszanie gazów i odprowadzanie ciepła reakcji do ścian pieca. Utlenianie zachodzi w temperaturze 600–800°, którą reguluje się zmieniając w mieszance reakcyjnej stosunek benzenu, powietrza i gazów poreakcyjnych. Przed i za piecem znajdują się wymienniki ciepła, kierunek gazów zmieniany jest co minutę. Surowiec stanowi równomolowa mieszanka benzenu i powietrza. Szybkość gazów jest taka, że prze-

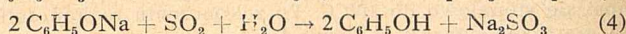
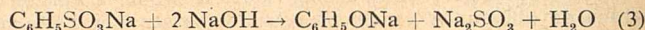
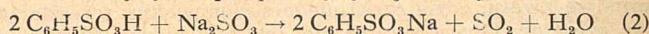
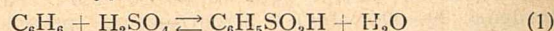
reagowuje ok. 10% benzenu i 50% tlenu. Produkt składa się z 50% fenolu, 25% innych cieczy i 25% gazów, jak: CO₂, CO, kwasy organiczne, aldehydy itp. Wydzielanie fenolu prowadzi się przez wymywanie gazów benzenem. Gazy przemycia się dalej wodą dla usunięcia formaldehydu, a następnie olejem płuczkowym dla zaabsorbowania benzenu. Mieszanke reakcyjną otrzymuje się przepuszczając powietrze przez olej płuczkowy nasycony benzenem. Wybudowana instalacja o zdolności produkcyjnej ok. 900 t rocznie okazała się jednak nieekonomiczna, wskutek czego produkcję przerwano.

Mimo dotychczasowych niepowodzeń metoda bezpośredniego utleniania benzenu jest bardzo obiecująca i stanowi nadal przedmiot wytyczonych badań.

Dla oceny pod względem ekonomicznym poszczególnych stosowanych w przemyśle metod produkcji fenolu niezbędne jest szczegółowe ich rozpatrzenie.

I. Sulfonowanie benzenu i stapianie alkaliczne

Proces składa się z następujących operacji: 1) sulfonowanie benzenu, 2) zobojętnianie kwasu benzenosulfonowego, 3) stapianie benzenosulfonianu z wodorotlenkiem sodu, 4) otrzymywanie fenolu z fenolanu i 5) oczyszczanie fenolu. Przebieg procesu przedstawiają równania:

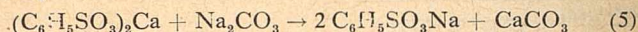


Surowcami są: benzen, kwas siarkowy i ług sodowy; produktami: fenol i siarczyny sodu.

Metoda klasyczna nie przewidywała wykorzystania produktów ubocznych. Reakcje sulfonowania i stapiania wykonywane były niezależnie.

Sulfonowanie prowadzono w fazie ciekłej w sposób periodyczny (rys. 1). W aparacie żeliwnym z chłodnicą zwrotną i intensywnie działającym mieszadłem umieszczano 2,5 części 98% kwasu siarkowego i dodawano 1 część benzenu tak wolno, aby utrzymać temperaturę 80°. Po dodaniu całej ilości benzenu ogrzewano powoli do 110° i utrzymywano tę temperaturę przez dwie godziny.

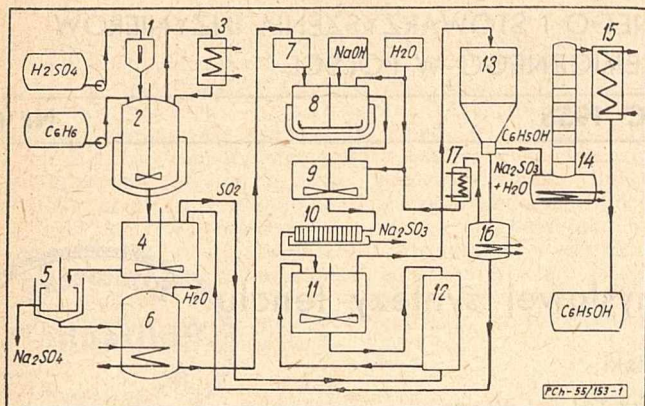
Koniec reakcji stwierdzono, gdy próbka była całkowicie rozpuszczalna w wodzie. Masę reakcyjną wylewano do wody i zobojętniano mlekiem wapiennym. Wytrącony gips odsączano, a roztwór zadawano sodą dla przeprowadzenia reakcji wymiany:



Roztwór benzenosulfonianu sodu odsączano od węglanu wapnia i zagęszczano otrzymując półprodukt gotowy do stapiania.

Metoda ta była bardzo nieekonomiczna, gdyż reakcja ustawała już przy stężeniu kwasu wynoszącym 81% H₂SO₄ (π = 66,4) i cały kwas odpadkowy niszczone przez zobojętnianie wapnem. Dla lepszego wykorzystania kwasu stosowano oleum lub wyższą temperaturę reakcji, a także odpędzano tworzącą się wodę pod próżnią, lecz nie uzyskano dobrych wyników ze względu na większy udział reakcji ubocznych jak tworzenie się dwufenylosulfonu C₆H₅SO₂C₆H₅ i kwasu 1,3-benzenodwusulfonowego.

Sulfonowanie w fazie ciekłej zostało udoskonalone przez zastosowanie pracy ciągłej. Oparto się na spostrzeżeniu, że



Rys. 1 — Otrzymywanie fenolu metodą sulfonowania i stapiania alkalicznego. 1) miernik kwasu, 2) sulfonator, 3) chłodnica, 4) neutralizator, 5) wirówka, 6) wyparka, 7) zbiornik benzenosulfonianu, 8) kocioł do stapiania, 9) zbiornik do rozpuszczania stopu, 10) filtr-prasa, 11) zbiornik neutralizator, 12) wieża absorpcyjna, 13) rozdzielacz, 14) kolumna destylacyjna, 15) chłodnica, 16) wyparka do regeneracji fenolu z solanki, 17) chłodnica

kwas benzenosulfonowy rozpuszcza się w benzenie w ilości 2—3%. Proces (rys. 2) prowadzi się w ekstraktorach w temp. 60°C, kwas siarkowy podaje się z góry, benzen z dołu aparatu. Benzen sulfonuje się i ekstrahuje kwas benzenosulfonowy. Roztwór benzenowy odbiera się z góry aparatu, przemywa wodą, suszy i zwraca do obiegu. Odbierany kwas ma stężenie 77%, zostaje zażęzony i zwrócony do reakcji 2). Roztwór wodny kwasu benzenosulfonowego stosuje się do zobojętniania fenolanu otrzymywanego ze stapiania.

Metoda ta została ulepszona w Związku Radzieckim (rys. 3). Zasada procesu pozostała ta sama, lecz zastosowano zbiornik z 96% kwasem siarkowym (faza nieruchoma) a zamiast zażęzania kwasu dodaje się gazowy SO_3 .

Największe znaczenie ma obecnie sulfonowanie benzenu w fazie gazowej. Stosuje się nadmiar benzenu, którego pary tworzą azeotrop z wodą i usuwają ją ze środowiska reakcji.

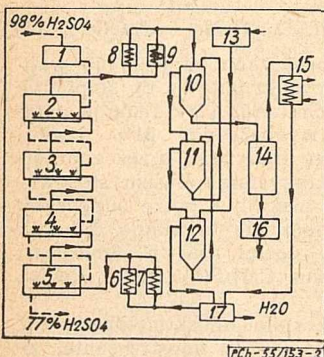
Przy metodzie periodycznej 4) (rys. 4) pracuje się w sulfonatorach zaopatrzonych w bełkotkę. Aparat ładuje się kwasem siarkowym 90—92% i ogrzewa do 95—110°. Pary benzenu (nadmiar 20—30-krotny) z przegrzewacza przechodzą przez warstwę kwasu, gdzie część ulega sulfonowaniu, a reszta tworzy azeotrop. Opary skrapla się, oddziela wodę, a benzen zwraca do obiegu. W czasie procesu temperaturę w kotle podnosi się stopniowo do 180°C. Po zakończeniu reakcji sulfomasa ma skład podany w tabeli I.

Tabela I

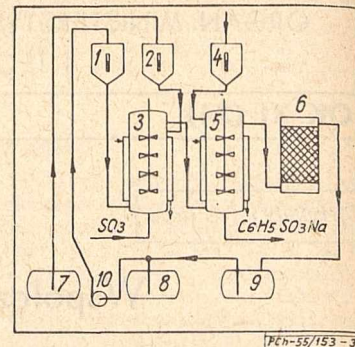
	%
kwas benzenosulfonowy	93—94
kwas siarkowy	4,0—4,5
woda	1,5—2,0
dwufenylosulfon	0,5

Innym wariantem tej metody 5) jest wtłaczanie ciekłego benzenu do kwasu o temp. 130°C. Sposób ten upraszcza bardzo aparaturę, która jest zbliżona do klasycznej.

Procesy ciągłe przeprowadza się bądź w sulfonatorach, bądź systemem wieżowym 6) (rys. 5). Kwas siarkowy 98% ogrzany do 150°C podaje się na szczyt wieży. Pary benzenu idą w przeciwną stronę w ilości stechiometrycznej. Z góry wieży odchodzi para wodna, z dołu sulfomasa o składzie identycznym jak przy procesie periodycznym. Metoda ciągła pozwala



Rys. 2 — Ciągłe sulfonowanie benzenu w fazie ciekłej. 1) zbiornik kwasu, 2—5) sulfonatory-ekstraktory, 6—7) zagrzewacze, 8—9) chłodnice, 10—12) ekstraktory kw. benzenosulfonowego, 13) zbiornik wody, 14) kolumna do odpędzania porwanego benzenu, 15) chłodnica, 16) zbiornik kw. benzenosulfonowego, 17) zbiornik-odwadniacz benzenu

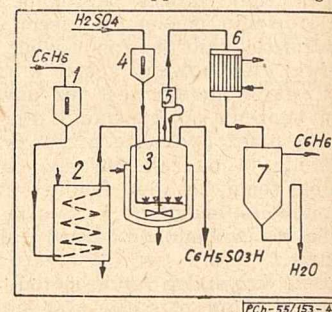


Rys. 3 — Ciągłe sulfonowanie benzenu w fazie ciekłej. 1—2) miernik benzenu, 3) sulfonator, 4) miernik ługu, 5) ekstraktor, 6) wieża susząca benzen, 7—9) zbiorniki benzenu, 10) pompa

na ekonomiczniejsze wykorzystanie ciepła, lecz jej słabą stroną jest dość skomplikowana aparatura.

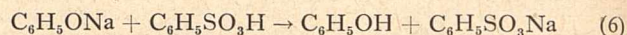
Sulfonowanie benzenu zostało szczegółowo omówione w Przemysle Chemicznym przez R. Sierbina 7).

Do stapiania używamy soli sodowej kwasu benzenosulfonowego. Zobojętnianie 8) (rys. 1) przeprowadza się w zbiornikach stalowych wyłożonych cegłą kwasoodporną z wywołionym mieszadłem. Do zbiornika podaje się zawieszinę wodną siarczynu sodu i sulfomasę z taką szybkością, aby całość była stale wyraźnie kwaśna. Do ostatecznego zobojętniania stosuje się ług sodowy. Zachowując te warunki doprowadza się do wypadnięcia w czasie zobojętniania siarczynu sodowego (powstałego z nieprzereagowanego kwasu siarkowego), który oddziela się na wirówkach. Wyzdzielający się dwutlenek siarki odprowadzany jest do wież do zobojętniania fenolanu. Roztwór benzenosulfonianu zagęszcza się w wyparkach i magazynuje.



Rys. 4 — Periodyczne sulfonowanie benzenu w fazie gazowej. 1) miernik benzenu, 2) parnik-przegrzewacz, 3) sulfonator, 4) miernik kwasu, 5) łapacz kropel, 6) chłodnica, 7) rozdzielacz ciągły

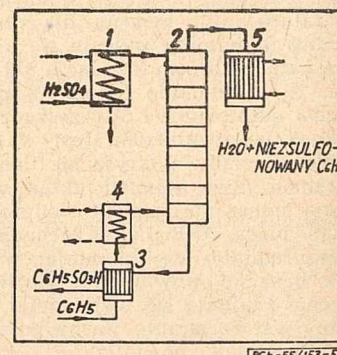
Do zobojętniania można stosować także mleko wapienne lub kredę. Można też używać kwasu benzenosulfonowy do zobojętniania fenolanu w myśl równania:



Opisano także metodę używania do stapiania wolnego kwasu 9). Sulfomasę o zawartości ponad 90% kwasu benzenosulfonowego podaje się wprost do kotłów ze stopionym ługiem, gdzie zachodzi zobojętnianie. Zwiększa to zużycie ługu, lecz pozwala wykorzystać ciepło zobojętniania i uniknąć dodatkowej operacji. Produkt uboczny stanowi mieszanina siarczynu i siarczynu sodu, którą wykorzystują fabryki celulozy do produkcji ługów sulfitowych.

Powszechnie stosowany jest periodyczny 2, 8) proces stapiania (rys. 1). Reakcję prowadzi się w kotłach z mieszadłem przylegającym do dna (skrobaczka).

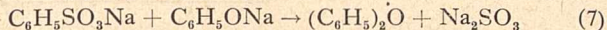
Do kotła podaje się 70% roztwór NaOH odpędza wodę parującą do sucha bez mieszania. Uruchamia się mieszadło i do-



Rys. 5 — Ciągłe sulfonowanie benzenu w fazie gazowej. 1) grzejnik kwasu, 2) wieża reakcyjna, 3) wymiennik ciepła, 4) parnik dla benzenu, 5) chłodnica

daje roztwór benzenosulfonianu pod powierzchnię stopu z taką szybkością aby stop był płynny. Odparowująca woda tworzy warstwę pary nad stopem i zabezpiecza go od utleniania pod wpływem powietrza. Stosuje się 2,5—3 moli NaOH na mol benzenosulfonianu. Reakcja przebiega w czasie dodawania roztworu w temperaturze 300—320°. Dla ukończenia jej ogrzewa się jeszcze przez godzinę po zakończeniu dodawania roztworu. Cała czynność trwa około 10 godzin. Wydajność 95%. Zawartość do 10% siarczanu sodowego w benzenosulfonianie nie obniża wydajności. Produktami ubocznymi przy dostępie powietrza są pochodne dwufenylu: o,o'- i p,p'-dwuhydroksywiązki.

W przypadku niedostatecznego mieszania tworzą się skupienia sulfonianu, który reaguje z fenolanem wg równania:



z wytworzeniem eteru dwufenylowego.

Stop po reakcji składa się z fenolanu, nadmiaru ługu i siarczynu sodu. Siarczyna jest praktycznie nierozpuszczalny w stężonych roztworach ługu i fenolanu sodowego. Stop rozpuszcza się w odpowiedniej ilości wody, odsącza siarczyna sodu i przemyma go nasyconym roztworem siarczynu dla usunięcia reszty fenolanu. Roztwór po przemycaniu wykorzystuje się do rozpuszczania następnych szarży stopu.

Do zobojętniania fenolu stosuje się dwutlenek węgla, kwas benzenosulfonowy, lub najlepiej dwutlenek siarki po zobojętnieniu kwasu benzenosulfonowego siarczynem sodowym. Zobojętnianie przeprowadza się do końca stosując kwas mineralny. Roztwór fenolanu pompuje się do zbiorników-neutralizatorów, a stąd część roztworu na wieżę absorpcyjną w przeciwną stronę do dwutlenku siarki. Roztwór nasycony SO₂ wraca do zbiorników, gdzie zobojętnia fenolan. Warstwę fenolową oddziela się w rozdzielaczach stożkowych i kieruje do działu oczyszczania. Z warstwy siarczynowej odpędza się resztę fenolu parą wodną i pochłania ługiem zawartym w roztworze fenolanu po stąpieniu. Roztwór siarczyny zagęszcza się, siarczyna odwirowuje i oddaje do sprzedaży.

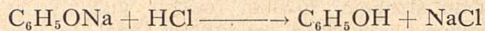
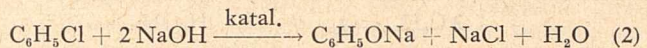
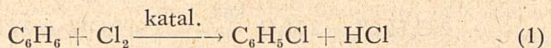
Opracowane są także ciągle metody stapiania alkalicznego. Aparatura wzorowana jest na używanej do hydrolizy chlorobenzenu. Stosuje się autoklawy rurowe na wysokie ciśnienia. Przy użyciu stopionego ługu reakcja zachodzi w ciągu kilku minut.

Surowy fenol oczyszcza się przez destylację. Odwadnianie prowadzi się na dwu kolumnach. Destylat z pierwszej zawierający 10—15% fenolu jest zwracany do neutralizatora, ciecz wyczerpana zasila kolumnę drugą, z której destylat zawierający 70—75% fenolu wraca do kolumny pierwszej. Bezwodny fenol destyluje się na kolumnie próżniowej. Pozostałość po destylacji zawiera niewielkie ilości fenolu i hydroksydwufenilu.

II. Chlorowanie benzenu i hydroliza pod ciśnieniem

Proces składa się z następujących operacji: 1) chlorowanie benzenu, 2) hydroliza chlorobenzenu, 3) otrzymywanie fenolu z fenolanu i 4) oczyszczanie fenolu.

Przebieg procesu przedstawiają równania:



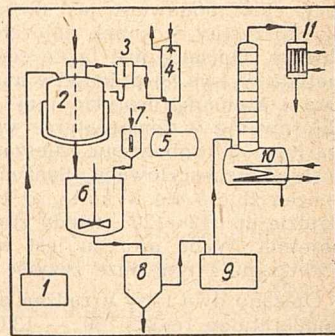
Surowcami są benzen, chlor i ług sodowy; produktami fenol, kwas solny i chlorek sodu.

Chlorowanie benzenu przeprowadza się działając na benzen gazowym chlorem wobec katalizatora. Reakcja jest silnie egzotermiczna (40 kcal/mol). Wchodzący do cząsteczki chlor jako podstawnik pierwszej klasy nie utrudnia wprowadzenia do niej następnych podstawników. W reakcji tworzą się więc zawsze produkty dalszego chlorowania (tzw. „polichlorydy”. Są to o- i p-dwuchlorobenzen i tróchlorobenzen. W równomolowej mieszaninie benzenu i chlorobenzenu szybkość reakcji chlorowania: benzen → chlorobenzen (a) jest 8,5 razy większa niż szybkość reakcji: chlorobenzen → dwuchlorobenzen (b) przy temperaturze 25°. W mieszaninach o większej zawartości benzenu stosunek szybkości jest jeszcze korzystniejszy dla reakcji (a), przy wyższych temperaturach przesuwają się na korzyść reakcji (b). Jako katalizatory stosuje się chlorki: żelazowy, glinowy, cynowy i inne. Ułatwiają one równomierne prowadzenie reakcji. Dla uzyskania dobrej wydajności konieczne jest, aby chlor reagował natychmiast. Przy zbieraniu się nie-

przereagowanego chloru następuje nagle bardzo energiczna reakcja połączona ze wzrostem temperatury i wytworzeniem dużej ilości polichlorozwiązków. Niektórzy autorzy uważają, że obecność katalizatora zmniejsza wydajność pochodnych polichlorowych.

Chlorowanie periodyczne w fazie ciekłej (rys. 6) prowadzi się w reaktorach żeliwnych z płaszczem chłodzącym, lub z wymiennikiem ciepła, w którym krąży mieszanina reakcyjna. Aparat zaopatrzony jest w belkotkę dla doprowadzenia chloru oraz w półki lub dno sitowe dla katalizatora. Katalizatorem są pierścienie żeliwne, z których pod działaniem chloru powstaje chlorek żelazowy. Większość żelaza pozostaje po reakcji w aparacie; jest ono uzupełniane co kilka szarż. Surowce muszą być starannie odwodnione, inaczej następuje bardzo silna korozja, gdyż tworzy się kwas solny. Benzen suszy się chlorkiem wapnia, lub przez destylację azeotropową, chlor na żelu krzemionkowym.

Klasyczny przebieg procesu jest następujący. Reaktor łąduje się katalizatorem i napelnia benzenem, po czym przepuszcza się chlor. Szybkość doprowadzania chloru zależy od sprawności urządzenia chłodzącego. Temperatura nie powinna przekraczać 40°. Modyfikacja tej metody, w której stosuje się benzen w temperaturze wrzenia, pozwala uzyskać znacznie większy przerób na jednostkę objętości reaktora. Ciepło reakcji odprowadzane jest jako ciepło utajone wrzenia. Odparowany benzen skrapla się i zwraca do aparatu. Uzyskuje się jednak nieco większą wydajność związków polichlorowych.



Rys. 6 — Periodyczne chlorowanie benzenu
1) zbiornik benzenu, 2) reaktor, 3) płuczka chlorowodoru, 4) kolumna absorpcyjna, 5) zbiornik kwasu, 6) neutralizator, 7) miernik ługu, 8) rozdzielacz, 9) zbiornik, 10) kolumna dest., 11) chłodnica

Do reaktora doprowadza się 60—75% stechiometrycznej ilości chloru. Przebieg procesu kontroluje się badając ciężar właściwy mieszaniny reakcyjnej. Zależność składu mieszaniny od ciężaru właściwego podaje tabela II.

T a b e l a II

Ciężar wł. Zawartość % w mieszaninie

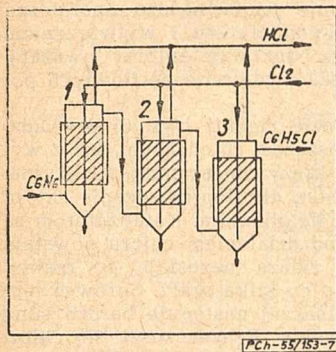
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Cl	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₃ Cl ₃
1,037	31	63	4	2	—
1,075	23	59	11,5	6,5	—
1,116	8	56	22	14	—
1,240	1	30	40	26	3

Wydzielający się chlorowódor porywa duże ilości benzenu i chlorobenzenu. Oczyszcza się go przepuszczając przez płuczkę z o-dwuchlorobenzenem, a następnie pochłania wodą w aparaturze kamionkowej lub szklanej. Produkt chlorowania zobojętnia się sodą lub ługiem. Jednocześnie zachodzi rozkład rozpuszczonego katalizatora i kompleksów jakie tworzy on ze związkami organicznymi. Warstwy rozdziela się przez odstawanie. Surowy chlorobenzen przechowuje się w ogrzewanych zbiornikach, aby nie dopuścić do krystalizacji związków polichlorowych. Chlorobenzen wydziela się przez destylację na kolumnie. Jako przykład uzyskiwanych frakcji może służyć tabela III.

T a b e l a III

Frakcja	Składniki	%	C. wł. 15°	T. w. 760	Wykorzystanie
I	C ₆ H ₆ +H ₂ O	23	do 1,090	do 81°	do chlorowania
II	C ₆ H ₆ +C ₆ H ₅ Cl	10	1,090—1,108	81°—125°	do następnej destylacji
III	C ₆ H ₅ Cl	60	1,108	126°—133°	produkt
IV	C ₆ H ₅ Cl+C ₆ H ₄ Cl ₂	6	<1,108	133°—180°	do krystalizacji

pozostałość



Rys. 7 — Ciągłe chlorowanie benzenu w fazie ciekłej, 1, 2, 3 — chloratory

Frację IV chłodzi się, krystalizuje z niej p-dwuchlorobenzen, pozostaje eutektyk zawierający 70% izomeru orto. Czysty o-dwuchlorobenzen otrzymuje się destylując eutektyk pod próżnią. p-Dwuchlorobenzen znajduje zastosowanie jako środek owadobójczy. Oba izomery orto i meta mają niewielkie zastosowanie do syntez.

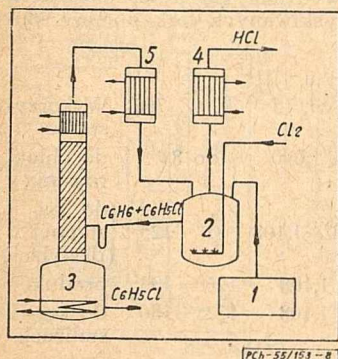
Coraz większe znaczenie zyskuje ciągłe chlorowanie benzenu. W Związku Radzieckim¹⁰⁾ opracowano metodę „wielokrotnego chlorowania” (rys. 7). Pracuje ona w fazie ciekłej. Aparatura składa się z 3—4 chloratorów wypełnionych katalizatorem. Benzen przepływa kolejno przez wszystkie chloratory, chlor podawany jest do każdego z nich. Metoda zapewnia korzystny stosunek chlorobenzenu do związków polichlorowanych. Opisany jest także ciągły sposób zobojętniania. Inna metoda¹¹⁾ (rys. 8) pracuje w aparaturze składającej się z reaktora i kolumny destylacyjnej. W reaktorze zachodzi ciągłe chlorowanie w temperaturze wrzenia, lecz do niewielkiej zawartości chlorobenzenu. Mieszanina spływa do kolumny, gdzie zostaje rozdzielona. Benzen wraca do reaktora, a chlorobenzen zbiera się w kotle, aż temperatura wrzenia zawartości dojdzie do 118—120°; wtedy zawartość kotła spuszcza się i zobojętnia. Wadą procesu jest wielka ilość benzenu w obiegu i związane z tym duże zużycie ciepła.

Opisano dwa typy urządzeń pracujące w fazie gazowej. Przy temperaturze reakcji 80—130° stosuje się katalizator żelazny¹²⁾. Pary benzenu chlorowane są w wieży wypełnionej katalizatorem.

Wytworzony chlorobenzen kondensuje się na mgłę i dzięki temu nie ulega dalszemu chlorowaniu. Pracuje się z nadmiarem benzenu, aby całkowicie wykorzystać chlor. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się i frakcjonuje na kolumnie. Pary benzenu zwraca się do wieży reakcyjnej.

Chlorowanie benzenu w wysokich temperaturach prowadzone jest bez katalizatora¹³⁾. Przy stosunku molowym $C_6H_6:Cl_2 = 1:1$ reakcja jest tak gwałtowna, że następuje zapłon. Praktycznie prowadzi się proces przy stosunku reagentów 2,2:1. Optimum temperatury wynosi 400°—450°C, poniżej zostaje dużo nieprzereagowanego chloru, powyżej tej temperatury zaczyna się piroliza. Przy pełnym wykorzystaniu chloru 36% benzenu przechodzi w chlorobenzen, 2% w dwuchlorobenzen, reszta pozostaje niezmienną.

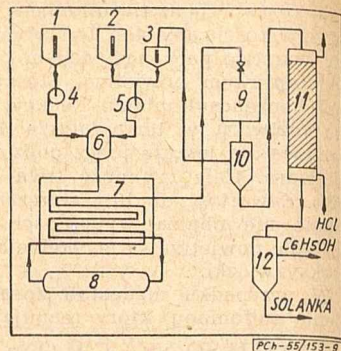
Hydroliza chlorobenzenu jest procesem wymagającym wysokiej temperatury 350°—400°C. Ponieważ prowadzimy ją wodnym roztworem ługu, niezbędne jest zastosowanie ciśnienia, które w tym wypadku wynosi ok. 300 atm. Hydrolizę ułatwia katalizator, którym są sole miedzi. Umożliwia on uzyskanie dostatecznej szybkości reakcji już przy ciśnieniu 200 atm. W czasie hydrolizy zachodzi reakcja uboczna między wytwo-



Rys. 8 — Ciągłe chlorowanie benzenu w fazie ciekłej, 1) zbiornik benzenu, 2) reaktor, 3) aparat destylacyjny, 4, 5) chłodnice

Rys. 9 — Hydroliza chlorobenzenu pod ciśnieniem

1) miernik ługu, 2) miernik chlorobenzenu, 3) miernik eteru dwufenylowego, 4—5) sprężarki, 6) mieszalnik, 7) wymiennik ciepła, 8) autoklaw, 9) urządzenie rozprężające, 10) rozdzielacz eteru dwufenylowego, 11) wieża do zobojętnienia fenolanu, 12) rozdzielacz



rzonym fenolanem sodu, a nieprzereagowanym chlorobenzenem:



Prowadzi ona do wytworzenia eteru dwufenylowego z wydajnością 10—12%. Dodanie eteru do mieszaniny przed reakcją zapobiega powstawaniu eteru w czasie procesu. Co więcej, o ile doda się nadmiar eteru (więcej niż 12%), to reaguje on z ługiem dając fenol. Jako inne produkty uboczne tworzą się niewielkie ilości o- i p-hydroksydwufenyli.

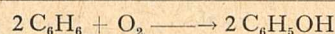
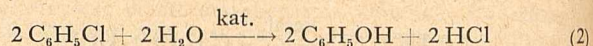
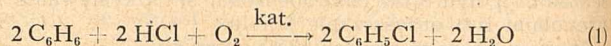
Proces¹⁴⁾ prowadzi się (rys. 9) mieszając 1 mol chlorobenzenu z 2,25—2,5 molami 10% roztworu NaOH i 0.1 mola eteru dwufenylowego. Dodaje się katalizator (chlorek miedziowy), emulgatory (hydroksydwufenyle) i przeciwutleniacze (aminy).

Mieszaninę sporządza się w pompach lub mieszalnikach, a następnie spręża do 300 atm i tłoczy przez wymienniki ciepła. Zbudowane są one w formie stykających się ze sobą stalowych rur grubościennych, gdzie w przeciwnym kierunku płynie mieszanina do i z autoklawu. Ciepło reakcji jest tak duże, że przy zastosowaniu wymienników ciepła wystarcza do ogrzania mieszaniny reakcyjnej do temperatury 350°, tak że zbędne staje się ogrzewanie autoklawu. Reakcja zachodzi w autoklawie rurowym stalowym, wyłożonym wkładką miedzianą lub niklową. Mieszanina reakcyjna przepływa przez autoklaw w ciągu 15 min, co wystarcza do przeprowadzenia reakcji. Produkt zawiera: 78% fenolanu, 12% eteru dwufenylowego, 8% hydroksydwufenyli i ok. 2% smół. Po rozprężeniu w wentylu redukcyjnym oddziela się w rozdzielaczach warstwę organiczną (eter dwufenylowy), a roztwór fenolanu zobojętnia kwasem solnym z chlorowania benzenu. Wydzielone fenole oddziela się i oczyszcza przez destylację. Z pozostałej solanki odpędza się resztę fenolu przez przedmuchiwanie parą wodną.

III. Metoda Raschiga¹⁵⁾

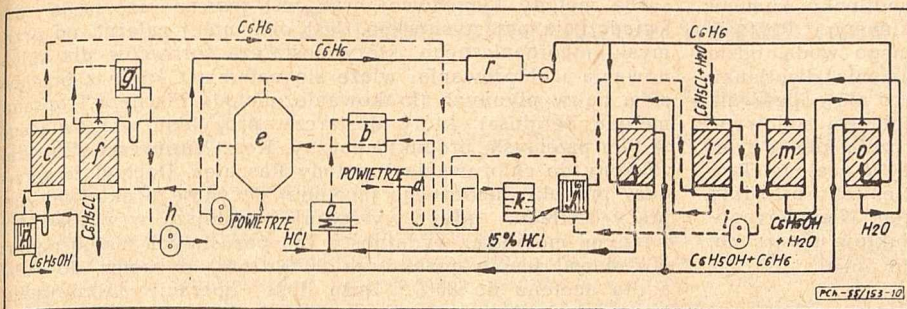
W metodzie tej instalacja składa się z ściśle powiązanych ze sobą działów chlorowania i hydrolizy.

Przebieg procesu przedstawiają równania:



Po dodaniu stronami równań reakcji widzimy, że substratami są benzen i powietrze, produktem fenol. W procesie teoretycznie nie otrzymuje się żadnych produktów ubocznych. Prowadzenie reakcji jest jednak bardzo trudne po pierwsze ze względu na mało aktywne katalizatory, po drugie — na bardzo silne działanie korodujące mieszaniny reakcyjnej. Obie reakcje prowadzone są w fazie gazowej i to możliwie daleko od punktu rosy pary wodnej, aby uniknąć tworzenia się kwasu solnego i jego działania korodującego.

Chlorowanie (rys. 10). Technicznie prowadzimy proces w sposób następujący: 4000 kg/godz 15% kwasu solnego regenerowanego z działu hydrolizy i 200 kg/godz 33% świeżego kwasu podajemy w sposób ciągły do parników (a) wyłożonych cegłą kwasoodporną. Opary kwasu mieszają się w mieszalniku (b) z 21000 kg/godz parami benzenu idącymi z kolumny destylacyjnej (c) i ogrzanymi w przegrzewaczu (d) do temp. 290°C i z 850 m³/godz powietrza ogrzanego do temp. 150°C. Mieszaninę podaje się do konwertyzatorów (e) zawierających katalizator składający się z soli miedzi z dodatkiem soli żelaza i glinu na nośniku krzemionkowym. Reakcja zachodzi w temperaturze 200°—250°C, którą utrzymuje się chłodząc reaktor po-



Rys. 10 — Otrzymywanie fenolu metoda Raschiga
a) parnik, b) mieszalnik, c) kolumna destylacyjna, d) przegrzewacz, e) konwertor, f) kondensator wstępny, g) chłodnica, h) dmuchawy, i) wymiennik ciepła, j) piec reakcyjny, l) kolumna regeneracji kwasu, m) płuczka fenolowa, n) kolumna oczyszczania kwasu, o) ekstraktor fenolu, p) kocioł destylacyjny, r) zbiornik benzenu

wietrzem. Po przejściu przez konwertor wykorzystane jest 98% chlorowodoru. Przereagowuje 10% benzenu, z czego ponad 90% na chlorobenzen, reszta na dwuchlorobenzeny. Tworzy się także nieco tlenków węgla.

Mieszanina gazów idzie do kondensatorów wstępnych (f) zraszanych bezprzeponowo wodą. Skroplone chlorobenzeny i nieprzereagowany kwas odchodzą z dołu, pary benzenu jako azeotrop z wodą z góry wieży. Opary te skrapla się w chłodnicy (g) i rozdziela, wodę zwraca do kondensatorów (f), benzen kieruje do zbiorników (r). Gazy nieskrapające się po przejściu przez dmuchawę (h), która utrzymuje podciśnienie w całej aparaturze, zostają przemyle olejem płukowym dla usunięcia reszty benzenu i wypuszczone do atmosfery. Ciecz ze skraplacza wstępnego rozdziela się na kwas i chlorobenzen, który po odkwaszeniu ługiem kierowany jest do działu destylacji.

Hydroliza (rys. 10). Mieszanina par chlorobenzenu i wody tłoczona dmuchawą (i) krąży przez wymienniki ciepła (j), przegrzewacz (d), piec z katalizatorem (k), wymienniki ciepła (j), kolumnę regeneracji kwasu (l) i płuczkę do fenolu (m).

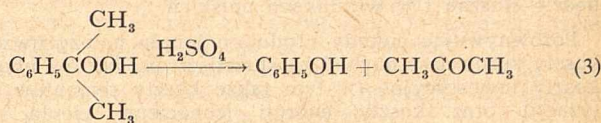
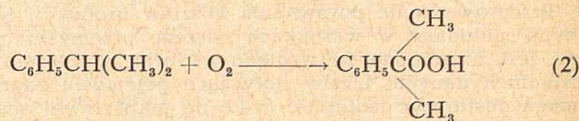
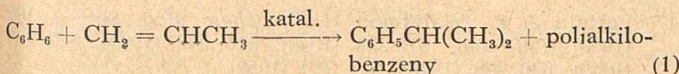
Aparatura składa się z czterech ciągów, z których trzy pracują, a jeden jest w regeneracji. Piec reakcyjny (k) zawiera półki z katalizatorem, którym jest krzemionka aktywowana chlorkiem magnezu lub miedzią. Wchodzi do niego mieszanina par chlorobenzenu i wody w stosunku wagowym 1:0,7 w temperaturze 420°C. Reakcja jest egzotermiczna, tak że w piecu panuje temperatura ok. 500°C. Przereagowuje ok. 10% chlorobenzenu, z czego 90% na fenol, reszta na benzen. Mieszanina reakcyjna z pieca po przejściu przez wymiennik ciepła (j) idzie do kolumny regeneracji kwasu (l), gdzie przemycana jest chlorobenzenem i wodą. Chlorobenzen odparowuje uzupełniając z nadmiarem ilość, która przereagowała w czasie jednego obiegu. Ilość wody jest taka, aby otrzymany kwas solny miał stężenie ok. 15%. Podaje się go do wieży (n), gdzie związki organiczne wymywa się benzenem, a stąd do parników (a). Opary z kolumny (l) idą do neutralizera (nie uwidocznionego na schemacie), gdzie przemycana jest ługiem w celu usunięcia reszty kwasu, a stąd do płuczki fenolowej (m), gdzie fenol wymywa się gorącą wodą. Nadmiar chlorobenzenu usuwa się z oparów w skraplaczu, skąd zabiera je dmuchawa (i). Rozwór wodny z płuczki fenolowej (m) ekstrahuje się benzenem w wieży (o), wodę zwraca, a ekstrakt łączy z roztworem benzenowym z wieży oczyszczania kwasu (n) i destyluje na kolumnie ciągłej (c). Pary benzenu podaje się do przegrzewacza (d), a stąd do mieszalnika (b) do chlorowania. Otrzymany fenol zawiera ok. 1% smół i kilka procent chlorobenzenu. Oczyszcza się go przez powtórna destylację.

V. Otrzymywanie kumenu i hydroliza nadtlenu

Metoda ta rozwinęła się w wyniku poszukiwania zastosowań dla kumenu, który w czasie wojny produkowany był na wielką skalę jako składnik benzyn wysokooktanowych. Po wojnie wykorzystano go początkowo do otrzymywania wodoronadtlenu kumenu, który stosuje się jako inicjator polimerizacji w produkcji kauczuku syntetycznego, a w ostatnich latach — do otrzymywania fenolu i acetonu.

Proces składa się z: 1) alkilowania benzenu, 2) otrzymywania nadtlenu kumenu i jego hydrolizy, 3) wydzielania i oczyszczania fenolu.

Przebieg procesu przedstawiają równania:



Surowcami są: benzen, propylen i powietrze; produktami: fenol i aceton.

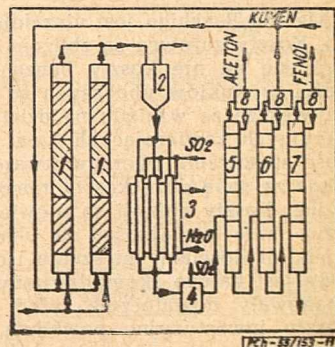
Alkilowanie benzenu prowadzi się wobec kwasów: siarkowego, fosforowego, fluorowodoru lub halogenków: chlorku glinu i fluorku boru. Proponuje się także użycie glinokrzemianów. Reakcje uboczne stanowi polimerizacja propylenu i tworzenie polialkilobenzenów. Wydajność ich obniżamy stosując nadmiar benzenu. Polialkilobenzeny wykorzystuje się jako środek alkilujący w myśł równania:



Proces prowadzi się w dwu stadiach: w pierwszym zachodzi alkilowanie benzenu propylenem wobec kwasu siarkowego, w drugim dealkilowanie polialkilobenzenów wobec chlorku glinu. 98% kwas siarkowy znajdujący się w obiegu rozcieńcza się mieszaniną benzenu z propylenem o zawartości 10% wag. propylenu do stężenia ok. 90%. Mieszanina ta przepływa przez reaktor, w którym panuje temperatura poniżej -10°C aby zapobiec utleniającemu działaniu kwasu siarkowego. Niezbędne jest dokładne mieszanie, które uzyskuje się dzięki cyrkulacji części cieczy przez chłodnicę. Produkt reakcji rozdziela się w sposób ciągły korzystając z różnicy ciężarów właściwych. Kwas zwraca się do obiegu, a produkt odkwasza ługiem. Destylacja produktu daje benzen (zawracany do obiegu), kumen i polialkilobenzeny. Przereagowuje 95% propylenu, z czego 20% na kumen, 70% na polialkilobenzeny.

Drugie stadium procesu prowadzi się w temp. 90°-100°C. Katalizatorem jest kompleks chlorek glinu-węglowodór, który w mieszaninie z benzenem i alkilobenzenami stanowi oddzielną fazę. Pozwala to rozdzielić mieszaninę poreakcyjną przez odstawanie się. Katalizator zwraca się do obiegu, węglowodory oczyszczają przemycane ługiem i rozdziela przez destylację. Kumen stanowi gotowy półprodukt, benzen i alkilobenzeny zwraca się do obiegu. W jednym obiegu przereagowuje na kumen 25-30% alkilobenzenów. Ogólna wydajność kumenu wynosi 95-98% na benzen.

Dla otrzymywania nadtlenu oczyszczony kumen przedmuchiwa się powietrzem w wieżach miedzianych (rys. 11). Reak-



Rys. 11 — Otrzymywanie fenolu z kumenu
1) wieża do utleniania, 2) rozdzielacz, 3) reaktor, 4) rozdzielacz, 5-7) kolumny destylacyjne, 8) chłodnice

cję prowadzi się w temp. 120°C dodając nadtlenu kumenu jako inicjatora. Przeręagowuje ok. 30% kumenu. Roztwór podaje się do reaktora pianowego chłodzonego wodą, gdzie następuje rozłożenie nadtlenu przez działanie dwutlenku siarki. Następnie mieszaninę ogrzewa się lekko dla odpedzenia nadmiaru gazu i zobojętnia bezwodnym węglanem sodowym. Oddestylowuje się aceton i rozdziela pod próżnią kumen i fenol. Uzyskuje się wydajność 90% fenolu i 80% acetonu. Produkty oczyszcza się przez ponowną destylację. Jako produkty uboczne tworzą się acetofenon i metylstyren. Nieprzeręagowany kumen oczyszcza się starannie od produktów ubocznych, gdyż utrudniają one utlenianie, i zwraca do obiegu.

Porównanie metod produkcji fenolu

Przeprowadzenie porównania kosztów produkcji fenolu różnymi metodami w warunkach naszego przemysłu chemicznego jest utrudnione ze względu na brak w literaturze odpowiednich danych. Liczby dotyczące przemysłu zagranicznego mogą dostarczyć materiału tylko do jakościowej oceny, która będzie słuszna i w warunkach polskich.

Porównując metody produkcji fenolu należy uwzględnić: koszty surowców, dochód ze sprzedaży produktów ubocznych, koszty inwestycyjne (w tym także koszty remontów i amortyzacji) oraz koszty energii (robocizna, ciepło, energia elektryczna itd.).

Przy sulfonowaniu koszty surowców są szczególnie duże ze względu na użycie kwasu siarkowego i ługu sodowego. Sytuację utrudnia także deficyt kwasu siarkowego w związku z wielkim zapotrzebowaniem w innych działach przemysłu. W metodzie tej powstają duże ilości produktu ubocznego siarczynu sodu. Może on być wykorzystany do produkcji czystego siarczynu, bądź przy otrzymywaniu celulozy. Dochód ze sprzedaży siarczynu stanowi istotny warunek ekonomicznej pracy zakładu. Koszty inwestycyjne są stosunkowo niskie; aparatura jest prosta, lecz wymaga częstych remontów ze względu na korodujące działanie dwutlenku siarki. Zużycie energii cieplnej jest duże, gdyż zateża się roztwory benzenosulfonianu sodu i prowadzi stapianie w wysokiej temperaturze. Zaletami tej metody są: prostota procesu technologicznego i niskie koszty inwestycyjne. Jest to jedyna metoda opłacalna przy niewielkiej produkcji. Interesujący jest fakt, że w kraju o tak rozwiniętym przemyśle chemicznym, jak Stany Zjednoczone, zakłady wybudowane w czasie ubiegłej wojny produkujące fenol korzystały właśnie z metody sulfonowania. Świadczy to dobitnie, że metoda ta chociaż najstarsza nie jest bynajmniej przestarzała.

Dla chlorowania ekonomiczna praca możliwa jest tylko w oparciu o własną wytwórnę chloru, a więc pośrednio o tanie źródło energii elektrycznej do elektrolizy chlorku sodu. Posiadanie takiej wytwórni pozwala na zamknięcie cyklu produkcyjnego: chlorek sodu — chlor — chlorobenzen — chlorek sodu, otrzymywany z hydrolizy chlorobenzenu. Koszty surowców składają się więc z kosztów benzenu i niewielkiej ilości chlorku sodu dla uzupełniania będącego w obiegu. Drugim ważnym czynnikiem jest umiejętne prowadzenie procesu, aby otrzymywać jak najmniej produktów ubocznych, gdyż nie mają one dalszego zastosowania w przemyśle, stąd zbyt ich jest utrudniony. Koszty inwestycyjne, po uwzględnieniu działu elektrolizy, są nieco większe niż dla sulfonowania. Znacznie większe są natomiast koszty energii ze względu na duże zużycie energii elektrycznej do elektrolizy. Metoda ta pracuje ekonomicznie na dużą skalę, gdyż koszty inwestycyjne rosną przy zwiększaniu produkcji wolniej niż dla innych metod.

Metoda Raschiga jest niezależna od surowców i źródeł energii. Koszty surowca są zbliżone do metody chlorowania, składają się na nie koszty benzenu i katalizatorów do reakcji. Ilości produktów ubocznych są małe. Koszty inwestycyjne są największe ze względu na działanie korodujące mieszanin reakcyjnych zawierających kwas solny, co powoduje konieczność stosowania tworzyw kwasoodpornych. Silna korozja pociąga za sobą duże koszty remontów i duże odpisy amortyzacyjne. Koszty energii są niewiele niższe niż dla chlorowania, gdyż małe wydajności na obieg zmuszają do operowania wielkimi ilościami mieszanin i do rozdzielania ich. Wadą metody jest bardzo skomplikowany proces technologiczny, który opanowały dostatecznie tylko nieliczne zakłady. Wysokie koszty inwestycyjne powodują, że ekonomiczna jest tylko produkcja na bardzo dużą skalę.

Dla metody kumenowej brak jest jeszcze szerszego doświadczenia przemysłowego. Jest ona mniej zależna od przemysłu nieorganicznego, który dostarcza surowców dla sulfonowania i chlorowania; wiąże się natomiast ściśle z przemysłem paliw płynnych (krakowanie, metoda Fischera-Tropscha, metoda Bergiusa), który dostarcza propylenu stanowiącego w tym przemyśle produkt uboczny. Koszt surowców jest więc zbliżony do chlorowania i metody Raschiga. Dochód ze sprzedaży produktu ubocznego (acetonu) decyduje o ekonomicznej pracy zakładu, gdyż wyrównuje mniejsze w porównaniu z innymi metodami wydajności. Dla pozostałych metod ogólna wydajność fenolu przekracza 90%, tutaj dochodzi do 90% a dla acetonu do 80%. Duża ilość operacji (alkilowanie, oczyszczanie kumenu, utlenianie i hydroliza) i prowadzenie niektórych z nich w warunkach silnej korozji powodują duże koszty inwestycyjne i energetyczne. Małe wydajności w poszczególnych reakcjach zmuszają do pracy ciągłej z zastosewaniem obiegu kołowego. Cały proces jest więc skomplikowany i trudny do przeprowadzenia z dobrymi wydajnościami.

Jeśli chodzi o ogólny koszt produkcji 1 tony fenolu, to jest on zbliżony dla wszystkich metod. Najlepsze potwierdzenie tego wniosku stanowi fakt, że metody te są stosowane w przemyśle równolegle od szeregu lat. W przeciwnym razie nastąpiłoby wyrugowanie metod droższych przez tańsze drogą konkurencji.

Zakończenie

W związku z rozwojem przemysłu chemicznego w naszym kraju niezbędne było zapewnienie zaopatrzenia w tak ważny surowiec jak fenol. Rozbudowa koksowni i gazowni powiększyła produkcję smoły pogazowej, a stąd i produkcję fenolu „naturalnego”, lecz wzrost ten jest za mały w stosunku do zapotrzebowania. Niezbędne więc było wybudowanie fabryk fenolu syntetycznego, których Polska dotychczas nie posiadała. Wybudowane zakłady pracują metodami sulfonowania i chlorowania, wychodząc z benzenu dostarczanego przez przemysł koksochemiczny i kwasu siarkowego, bądź ługu sodowego i chloru dostarczanych przez nasz stale rozwijający się przemysł sodowy. Istniejące zakłady nie tylko zaspakajają zapotrzebowanie krajowe, lecz także produkują na eksport.

Otrzymano 11.IX.54

Literatura

1. *Pat. amer.* 2 223 283 (1940), 2 328 920 (1943), 2 367 731 (1945), 2 329 875 (1946)
2. Peterkin A. G., *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 738 (1918); *Pat. amer.* 1 212 612 (1917), 1 247 499 (1917)
3. Planowski A. N., Kagan S. Z., *Prom. org. Chim.*, **7**, 296 (1940)
4. Guyot A., *Chimie et Ind.*, **2**, 879 (1919); *Pat. amer.* 1 210 725 (1917)
5. Zacharow A. J., *Ż. chim. Prom.*, **6**, 1648 (1929)
6. *Pat. amer.* 1 459 081 (1923)
7. Sierbin R., *Przem. Chém.*, **9(31)**, 72 (1953)
8. Callahan J. R., *Chem. Engng.*, **49**, 8, 76 (1942)
9. Messing R. F., Keary W. V., *Chem. Industries*, **63**, 235 (1948)
10. Worożcow N. N., Zilberman G. B., Grigoriew W. M., *Ż. prikl. Chim.*, **8**, 872 (1935); Planowski A. N., Chajkow W. N., *Chim. Prom.*, (1945), 15
11. Barthelskemy S., *Rev. Prod. chim.*,
12. *Pat. niem.* 558 068 (1932), 643 387 (1937)
13. Mason J., Smale C. A., Thompson R. N., Wheeler T. S., *J. Chem. Soc.*, (1931), 3150
14. *Pat. amer.* 1 213 143 (1917), 1 921 373 (1933); Hale W. J., Britton E. C., *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 114 (1928)
15. Olive T. R., *Chem. Engng.*, **47**, 770, 789 (1940); *Pat. niem.* 539 176 (1930), 558 649 (1932); *Pat. amer.* 1 963 761 (1934), 1 964 768 (1934), 2 035 917 (1936)
16. *Pat. amer.* 2 006 695 (1935), 2 010 948 (1935), 2 039 798 (1936)
17. Fortuin J. P., Waterman H. I., *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 182 (1953); *Pat. ang.* 610 293 (1949), 626 095 (1949), 629 429 (1949), 630 296 (1949), 641 250 (1950)

Związki chemiczne wskazujące temperaturę

H. Osmólski

Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo Technicznej

536.522.3:667.624.47

Obok znanych powszechnie farb służących do celów dekoracyjnych, czy antykorozyjnych istnieją specjalne farby wskazujące temperaturę. Te ostatnie stosuje się już w technice od kilkunastu lat do określania temperatury wszędzie tam, gdzie użycie termometrów, termopar itp. napotyka na trudności lub jest zgoła niemożliwe i gdzie nie jest wymagane dokładne określenie temperatury, gdyż przy pomocy barwnych termoindykatorów można odczytać temperaturę z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$. Za pomocą dostępnych dzisiaj farb termoczułych można mierzyć temperatury w zakresie od 30° do 950°C .

Farby te posiadają zdolność zmiany swej barwy przy ogrzaniu ich do określonej temperatury. Zdolność tę zawdzięczają one zawartości w nich pigmentów. Pigmentami tymi są różne związki nieorganiczne lub organiczne lub związki o charakterze mieszanym zawierające grupy zarówno nieorganiczne jak i organiczne.

Pigmenty wchodzące w skład farb wskazujących temperaturę dzielą się na dwie grupy. Pigmenty należące do pierwszej grupy zmieniają swą barwę po ogrzaniu do określonej temperatury lecz po oziębieniu znowu powracają do swojej barwy początkowej. Takie pigmenty będziemy nazywali o d w r a c a l n y m i. Odwracalne pigmenty odgrywają rolę termoindykatorów tylko do określania temperatur nieprzekraczających $100 - 110^\circ\text{C}$.

Dla określenia wyższych temperatur służą związki, w których przy ogrzaniu zachodzą nieodwracalne chemiczne procesy i pierwotna barwa pigmentu po ochłodzeniu nie wraca. Związki te tworzą drugą grupę pigmentów termoczułych — n i e o d w r a c a l n y c h. Do tego celu nadają się wszystkie związki, w których przy podwyższeniu temperatury zachodzą procesy nieodwracalne prowadzące do utworzenia nowych substancji zabarwionych inaczej niż materiały wyjściowe. Istnieją pigmenty nieodwracalne, które przy ogrzaniu tylko raz zmieniają swoją barwę, lecz spotykamy i takie, które mogą zmieniać barwę dwu albo trzykrotnie, gdyż przy różnych coraz wyższych temperaturach przebiegają kolejno dwie lub trzy reakcje chemiczne.

Farby wskazujące temperaturę stosuje się w praktyce przemysłowej do prac badawczych. W przemyśle np. osadza się powłoki z tych farb na powierzchniach aparatów i trących się części maszyn, których temperatura ma nie przekraczać pewnej wartości granicznej. Farby odwracalne są szczególnie korzystne dla obserwacji miejsc niedostępnych, których temperatura może być mierzona bezpośrednio (np. kontrola temperatury chłodnic, kotłów, izolacji cieplnej, łożysk, motorów). Odwracalne farby termoczułe nie uzyskały jednak szerszego zastosowania, ponieważ po pewnym dłuższym czasie błona brudzi się i trudno na takiej powierzchni zaobserwować zmianę. Niektóre zjawiska zachodzące wewnątrz maszyn, np. silników wewnętrznego spalania nie dadzą się w ogóle badać za pomocą farb odwracalnych, gdyż przy rozbiórce aparatu czy maszyny zachodzi ochładzanie i początkowa barwa powraca. W tych przypadkach stosuje się do badań farby nieodwracalne.

I Pigmenty odwracalne

a) Sole kwasu jodowodorowego

Do najdawniej znanych pigmentów odwracalnych zmieniających swoją barwę po ogrzaniu do określonej temperatury i odzyskujących barwę pierwotną po ochłodzeniu należą sole kwasu jodowodorowego¹⁾.

Jodek rtęciawy HgJ_2 jest w stanie czystym żółtym proszkiem. Ogrzewany w granicach temperatur od 54°C do 82°C stopniowo zmienia barwę żółtą na pomarańczowoczerwoną.

Jodek rtęciowy HgJ_2 w swej odmianie czerwonej w granicach temperatur 48°C do 127°C zmienia stopniowo kolor na ciemno czerwony. W 127°C następuje gwałtowna zmiana barwy na żółtą, przy czym zaobserwowano, że związek przechodzi z układu tetragonalnego do rombowego.²⁾

Jodek miedziawy CuJ zmienia barwę pierwotną szarobrazową na pomarańczową w $60 - 62^\circ\text{C}$. Po oziębieniu wynik nie da się ponownie powtórzyć.

Jodek srebra AgJ o barwie początkowej jasno-żółtej zmienia barwę na czerwono-brązową w temperaturze 145°C .

Sól podwójna jodek rtęciowy — jodek miedziawy $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}$ jest czerwonym proszkiem, który ogrzany do temperatury 70°C zmienia kolor na czarny. Powrót barwy pierwotnej przy ochłodzeniu nie następuje zaraz poniżej temperatury 70°C , lecz dopiero w temperaturze 58°C . Zachodzi tu więc do pewnego stopnia zjawisko histerezy. Pigment ten stosowano w pierwszych farbach termoczułych tzw. „termoskopach”.

Sól podwójna jodek rtęciowy — jodek srebra $\text{HgJ}_2 \cdot \text{AgJ}$ to jasnożółty proszek, który ogrzany do temperatury 45°C zmienia barwę na pomarańczową. Służy również do celów termoskopowych. Szczególnie czułą na temperaturę jest mieszanina $85\% \text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}$ i $15\% \text{HgJ}_2 \cdot \text{AgJ}$, która daje zmianę barwy czerwonej (cynober) na prawie czarną.

Zmiana barwy pierwotnej po ogrzaniu i powrót do niej po oziębieniu, zaobserwowane u soli pojedynczych i podwójnych kwasu jodowodorowego, stanowią zjawisko czysto fizyczne spowodowane zmianą struktury siatki krystalicznej. Zabawienie związków chemicznych a w szczególności pigmentów jest następstwem selektywnego pochłaniania przez pigmenty odpowiednich składowych części widma. W wyniku tego pochłaniania widzimy pigment w kolorze dopełniającym do pochłoniętego. Selekttywne pochłanianie, a co za tym idzie i kolor chemiczny związków (pigmentów), z punktu widzenia współczesnej nauki o budowie ciał zależy od struktury siatki krystalicznej, która w wypadku jodków zmienia się po ogrzaniu.

W tablicy 1 zestawiono własności termobarwne, niektórych jodków pojedynczych i podwójnych.

b) Związki soli kobaltu i niklu z heksametylenotetraminą (urotropiną)

Do odwracalnych pigmentów należą też sole kobaltu i niklu w połączeniu z heksametylenotetraminą $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Heksametylenotetramina ma silną tendencję do tworzenia addycyjnych kompleksów z solami metali, jak np. Ag , Hg , Co , Ni itp. Interesują nas tu połączenia heksametylenotetraminy z solami niklu i kobaltu. Krystalizują one z 10 cząsteczek

Tablica 1

Substancja	Barwa pierwotna	Temp. zmiany barwy	Barwa po zmianie	Uwagi
HgJ	żółta	54° do 82°C	pomarańczowoczerwona	nie stosowany w farbach
HgJ_2	czerwona	48° do 127°C 127°C	ciemnoczerwona żółta	„ „
CuJ	szaro-jasnobrązowa	$60^\circ - 62^\circ\text{C}$	pomarańczowa	„
AgJ	jasnożółta	145°C	czerwonawobrazowa	„
$\text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}$	jasnoczerwona	70°C	czarna	stosowany w farbach
$\text{HgJ}_2 \cdot \text{AgJ}$	żółta	45°C	pomarańczowa	„

kami wody. Krystaliczne te substancje przy określonych ściśle temperaturach odszczepiają wodę krystalizacyjną i zmieniają kontrastowo swój kolor pierwotny. Dlatego nadają się one dobrze jako pigmenty do farb termoczułych. Powłoki z farb zawierających związki addycyjne soli kobaltu i niklu z urotropiną które na skutek ogrzania zmieniły barwę pierwotną, odzyskują ją natychmiast po zwilżeniu wodą. Natomiast w zetknięciu powłok z wilgotnym powietrzem pierwotna barwa powraca dopiero po czasie 2–4 godzin, podczas gdy w suchej atmosferze pozbawionej pary wodnej raz zmienione zabarwienie pozostaje trwałe. W tablicy 2 przytaczamy połączenie soli niklu i kobaltu z urotropiną podając ich charakterystykę.

Tablica 2

Nr	Połączenie	Barwa początkowa	Temp. zmiany °C	Barwa po zmianie
1	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	różowa	35	niebieska
2	$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	różowa	40	niebieska
3	$\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	różowa	50	zielona
4	$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	różowa	60	niebieska
5	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	różowa	75	purpur.
6	$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	różowa	60	fioletowa
7	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	jasno-zielono-żółta	60 100	żółta fioletowa
8	$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	jasno-zielona	60	niebieska

Ciekawe własności wykazuje sól $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, która ogrzana zmienia swą barwę dwukrotnie, a mianowicie w 60°C zmienia barwę pierwotną jasno zieloną na żółtą, a w 100°C barwę żółtą na fioletową. Wszystkie wymienione związki są dobrze w wodzie rozpuszczalne, lecz to nie przeszkadza stosowaniu ich jako pigmentów do farb termoczułych w mieszaniu ze związkami nierozpuszczalnymi w wodzie. Wymienione pigmenty można mieszać ze sobą w celu otrzymania farby o pożądanych własnościach. Dajmy na to potrzebujemy farby o temperaturze zmiany w 45°C; w tym celu do $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o temperaturze zmiany 40°C dodajemy izomorficznego $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o temperaturze zmiany 50°C w odpowiedniej ilości. Związki chlorowcowe magnezu dodane do wymienionych soli kobaltu mogą także wpływać na przesunięcia temperatury przejścia. Dalej można stosować mieszaniny wymienionych związków z innymi nieodwracalnymi pigmentami, a to w celu otrzymania farby o kilku zmianach koloru. Na przykład przez zmieszanie 3 części $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z 7 częściami $\text{Cd}(\text{OH})_2$ można otrzymać farbę, która wykaże dwukrotną zmianę barwy pierwotnej, raz w temperaturze 75°C (odwracalną) a drugi raz w temperaturze 175°C (nieodwracalną).

II Pigmenty nieodwracalne

Pigmenty nieodwracalne są solami pewnych metali, tworzących kolorowe tlenki. Sole te ogrzane odszczepiają przynajmniej jedną z wymienionych grup: wodę, dwutlenek węgla, amoniak i jego pochodne i przechodzą najczęściej w tlenki metali o innym zabarwieniu niż pigmenty wyjściowe. Są pigmenty, które ogrzewane do coraz wyższych temperatur zmieniają dwa albo trzy razy swój kolor na skutek zachodzących kolejno w nich reakcji chemicznych.

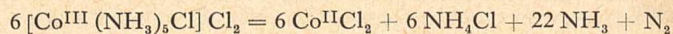
a) Pigmenty nieodwracalne oddające przy ogrzaniu amoniak lub jego pochodne

Związki amonowe, w szczególności sole amonowe, podwójne sole amonowe i sole metali dających kolorowe jony i tworzących związki zespolone z amoniakiem nadają się do tego celu. Pochodne amoniaku, jak np. aminy, duaminy, mocznik, pirydyna i związki o podobnym działaniu, mogą być tu sto-

sowane zamiast amoniaku. Takie związki przy pewnych charakterystycznych dla nich temperaturach odszczepiają całkowicie lub częściowo amoniak, aminy lub substancje pokrewne zmieniając przy tym swą barwę.

Z grupy podwójnych fosforanów amonu i metali dwuwartościowych (Mn, Fe, Co, Ni lub Cu), np. fosforan kobaltowo-amonowy w temperaturze 140°C zmienia swą barwę pierwotną purpurowoczerwoną na ciemnoniebieską. W temperaturze 500°C następuje druga zmiana barwy z ciemnoniebieskiej na jasnoniebiesko-szarą. W ten sposób pigment ten wyznacza dwie granice temperatur 140°C i 500°C i trzy zakresy temperatur: do 140°C, powyżej 140° do 500° i powyżej 500°.

Wiele innych substancji posiada podobne własności na skutek odszczepiania amoniaku lub jego pochodnych. Na przykład sól zespolona chlorku kobaltowego z amoniakiem: $[\text{CoIII}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ rozpada się z wydzieleniem amoniaku przy ogrzaniu według następującego równania:



Podobnie przy ogrzewaniu rozpada się sól zespolona:



Tablica 3 podaje wykaz pigmentów nieodwracalnych, które rozkładają się po ogrzaniu z wydzieleniem amoniaku lub jego pochodnych, w tablicy podano również temperatury zmiany barwy i barwy po zmianie.

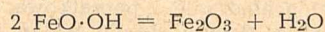
Stwierdzono, że temperaturę, przy której następuje zmiana barwy pigmentu, można modyfikować w szerokich granicach przez mieszanie danego pigmentu z substancjami izomorficznymi. Na przykład mieszane kryształy $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zabarwione na kolor jasno różowy zmieniają kolor na niebieski w temperaturze 65°C podczas gdy dla związku kobaltu bez domieszki soli magnezu temperatura zmiany wynosi 140°.

Dla innych kolorowych substancji wskazujących temperaturę można też znaleźć odpowiednie związki zdolne do tworzenia z nimi mieszanych kryształów, które z natury rzeczy nie są pigmentami i nie wpływają na zmianę barwy, lecz przyczyniają się do obniżenia temperatury, przy której ta zmiana następuje.

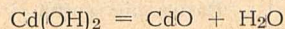
b) Pigmenty nieodwracalne oddające przy ogrzaniu wodę lub dwutlenek węgla

Jako pigmenty nieodwracalne nadają się dobrze również sole metali tworzących kolorowe tlenki, zawierające wodę lub dwutlenek węgla w formie związanej. Do związków metali wydzielających przy ogrzaniu wodę należą substancje zawierające wodę krystalizacyjną, wodorotlenki, wodziany tlenków, ich sole zasadowe lub kwaśne, które mogą być na skutek ogrzewania przekształcane w sole pirokwasów przez odszczepienie wody. Podajemy przykłady takich związków:

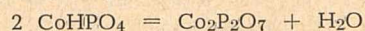
1) Wodorotlenek żelazowy o wzorze $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ lub $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (stosowany jako pigment żółty w technice malarskiej pod nazwą żółceni żelazowej) ogrzewany do temperatury 280°C całkowicie zmienia barwę na czerwoną przechodząc w czerwień żelazową. Przejście z żółceni w czerwień żelazową następuje na skutek utraty wody krystalizacyjnej. Reakcja zachodzi według równania:



2) Biały wodorotlenek kadmu ogrzewany do temperatury 200°C zmienia barwę na żółtą na skutek utraty związanej wody i przejścia w żółty tlenek kadmu. Reakcja zachodzi według równania:

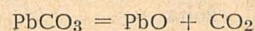


3) Drugorzędowy fosforan kobaltu przy ogrzewaniu oddaje wodę i przechodząc w pirofosforan zmienia barwę:



Do związków zawierających związany chemicznie dwutlenek węgla należą: normalne, zasadowe i kwaśne węglany. Związki te w pewnych temperaturach dla nich charakterystycznych odszczepiają dwutlenek węgla i przechodzą w tlenki zmieniając barwę. Na przykład:

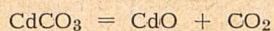
1) Biały węglan ołowiu w temperaturze 290°C traci wodę i przechodzi w żółty tlenek-glejtę ołowianą:



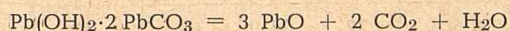
Tablica 3

Nr	Pigment	Kolor pierwotny	Temp. zmiany	Kolor po zmianie
1	$(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2 \text{O}_7$	żółty	200°	szary
2	$(\text{NH}_4)_4 \text{H}_6 [\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6] 5 \text{H}_2\text{O}$	biały	180 — 210°	szary
3	$(\text{NH}_4)_3 \text{H}_6 [\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6] 7 \text{H}_2\text{O}$	biały żółty	80° 200°	żółty czarny
4	$(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$	żółty	140 — 160°	czarny
5	$\text{CoNH}_4 \text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	purpurowoczerwony ciemnoniebieski	140° 500°	ciemnoniebieski jasnoniebieski
6	$\text{Ni NH}_4 \text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	jasnozielony	120°	szarozielony
7	$\text{NH}_4 \text{Mn P}_2 \text{O}_7$	fioletowy	400°	biały
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{PO}_4$	żółty	200°	niebieski
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3$	żółty fioletowy brunatny	210 — 220° 250 — 270° 320 — 350°	fioletowy brunatny czarny
10	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{HP}_2 \text{O}_7$	żółty niebieskoszary	280° 400°	niebieskoszary jasnofioletowy
11	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$	purpurowy	190°	czarnoniebieski
12	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{SiF}_6$	purpurowy	200°	szary
13	$[\text{Cr}(\text{mocznik})_6] [\text{Cr}(\text{CN})_6]$	zielony	140°	brunatny
14	$\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	niebieski jasnozielony żółty	135° 210° 340°	jasnozielony żółty brunatny
15	$\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	zielony żółty	135° 220°	żółty czarny
16	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4 (\text{P}_2\text{O}_7)_3$	żółty fioletowy jasnoniebieski	140 — 150° 220 — 230° 280°	fioletowy jasnoniebieski brunatny
17	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{C}_2\text{O}_4$	czerwony	260°	czarnobrunatny
18	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{SiF}_6$	czerwony	250°	czarnobrunatny
19	$\text{NH}_4 \text{VO}_3$	biały brunatnawy	150° 170°	brunatnawy czarny

2) Podobna reakcja zachodzi z białym węglanem kadmu w temperaturze 310°C. Tutaj barwa zmienia się z białej na brunatną:



3) Zasadowe węglany przy ogrzewaniu tracą jednocześnie dwutlenek węgla i wodę przechodząc w tlenki. Zachowuje się tak biel ołowiana, która w temperaturze 285°C zmienia barwę białą na żółtą na skutek przejścia w gletę ołowianą:



Tablica 4 zawiera wykaz pigmentów, zmieniających po ogrzaniu nieodwracalnie barwę z wydzieleniem wody, dwutlenku węgla lub obu tych związków jednocześnie.

Mając na widoku odporność farb termoczułych na wilgoć, lepiej jest dobierać do nich pigmenty trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie. Pigmentów higroskopijnych lub rozpuszczalnych w wodzie można używać wówczas tylko, gdy sprawa odporności tych farb na wodę nie odgrywa roli.

c) Pigmenty organiczne

Do farb wskazujących temperaturę obok pigmentów nieorganicznych można stosować także pigmenty organiczne. Déribéré i de Buccar¹¹⁾ zwrócili po raz pierwszy uwagę na możliwość zastosowania do tych celów auraminy (odbarwiającej się w temperaturze 75°C), zieleni malachitowej (o temperatu-

rze odbarwienia 200°C) i erytrozyny (odbarwienie w temperaturze 450°C). Kubota¹²⁾ spreparował farbę na pigmentach organicznych, która zmienia barwę aż 6 razy w miarę podgrzewania do coraz wyższych temperatur. Skład tej farby jest następujący: 8 g węglanu ołowiu, 0,02 g fuksyny, 0,03 g zieleni malachitowej, 1 g lakieru szelakowego i 2 g etanolu. Zmiana koloru farby ze wzrostem temperatury zachodzi w sposób następujący: purpurowy w temperaturze pokojowej, zielony w 60°C, biały w 170°, brązowy w 240°, czarny w 320°, żółty w 390° i czerwony w 450°. Ciekawy przykład pigmentu stanowi mieszanina minii ołowianej z tiomocznikiem. W czasie podgrzewania czerwona barwa pigmentu zmienia się w czarną na skutek tworzenia się siarczku ołowiu jako produktu reakcji chemicznej. Do rzędu pigmentów, co prawda już odwracalnych, należy również proszek aluminiowy obrabiany kolejno taniną, kwasem szczawiovym i barwnikami zasadowymi.

III Farby termoczułe

W skład farb termoczułych obok pigmentów wchodzi: środek wiążący, który zapewnia przyczepność farby do podłoża, i lotny rozpuszczalnik zapewniający odpowiednią konsystencję farby przy malowaniu i szybko jej wysychanie. Do sprawy środka wiążącego i rozpuszczalnika jeszcze powrócimy.

Dobre farby termoczułe powinny posiadać cztery następujące zalety:

Tablica 4

Nr	Pigment	Kolor początkowy	Temp. zmiany w °C	Kolor po zmianie
1	Ortofosforan kobaltu $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	różowy	140	niebieski
2	Fosforan kobaltowo-potasowy $\text{CoKPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	różowy	140	niebieski
3	Wodorotlenek miedzi $\text{Cu}(\text{OH})_2$	niebieski	160	czarny
4	Wodorotlenek ołowiu $\text{Pb}(\text{OH})_2$ z zawartością 4,5% wody	biały	145	żółty
5	Wodorotlenek kadmu $\text{Cd}(\text{OH})_2$	biały	200	żółty
6	Wodorotlenek żelaza $\text{FeO} \cdot \text{OH}$	żółty	280	czerwonobrazowy
7	Zasadowy fosforan miedzi $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	szary	650	zielony
8	Zasadowy siarczan miedzi $3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zielony	200	czarnobrunatny
9	Drugorzędowy fosforan kobaltu CoHPO_4	niebieski	190	jasnoszaroniebieski
10	Węglan ołowiu PbCO_3	biały	290	żółty
11	Węglan kadmu CdCO_3	biały	310	brunatny
12	Biel ołowiana $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{PbCO}_3$	biały	285	żółty
13	Zasadowy węglan kobaltu (wzór nieustalony)	różowy	250	czarny

1) Przy farbach nieodwracalnych zmiana barwy po ochłodzeniu nie powinna zupełnie występować.

2) Zmiana barwy w temperaturze przejścia powinna być wyraźna, nie może być zatem przejścia z koloru o jasnym odcieniu do tego samego koloru o ciemniejszym odcieniu np. z białego do szarego, z jasnozielonego do ciemnozielonego. Zmiana barwy powinna występować ostro i kontrastowo np. czerwony powinien przechodzić w niebieski, żółty w czerwony, zielony w brunatny itp.

3) Zmiana barwy powinna wystąpić ostro w danej temperaturze, a nie w zakresie temperatur, gdyż to ostatnie zjawi-

sko powoduje powstawanie barw pośrednich trudnych do uchwycenia. Ten zakres temperatur jest tym mniejszy, im wyżej leży temperatura zmiany barwy. Dla dobrych farb wynosi on jeden stopień. W ten sposób można ostro oznaczyć izotermy na powierzchni pomalowanej farbami termoczułymi.

4) Zmiana barwy nie może być przypadkowa lecz odtwarzalna w każdej chwili: innymi słowy farby termoczułe winny posiadać zdolność reprodukcji.

Chociaż obecnie znamy kilkadziesiąt związków chemicznych zmieniających barwę po ogrzaniu, to jednak tylko kilkadzie-

Tablica 5

Oznaczenie	Zmiana koloru		Skład chemiczny	Temperatura przejścia w zależności od czasu ekspozycji cieplnej				
	pierwotny	końcowy		10'	30'	1 godz	1½ godz	2 godz
F36b	żółty	brązowoczerwony	66,6% $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ + 33,3% plastopalu	300	290	280	270	260
F214	purpurowy	niebieski	81,3% $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 18,6% plastopalu	150	140	137	133	130
F217	zielony	brązowy	66,6% $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 33,3% plastopalu	230	220	210	200	195
F318	jasnoczerwony jasnoniebieski	jasnoniebieski beżowy	38,7% $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 12,9% $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 25,8% $\text{Pb}(\text{OH})_2$ + 22,6% plastopalu	72	65	62	60	58
				155	145	135	130	125
F320	szarozielony jasnoniebieski oliwkowozielony	jasnoniebieski	25,7% $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 8,6% $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ + 24,0% $\text{Pb}(\text{OH})_2$ + 16,0% $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 25,7% plastopalu	72	65	62	60	58
		oliwkowozielony		155	145	135	130	125
		brązowy		230	220	210	200	195
F333	żółty	fioletowy	47,1% $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + 23,5% TiO_2 + 29,4% plastopalu	120	110	105	103	100
F334	jasnozielony	niebieski	47,1% $\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ + 23,5% TiO_2 + 29,4% plastopalu	63	60	55	52	50
F335	czerwony	niebieski	50% $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ + 25% TiO_2 + 25% plastopalu	40	38	36	34	33

siąg spośród nich spełnia cztery wyżej przytoczone warunki i nadaje się do stosowania w farbach termoczułych.

Pierwszymi farbami termoczułymi były tzw. „termoskopy”. W skład ich wchodziły: albo czysta sól podwójna jodek rtęciowy-jodek miedziawy $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}$, albo jeszcze czulsza na temperaturę mieszanina 85% $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CuJ}$ i 15% $\text{HgJ}_2 \cdot \text{AgJ}$. W celu sporządzenia farby mieszano pigment z alkoholowym roztworem szelaku. Termoskopy jako farby termoczułe odwracalne stosowano dla uwidocznienia stopnia rozgrzewania się części maszyn poddanych np. silnemu tarcu, tam gdzie użycie zwykłych przyrządów pomiarowych było niemożliwe, jak przy łożyskach osiowych, wałach itp. Dla celów obserwacyjnych obok warstwy termoskopu trzeba na badaną powierzchnię nałożyć z jednej strony warstwę farby miniowej, która wskazuje barwę zimnego preparatu, z drugiej zaś strony — warstwę umbry, która wskazuje barwę preparatu po ogrzaniu.

Wybór środka wiążącego i rozpuszczalnika odgrywa ważną rolę przy produkcji farb termoczułych. Ze względu na to, że powłoki z farby termoczułej powinny być szybkoschnące, trzeba dobrać łatne rozpuszczalniki (alkohol etylowy). Środek wiążący musi być też tak dobrany, aby dobrze wiązał farbę z podłożem, był odporny na podwyższone temperatury i nie zmieniał swego zabarwienia w tych temperaturach. Warunki te spełnia najlepiej syntetyczna żywica (np. mocznikowo-formaldehadowa), gdyż nawet w podwyższonych temperaturach jest bezbarwna. Oleje tłuszczowe, używane zazwyczaj jako substancje wiążące do farb, tutaj nie nadają się, gdyż w temperaturach powyżej 100°C żółkną i ulegają kokosowaniu, co oczywiście musi wpływać na czystość farb. Powłoka barwna związana za pomocą żywicy syntetycznej trzyma się jeszcze swego podłoża nawet w temperaturze do 650°C , a więc w temperaturze, przy której sam środek wiążący już dawno uległ rozkładowi.

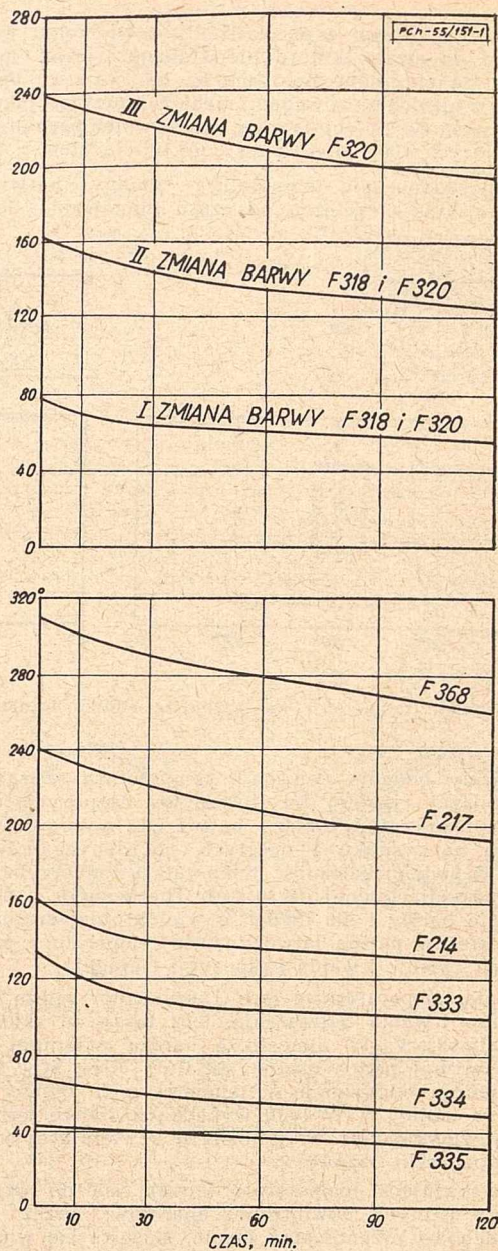
Początkowo mieszano sproszkowany pigment z roztworem żywicy syntetycznej w alkoholu w stosunku odpowiednim, aby otrzymać farbę o pożądanej konsystencji do malowania badanych powierzchni. Podajemy przykład takiej farby. Jedną część soli podwójnej rodanki miedziowej z pirydyną $\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ miesza się z trzema częściami 35% roztworu żywicy mocznikowo-formaldehadowej w mieszaninie równych części etanolu i butanolu. Farbę tę można nałożyć w cienkiej warstwie na zewnętrzną powierzchnię silnika spalinowego chłodzonego powietrzem celem zbadania rozkładu temperatur na tej powierzchni podczas pracy silnika. Po puszczeniu motoru w ruch powłoka barwna wykazuje trzy zakresy temperatur. Miejsca ogrzane do 135° zachowują pierwotny zielony kolor farby, miejsca ogrzane do temperatur od 135° do 220°C są żółte, a ogrzane powyżej 220°C czernieją.

Później farby termoczułe przygotowywano inaczej. Mieszano drobno sproszkowaną żywicę syntetyczną ze sproszkowanym pigmentem i całość rozcieńczano alkoholem w takiej ilości, aby otrzymać od razu farbę o odpowiedniej konsystencji nadającą się do nakładania pędzlem lub do natryskiwania. Przed wybuchem drugiej wojny światowej opracowano w IG Farbenindustrie w Oppau kilkanaście farb termoczułych „Thermocolor” oraz podano odmienny sposób przygotowania ich do użycia w postaci pasty, stanowiącej dyspersję pigmentu w roztworze butanowym żywicy mocznikowo-formaldehadowej^{5, 6)} Pastę tę następnie rozrabiano etanolem przed samym malowaniem.

W tablicy 5 zamieszczono wykaz 8 farb „Thermocolor” z podaniem ich oznaczenia handlowego, zmiany koloru po ogrzaniu, składu chemicznego i temperatury zmiany barwy w zależności od czasu ogrzewania.

Farby Thermocolor podane w tablicy 5 sporządza się w formie pasty w ten sposób, że do pigmentu lub mieszaniny pigmentów dodaje się plastopalu tj. 50% roztworu żywicy mocznikowo-formaldehadowej w alkoholu butylowym. Otrzymaną pastę rozcieńcza się alkoholem etylowym do konsystencji odpowiedniej do malowania ręcznego lub natryskowego. Zazwyczaj na 100 części pasty kolorowej stosuje się 60 do 80 części etanolu.

Pomimo swej doskonałej przyczepności do podłoża, farby te posiadają słabą siłę krycia powierzchni, dlatego wymagają uprzedniego nałożenia powłoki farby gruntowej, na którą po wyschnięciu kładzie się dopiero warstwę farby termoczułej. Farba gruntowa używana tutaj składa się z 1000 części bieli tytanowej $\text{TiO}_2 + 2$ cz. Fanalrosa (różowy barwnik związek podwójny barwnika trójfenylometanowego z kwasem fosfotungstowym) + 500 cz. plastopalu. Jasna farba gruntowa



Rys. 1. Zależność temperatury zmiany barwy od czasu działania ciepła

ma też na celu zapobieganie maskowaniu koloru przez ciemne powierzchnie, na które często nakłada się Thermocolor. Niekorzystną stroną jest tu fakt, że podkład jasnej farby gruntowej wpływa do pewnego stopnia na błędnie kolorów.

Doskonała adhezja farb Thermocolor jest korzystna przy badaniach temperatur powierzchni, lecz z drugiej strony stwarza znaczne trudności przy ich usuwaniu. Po ogrzaniu nie można usunąć nałożonych powłok za pomocą żadnego rozpuszczalnika, jedynie przez szorowanie piaskiem czy szczotką stalową. Powłoki z farb Thermocolor są odporne w stosunku do benzyny i olejów smarnych.

Farby: F 36 b, F 214, F 217, F 333, F 334, F 335, w skład których wchodzi jeden pigment o jednokrotnej zmianie barwy, dają tylko jedną zmianę barwy po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury. Farba F 318 wykazuje dwukrotną zmianę barwy dzięki 2 pigmentom wchodzącym w jej skład, zaś farba F 320 wykazuje trzykrotną zmianę barwy dzięki zawartości 3 pigmentów. Rzut oka na tablicę 5 wykazuje, że: 1) farba F 320 różni się od farby F 318 tylko tym, że w skład pierwszej wchodzi dodatkowo zasadowy siarczan miedzi $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2) farba F 320 co do składu jest potężniejszym farbą F 318 i F 217, co także potwierdza porównanie temperatur, w których zachodzą zmiany kolorów. Farby F 333, F 334 i F 335 zawierające pigmenty odwracalne (patrz tabl. 2) są odwracalne; po zmianie barwy pod wpływem wilgoci po-

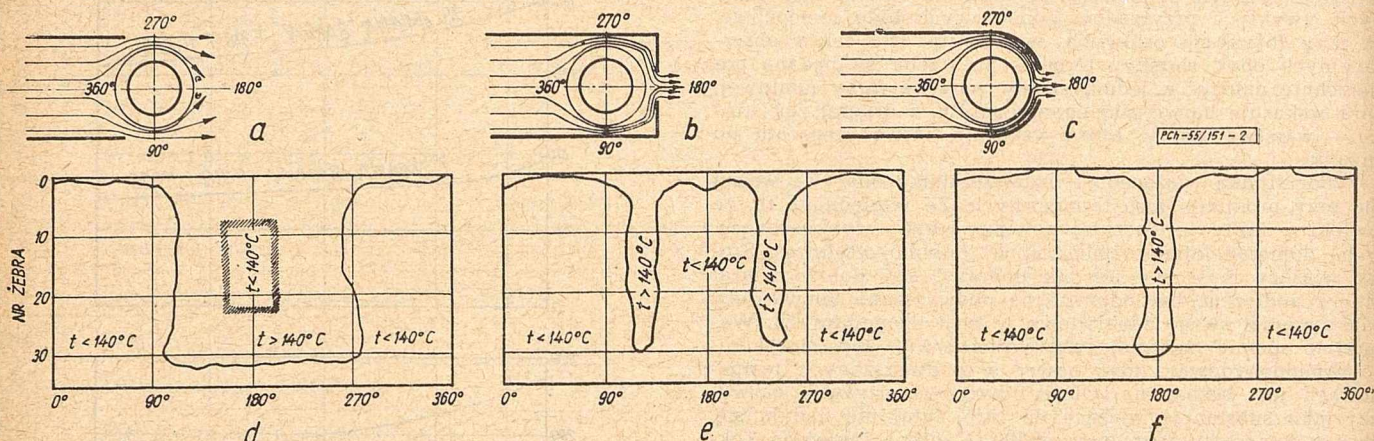
wierzra wracają powoli a po zwilżeniu powierzchni wodą — natychmiast do swego koloru pierwotnego, jeżeli powłoki barwne nie są chronione nałożoną na nie warstwą bezbarwnego lakieru nitrocelulozowego. Trzeba też przyjąć jako zasadę, że farby, które zmieniają swą barwę w temperaturach nie przekraczających 100—110° są na ogół odwracalne.

Byłoby pożądané aby temperatura zmiany barwy farb Thermocolor była niezależna od czasu ogrzewania. Jak jed-

Podstawiając wartości poszczególne do równania otrzymamy:

$$W = \frac{d}{\lambda} + \frac{d'}{\lambda'} + \frac{1}{\alpha} = \frac{0,003}{50} + \frac{0,0001}{1} + \frac{1}{50} = 0,00006 + 0,0001 + 0,02.$$

Mnożąc poszczególne opory przez 10000 otrzymamy wzajemny stosunek oporów = 0,6 : 1 : 200.



Rys. 2. Rozkład temperatur na cylindrze silnika lotniczego chłodzonego powietrzem przy różnych układach blach przewodzących powietrze

nak wykazały badania Penziga⁷⁾ temperatura ta zależy od czasu ekspozycji cieplnej. Im dłuższa jest ekspozycja cieplna, tym niższa temperatura zmiany barwy. Na wykresach przedstawionych na rysunku 1 opartych na danych zawartych w tablicy 5 podano zależność temperatury zmiany barwy od czasu ekspozycji cieplnej dla 6 farb Thermocolor o pojedynczej zmianie barwy i dla dwóch o wielokrotnej zmianie barwy. Z wykresów można łatwo znaleźć temperaturę przejścia dla różnych czasów trwania ekspozycji cieplnej.

Wskazania temperaturowe farb Thermocolor zależą nie tylko od czasu trwania ogrzewania, lecz także od składu otaczającej atmosfery. W atmosferze bardzo wilgotnej i przy obecności w niej takich gazów jak CO₂, NH₃, SO₂, H₂S zachodzą znaczne odchylenia w temperaturach zmiany barwy podanych w tablicy 5. W tych wypadkach dobrze jest cechować farby Thermocolor w atmosferze zawierającej interesujące nas domieszki gazowe.

Farby wskazujące temperaturę stosuje się do określania temperatury różnych powierzchni aparatów, przez ścianki których zachodzi przenoszenie ciepła. Nasuwa się więc pytanie, czy nałożona cienka powłoka farby na ścianie utrudnia przenoszenie ciepła przez tę ściankę i w jakim stopniu? Z praktyki wiemy, że chłodnice samochodowe od strony zetknięcia z powietrzem mają powłoki ochronne, tak samo radiatory są z zewnątrz lakierowane. Należałoby więc wnioskować, że powłoka farby nie powinna utrudniać przewodnictwa cieplnego. Podane poniżej rozważania wykażą, że wpływ powłoki barwnej może być nawet całkowicie pominięty w obliczeniach. Weźmy przykładowo przechodzenie ciepła przez ścianki cylindra silnika spalinowego chłodzonego powietrzem, powleczone farbą termobarwną. Ścianki oddają ciepło przechodzące otaczającemu powietrzu. Całkowity opór cieplny W może być wtedy traktowany jako suma trzech cząstkowych oporów cieplnych:

$$W = W_1 + W_2 + W_3$$

gdzie $W_1 = \frac{d}{\lambda}$ oznacza opór cieplny ścianki cylindra o grubości d (równej np. 3 mm = 0,003 m), zaś λ przewodnictwo cieplne ścianki (dla żelaza 50),

$W_2 = \frac{d'}{\lambda'}$ — oznacza opór cieplny warstwy farby o grubości np. $d' = 0,1$ mm = 0,0001 m, zaś λ' przewodnictwo cieplne warstwy farby = 1.

$W_3 = \frac{1}{\alpha}$ — opór przenoszenia ciepła od ścianki do powietrza przy czym α w zależności od szybkości powietrza wynosi od 15 do 75, dla naszego przykładu przyjmujemy 50.

Z tego wynika, że opór cieplny przy przejściu od ścianki do powietrza jest 200 razy większy od oporu cieplnego warstwy farby i dlatego ten ostatni można pominąć w obliczeniach, tym bardziej, że przyjęliśmy grubość warstwy farby 0,1 mm podczas gdy w praktyce warstwa ta ma grubość od 0,03 do 0,07 mm. W ten sposób jest całkiem dopuszczalne nałożenie nowej warstwy farby na starą powłokę. Lepiej jednak jest uprzednio usunąć starą powłokę przez szorowanie piaskiem lub szczotką stalową, gdyż wtedy nowa warstwa farby trzyma się lepiej oczyszczonej powierzchni.

Farby termoczułe winny być przechowywane w puszkach cynowych (nie w naczyniach szklanych) i magazynowane w chłodnym i suchym pomieszczeniu.

IV Zastosowanie farb termoczułych

Farby termoczułe znalazły szerokie zastosowanie w technice. Jednym z pierwszych zastosowań tych farb było badanie rozkładu temperatur na cylindrach silników wybuchowych i skuteczności chłodzenia ich powietrzem. Badanie rozkładu temperatur na zewnętrznej powierzchni cylindra silnika spalinowego za pomocą nawet wielkiej ilości termoelementów byłoby bardzo kłopotliwe i niedokładne ze względu na to, że niemożliwe jest umieszczenie termoelementu w sposób nie budzący żadnych zastrzeżeń co do dokładności pomiarów na ściankach cylindra czy jego żeberkach bez ich uszkodzenia. A gdybyśmy nawet idealnie umocowali termoelement, to i tak wyniki pomiaru temperatur byłyby niedokładne na skutek znacznego odprowadzenia ciepła przez przewody termoelementów. Kłopotów tych unika się przez zastosowanie farb termoczułych.

Przypuśćmy, że badamy efektywność chłodzenia cylindra silnika lotniczego. Powietrze do chłodzenia jest doprowadzane z dmuchawy do płaszcza blaszanego, w którym znajduje się cylinder. Zadaniem naszym będzie dobrać taki kształt i rozmieszczenie blach przewodzących strumień powietrza, przy których dolna część cylindra (w przekroju poziomym okrągła) będzie najskuteczniej chłodzona. Dolna część cylindra jest pomalowana farbą F 314, (purpurowy < 140° > niebieski), zaś górna część farbą F 320 (szaro zielony < 65° > niebieski < 145° > oliwkowo zielony < 220° > brązowy).

Rozpatrzmy kształt i także położenie blach przewodzących zimne powietrze jak podano na rysunku 2a. Układ ten zapewni tylko jednostronne chłodzenie dolnej części cylindra. Puszczamy w ruch silnik i dmuchawę na przeciąg 30 minut, po wyłączeniu i ochłodzeniu silnika otrzymujemy na górnej części cylindra zaznaczone barwnie cztery obszary temperatur, rozgraniczone izotermami 65°, 145° i 220°C, zaś na dolnej części dwa obszary rozgraniczone izotermą 140°C.

Rozkład temperatur na dolnej części cylindra jest niekorzystny, jak to widać z rysunku 2d, wyobrażającego tę część po rozcięciu i rozłożeniu na płaszczyźnie. Obszar o temperaturze powyżej 140° zajmuje prawie połowę całkowitej powierzchni, zawiera jednak pośrodku małą wyspę o temperaturze poniżej 140° , a to dzięki ruchowi wirowemu powietrza w pobliżu tego miejsca, a więc lepszemu chłodzeniu.

Przy układzie blach przedstawionych na rysunku 2b na dolnej części cylindra (rys. 2e), w miejscach gdzie strumień powietrza po zwężeniu znowu rozszerza się, powstają dwa wąskie pasma o temperaturze powyżej 140° .

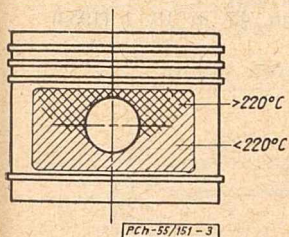
Przy układzie blach przedstawionych na rysunku 2c na dolnej części cylindra powstaje tylko jeden wąski pas o temperaturze powyżej 140° położony na wprost wylotu strumienia powietrza (rys. 2f). Ten ostatni układ blach jest zatem najkorzystniejszy. W ten sposób farby termoczułe pomagają konstruktorowi zorientować się, czy zaprojektowane przez niego powietrzne chłodzenie silników jest dobre i czy nie należy go poprawić przez wzmocnienie żeberek, zwiększenie przepływu powietrza, czy też przez zmianę kształtu i położenia blach prowadzących strumień powietrza.

Przy badaniu silników chłodzonych powietrzem za pomocą farb termoczułych należy zwrócić baczną uwagę na to, aby po wyłączeniu silnika ciepło odprowadzane było stale większe niż ciepło doprowadzane. Jeśli nie przestrzega się tej zasady i chłodzenie powietrzne wyłączane jest jednocześnie z zatrzymaniem ruchu silnika, to zachodzi przechodzenie ciepła od cieplejszych do chłodniejszych miejsc, a takie wyrównywanie się temperatur niszczy utworzony barwny obraz rozkładu temperatur podczas ruchu silnika.

Barwny obraz rozkładu temperatur na powierzchni silnika da się łatwo utrwalić za pomocą fotografii kolorowej. W wypadku gdy nie mamy możliwości zrobić zdjęcia kolorowego należy przed dokonaniem zwykłej fotografii okleić paskami białego papieru utworzone izotermie rozgraniczające obszary barwnie zaznaczone na powierzchni silnika.

Szczególnie ważne znaczenie w budowie silników posiada znajomość temperatur powstających na powierzchni tłoka podczas jego pracy. W tym celu umieszcza się w otworach wywierconych w tłoku korki ze stopów o różnych temperaturach topnienia i ze stopienia tych korków wnioskuje się o temperaturach panujących na powierzchni i wewnątrz tłoka. Jednak wiercenie otworów powoduje osłabienie konstrukcji tłoka, a stopiony metal wyciekający z otworów może spowodować zakłócenia w ruchu silnika. Tutaj również można z powodzeniem zastąpić stopy przez farby termoczułe, chociaż na powierzchni tłoka pracują one w warunkach o wiele trudniejszych niż na powierzchniach gorących opłukiwanych zimnym powietrzem. Próby wykazały, że farby termoczułe są dostatecznie odporne na gorący olej silnikowy, jednak po dłuższym działaniu na powłokach barwnych osiadały pozostałości pochodzące z koksowania oleju smarowego.

Jeżeli jednak czas próby ograniczyć do pół godziny, na powierzchni tłoka tworzą się tylko nieznaczne pozostałości koksowe. Zresztą nalot koksowy można łatwo zmyć benzyną,



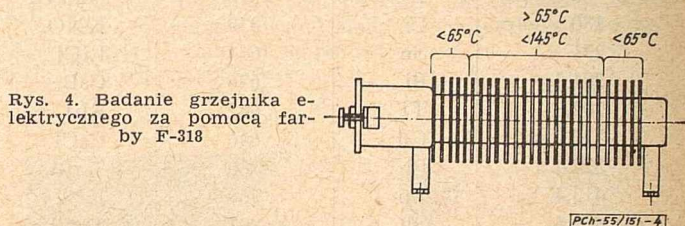
Rys. 3. Rozkład temperatur przy otworze bołcowym tłoka silnika uwidoczniony farbą F 217. W pobliżu otworu bołcowego odprowadzenie ciepła jest wadliwe i dlatego temperatura jest wyższa od 220°

w której jest on dobrze rozpuszczalny. Tu również należy przestrzegać zasady, aby po ukończeniu próby nie zachodziło żadne wyrównywanie się temperatur.

Rysunek 3 podaje rozkład temperatur na powierzchni tłoka silnika lotniczego uwidoczniony za pomocą farby F 217. Ciepło powstałe na tłoku odpływa dzięki jego powierzchni trącej do ścianek cylindra, jednak w pobliżu otworu bołcowego powierzchnia takiej jest brak, dlatego ciepło odpływa wolno przez bolec tłoka i na skutek tego temperatura jest tu wyższa. Jak widać z rysunku 3 izoterma 220° przebiega od górnej powierzchni trącej ukośnie w dół do otworów bołcowych. Dzięki farbie termoczułej możemy się zatem łatwo zorientować w jakim stopniu tłok jest chłodzony.

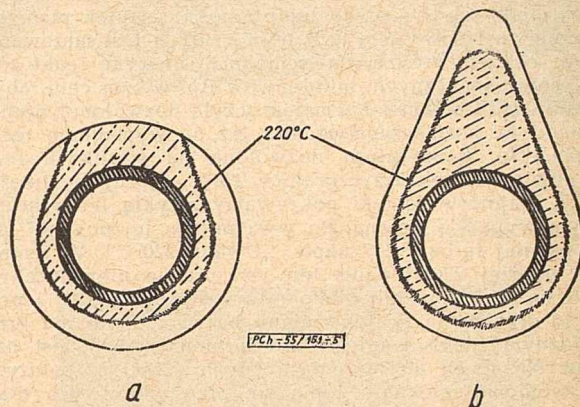
Farby termoczułe nadają się także do badania różnego rodzaju grzejników, radiatorów itp. Rysunek 4 podaje nam

rozkład temperatur na powierzchni grzejnika elektrycznego uwidoczniony przez farbę F 318. Grzejniki takie są wtedy racjonalnie zbudowane, gdy powierzchnia oddająca ciepło posiada równomierny spadek temperatur w stosunku do otaczającego powietrza, odbierającego to ciepło. Badanie za po-



Rys. 4. Badanie grzejnika elektrycznego za pomocą farby F-318

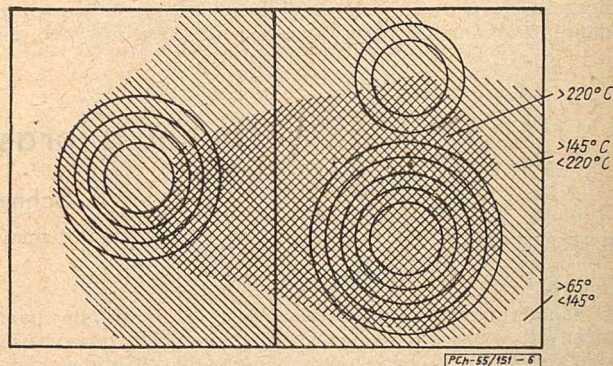
mocą farby F 217 wykazało, że umocowanie centrycznie na centralnej rurze grzejnika żeberka wyciętych w formie koła oddających ciepło otoczeniu nie jest właściwym rozwiązaniem. Przy poziomo ustawionym grzejniku rozkład temperatur na żeberku przedstawia się jak na rysunku 5a. Izoterma 220° przebiega u dołu blisko centralnej rury grzejnika, podczas gdy u góry obejmuje całą przestrzeń aż do obwodu.



Rys. 5. Dostosowanie kształtu żeberka grzejnika do izoterm

Równomierny spadek temperatury wykazuje żeberko o formie pokazanej na rysunku 5b. Kształt taki obejmuje całą izotermę 220° i daje oszczędność blachy.

Za pomocą farb termoczułych można łatwo określić, czy rozkład temperatur na powierzchni płyty kuchennej jest odpowiedni, tj. czy temperatury najwyższe na tej płycie przypadają w miejscach przeznaczonych na wstawianie naczyń kuchennych po usunięciu fajerek, czy się opał nie marnuje. Rozkład temperatur na płycie kuchennej określony farbą termobarwną F 320 podano na rysunku 6.



Rys. 6. Rozkład temperatur na płycie kuchennej uwidoczniony za pomocą farby F 320

Farby termoczułe stosuje się także do wskazywania niedopuszczalnych temperatur, które mogą być niebezpieczne dla załogi, procesów wytwórczych i aparatury.

W elektrotechnice przy uszkodzeniach przyrządów i maszyn wytwórcza ma czasem trudności z ustaleniem, czy powodem uszkodzenia był defekt w budowie, czy przeciążenie z winy użytkownika, zgłaszającego reklamację. Można to rozstrzygnąć, jeśli np. rotory trójfazowych asynchronicznych silników

Tablica 6.

Temp. topn. °C	Metal	Temp. topn. °C	Kryształy soli
63,6	K	310	NaNO ₃
180	Li	339	KNO ₃
271	Sn	614	LiCl
291,3	Bi	636	CsBr
302,8	Tl	642	RbJ
320,9	Cd	646	CsCl
327,4	Pb	760	NaBr
413,4	Zn	768	KCl
630,5	Sb	801	NaCl
650	Mg	844	LiF
659	Al	856	KF
704	Ba		
854	Ca		

zaopatrzone są w paski barwne wymalowane farbami termoczulymi. Gdy nastąpi zmiana barwy takiego paska, oznacza to, że miało miejsce przegrzanie silnika wskutek przeciążenia.

Innym zastosowaniem farb termoczulych jest malowanie napisów ostrzegawczych na ściankach naczyń, reaktorów do procesów chemicznych, autoklawów itp. w tym celu, aby temperatura tych ścianek nie przekroczyła dozwolonej granicy ze względu na bezpieczeństwo, czy też na wymagania technologiczne. Np. temperatura dozwolona na ściankach reaktora nie powinna przekroczyć granicy 220°C. Stosujemy tutaj farbę F 217. Najpierw ścianki pokrywamy zwykłą farbą gruntową, w tym wypadku zieloną. Po wyschnięciu tej powłoki malujemy na niej farbą F 217 napis: „Uwaga 220°C”. W temperaturach poniżej 220°C napis ten jest prawie niewidoczny, lecz staje się widoczny gdy temperatura dosięgnie 220° i przekroczy tę granicę na skutek zmiany barwy zielonej na brązową.

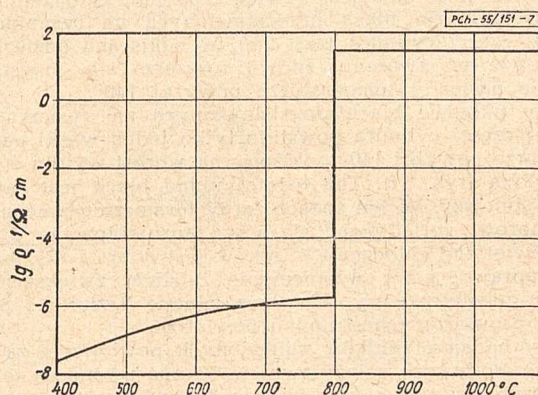
Ważnym zastosowaniem farb termobarwnych jest badanie lutów służących do łączenia różnych części aparatury. Luty jak wiadomo miękną i topią się przy właściwych dla nich temperaturach. Dobrze jest pokryć miejsca zlutowane warstwą farby termoczulej, aby upewnić się jakie temperatury osiągną te miejsca podczas pracy i czy nie zachodzi obawa stopienia się lutu⁸⁾.

Z innych zastosowań farb termoczulych należy wymienić np. stwierdzanie wadliwości izolacji rurociągów do pary o wysokim ciśnieniu, uszkodzeń izolacji cieplnej, czy określanie temperatury osiągniętej na powierzchni narzędzi skrajających podczas pracy.

Topniki

Oprócz badania temperatury powierzchni za pomocą farb istnieje możliwość oznaczenia jej posilkując się temperaturą topnienia metali i soli krystalicznych. W tym przypadku umieszcza się mały kawałek metalu na rozgrzanej powierzchni badanej, a gdy metal rozpułynie się i utworzy kuleczkę, jest to

dowodem, że temperatura powierzchni przekroczyła już temperaturę topnienia użytego metalu. Wygodniejsze w praktyce są sole krystaliczne. Kryształki soli są dobrymi izolatorami elektrycznymi, jednak w stanie stopionym wystarczająco dobrze przewodzą prąd elektryczny. Rysunek 7 przedstawia właśnie zależność przewodnictwa elektrycznego kryszta-



Rys. 7. Przewodnictwo elektryczne kryształu NaCl w zależności od temperatury (wg P. E. Webera)

łu NaCl od temperatury. Na podstawie przewodnictwa kryształów tej soli w stanie stopionym został skonstruowany przyrząd do oznaczania temperatury rozgrzanej powierzchni. Konstrukcja jego polega na tym, że mały kryształek chlorku sodu umieszcza się pomiędzy dwiema końcówkami metalowymi włączonymi szeregowo do obwodu prądu zmiennego zawierającego żarówkę. Żarówka zaświeci gdy kryształek ulegnie stopieniu na skutek zetknięcia z powierzchnią o temperaturze wyższej niż jego punkt topnienia. Jeżeli natomiast temperatura ta będzie niższa, to żarówka nie będzie świeciła, gdyż kryształek nie został stopiony. Przy wielkości kryształka 1—2 mm proces jego topnienia trwa 1—5 sekund. Tablica 6 podaje zestawienie stosowanych tutaj metali i soli krystalicznych z podaniem ich temperatur topnienia.

Literatura

- Houston J., *Chem. News*, **24**, 177 (1871)
- Pat. niem.* 702 959 (1941)
- Pat. niem.* 665 462 (1938)
- Pat. ang.* 478 140 (1938)
- Bidlack V. C., *CIOŚ XXVIII-49*
- Hall J. A., Baker C., Baulk R. H., *BIOS* Nr 1728
- Penzig F., *Z. VDI*, **83**, 69 (1939)
- J. L. C., *Post Of Electr. Eng. J.*, **39**, 52 (1946)
- Bachmann C. H., Maginnis J. B., *Amer. J. Phys.*, **19**, 424 (1951)
- Appell F., *Peint. Pigm. Vernis*, **27**, 88 (1951)
- Deribere M., de Buccar M., *Chimie et Ind.*, **46**, 607 (1941)
- Kubota H., *Pat. jap.* 47 (50) (1952)
- PEW Werke, *Techn. Rundschau*, **45**, nr 18, 1 (1953)

Technika prasowania wtryskowego

E. Schneider i R. Majewski

Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych

679.5.053.07

Wstęp

Z zagadnieniem kosztów własnych w przemyśle tworzyw sztucznych wiąże się ściśle proces przemian przetwórstwa, jaki się już w kraju zarysowuje. Przemiany te idą w kierunku rozwinięcia metody prasowania tworzyw sztucznych, które polegają na zwiększeniu produkcji wyrobów w jednostce czasu oraz na zmniejszeniu obróbki wyprasowanych kształtek. Jedno i drugie osiąga się przede wszystkim przez prasowanie metodą wtrysku.

W kraju procesy produkcji wyrobów wtryskiwanych są mało stosowane. Brak fachowców, brak literatury w tej dziedzinie spowodował, że nasz przemysł przetwórczy tworzyw sztucznych miał znaczne trudności w opanowywaniu technologii wtrysku, zwłaszcza jeżeli chodzi o takie tworzywa jak acetylceluloza i poliamidy.

Stosunkowo daleko posunięte opanowanie technologii wtrysku pozwoliło na uruchomienie produkcji różnych wyrobów wtryskowych dla przemysłu samochodowego, optycznego i filmowego.

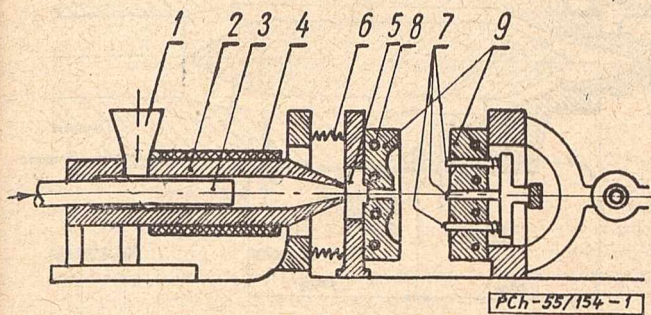
Metodą wtrysku przetwarza się tworzywa termoplastyczne, z których najważniejsze są:

polistyren	octan celulozy
polietylen	etyloceluloza
polichlorek winylu	maślan celulozy
polimetakrylan metylu	
poliamidy	

Zasady pracy wtryskarki

Do produkcji wyrobów wtryskowych używa się pras zwanych wtryskarkami. Proces wtryskiwania polega na tym, że

Łoczywo w postaci granulek lub proszku poprzez zasobnik dostaje się do ogrzewanego cylindra, staje się półpłynne i pod wpływem nacisku tłoka przedostaje się przez dyszę do chłodzonej formy, z której gotowa wypraska po otwarciu się formy zostaje wyrzucona (rys. 1).



Rys. 1 — Schemat wtryskarki

1 — zasobnik, 2 — cylinder, 3 — tłok, 4 — ogrzewanie elektryczne, 5 — dysza, 6 — sprężyna, 7 — wyrzutniki, 8 — kanały chłodzące, 9 — forma

Zasada pracy wtryskarek polega na działaniu multiplikatora, które oparte jest na równości nacisku w cylindrze I i II (rys. 2)

$$p_1 = \frac{F_2}{F_1} p_2$$

Z równania tego wynika, że ciśnienie wywierane przez tłok na formowany materiał zależy od stosunku powierzchni F_1 i F_2 oraz ciśnienia p_2 wskazywanego przez manometr.

Praca wtryskarki jest automatyczna i składa się z następujących operacji:

1. zamykanie formy
2. wtryskiwanie materiału do formy
3. nacisk tłoka na materiał
4. powrotny ruch tłoka
5. otwieranie formy z równoczesnym usuwaniem gotowej wypraski

W wtryskarkach różnych typów najważniejszymi elementami są:

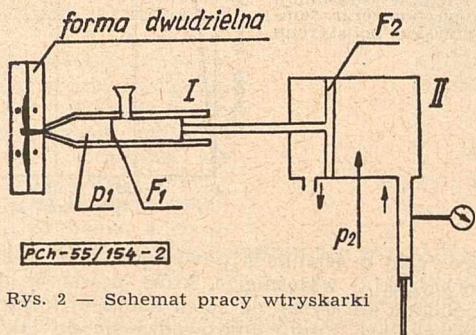
1. mechanizm do zamykania i otwierania formy
2. mechanizm wtryskujący poprzez dyszę nagrzaną uprzednio w cylindrze materiał.

Wielkość nacisku wywieranego na mechanizm zamykający w momencie wtrysku materiału wyraża następujący wzór:

$$P_z = (1 - n) F \cdot p$$

P_z — nacisk wywierany na mechanizm zamykający w kg
 F — powierzchnia przekroju poprzecznego wypraski w cm^2
 p — ciśnienie właściwe wywierane na formowany materiał w kg/cm^2

n — współczynnik oporu wtryskiwanego materiału. Współczynnik ten zależy przede wszystkim od rodzaju formowanego materiału i jest mniejszy od 1 a większy od 0.



Rys. 2 — Schemat pracy wtryskarki

Podział i charakterystyka wtryskarek

W zależności od mechanizmu napędowego, od sposobu pracy i od budowy wtryskarki dzielą się:

I. Ze względu na napęd:

- a) ręczne
- b) mechaniczne — wprawiane w ruch przy pomocy silnika
- c) pneumatyczne w których ruch tłoka odbywa się pod wpływem sprężonego powietrza

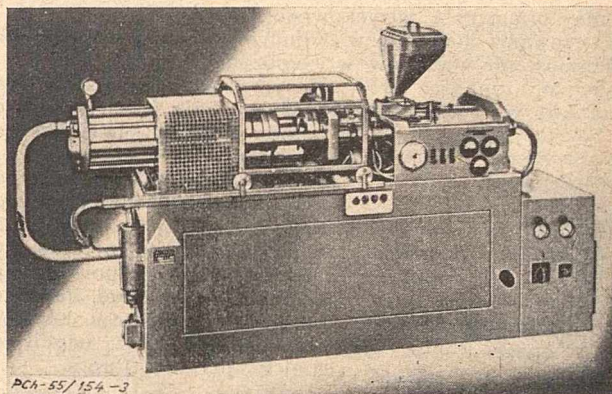
d) hydrauliczne — w których zamykanie formy i wtryskiwanie materiału następuje pod wpływem ciśnienia cieczy.

II. Ze względu na automatyzację:

- a) automatyczne — do produkcji masowych nieskomplikowanych wyrobów
- b) półautomatyczne — przeznaczone do produkcji wyrobów o skomplikowanej konstrukcji względnie do wyrobów z armaturą metalową.

III. Ze względu na budowę:

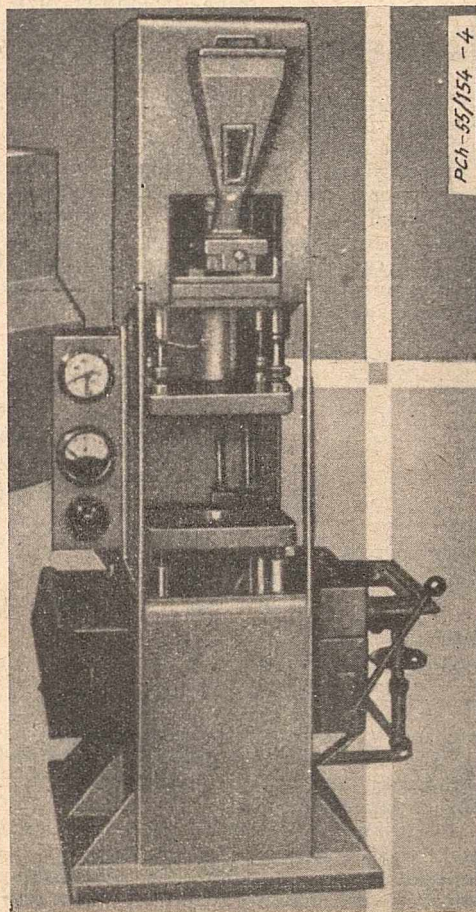
- a) poziome — (rys. 3)
- b) pionowe — (rys. 4)



Rys. 3 — Wtryskarka pozioma

IV. Ze względu na ilość cylindrów:

- a) jednocyldrowe
- b) wielocyldrowe — stosowane do wyrobów o dużym ciężarze.



Rys. 4 — Wtryskarka pionowa

W większości automatycznych wtryskarek cylinder jest ułożony poziomo. Spotyka się jednak wtryskarki automatyczne z pionowym ułożeniem cylindra. Pionowe ułożenie cylindra pozwala na zmniejszenie zajmowanej przez wtryskarkę po-

wierzchni. Utrudnia to jednak załadowywanie materiału ze względu na umieszczenie dozownika.

Wtryskarki automatyczne posiadają napęd od indywidualnych pomp olejnych. Napęd mechaniczny stosuje się do wtryskarek o małych wydajnościach.

Pod wydajnością wtryskarek rozumieć należy całkowity ciężar wyprasek produkowanych w czasie jednego cyklu.

Ciężar ten waha się zwykle w granicach od 30 — 1000 g.

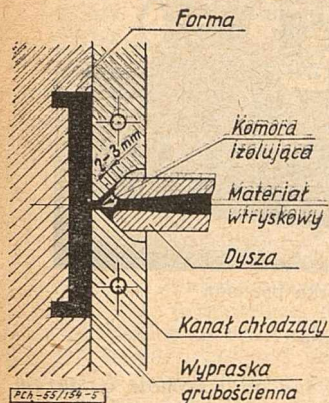
W zależności od wydajności wtryskarki — zmieniają się rozmiary, ilość cylindrów oraz moc potrzebna do formowania materiału.

Proces wtryskiwania

Zasada formowania wtryskowego sprowadza się do:

1. Ogrzewania materiału w cylindrze do stanu półpłynnego.
2. Formowanie wyrobów w chłodzonej formie.

Ażby te czynności były należycie przeprowadzone, konieczne jest w czasie procesu wtryskiwania ściśle przestrzeganie reżimów technologicznych.



Rys. 5 — Forma z komorą izolującą

braków oraz słabej wytrzymałości mechanicznej gotowych wyrobów.

Przy procesie produkcji wyrobów wtryskiwanych należy zwrócić uwagę na następujące zagadnienia:

1) Przygotowanie materiału (surowca)

Materiał przed wsypaniem do zasobnika wtryskarki powinien być wysuszony. Suszenie materiału przeprowadza się w suszarkach bębnowych lub półkowych ogrzewanych w granicach 70—90°C i to najlepiej w próżni. W poniższym zestawieniu podane są czas i temperatura suszenia, podczas którego materiał traci nie tylko nadmierną wilgotność ale również inne części lotne zawarte w tłoczywie.

Tablica I

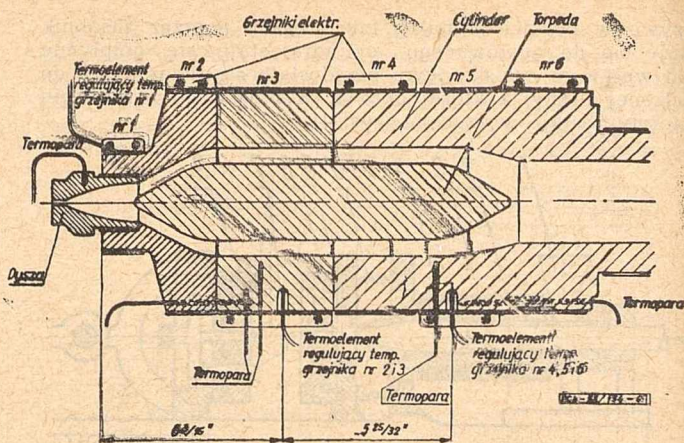
	Temperatura suszenia w °C	Czas suszenia w godz.	Dopuszczalna zawartość części lotnych w %
Polimetakrylan metylu	70 — 90	2 — 4	—
Acetyloceluloza	70 — 90	4 — 6	0,05
Poliamid	80 — 90	45 — 50	0,3 — 0,5
Poliamid (suszony w próżni 200—300 mm sł.Hg)	85 — 95	15	0,3 — 0,5

Niedostateczne wysuszenie materiału powoduje na powierzchni formy skraplanie się pary wodnej wywołującej matowy wygląd, pęcherzyki oraz jest przyczyną słabej wytrzymałości mechanicznej wypraski.

Tworzywa wtryskowe wykazują własności elektryzowania się. Wskutek wielkiego oporu izolacyjnego przy tarcu cząsteczki materiału w cylindrze ładują się elektrostatycznie i wykazują zdolność przyciągania cząsteczki pyłu z powietrza, co powoduje zanieczyszczenie masy. Dlatego zasobnik powinien posiadać szczelne zamknięcia.

2) Temperatura

Temperatura wtrysku waha się od 150—250°. Jest ona zależna od rodzaju tłoczonego materiału, od strefy ogrzewanej w cylindrze i od stosowanego ciśnienia.



Rys. 6 — Rozmieszczenie elementów grzejnych oraz termopar regulujących i kontrolujących temperaturę cylindrów wtryskarki 200 g.

2) Temperatura

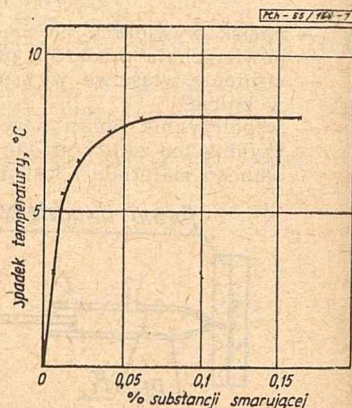
Temperatura ma poważny wpływ nie tylko na sam proces wtrysku, ale i na wygląd zewnętrzny wypraski oraz na ich własności mechaniczne. Wpływ temperatury wtryskiwania acetylocelulozy na własności mechaniczne obrazuje zestawienie zależności wytrzymałości na uderzenie i na wydłużenie podane w poniższej tablicy. (Badania przeprowadzone przez Szwedzki Instytut Tworzyw Sztucznych).

Tablica II

Temperatura °C	Uderność kgcm/cm ²	Wydłużenie %
160	6,2	6,0
168	10,9	9,5
176	12,6	14,2
184	20,0	25,0

Przy wtrysku polistyrenu i acetylocelulozy w temperaturach za wysokich otrzymuje się wypraski o tzw. przełomie skokowym.

Wpływ temperatury na jakość wypraski uwiadcza się szczególnie wyraźnie przy wtryskiwaniu wyprasek o ściankach grubych. W wypraskach (głównie poliamidowych i ace-



Rys. 7 — Wpływ substancji smarującej na obniżenie temperatury wtrysku polistyrenu

tylocelulozowych) o ściankach powyżej 10 mm grubości tworzą się pęcherzyki i wklęsnięcia, które powstają głównie na skutek oziębiania się dyszy od ścian chłodnej formy. W nowszych konstrukcjach formy doprowadza się do jak najmniejszej powierzchni styku dyszy z formą przez ograniczenie tej powierzchni do pierścienia o szerokości 2—3 mm i stworzenia komory, w której wtryskiwany materiał tworzy warstwę izolacyjną nie dopuszczającą do ostygnięcia dyszy (rys. 5).

Utrzymanie najbardziej właściwej i stałej temperatury, co ma szczególne znaczenie przy wtryskiwaniu polamidów i polichlorku winylu, uzyskuje się przez odpowiednie ułożenie grzejników elektrycznych oraz przez zastosowanie kontrolujących termopar z samoczynną regulacją.

Na rysunku 6 podany jest system ogrzewania cylindra i dyszy. W cylindrze umieszczona jest „torpeda”, mająca na celu lepsze wymieszanie i lepsze nagrzewanie materiału. Przy wtryskarkach o dużej wydajności „torpeda” jest również ogrzewana.

Wtryskarki powinny być wyposażone nie tylko w termopary kontrolujące temperaturę poszczególnych części cylindra, ale również w termoregulatory utrzymujące temperaturę na żądanej wysokości.

3) Ciśnienie

Ciśnienie tłoka (nurnika) na materiał wynosi przeciętnie 1500 kg/cm². Ciśnienie to spada bardzo znacznie w części przedniej cylindra, a więc w miejscu, w którym materiał w stanie płynnym ulega przetłoczeniu przez dyszę do formy. Ten spadek ciśnienia wynoszący od 25 — 50% następuje również przy przejściu materiału przez kanał między cylindrem a torpedą oraz przy przejściu przez dyszę i kanały formy na skutek tarcia, które z kolei powoduje wzrost temperatury tłoczonego materiału.

Tablica III

Lp.	Rodzaj tworzywa	Temperatura wtrysku °C	Ciśnienie kg/cm ²	Czas formowania na 1 mm grub. w sek.
1	Polistyren	145—155	1000—200	1
2	Octan celulozy	150—170	2000—200	1—2
3	Etyloceluloza	170—240	2000—200	1—2
4	Benzylceluloza	160—235	1800—200	1—2
5	Polimetakrylan metylu	160—230	2000—800	2
6	Polichlorek winylu twardy	170—180	„	—
7	Polichlorek winylu miękczony	165—176	1500—150	1—2
8	Poliamidy	180—200	„	—

Ten wzrost temperatury wynosi około 10°C.

Zmniejszeniu strat ciśnienia na skutek tarcia niestopionych granulek materiału w tylnej części cylindra — można zapobiec przez zmniejszenie czasu między stałym a półpłynnym stanem materiału dostarczanego do cylindra z zasobnika. Tego zmniejszenia czasu upłynięcia materiału w praktyce nie można posunąć zbyt daleko, gdyż nagrany materiał mógłby ulec upłynięciu przy samym tłoku, co spowodowałoby jego przepływ między cylindrem a tłokiem.

W praktyce istnieje inny sposób na zmniejszenie tarcia części materiału. Polega on na pokrywaniu granulek materiału substancjami smarującymi jak woski lub stearniany metali, które zmniejszają tarcie, obniżają spadek ciśnienia, a co za tym idzie powodują spadek temperatury wtryskiwanego materiału (rys. 7).

Dzięki tym substancjom smarującym, w najlepszym wypadku przenoszeniu przez nieupłynioną warstwę materiału ulega 70% ciśnienia, a 30% ulega zamianie na ciepło.

Jak wynika z powyższego między ciśnieniem a temperaturą wtrysku istnieje ścisła zależność (tablica III).

Charakterystyka kanałów wtryskowych
Pod wpływem ciśnienia nagrany materiał wtryskowy płynie do formy, która się składa z dwóch części, jednej zamocowanej na ruchomej płycie wtryskarki, drugiej przymocowanej do nieruchomej płyty, która posiada system wyrzutników (rys. 1).

Jednym z najpoważniejszych czynników mających wpływ na otrzymywanie dobrych wyrobów wtryskowych jest odpowiednie wykonanie w formie systemu kanałów wtryskowych. Od właściwego konstrukcyjnego rozwiązania tych kanałów zależy jakość wyrobów i czasookres (cykl) wtrysku.

Z dyszy materiał płynie do gniazda formy przez specjalne kanały, które dzielą się na:

1. kanały wtryskowe
2. kanały rozprzewadzające
3. kanały wprowadzające

1. Kanał wtryskowy — łączy wewnętrzną część formy z dyszą wtryskarki.

Umieszcza się je zwykle w części środkowej formy. Z uwagi na to, że przednia część formy jest przeważnie dwudzielna stosuje się zwykle specjalne tuleje wtryskowe.

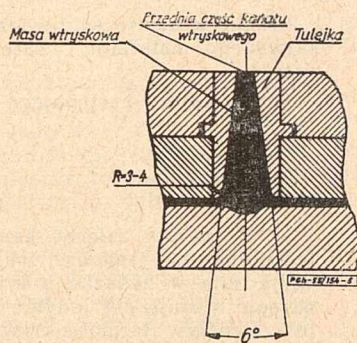
Zadaniem tych tulei jest zapobieganie przedostawania się płynnego materiału w szczeliny pomiędzy płaszczyznami obu części formy, co w konsekwencji powoduje trudności przy usuwaniu nadlewu pozostającego w otworze kanału wtryskowego.

Na przeciw tulei wtryskowej w drugiej części formy jest zagłębienie przeznaczone dla przetrzymania pierwszej porcji niedostatecznie ogrzanego materiału bezpośrednio po wtrysku. Średnica tego zagłębienia równa jest średnicy otworu wyjściowego kanału wtryskowego.

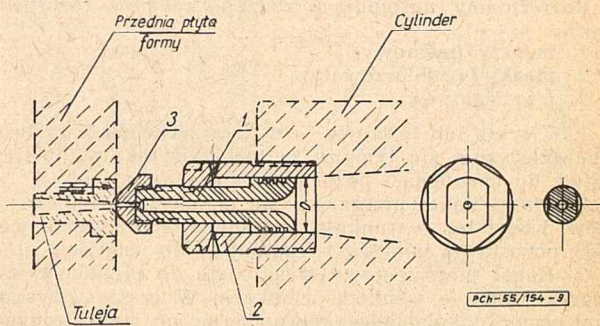
Konstruując formę należy unikać cylindrycznego kształtu kanału wtryskowego ze względu na to, że wymaga ona zwiększonego ciśnienia wtrysku i ułatwia tworzenie się na końcu dyszy „korka” z ochłodzonego materiału, co utrudnia wyjęcie nadlew. Nie zaleca się również zaokrąglać początkowej przedniej części kanału wtryskowego, ponieważ może to być przyczyną tworzenia się „korka” za dyszą, co znow uniemożliwia usuwanie ochłodzonego materiału pozostającego w kanale wtryskowym formy.

Na rys. 8 podany jest prawidłowy kształt tulei wtryskowej, który winien charakteryzować się tym, że:

1. Średnica przedniej części kanału powinna być nieco większa od otworu dyszy.
2. Kanał wtryskowy powinien mieć kształt stożka, przy czym kąt rozwarcia powinien wahać się w granicach 4—8 stopni, co ułatwi usuwanie ochłodzonego nadlew.
3. Powierzchnia najmniejszego otworu kanału wtryskowego powinna być równa sumie powierzchni przekroju kanałów rozprzewadzających.
4. Przednia część kanału powinna mieć brzości ostre.
5. Dolny brzeg kanału powinien być zaokrąglony ($R = 3 — 4$ mm) (rys. 8).



Rys. 8 — Tulejka



Rys. 9 — Elastyczna dysza

1 — dysza elastyczna, 2 — prowadnica, 3 — główka dyszy

6. Promień krzywizny zagłębienia tulei wtryskowej w miejscu jej styku z dyszą powinien być możliwie duży, z uwagi na to, że (rys. 8) przygotowanie dyszy ostro zakończonych sprawia duży kłopot.

7. Powierzchnia kanału wtryskowego powinna być dokładnie wypolerowana, co ułatwia usuwanie zastygłego materiału.

Na skutek często w praktyce zdarzającego się niewłaściwego złożenia i nastawienia formy ulegają uszkodzeniu zarówno tuleja, dysza jak i inne części formy lub wtryskarki. Te uszkodzenia wymagają stałej naprawy i powodują postoje wtryskarek oraz duże straty w samym materiale wtryskowym. W ostatnich miesiącach niektóre firmy zagraniczne produku-

jące wtryskarki usunęły te niedociągnięcia, wprowadzając tzw. „elastyczną” dyszę (rys. 9).

Jej działanie polega na tym, że właściwa dysza (1) ma prowadzenie elastyczne w prowadnicy (2) wkręconej w korpus ogrzewanego cylindra. Na dyszę wkręcona jest główka (3), która jest wymienną i może być wykonana o różnych średnicach. Sama dysza (1) może pracować również bez główki (3) jako dysza płaska. W tej ruchomej dyszy osiąga się równomierny nacisk na powierzchnię przekroju (D), a nacisk dyszy (1) na formę zmniejsza się o powierzchnię przekroju otworu wyjściowego dyszy pomnożonego o wielkość nacisku wytworzonego w cylindrze ($1000 - 1800 \text{ kg/cm}^2$). Elastyczność dyszy wyrównuje wszelkie niedokładności w budowie wyposażenia wtryskarki i nastawienie jej do produkcji przebiega szybciej i łatwiej. Te elastyczne dysze okazały się szczególnie przydatne w nowoczesnych automatycznych wtryskarkach o szybkości wtrysków dochodzących do 1000 wtrysków na godzinę.

2. Kanały rozprowadzające

Rola ich polega na rozprowadzeniu w wielogniazdowych formach wtryskiwanego materiału od centralnego kanału wtryskowego w kierunku gniazd formujących.

Kanały te należy wykonać tak, żeby były jak najkrótsze i jak najprostsze. Umieszcza się je na tej części formy, na której powinien pozostać formowany przedmiot. Rozmieszczenie kanałów rozprowadzających zależy od ilości i położenia gniazd formujących.

W formach z gniazdami ułożonymi w postaci pierścienia kanały rozprowadzające bieżą do każdego gniazda, co gwarantuje dobre rozprowadzenie materiału. Taki jednak układ gniazd ze względu na trudności równomiernego chłodzenia formy nie jest często stosowany.

W formach, w których gniazda rozmieszczone są w dwa równoległe szeregi stosuje się między rzędami jeden kanał rozprowadzający materiał. Do każdego gniazda od tego kanału prowadzi krótki kanał wprowadzający. Ten system kanałów zabezpiecza dogodne doprowadzenie wody dla równomiernego ochłodzenia formy.

W wypadku jeżeli od rozprowadzającego kanału wtryskowego gniazd formujących prowadzi kilka kanałów, co ma miejsce przy ułożeniu gniazd w dwa lub więcej rzędów, powierzchnia przekroju tych kanałów powinna być równa lub nieco większa od sumy powierzchni przekroju kanałów wprowadzających w miejscu ich wejścia do części formującej.

3. Kanały wprowadzające

Biegną one od kanałów rozprowadzających lub też stanowią ich przedłużenie (w takim wypadku mają mniejszy przekrój). Przez te kanały materiał wypływa do części formującej matrycy.

Rozróżniamy następujące rodzaje kanałów rozprowadzających:

1. zwykły (taśmowy)
2. płaski (wachlarzowaty)
3. pierścieniowy.

1. Zwykły lub taśmowy — mający największe zastosowanie charakteryzuje się tym, że tworzy niewielki grad, który jest łatwy do usunięcia i pozostawia nieznaczny ślad.

2. Płaski kanał przeznacza się do płaskich i niskich wyrobów. Kanał ten warunkuje równomierne rozłożenie materiału lecz pozostawia większy i trudniejszy do usunięcia grad.

3. Kanał pierścieniowy stosuje się do głębokich wyrobów (rurki, kubki) o cienkich ściankach. W czasie wtrysku materiał płynie dookoła bolca, nie poddając go jednostronnemu naciskowi, który mógłby spowodować jego odkształcenie.

Ilość kanałów wprowadzających jest uwarunkowana:

- a) ilością gniazd formujących
- b) rozmieszczeniem gniazd
- c) obecnością armatury.

Przy zasilaniu materiału części formującej należy unikać kilku strumieni wprowadzających, gdyż w miejscu styku tych dwóch strumieni częściowo ostygnęły następuje słabe łączenie się materiału. Przy formowaniu płaskich wyrobów materiał płynie do gniazda zapelniając je równomiernie i w tym wypadku umiejscowienie kanału wprowadzającego nie posiada dużego znaczenia.

W wyrobach o kształcie pierścieniowym należy umieszczać kanał wprowadzający w kierunku stycznym do obwodu gniazda.

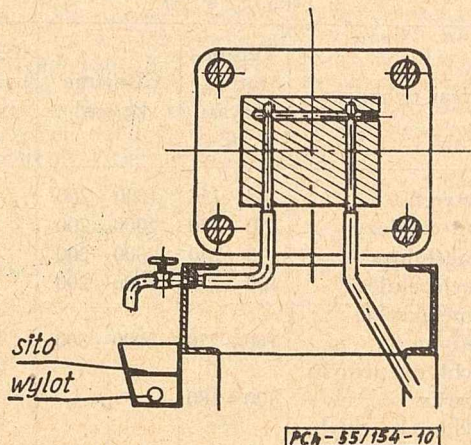
Umieszczenie kanału wzdłuż promienia (prostopadle) powoduje rozdzielenie strumienia na dwie części, który po opłynię-

ciu dookoła krzywizny formującego gniazda częściowo ostygają i w miejscu styku następuje niecałkowite połączenie. Gdy strumień biegnie w kierunku stycznym — zimniejszy materiał styka się ze strumieniem gorącym, co daje gwarancję całkowitego połączenia i wykluczenie możliwości tworzenia się uwarstwień.

W wypadku stosowania armatury należy umieszczać kanały w taki sposób, ażeby strumień materiału przechodził po linii opływającej armaturę. Wyklucza to możliwość deformowania armatury oraz zabezpiecza należyte złączenie materiału.

W wyrobach o ściankach różnej grubości kanały wprowadzające umieszcza się od strony grubszej części ze względu na to, że miejsca te podlegają większemu skurczowi.

Do wyrobów o większej powierzchni prasowania (powyżej $25 - 30 \text{ cm}^2$) do jednej wypraski doprowadza się zwykle kilka wprowadzających kanałów. Cienkie i długie wypraski w kształcie rurek itp. powinny mieć tylko jeden kanał wprowadzający biegnący do czoła wypraski. Zastosowanie dwóch kanałów powoduje słabe łączenie się materiału. Na ogół raczej należy unikać doprowadzenia strumienia materiału do gniazda formującego od strony czoła wyrobu.



Rys. 10 — Kanały chłodzące w formie

Nie należy również umieszczać kanału wprowadzającego równocześnie w płaszczyźnie poziomej i pionowej wyrobu, ponieważ taki układ wprowadzających kanałów utrudnia obróbkę ukształtowanej wypraski oraz wpływa niekorzystnie na właściwości mechaniczne i estetykę wyrobu.

Kształt kanałów wprowadzających

Kształt kanałów wprowadzających zależy od rodzaju wtryskiwanego materiału i warunków obróbki mechanicznej wypraski.

Rozróżnia się następujące rodzaje kanałów wprowadzających:

1. okrągłe
2. półokrągłe
3. trapezoidalne.

1. Nie należy zalecać kanałów okrągłych ze względu na technologiczne trudności ich otrzymywania oraz ich małą powierzchnię w związku z tym słabą wymianę ciepła. Kanały okrągłe stosuje się jedynie do wyrobów o niskiej płynności (dla tworzyw termoreaktywnych). Średnica kanału powinna być nie mniejsza niż 3 mm.

2. Kanały półokrągłe — są podobnie jak kanały okrągłe rzadko stosowane.

3. Kanały trapezoidalne są najbardziej odpowiednie dla tworzyw termoplastycznych. W kanałach tych dzięki dużej powierzchni przy stosunkowo małym przekroju następuje szybka i dobra wymiana ciepła. Ze względu na mały przekrój następuje przy tym w nich dodatkowe ogrzewanie materiału na skutek zwiększonego tarcia materiału płynącego z prędkością około 30 cm/sec .

Kanał wprowadzający o kształcie trapezoidalnym umieszcza się w tej części formy, w której pozostaje wypraska.

Wymiary kanałów wprowadzających zależą od:

- 1) wielkości formowania wyrobu
- 2) temperatury formy
- 3) wielkości ciśnienia właściwego.

W zależności od objętości materiału płynącego do części formującej matrycy przekrój kanałów wprowadzających powinien zabezpieczać zapelnienie jej gniazd w czasie 25—30 sek.

Czas zapelnienia części formujących może zmieniać się w zależności od temperatury cylindra i szybkości formowanego materiału.

Przy obliczaniu przybliżonego przekroju kanału wprowadzającego można wyjść z tego, że przy ciśnieniu właściwym 2000 kg/cm², temperaturze wtrysku 175° i długości kanałów

10 mm w czasie 20—25 sek przez 1 mm² przekroju kanału przepłynie 6 cm³ dostatecznie ogrzanego materiału.

Biorąc na podstawie ilość materiału przechodzącego przez kanał wprowadzający jego przekrój poprzeczny można obliczyć wg wzoru empirycznego

$$F = K \cdot G$$

gdzie:

F = powierzchnia przekroju poprzecznego kanału wprowadzającego w centymetrach kwadratowych,

K = współczynnik = 0,00356

G = ciężar wypraski w gramach.

Zwykle głębokość kanału wprowadzającego kształtu trapezoidalnego wynosi 0.3 — 0.5 mm.

Ponieważ do właściwego przekroju dochodzi się przeważnie na podstawie prób wtrysku, należy przy konstruowaniu formy początkowo przyjąć mniejszy przekrój aniżeli ustali się na podstawie obliczeń.

tycznym wyglądem. Ażeby uniknąć tego — można obcinając nadlew wyfrezować małe okrągłe wgłębienia, w które wkłada się blaszkę z metalu kolorowego lub z innego materiału. Na blaszce wybija się znak fabryczny i przez to blaszka służy jako zaśłona miejsca ściętego nadlewu oraz jako znak ochronny wytwórni. (rys. 11).

Przy wyrobach drobnych i masowych z polistyrenu unikać należy wszelkiej obróbki. Forma winna być tak skonstruowana, ażeby nadlew oddzielał się od wypraski przy otwieraniu się formy (rys. 11).

W tym celu forma posiada dwa systemy wyrzutników (Nr 1 i 2). Przy otwieraniu formy najpierw wyrzutniki Nr 1 odrywają nadlew od wypraski, która zostaje wyrzucona, a w chwili później wprowadzone w ruch wyrzutniki Nr 2 wyrzucają nadlew z formy.

W kanałach wprowadzających są wykonane nieznaczne wgłębienia (rys. 12 przekrój e-f), w których nadlewy są przytrzymywane i nie wypadają równocześnie z wypraskami. Z tych wgłębień nadlewy zostają usunięte wyrzutnikami Nr 2.

Czyste nadlewy oraz inne odpady (np. wadliwie wykonane wypraski) można dodawać po zmieleniu w ilości 20—30% do materiału przeznaczonego na wtrysk. Samych zmielonych odpadów wtryskiwać nie należy, gdyż dają wyroby łamliwe i kruche.

Podstawowe błędy przy wtrysku

Jak już wspominaliśmy prowadzenie procesu prasowania wtryskowego nie jest łatwe. Przy wtryskiwaniu powstają często wybrakowania, których przyczynę nie zawsze można ściśle określić.

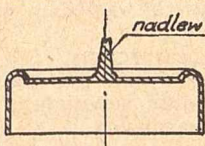
Badania nad wadami prowadzi się przez zmiany takich stosowanych parametrów, jak temperatura cylindra, formy oraz przekroje kanałów.

Omówimy kilka podstawowych błędów, które zauważyć się dają w procesie wtryskiwania acetylcelulozy. Te same błędy można również zaobserwować przy produkcji innych wtryskowych tworzyw termoplastycznych. Najczęściej spotykane błędy wyprasek to:

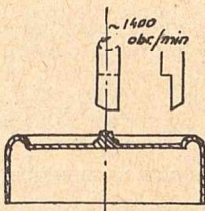
a) Zarysowujące się linie na powierzchni wypraski. Linie te są wynikiem zbyt wczesnego skrzepnięcia materiału w formie. Unika się ich przez podwyższenie ciśnienia lub temperatury. Często przyczyną tych linii jest mało płynny (mało uplastyczniony) materiał.

b) Skurcz wypraski

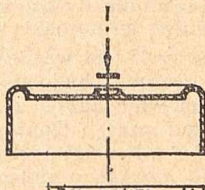
Wypraski wyjęte z formy zbyt ciepłej ulegają skurczowi. Chcąc uniknąć niepożądanego skurczu należy przedłużyć okres



Wypraska z nadlewem



Usuwanie nadlewu



Rys. 11

Kanały odpowietrzające

Powietrze znajdujące się w części formującej odprowadza się specjalnymi kanałami o głębokości 0.5 — 0.1 mm i szerokości 3 — 5 mm.

Kanały odpowietrzające muszą być w miejscach najbardziej oddalonych od miejsc wprowadzania wtryskiwanego materiału. Umieszcza się je w okolicy łączenia się płynących strumieni formującego materiału.

Chłodzenie formy

Formę chłodzi się wodą. Temperatura chłodzenia jest zależna od rodzaju wtryskiwanego tłoczywa i od grubości ścian wypraski. Przyjmuje się jako zasadę, że temperatura formy powinna być o połowę niższa aniżeli temperatura wtrysku. Przednia część formy (od strony dyszy) powinna mieć temperaturę o 15—20° wyższą dla uniknięcia zastygania materiału w kanale wtryskowym.

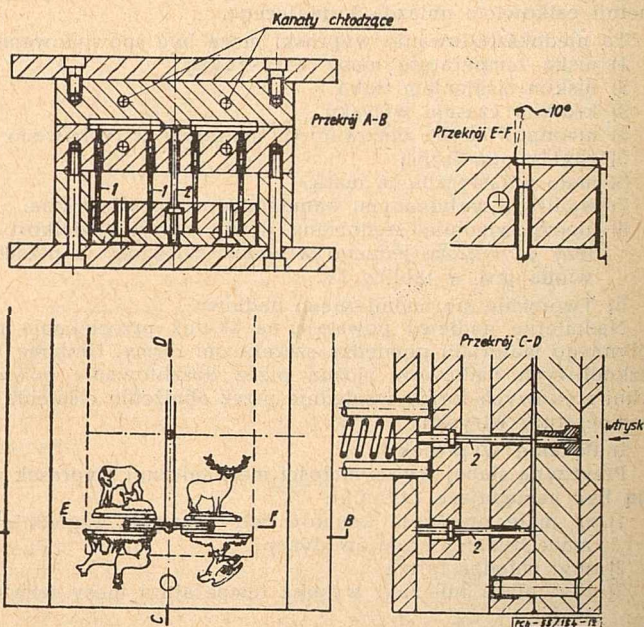
Utrzymywanie formy w odpowiedniej temperaturze jest wynikiem regulacji ilości wody chłodzącej, przebiegającej przez kanały formy. W większości wypadków reguluje się ilość wody chłodzącej przez dokręcanie kranu od strony dopływu wody do formy, co powoduje nie zawsze równomierny obieg wody.

Z tego względu korzystniej jest umieścić kran regulujący wodę chłodzącą na przewodzie, którym woda wpływa z formy, (rys. 10), dzięki czemu kanały chłodzące będą zawsze wypełnione wodą.

Oczyszczenie wyprasek

Przy prasowaniu tłoczyw fenolowych lub mocznikowych na zwykłych prasach usuwa się powstający grad przez szlifowanie. Przy produkcji wyrobów formowanych na wtryskarkach grad nie powstaje. (Tworzy się on tylko przy źle wykonanej lub zużytej formie). Jedyną czynnością przy obróbce wyrobów wtryskowych jest usuwanie nadlewu (odpadu) utworzonego w kanale wtryskowym.

Ten nadlew usuwa się przez obcięcie piłką, nożem lub przez wyfrezowanie. W miejscu obcięcia powstaje ślad o nieeste-



Rys. 12 — Matryca 4-gniazdowa

chłodzenia w formie lub, co jest wygodniejsze, wypraskę gorącą wrzucić do ciepłej wody, w której stygnie.

c) Matowienie wypraski.

Mimo dostatecznie wypolerowanej formy zdarza się, że wypraski wychodzą matowe. Jest to wynikiem zbyt niskiej tem-

Tablica IV

Ciężar wypraski w gramach	Średnica dyszy w mm
10	4
20	5
30	6
40	7
50	8

peratury wtrysku oraz zbyt zimnej formy. Zdarza się to najczęściej przy uruchamianiu wtryskarki. Matowienie wyprasek występuje również na małych powierzchniach, wskutek utworzonego kondensatu pary wodnej wydzielającej się z materiału niedostatecznie wysuszonego.

d) Zmiana koloru wypraski

Zmiana koloru występuje w wyniku zbyt dużej temperatury wtrysku lub gdy okres przetrzymywania materiału w strefie ogrzanej jest za długi, co pociąga za sobą nie tylko zmianę barwy ale i przepalanie się materiału. Materiał przepalony ma znacznie mniejszą wytrzymałość mechaniczną. Należy w takim wypadku skrócić cykl wtrysku lub obniżyć temperaturę materiału w cylindrze wtryskarki.

e) Pory i dziurki

Pory w wyprase są wynikiem tego, że płynący do formy materiał częściowo krzepnie. Taki skrzepnięty częściowo materiał wypełnia formę pod niedostatecznym ciśnieniem. W wyniku braku dostatecznego ciśnienia tworzą się pory, a nawet dziurki dochodzące do 3 mm średnicy. Dziurki te znikają przy wzroście ciśnienia lub powiększeniu przekroju kanałów wtryskowych w formie.

f) Bańki powietrza

Znajdujące się w gotowych wypraskach banieczki powietrza są wynikiem zbyt dużej zawartości wilgoci w materiale wtryskiwanym, niedostatecznej ilości kanałów odpowietrzających lub, co jest najbardziej częste, wynikiem zbyt szybkiego chłodzenia formy. W tym ostatnim wypadku należy zwiększyć cykl wtrysku i przez to spowodować skrzepnięcie materiału w formie pod ciśnieniem.

g) Wypraski niecałkowite

Często się zdarza, że wypraski wychodzące z formy są niezupełnie ukształtowane, na skutek tego, że materiał nie wypełnił całkowicie gniazda formującego.

To niedokształtowanie wypraski może być spowodowane:

- 1) niską temperaturą masy wtryskowej
- 2) niskim ciśnieniem tłoka
- 3) krótkim czasem wtrysku
- 4) nieodpowiednim dozowaniu materiału wtryskowego
- 5) zbyt zimną formą
- 6) mało uplastycznioną masą
- 7) wadliwie wykonanymi kanałami do odpowietrzania
- 8) nieodpowiednimi średnicami dyszy, których wielkość zależy od ciężaru nadlewu wtrysku. Zależność ta przedstawiona jest w tablicy IV.

h) Tworzenie się nadmiernego nadlewu

Nadmierne nadlewy powstają na skutek przeciekania półpłynnego materiału pomiędzy szczelinami formy. Uniknąć tych szkodliwych nadlewów można przez doszlifowanie powierzchni stykowych formy względnie przez obniżenie ciśnienia lub temperatury wtrysku.

i) Pęknięcie wyprasek

Przyczyną słabej wytrzymałości mechanicznej wyprasek mogą być następujące czynniki:

- 1) za małe przekroje kanałów wtryskowych względnie za małe średnice otworów dyszy
- 2) zbyt chłodna forma
- 3) zbyt niska lub zbyt wysoka temperatura masy wtryskowej
- 4) brak dostatecznego odpowietrzania
- 5) woda lub olej na ścianach gniazd formujących
- 6) zanieczyszczenie obcymi materiałami (należy wyczyścić komorę wtryskową względnie stosować czyste surowce)
- 7) kanały wprowadzające niewłaściwie wykonane (należy kanały wprowadzające tak wykonać, by w miejscu spójnienia strumień zimnej masy wtryskowej złączył się z strumieniem masy gorącej)

8) zawartość zbyt wielkiej ilości materiału odpadowego z nadlewów

j) Wypraski wykazują na powierzchni zmianę zabarwienia lub smugi

Jako powód tych zmian zabarwienia i smug wyprasek należy przyjąć:

- 1) zanieczyszczenie obcymi materiałami, nieodpowiednie barwniki lub wypełniacze nie mieszające się z danym tłoczywem
- 2) olej na ścianach gniazd formujących względnie przedostanie się oleju do masy wtryskowej
- 3) cylinder grzejny niedostatecznie oczyszczony
- 4) przy poliamidzie i acetylcelulozie — materiał zawilgociony, przy polistyrenie — zła płynność materiału
- 5) zbyt małe przekroje kanałów wtryskowych
- 6) zbyt zimna masa wtryskowa.

Znaczenie i zalety prasowania wtryskowego

Metoda produkcji wyrobów wtryskowych rozszerza się coraz bardziej. Świadczy o tym poważny wzrost produkcji światowej wtryskarek. Już dzisiaj około 70% wszystkich tworzyw termoplastycznych przetwarza się metodą wtrysku. Ten wzrost produkcji wyrobów wtryskowych jest wynikiem zalet procesu produkcji wtryskowych. Zalety te są następujące:

1) Otrzymywanie bez trudności wyrobów o cienkich ściankach i skomplikowanych profilach.

2) Otrzymywanie wyrobów zawierających armaturę z metalu lub innego materiału.

3) Metodą wtrysku można otrzymywać nie tylko wyroby z tworzyw termoplastycznych ale również termoreaktywnych.

Wtryskiwanie tworzyw termoreaktywnych jest ważne z uwagi na to, że cały szereg wyrobów o złożonej budowie może być otrzymany tylko tą drogą, nie mówiąc już o znacznie większej wydajności wtryskarek aniżeli pras. Oprócz tego w czasie formowania zachodzi bardziej równomierne utwardzenie wyprasek. W odróżnieniu od zwykłego prasowania tworzyw termoreaktywnych w procesie wtryskiwania nie potrzeba tabletkować tłoczywa, ani też otwierać formy dla odpowietrzania.

4) Przy wtryskiwaniu można zastosować daleko idący proces automatyzacji.

5) Obróbka wykańczająca gotowych wyrobów jest nieznaczna, a przy dobrze skonstruowanej formie można ją w niektórych wypadkach całkowicie wyeliminować, co poważnie wpływa na obniżenie kosztów produkcji.

6) Cykl produkcji jest bardzo krótki (20 — 40 sek), dzięki czemu metoda ta nadaje się do masowej produkcji.

Przeciętnie waga jednego wtrysku waha się w granicach od 15 — 150 g, rzadziej waga wtrysku wynosi więcej (np. kierownica samochodowa 500 — 1000 g).

Korzyści płynące z produkcji wyrobów otrzymywanych przez wtrysk są przyczyną wypuszczenia na rynki światowe coraz to nowych typów wtryskarek, których wydajność dochodzi do 25000 gramów, a czas jednego wtrysku do kilku sekund.

Wydajność wtryskarek będzie stale wzrastać, wzrastać będzie również mechanizacja tej gałęzi przetwórstwa oraz ciągle polepszać się będzie jakość i estetyka wyrobów wtryskiwanych. W przetwórstwie tworzyw sztucznych oznacza to przede wszystkim poważną obniżkę kosztu wyrobów, co ma duże znaczenie specjalnie przy produkcji wyrobów powszechnego użytku.

To wielkie znaczenie produkcji wyrobów wtryskiwanych zrozumiał również nasz przemysł tworzyw sztucznych, czego dowodem jest program rozwoju tej gałęzi przetwórstwa, w którym w następnej pięcioletniej produkcji wyrobów wtryskiwanych wzrośnie w stosunku do 1954 roku 20-krotnie.

Literatura

1. E. N. Denin, *Konstrukcji prestorm dla plastikskich mas*, Moskwa 1952
2. A. H. Lewin, H. Beshodarnyj, *Oborudowanije zawodow plastikskich mas*, Moskwa 1950
3. I. Thomas, *Injection Moulding of Plastics*, London 1947
4. H. J. Lovell, *Brit. Plastics*, 27, 134, (1954)
5. E. P. Moslo, *J. SPI*, Nr 5, 12 (1951)
6. H. Spies, *Der Plasterarbeiter*, 5, 107 (1954)

Rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego w wodnych roztworach kwasu siarkowego

S. Bretsznajder i W. Kotowska

546.623.226:532.73:546.226-35

Oznaczono rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego w roztworach wodnych, zawierających od 2,10 do 34,69% H_2SO_4 . Oznaczenia wykonano w temperaturze $+30^\circ C$. Najwyższą rozpuszczalność alunu stwierdzono w przypadku roztworu, zawierającego 6,06% H_2SO_4 .

W pracach prowadzonych nad otrzymywaniem czystych związków glinu z glin krajowych¹⁾ zajęliśmy się bliżej poznaniem warunków krystalizacji czystego alunu glinowo-amonowego z silnie zanieczyszczonych roztworów tej soli.

Czystość otrzymanego produktu zależy w pewnej mierze od kwasowości roztworu poddanego krystalizacji. Ponieważ rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego, więc wydajność krystalizacji, również zależy od stężenia kwasu w roztworze, podjęliśmy próbę oznaczenia rozpuszczalności alunu glinowo-amonowego w roztworach wodnych kwasu siarkowego. Oznaczenia rozpuszczalności wykonaliśmy w temperaturze $+30^\circ C$, gdyż jest to temperatura bliska zwykle osiągniętej końcowej temperatury krystalizacji w warunkach przemysłowych.

Wykonanie pomiarów

Do pomiarów stosowaliśmy chemicznie czysty alun glinowo-amonowy dwukrotnie przekrystalizowany i wysuszony w temperaturze $50^\circ C$ oraz roztwory wodne chemicznie czystego kwasu siarkowego.

Wszystkie pomiary wykonano w ten sposób, że odważano z dokładnością do 0,1 mg do szklanego naczynia (w pierwszych doświadczeniach do kolby stożkowej, później do słoika) od 13 do 20 g alunu i odmierzano 50,0 ml roztworu kwasu siarkowego o znanym dokładnie stężeniu. Ilość wziętego alunu była zawsze większa od ilości, która mogła rozpuścić się

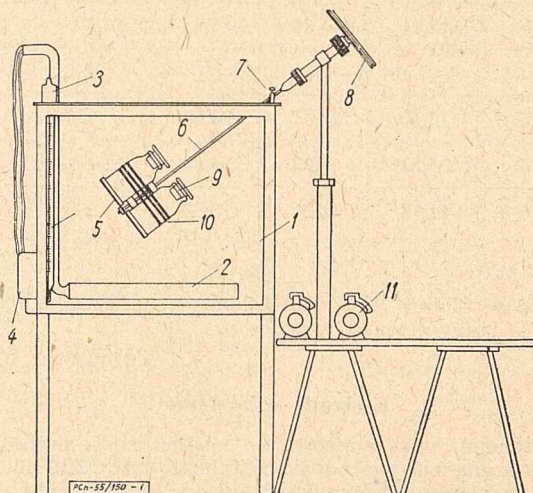
krystalizację była mianowicie wyższa niż przez wysycanie roztworu alunu.

W pierwszych doświadczeniach próbki pozostawały w termostacie w ciągu 4 godzin, gdzie były ręcznie wstrząsane w odstępach 15 minutowych. Ze względu na wyżej wspomniane rozbieżności zwiększono następnie czas do 10 godzin, co jednak rozbieżności całkowicie nie usunęło.

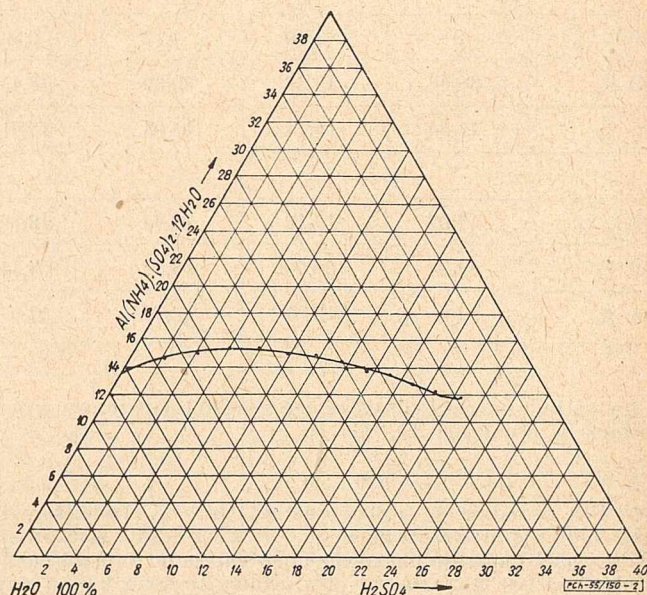
Dopiero po zastosowaniu mechanicznego mieszania zawartości naczyń z próbkami uzyskano zadowalającą zgodność oznaczeń rozpuszczalności przez krystalizację alunu z oznaczeniami rozpuszczalności przez wysycanie roztworu. Rozpuszczalność alunu określano w ten sposób, że po doświadczeniu odsączano nierozpuszczony alun na filtrze ze szkła spiekane-go, odwirowywano w ciągu 20 minut, suszono w temperaturze $50^\circ C$ i ważono. Rozpuszczoną ilość alunu obliczano z różnicy ciężarów próbek alunu wziętego do rozpuszczania i znalezione-go na filtrze.

Opis aparatu

Aparat jest przedstawiony na rys. 1. Doświadczenia przeprowadzono w termostacie „1” wypełnionym wodą o temperaturze $+30^\circ C$.



Rys. 1



Rys. 2

w warunkach doświadczenia. Wykonywano przy tym za każdym razem dwie równoległe próby: zawartość jednego naczynia podgrzewano aż do rozpuszczenia się całej ilości alunu, po czym umieszczano w termostacie wodnym, gdzie próbka krystalizowała w temperaturze $30^\circ C$, drugą próbkę umieszczano wprost w termostacie — w niej następował proces rozpuszczania się alunu, a nie krystalizacji jak w próbce pierwszej.

Taki sposób oznaczania rozpuszczalności przez zbliżanie się do stanu równowagi z obu stron był konieczny, gdyż, jak wykazały doświadczenia wstępne, początkowo występowały znaczne rozbieżności między pomiarami wykonanymi obydwoma opisanymi metodami. Rozpuszczalność oznaczona przez

Badane próbki były zawarte w słoikach szklanych „9” o pojemności 250 ml szczelnie zamykanych gumowymi korkami. Do jednego doświadczenia brano 4 słoiki i przymocowywano do mieszadła obrotowego, które składało się z wału pochyłego „6”, napędzanego przez koło pasowe „8” silnikiem elektrycznym o ilości obrotów regulowanej opornicami „11” oraz przez hamowanie wału ściskaczem śrubowym „7”. Słoiki ustawiano na płytce „5” mieszadła i przytwierdzano linką kauczukową „10”.

Do wody w termostacie był zanurzony termometr regulacyjny „3”, włączający grzejnik elektryczny „2” z chwilą, gdy temperatura wody spadała poniżej temperatury żądanej.

Tablica I. Wyniki pomiarów rozpuszczalności alunu w rozcieńczonym kwasie siarkowym $t = 30^{\circ}\text{C}$

Krystalizacja alunu					Wysycanie roztworu alunem				
Na 100 ml wprowadzono		H_2SO_4 %	H_2O %	alun %	Na 100 ml wprowadzono		H_2SO_4 %	H_2O %	alun %
H_2SO_4 g	alunu g				H_2SO_4 g	alunu g			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	15,5250	0	86,56	13,44	0	15,7930	0	86,36	13,64
2,5	17,3932	2,10	83,27	14,63	2,5	17,6332	2,10	83,11	14,79
5,0	18,3070	4,12	80,80	15,08	—	—	—	—	—
7,5	19,2192	6,06	78,43	15,51	—	—	—	—	—
10,0	19,4328	7,96	76,57	15,47	10,0	19,4206	7,96	76,58	15,46
12,5	19,1130	9,85	75,08	15,07	12,5	19,2274	9,85	75,01	15,14
15,0	18,9472	11,70	73,52	14,78	15,0	19,1286	11,68	73,42	14,90
17,5	18,5890	13,53	72,10	14,37	17,50	18,7558	13,51	72,01	14,48
20,0	17,5872	15,40	71,06	13,54	20,0	18,2762	15,32	70,68	14,00
20,0	17,9786	15,35	70,80	13,80	20,0	18,0320	15,35	70,82	13,83
22,5	17,8866	17,09	69,32	13,59	22,5	18,1102	17,06	69,21	13,73
22,5	—	—	—	—	22,5	17,1148	17,19	69,74	13,07
25,0	16,3516	19,00	68,58	12,42	25,0	17,2698	18,87	68,10	13,03
25,0	16,8684	18,95	68,30	13,45	25,0	17,5064	18,83	67,98	13,19
27,5	16,0716	20,71	67,18	12,11	27,5	16,2410	20,69	67,10	12,21
30,0	15,2568	22,49	66,07	11,44	30,0	16,0010	22,32	65,57	12,11
40,0	15,9380	28,63	59,96	11,41	40,0	15,5366	28,71	60,13	11,16
50,0	15,2666	34,62	54,81	10,57	50,0	14,6812	34,76	55,03	10,21

Tablica II. Rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w roztworach kwasu siarkowego w temperaturze 30°C (wartości średnie % wagowe)

H_2SO_4 %	0	2,10	4,12	6,06	7,96	9,85	11,69	13,52	15,36	15,35
H_2O %	86,46	83,13	80,80	78,43	76,58	75,04	73,47	72,05	70,87	70,82
alun %	13,54	14,71	15,08	15,51	15,46	15,11	14,84	14,43	13,77	13,83
H_2SO_4 %	17,07	17,19	18,93	18,89	20,70	22,40	28,67	34,69		
H_2O %	69,27	69,74	68,34	68,14	67,14	65,82	60,04	54,89		
alun %	13,66	13,07	12,73	12,97	12,16	11,78	11,29	10,39		

W ten sposób można było utrzymać stałość temperatury w termostacie w granicach $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Wyniki oznaczeń

Wyniki oznaczeń są zestawione w tablicy I. Podaliśmy tu ilości alunu glinowo-amonowego oraz kwasu siarkowego (100% H_2SO_4) wprowadzone do doświadczenia w przeliczeniu na objętość 100 ml roztworu jak również stężenia kwasu siarkowego, alunu glinowo-amonowego i wody po zbliżeniu się do stanu równowagi.

Wielkości te są podane zarówno dla przypadku krystalizacji alunu glinowo-amonowego, jak też dla wysycania roztworu alunem. Jak widać dla niskich stężeń H_2SO_4 uzyskuje się dość dobrą zgodność liczb z obu rodzajów pomiarów, przeciętne rozbieżności są rzędu 0,1% — 0,2%.

Nieco większe rozbieżności obserwuje się w przypadku roztworów o wyższych stężeniach H_2SO_4 .

Z liczb podanych w tablicy I obliczyliśmy wartości średnich arytmetycznych z wyników pomiarów rozpuszczalności podczas krystalizacji i podczas wysycania roztworu.

Obliczone w ten sposób wartości rozpuszczalności alunu w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego zostały ze-

stawione w tablicy II i wykreślone w układzie trójkątnym H_2SO_4 — H_2O — alunu (wykres rys. 2).

Otrzymano 21.X.54

Краткое изложение

Определена растворимость аммониево-алюминиевых квасцов в водных растворах содержащих от 2,10 до 34,69% H_2SO_4 . Эксперименты проводились в температуре $+30^{\circ}\text{C}$. Наибольшая растворимость квасцов установлена для раствора содержащего 6,06% H_2SO_4 .

Summary

The solubility of aluminium ammonium alums in aqueous solutions containing 2,10 to 34,69% H_2SO_4 has been determined. The temperature of determination was $+30^{\circ}\text{C}$. It has been found that the highest solubility of alums occurs in solution containing 6,06% H_2SO_4 .

Literatura

1. Bretsznajder S. *Przem. Chem.* **20**, 254 (1936); **22** 285 (1938); *Zeszyty Naukowe Politechniki Warszawskiej, Chemia*, Zeszyt Nr 1, 11 (1954)

Wpływ zawartości $MgCO_3$ w kamieniu wapiennym na rozkład saletry amonowej w saletrzaku

W. Kowalski

Politechnika Śląska

661.525:661.846.622

Zbadano wpływ temperatury na szybkość termicznego rozkładu $MgCO_3$. Ustalono stałe szybkości reakcji w zakresie temperatur 145 — 420°C oraz obliczono energię aktywacji. Zbadano termiczny rozkład różnych gatunków kamienia wapiennego oraz dolomitu. Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnięto wnioski, że zawartość magnezu w wapieniu dolomitycznym nie ma wpływu na zwiększenie rozkładu wapienka przy prażeniu i stwierdzono, że obecność dolomitu nie powoduje rozkładu saletry amonowej w saletrzaku.

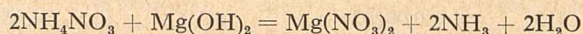
Do produkcji saletrzaku, który jest mieszaniną saletry amonowej i wapienka, używa się obecnie w Polsce wapienka wysokiej jakości. Przemysł azotowy wymaga, aby w wapieniu, używanym do produkcji saletrzaku, zawartość $MgCO_3$ nie przekraczała 0,5% (w przeliczeniu na MgO). $MgCO_3$ wywołuje bowiem w saletrzaku rozkład azotanów amonowych z wydzielaniem amoniaku, powodując straty azotu zarówno w czasie samej produkcji, jak i w czasie składowania saletrzaku w magazynie.

W literaturze obcej brak jest jakichkolwiek danych na temat szkodliwej roli, jaką $MgCO_3$ zawarty w kamieniu wapiennym odgrywa przy rozkładzie saletry amonowej w saletrzaku. Próby przeprowadzone przez Dębskich¹⁾ nie wyjaśniły zdecydowanie tego zjawiska, a wg Axta²⁾ próby te poszły w złym kierunku.

Zagadnienie ewentualnej rewizji normy na wapienik używany do produkcji saletrzaku, poruszane przez Axta³⁾, i możliwość zastąpienia wapienka dolomitami nabierają obecnie dużego znaczenia z punktu widzenia gospodarczego. Jakkolwiek Polska posiada duże zasoby wysoko gatunkowego wapienka, to jednak przy olbrzymim rozwoju różnych gałęzi przemysłu, zużywających także kamień wapienny wysokiej jakości, zasoby te mogą okazać się niewystarczające. Dlatego też racjonalna gospodarka kamieniem wapiennym jest obecnie zagadnieniem bardzo ważnym.

Cel pracy

Zgodnie z wywodami Axta³⁾ przyjęto, że główną przyczyną powodującą rozkład saletry amonowej w saletrzaku jest obecność MgO w suchym wapieniu. Tlenek magnezu tworzy się na skutek termicznego rozkładu $MgCO_3$ znajdującego się w wapieniu przy wysokiej temperaturze suszenia (wynoszącej 420°C). W warunkach zarabiania stopu saletry amonowej suchym wapieniem, jak i w czasie magazynowania saletrzaku, następuje hydratacja MgO , a wytworzony wodorotlenek magnezu reaguje z azotanem amonowym wg równania:

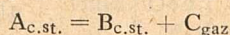


Dla wyjaśnienia więc wpływu zawartego w wapieniu $MgCO_3$ na rozkład saletry amonowej, w myśl wyżej podanych założeń, staje się konieczne poznanie kinetyki termicznego rozkładu $MgCO_3$.

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki termicznego rozkładu $MgCO_3$, obliczenie stałych szybkości reakcji dla różnych temperatur rozkładu oraz określenie zależności między temperaturą rozkładu a stałą szybkości reakcji. Następnie postanowiono zbadać proces termicznego rozkładu kamienia wapiennego o większej zawartości $MgCO_3$ oraz dolomitu. Na tle poznania tych zjawisk ostatecznym celem pracy było wyjaśnienie przyczyn rozkładu saletry amonowej w warunkach technologicznego prowadzenia procesu produkcji saletrzaku.

Przegląd literatury

Reakcja termicznego rozkładu węglanu magnezu należy do reakcji, przebiegających w układach trójfazowych typu:



Badania nad mechanizmem tego typu reakcji są tematem szeregu prac uczonych polskich przede wszystkim Zawadzkiego^{4,5)} i Bretsznajdera^{6,7)}, którzy badania te przeprowadzili przede wszystkim na termicznym rozkładzie węglanu wapienia. Na podstawie tych prac, przez analogię, można stwierdzić, że termiczny rozkład $MgCO_3$ jest procesem bardzo skomplikowanym i składać się będzie z następujących pro-

cesów elementarnych: 1. rozpad sieci $MgCO_3$, 2. wytworzenie zarodków MgO , 3. desorpcja CO_2 . Bretsznajder⁷⁾ między innymi pisze „szybkości reakcji typu $A_{st} = B_{st} + C_{gaz}$ zależą nie tylko od temperatury i składu faz stałych, lecz również wpływają na szybkości reakcji takie czynniki, jak oddalenie układu od stanu równowagi i uprzedni ciepły oraz mechaniczny sposób traktowania stałego substratu.” W zależności więc od sposobu przeprowadzenia termicznego rozkładu $MgCO_3$, ten czy inny proces elementarny będzie decydował o szybkości całego procesu. Odmienne warunki, w których przeprowadzano rozkład $MgCO_3$, są też przyczyną, że w literaturze spotykamy różne temperatury dla termicznej dysocjacji $MgCO_3$. Trzebiatowski⁸⁾ podaje temperaturę 545°C, Pozin⁹⁾ — 550°C. Banco¹⁰⁾ podaje, że rozkład magnezytu w strumieniu

Tablica 1

Czas τ sek	Ubytek ciężaru próbki w mg/g $MgCO_3$				
	140°C	210°C	280°C	360°C	420°C
120	3	13	32	70	112
180	—	21	47	105	165
240	8	29	65	138	216
300	—	35	80	169	261
360	12	39	99	197	300
420	—	46	112	213	344
480	15	52	124	230	383
540	—	60	138	243	400
600	20	68	153	253	413
660	—	72	—	—	—
720	23	75	160	266	429
840	27	76	162	276	440
960	28	78	163	280	445
1080	28	79	164	281	447
1200	28,5	79	164	281	448

powietrza pozbawionego CO_2 następuje w temperaturze 360°C, natomiast w strumieniu CO_2 w 650 — 700°C. Cremer Gatt¹¹⁾ wyliczyli teoretyczną zależność rozkładu $MgCO_3$ od temperatury i ciśnienia, posługując się entalpią i entropią. Ich obliczenia (zresztą bardzo niedokładne ze względu na przybliżoną wartość ciepła właściwego, obliczonego drogą ekstrapolacji ze znanego ciepła właściwego jedynie w temperaturze 27°C) wykazują, że przy $p_{CO_2} = 1$ atm temperatura rozkładu powinna wynosić 350°C. Autorzy ci próbowali ustalić zależność między temperaturą rozkładu magnezytu a ciśnieniem CO_2 w sposób doświadczalny, uzyskując drogą ekstrapolacji (gdyż w warunkach przeprowadzonego doświadczenia nie można było osiągnąć $p_{CO_2} = 1$ atm), że dla $p_{CO_2} = 1$ atm temperatura rozkładu wynosi 410°C. W innym artykule¹²⁾ ci sami autorzy podają wyniki badań nad kinetyką rozkładu magnezytu w zakresie temperatur 715 — 900°C. Uzyskane przez nich wyniki zostały ujęte równaniem matematycznym $U = K(t)^{0,5}$, gdzie U — szybkość rozkładu, t — czas rozkładu. Dane te są mało dokładne, szczególnie w początkowej fazie rozkładu. Gdy bowiem prowadzono proces rozkładu w normalnej rurze do spalenia, magnezyt ulegał już podgrzewaniu jeszcze przed osiągnięciem żądanej temperatury pomiaru, co naturalnie zmieniło warunki rozkładu.

W odróżnieniu od statycznej metody stosowanej przez Cramera i Gatta, Stone¹³⁾ zastosował do badania kinetyki rozkładu magnezytu metodę dynamiczną. Autor badał rozkład magnezytu przy wyższych ciśnieniach CO₂. Badania wykazały, że przy $p_{CO_2} = 1$ atm temperatura rozkładu wynosi 453°C, a przy $p_{CO_2} = 5$ atm — 615°C.

Bischoff¹⁴⁾ badał katalityczny wpływ różnych gazów i pary wodnej na obniżenie temperatury rozkładu wapienka, magnezytu i anhydrytu.

Mac Intire i Stansel¹⁵⁾ badali termiczny rozkład dolomitu i wapienka. Stwierdzili oni, że dolomit rozkłada się w dwóch

Z charakteru nachylenia krzywych szybkości reakcji można było wnosić, że w początkowym okresie termicznego rozkładu mamy do czynienia z reakcją pierwszego rzędu. Stałe wartości stałej szybkości reakcji (k) wyliczone według równania charakteryzującego reakcję pierwszego rzędu:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$

potwierdzają to przypuszczenie.

W tablicy 2 zestawiono wartości stałych szybkości reakcji (k), które przedstawione są na wykresie na rys. 2 w układzie

spółrzędnych: $\lg k$ i $\frac{1}{T}$.

Linia prosta otrzymana na wykresie świadczy, że zależność między stałą szybkości reakcji a temperaturą możemy przedstawić równaniem Arrheniusa:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

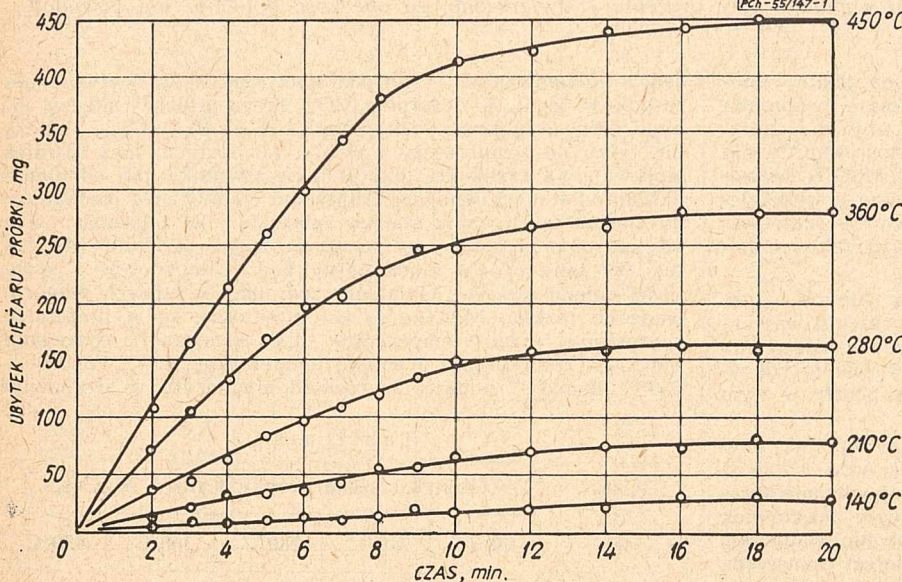
Z równania tego, mając stałe szybkości reakcji w różnych temperaturach, można wyliczyć energię aktywacji dla warunków, w których przeprowadzono termiczny rozkład MgCO₃.

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}$$

$$E = \frac{2,303 \cdot 1,987 \cdot 693 \cdot 553}{693 - 553} \times$$

$$\times \lg \frac{10}{2,75} = 7022 \text{ cal}$$

Te stwierdzone prawidłowości (stałe wartości stałej szybkości reakcji) odnoszą się jednak tylko do początkowego okresu przebiegu, gdzie krzywe kinetyczne przebiegają zgodnie z równaniem reakcji pierwszego rzędu. W dalszym swym przebiegu, jak widać z wykresu na rys. 1 szybkość reakcji maleje i dochodzi do zera, na skutek utrudnionej desorpcji CO₂ poprzez warstwę prażonej substancji.



Rys. 1 — Wpływ temperatury na szybkość termicznego rozkładu MgCO₃

stadiach. Pierwsze stadium rozkładu występuje w temperaturze 725°C i polega na rozbiciu struktury dolomitowej z wydzielaniem drobiny MgCO₃ i na jego natychmiastowym rozkładzie. W ten sposób w Kanadzie przy selektywnym prażeniu dolomitu otrzymuje się produkt o zawartości 55,18% CaCO₃ i 21% MgO. Stwierdzono dalej, że para wodna katalizuje proces selektywnego prażenia i w atmosferze pary wodnej; temperatura, w której następuje rozbicie struktury dolomitowej i rozkład wydzielonego MgCO₃, wynosi 550°C.

A. Bietiechtin¹⁶⁾ podaje również, że rozkład dolomitu odbywa się w dwóch stadiach, przy czym pierwsze stadium przebiega w temperaturze 700 — 750°C, a drugie w 900 — 950°C.

Część doświadczalna

Wpływ temperatury na szybkość termicznego rozkładu MgCO₃

W pracy niniejszej dla badania szybkości rozkładu MgCO₃ zastosowano metodę grawimetryczną¹⁷⁾ jako metodę pozwalającą na dokładne pomiary ubytków prażonej próbki w stosunkowo małych odstępach czasu. Do mierzenia w sposób ciągły postępu termicznego rozkładu węglanu magnezu zastosowano wagę elektromagnetyczną.

Do badań użyto chemicznie czystego MgCO₃, który suszono w ciągu 2 godzin w temperaturze 105°C. Wyszczony MgCO₃ rozdrobniono, przesiano przez sita i zebrano granulację 0,20 — 0,15 mm (ziarna przeszły przez sito 0,20 mm, a zatrzymały się na sicie 0,15 mm). Do prób odważano ściśle 1,000 g MgCO₃.

Pomiary wykonano w temperaturze 140°, 210°, 280°, 360° i 420°C. Zakres temperatur w których wykonano pomiary, odpowiada temperaturom stosowanym w przemyśle przy produkcji saletrzaku: 140 — 145°C jest to temperatura zarabiania stopu azotanów amonu wapienkiem, 420°C — temperatura suszenia wapienka. Łączny czas, w którym badano ubytki ciężaru próbki, wynosił 20 minut; jest to praktyczny czas trwania zarabiania stopu saletry amonowej wapienkiem. Otrzymane wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 1. Dane tej tablicy przedstawiono na wykresie na rys. 1.

Tablica 2

Temperatura $T^{\circ}K$	$1/T$	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^4 \cdot \text{sek}^{-1}$	$\lg k$
413	0,00242	0,31	-4,5086
483	0,00207	1,13	-3,9469
553	0,00181	2,75	-3,5607
633	0,00158	6,14	-3,2118
693	0,00144	10,00	-3,0000

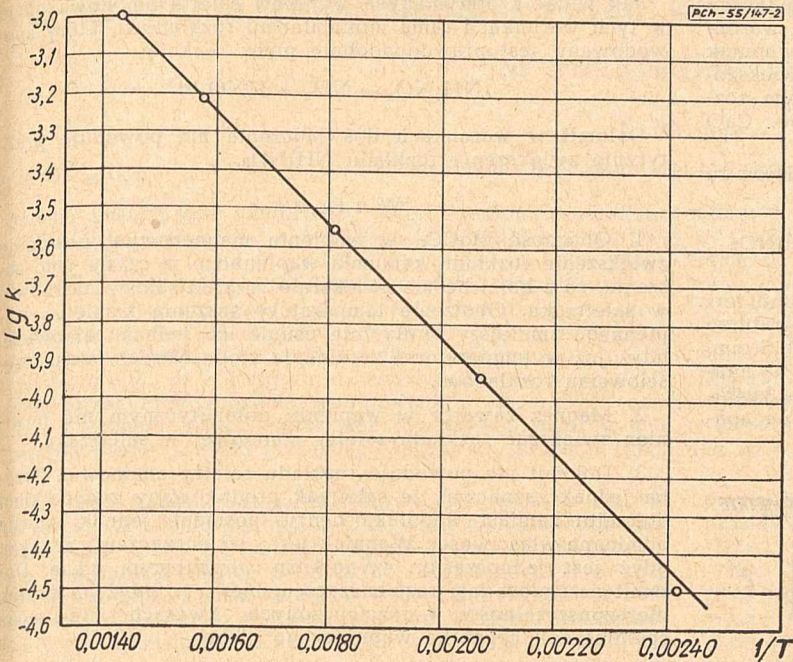
Termiczny rozkład kamienia wapiennego i dolomitu

Do badań użyto dolomitu, którego analiza wykazała następujący skład:

CaO — 30,27%, MgO — 21,64%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ — 0,55%, SiO₂ — 0,63%, straty prażenia — 46,60%.

Stosowano kamień wapienny w trzech gatunkach o składach:

	CaO %	MgO %	+ Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Straty prażenia %
Kamień wapienny I	54,11	0,52	1,27	1,31	43,01
Kamień wapienny II	50,61	3,02	1,42	1,43	43,24
Kamień wapienny III z Brynicy	49,74	3,21	2,06	1,98	42,76



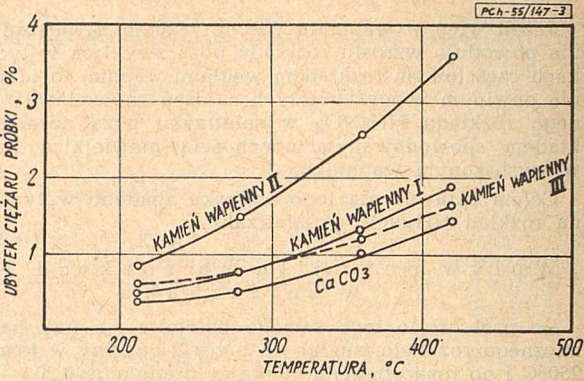
Rys. 2 — Zależność między stałą szybkości reakcji a temperatura

Dolomit jak i próbki kamienia wapiennego zmielono, zebra-no granulację 0,20 — 0,15 mm i wysuszono w temperaturze 105°C w ciągu dwóch godzin.

Termiczny rozkład przeprowadzano w warunkach identycz-nych jak przy $MgCO_3$, utrzymując tę samą wysokość warstwy prażonej substancji.

Dla każdej temperatury odważano nową naważkę substancji, odczytując ubytek ciężaru badanej próbki na wadze elektro-magnetycznej po 20 minutach przebywania próbki w piecu. Dla porównania wyników w tych samych warunkach zbada-no rozkład chemicznie czystego $CaCO_3$. Dane z pomiarów zebrano w tablicy 3. Dane tablicy 3 przedstawiono za pomocą wykresów na rys. 3 i 4.

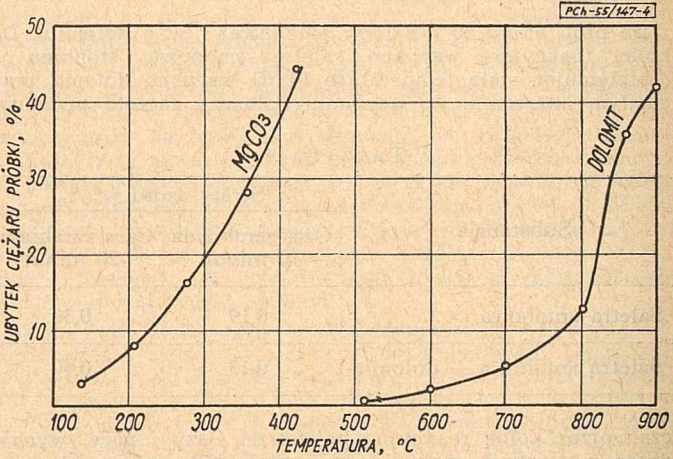
Analizując otrzymane wyniki widzimy, że czysty $MgCO_3$ w temperaturze 420°C (praktyczna temperatura suszenia wap-niaka w zakładzie) ulega prawie całkowitemu rozkładowi, przy czym już w temperaturze 140°C (temp. zarabiania stopu) $MgCO_3$ ulega częściowemu rozkładowi. Chemicznie czysty $CaCO_3$ w granicach temperatur stosowanych przy produkcji saletrzaku ulega minimalnemu rozkładowi, natomiast dolomit w tych temperaturach nie rozkłada się zupełnie. Kamień wapienny I i II w stosunku do $CaCO_3$ wykazuje wzrost rozkładu proporcjonalny do procentowej zawartości $MgCO_3$, przy czym uzyskane tu wyniki są na ogół zgodne z danymi otrzymanymi przy badaniu kinetyki rozkładu $MgCO_3$. Zupełnie odmiennie natomiast zachowuje się kamień wapienny III, który pomimo zawartości 3,21% MgO nie wykazuje praktycznie zwiększo-nego rozkładu w stosunku do $CaCO_3$. To odmierne zachowa-nie należy tłumaczyć specyficznymi gatunkami wapieniaków. Według Intire i Stansela¹⁵⁾ oraz Morawskiej¹⁸⁾ należy roz-różniać tak zwane wapienie magnezowe i dolomityczne. W wapieniach magnezowych magnez występuje w postaci wolnego $MgCO_3$ jako roztwór stały $MgCO_3$ w kryształach



Rys. 3 — Przebieg termicznego rozkładu $CaCO_3$ i kamie-nia wapiennego

kalcytu; natomiast w wapieniach dolomitycznych magnez występuje w postaci dolomitu $CaMg(CO_3)_2$. Zgodnie więc z kinetyką rozkładu $MgCO_3$ w wapie-niach magnezowych będziemy obserwowali wzrost rozkładu proporcjonalny do zawartości $MgCO_3$, jak to ma miejsce przy kamieniu wapiennym I i II. Na-tomiast przy wapieniu dolomitycznym, gdzie magnez występuje w postaci dolomitu (który w granicach temperatur wykonywanych pomiarów nie ulega roz-kładowi) nie będziemy obserwowali praktycznie wzrostu rozkładu w stosunku do $CaCO_3$, jak to ma miejsce przy kamieniu wapiennym III.

Analiza chemiczna kamienia wapiennego może nam tylko określić procentową zawartość magnezu w badanym wapniaku, ale nie potrafi wyjaśnić, czy magnez ten znajduje się w postaci wolnego $MgCO_3$ czy $CaMg(CO_3)_2$. Jedynie badania



Rys. 4 — Przebieg termicznego rozkładu $MgCO_3$ i dolomitu

mikroskopowe, a często nawet makroskopowe mogłyby dać na to odpowiedź. Badania te wymagają jednak wykwalifiko-wanych pracowników o dużym doświadczeniu i dlatego są nie-wykonalne w normalnym ruchu fabrycznym. Wydaje się, że analiza wapienia drogą termicznego rozkładu jest szybką i właściwą metodą, która może wyjaśnić, czy mamy do czy-nienia z wapieniem magnezowym czy dolomitycznym.

Tablica 3

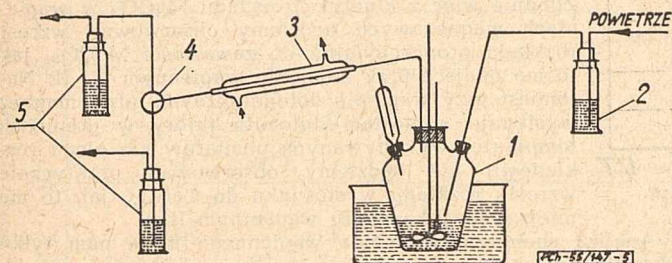
Nazwa substancji	Straty prażenia w %										
	Temperatura w °C										
	140	210	280	360	420	515	600	700	800	860	900
$CaCO_3$	—	0,37	0,56	0,99	1,44	—	—	—	—	—	—
$MgCO_3$ (z danych tabl. 1)	2,85	7,90	16,40	28,10	44,80	—	—	—	—	—	—
Kamień wap. I	—	0,51	0,75	1,27	1,80	—	—	—	—	—	—
Kamień wap. II	—	0,87	1,50	2,51	3,62	—	—	—	—	—	—
Kamień wap. III	—	0,61	0,75	1,20	1,61	—	—	—	—	—	—
Dolomit	—	—	0,00	0,00	0,00	1,15	2,51	5,22	12,90	36,70	42,04

Jeżeli więc w wapieniu dolomitycznym zawartość magnezu nie powoduje wzrostu rozkładu poza zwykłym w tych warunkach częściowym rozkładem węglanu wapnia, to taki wapienik nie powinien w myśl naszych założeń spowodować zwiększonego rozkładu NH_4NO_3 w saletrzaku poza normalnym rozkładem spowodowanym obecnością niewielkich ilości CaO w wysuszonym wapieniu.

Celem sprawdzenia tego wniosku zbadano wpływ dolomitu na rozkład NH_4NO_3 w saletrzaku.

Wpływ dolomitu na rozkład NH_4NO_3 w saletrzaku

Do prób użyto tego samego dolomitu co przy badaniu termicznego rozkładu, susząc go przez 2 godziny w temperaturze 250°C i po rozdrobnieniu zbierając granulację 0,20 — 0,15 mm. Saletrę amonową pobrano bezpośrednio z Frederkinga — analiza wykazała zawartość NH_4NO_3 — 96,55%, H_2O — 3,04%. Pomiary rozkładu saletry amonowej przeprowadzono na aparaturze przedstawionej na rys. 5.



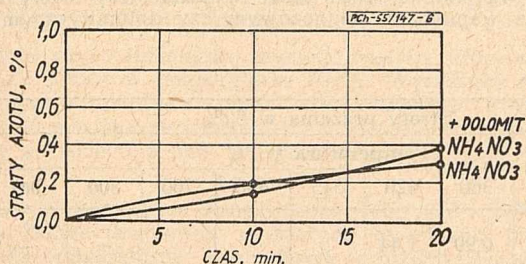
Rys. 5 — Schemat aparatury do badania rozkładu NH_4NO_3
1 — naczynie reakcyjne, 2 — płuczka z wodą, 3 — chłodnica,
4 — kran dwudrożny, 5 — płuczki z 0,1n H_2SO_4

Do prób brano 50 g saletry amonowej i 32 g dolomitu. Do kolby reakcyjnej wsypano saletrę amonową, stopiono ją i utrzymując stałą temperaturę 145°C wsypano dolomit przy ciągłym mieszaniu. Po wsypaniu dolomitu zaczęto przepuszczać przez kolbę reakcyjną powietrze. Gazy i pary, wychodzące z naczynia reakcyjnego, przechodziły przez chłodnicę wodną i przez kran dwudrożny wchodziły do płuczki napełnionej 50 ml 0,1n H_2SO_4 . W ten sposób, mając załączone dwie płuczki, dzięki dwudrożnemu kranowi można było straty azotu oznaczać w różnych okresach czasu. Pomiary wykonano po 10 i 20 minutach od momentu wsypania dolomitu. Po tych okresach czasu oznaczano straty azotu miareczkując zawartość płuczek 0,1n NaOH .

Tablica 4

Substancja	Straty azotu w %	
	Czas zarabiania 10 minut	Czas zarabiania 20 minut
Saletra amonowa	0,19	0,30
Saletra amonowa + dolomit	0,15	0,40

cząć przez kolbę reakcyjną powietrze. Gazy i pary, wychodzące z naczynia reakcyjnego, przechodziły przez chłodnicę wodną i przez kran dwudrożny wchodziły do płuczki napełnionej 50 ml 0,1n H_2SO_4 . W ten sposób, mając załączone dwie płuczki, dzięki dwudrożnemu kranowi można było straty azotu oznaczać w różnych okresach czasu. Pomiary wykonano po 10 i 20 minutach od momentu wsypania dolomitu. Po tych okresach czasu oznaczano straty azotu miareczkując zawartość płuczek 0,1n NaOH .



Rys. 6 — Przebieg rozkładu saletry amonowej

Dla porównania wyników w tych samych warunkach zbadano zachowanie się samej saletry amonowej. Wyniki zestawiono w tablicy 4. Dane tablicy 4 przedstawione są przez wykres na rys. 6.

Jak widać z otrzymanych wyników saletra amonowa ulega w tych warunkach sama minimalnemu rozkładowi, który spowodowany jest prawdopodobnie przez reakcję:



Dolomit w warunkach doświadczenia nie powoduje praktycznie zwiększenia rozkładu NH_4NO_3 .

Wnioski

1. Obecność MgCO_3 w wapieniu magnezowym powoduje zwiększenie rozkładu kamienia wapiennego w czasie jego suszenia, co z kolei będzie zwiększało rozkład saletry amonowej w saletrzaku. Obniżenie temperatury suszenia kamienia wapiennego zmniejszy straty, nie usunie ich jednak całkowicie, gdyż już w temperaturze zarabiania stopu MgCO_3 ulega częściowemu rozkładowi.

2. Magnez zawarty w wapieniu dolomitycznym nie powinien zwiększać rozkładu saletry amonowej w saletrzaku.

3. Dolomit nie powoduje rozkładu saletry amonowej. Trzeba jednak zaznaczyć, że saletrzak produkowany z dodatkiem dolomitu zamiast wapienka będzie posiadał jednak pewne odmienne właściwości. Wapienik jest rozcieńczaczem czynnym, gdyż jest jednocześnie czynnikiem wapnującym glebę. Dolomit natomiast jest rozcieńczaczem biernym, gdyż na skutek nierozpuszczalności w rozcieńczonych kwasach nie może spełniać roli czynnika wapnującego glebę.

4. Oceną przydatności danego wapienka do produkcji saletrzaku powinna być tylko analiza termicznego rozkładu.

Otrzymano 23.II.55

Краткое изложение

Исследовано влияние температуры на скорость термического разложения MgCO_3 . Установлены константы скорости реакции в пределах температур от 145 до 420° и также вычислена энергия активации. Исследовано термическое разложение разного рода известняка и доломита. На основании полученных результатов сделан вывод, что содержание магния в доломитном известняке не повышает разложения известняка во время обжига. Установлено, что доломит не вызывает разложения аммиачной селитры в известково-аммиачной селитре.

Summary

The influence of the temperature on the rate of thermal decomposition of magnesium carbonate has been investigated. The constants of the rate of reaction in the range of temperature $145-420^\circ$ have been determined and the activation energy has been calculated. The thermal decomposition of various types of limestone and dolomite have been studied. On the basis of the results obtained the conclusion is given that the content of magnesium in dolomite limestone does not augment the rate of decomposition of limestone during roasting and it has now been found that the decomposition of ammonium nitrate in nitro-chalk is not caused by the presence of dolomite.

Literatura

1. M. Dębska, S. Dębski, *Przem. Chem.*, **10**(33), 256 (1954)
2. M. Axt, *Przem. Chem.*, **10**(33), 260 (1954)
3. M. Axt, *Przem. Chem.*, **9**(32), 601 (1953)
4. J. Zawadzki, *Roczniki Chem.*, **13**, 823 (1934)
5. J. Zawadzki, *Roczniki Chem.*, **17**, 892 (1938)
6. S. Bretsxnajder, *Roczniki Chem.*, **13**, 843 (1934)
7. Praca zbiorowa, *Kataliza i katalizatory*, Warszawa 1952
8. W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, Warszawa 1953
9. M. Pozin, *Tiechnologia mineralnych solej*, Moskwa 1949
10. R. Banco, *Der Magnesit und seine Verarbeitung*, Leipzig 1934
11. E. Cremer, F. Gatt, *Radex Rundschau*, **4**, 144 (1949)
12. E. Cremer, F. Gatt, *Radex Rundschau*, **7**, 257 (1950)
13. R. Stone, *J. Ceramic Soc.*, **2**, 46 (1954)
14. F. Bischoff, *Radex Rundschau*, **1**, 8 (1949)
15. Mac Intire, T. Stansel, *Ind. Engng. Chem.*, **45**, 1548 (1953)
16. A. Bietiechtin, *Mineralogija*, Moskwa 1950
17. E. Kowalska, *Przem. Chem.*, **10**(33), 474 (1954)
18. M. Turnau-Morawska, *Petrografia*, Warszawa 1954
19. Gmelins — *Handbuch der anorganischen Chemie*, Berlin 1936

O działaniu czteroskładnikowych katalizatorów wodorotlenków metali w rozkładzie H_2O_2

A. Krause

542.973:546.25 Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

Badano następujące katalizatory czteroskładnikowe wodorotlenków metali w rozkładzie H_2O_2 w 37° : (1) $Fe(OH)_3 + Cu(OH)_2 + Co(OH)_2 + Mg(OH)_2$; (2) $Cu(OH)_2 + Mn(OH)_2 + Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$. Katalizatory te użyto po wysuszeniu na powietrzu w ilości 1 mg i 0,1 mg na 150 ml 0,3% H_2O_2 . Szybkość rozkładu H_2O_2 odpowiada w przybliżeniu reakcji I rzędu. Katalizator (1) działa najkorzystniej, gdy stosunek molowy wodorotlenków $Fe:Cu:Co:Mg = 1:1/2:1/3:1/3$, katalizator (2) zaś jest najlepszy o składzie $Cu:Mn:Co:Ni = 1:1/2:1:1/4$. Liczba moli H_2O_2 rozłożonych w 1 minucie wynosi 11 na 1 gramoatom Fe (katalizator 1) lub 14 na 1 gramoatom Cu (katalizator $Mg(OH)_2$) wprowadzony jako piąty składnik do katalizatora (2) działa niekorzystnie (wpływ antagonistyczny). Rentgenogramy obydwu katalizatorów (1) i (2) wskazują, praktycznie biorąc, na ich strukturę bezpostaciową, z czego należy wnioskować, że są to aktywne fazy przejściowe o strukturze rodnikowej. Przy strącaniu wodorotlenków mieszanym w roztworu ich soli mały nadmiar NaOH jest na ogół korzystny, choć katalizator (2) należy strącać równoważnikowo. Sprawę tę dyskutowano w związku ze strukturą powyższych katalizatorów biorąc również pod uwagę zasady krystalizacji Tammanna na dostosowane do tych układów przez A. Krausego.

Nadtlenek wodoru, zwłaszcza stężony jego roztwór, jest nowoczesnym środkiem pędym o niebywalej sile działania. Stąd wyłania się konieczna potrzeba opieki i kontroli chemicznej tego materiału w celu podwójnym, bo zmierzającym 1) do znalezienia środków konserwujących wzgl. zapobiegających rozkładowi H_2O_2 i 2) do zastosowania odpowiednich katalizatorów wywołujących w razie potrzeby szybki jego rozkład. Na temat pierwszy istnieje obszerna literatura przeważnie w postaci patentów.¹⁾ Ostatnio badano w tutejszym Zakładzie i to z powodzeniem — pewne amfoteryczne wodorotlenki metali w tym zakresie, stwierdzając, że np. wodorotlenek cynku i glinu są odpowiednimi stabilizatorami,²⁾ co należy odnieść do ich struktury wodzianowej a nie wodorotlenkowej. Z drugiej strony właściwe wodorotlenki metali, jak żelaza (II) i żelaza (III), kobaltu (III i II), miedzi (II), rozkładają energicznie H_2O_2 , w związku z czym wykorzystuje się te ostatnie już od dawna jako katalizatory.³⁾ Nowy okres badań na tym odcinku został zapoczątkowany, z chwilą gdy zaczęto badać w tutejszym Zakładzie wodorotlenkowe katalizatory mieszane wieloskładnikowe, co miało na celu poznanie zarówno struktury samych katalizatorów jak i zjawisk katalitycznych w ogólności. Niezależnie od tego interesowano się bezpośrednio rozkładem H_2O_2 , w następstwie czego zajęto się konstrukcją katalizatorów specjalnych nastawionych na rozkład H_2O_2 , odpowiadających powyższym wymaganiom.^{3, 4)} Już w r. 1939 uzyskano katalizatory dwu i trójskładnikowych wodorotlenków bardzo czynne w rozkładzie H_2O_2 .⁵⁾ W latach powojennych zestawiono dużą liczbę podobnych katalizatorów o najrozmaitszym składzie, czego dowodem są prace publikowane na łamach „Przemysłu Chemicznego” i innych periodyków. Przeglądając wyniki tych prac należy stwierdzić, że nie były dotąd badane katalizatory składające się z czterech amfoterycznych wodorotlenków metali. Lukę tę wypełnia niniejsza praca, w której otrzymano nowe katalizatory tego typu, dostosowane pod względem składu i swej preparatyki do potrzeb katalizatorów szczególnie aktywnych w rozkładzie H_2O_2 .

Część doświadczalna

Preparatyka katalizatorów

Badane były zasadniczo dwa typy katalizatorów, a mianowicie: 1) $Fe(OH)_3 + Cu(OH)_2 + Co(OH)_2 + Mg(OH)_2$ i 2) $Cu(OH)_2 + Mn(OH)_2 + Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$, wytrącone za

pomocą 1 n NaOH z roztworu mieszanego następujących odpowiednich soli wspomnianych metali: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Mieszane żele wymienione pod 1) i 2) wytrącano w różnym stosunku molowym podanych składników przy zastosowaniu NaOH (wolnym od CO_2) w stosunku równoważnikowym oraz w lekkim nadmiarze i w niedomiarze jonów OH^- . Dla przykładu opisany jest dokładny sposób otrzymywania katalizatora $Cu:Mn:Co:Ni = 1:1:1/2$. W 100 ml wody destylowanej rozpuszcza się 1,000 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0,923$ g $MnSO_4 \cdot 4H_2O + 1,205$ g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 0,581$ g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ i zadaje się 28,9 ml 1 n NaOH w temperaturze 20° w stosunku równoważnikowym. Po dokładnym wymieszaniu żelu i odsączeniu należy go przemyć wodą destylowaną sposobem ciągłym aż do zaniku wymienionych anionów w przesączu. Żel wysuszony na powietrzu i sproszkowany w moździerzu agatowym służył bezpośrednio do naszych badań. Analiza tego katalizatora wykazała skład odpowiadający w znacznym przybliżeniu powyższemu stosunkowi molowemu, a mianowicie $Cu:Mn:Co:Ni = 1:0,95:0,98:0,49$. Zawartość wody w tym żelu (wysuszonym na powietrzu) wynosiła ok. 17% H_2O . Należy zaznaczyć, że zawarty w nim mangan był przeważnie obecny w postaci Mn_3O_4 , gdyż, jak to wykazały dawniejsze nasze badania, $Mn(OH)_2$ utlenia się na powietrzu do 60% na MnO_2 . Katalizator czteroskładnikowy, o którym mowa, wytrącany był poza tym nadmiarem i niedomiarem NaOH, mianowicie w stos. mol. 1 (kationy): 1,05 (NaOH) wzgl. 1:0,95, po czym postępowano w sposób wyżej podany.

Drugi typ katalizatora czteroskładnikowego zawierającego wodorotlenki żelaza (III), miedzi (II), kobaltu (III) i magnezu w stosunku molowym $Fe:Cu:Co:Mg = 1:1/2:1/3:1$, otrzymywano z 1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O + 0,4469$ g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 0,3581$ g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 0,9113$ g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszczonych w 100 ml wody dest. + 24,7 ml 1 n NaOH w temperaturze 20° (stosunek równoważnikowy). Ściśle biorąc skład tego katalizatora (oczyszczonego i wysuszonego na powietrzu) odpowiada według analizy stos. mol. $Fe:Cu:Co:Mg = 1:0,55:0,37:0,33$ przy zawartości ok. 28% H_2O . Ubytek zawartości Mg w porównaniu z ilością tego składnika wziętą do preparowania katalizatora tłumaczy się tym, że podczas oczyszczania (wymywania) takowego najłatwiej rozpuszcza się $Mg(OH)_2$. W tabelach podajemy jednak skład pierwotny katalizatora czteroskładnikowego.

Tablica 1*). Rozkład H_2O_2 (150 ml ok. 3%) w 37° . Katalizator (1 mg) wodorotlenku mieszanego $Cu(II):Mn(III):Co(III):Ni(II)$ w stos. mol. jak niżej. Katalizator wytrącany równoważnikowo=a, nadmiarem NaOH=b, niedomiarem NaOH=c. 10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n $KMnO_4$

Czas min.	Skład katalizatora Cu : Mn : Co : Ni						H_2O_2 bez katalizatora
	1 : 1 : 1 : 1/8 (a)	1 : 1 : 1 : 1/2 (a)	1 : 1 : 1 : 1/4 (a)	1 : 1 : 1 : 1/4 (b)	1 : 1 : 1 : 1/4 (c)	1 : 1 : 1 : 1/4 (a) 0,1 mg	
$a_0 \rightarrow$	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7
100	17,2	16,8	16,3	16,7	16,5	19,3	.
200	14,3	13,9	11,3	11,8	11,8	18,6	.
300	12,1	10,8	7,2	8,1	7,7	18,5	.
400	9,4	8,1	4,5	5,4	5,0	18,2	19,5

*) Powyższe liczby podane są jako przeciętne z wielu zgodnych z sobą pomiarów. Dotyczy to również innych tablic.

wego odnoszący się do składników (soli) wyjściowych; tzn. $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Co}:\text{Mg} = 1:1/2:1/3:1$, celem uniknięcia nieporozumienia przy odczytywaniu tablic. Ten sam katalizator wytrącano nadmiarem NaOH (kationy 1 mol:1,05 mola NaOH) oraz niedomiarem (1:0,95 NaOH) i postępowano jak wyżej.

Rentgenogramy obydwuch katalizatorów czteroskładnikowych 1) i 2) wskazują praktycznie biorąc na ich strukturę bezpostaciową, gdyż na zdjęciach zauważono tylko dwie słabe ledwie dostrzegalne linie przynależne do sieci przestrzennej typu brucytowego.

Wszystkie odczynniki używane w niniejszej pracy miały najwyższy stopień czystości (Merck, pro anal.).

W y n i k i b a d a ń

Jak to wykazaliśmy w dawniejszych naszych badaniach,⁶⁾ jednym z bardzo czynnych katalizatorów wodorotlenkowych w rozkładzie H_2O_2 w temperaturze 37° jest katalizator trójskładnikowy wodorotlenków dwuwartościowych metali w stos. mol. $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co} = 1:1:1$. Katalizator ten uzupełniono obecnie czwartym składnikiem, mianowicie $\text{Ni}(\text{OH})_2$, w różnym stosunku molowym, a to w celu stwierdzenia jaka optymalna dawka wodorotlenku niklawego oddziałuje najkorzystniej w stosunku do ogólnej sprawności katalizatora złożonego. Wyniki tych badań podane są w tablicy 1, z której należy wnioskować, że katalizator o składzie $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni} = 1:1:1:1/4$ jest najbardziej odpowiedni.

W badaniach tych zaznaczył się jeszcze jeden ciekawy szczegół wskazujący na to, że powyższy katalizator-żel należy wytrącać w odczynie obojętnym, tzn. równoważnikową ilością NaOH . Użyty w tym celu NaOH w lekkim nadmiarze lub niedomiarze wpływa na pogorszenie sprawności katalizatora, co również uwidocznione jest w tablicy 1.

Aktywność katalizatora „równoważnikowego” jest zupełnie zadowalająca, gdyż nawet w ilości 0,1 mg działa ten katalizator na rozkład H_2O_2 w temperaturze 37° . Wpływ stężenia katalizatora (0,1 mg lub 1 mg) zaznaczył się wyraźnie, aczkolwiek nie ma w tym przypadku ścisłej proporcjonalności.

W dalszych badaniach, w których korzystaliśmy wyłącznie z katalizatora wytrąconego równoważnikową ilością NaOH , staraliśmy się zwiększyć jego aktywność w ten sposób, że zmienialiśmy w jego składzie stosunki molowe Cu i Mn . Na podstawie licznych badań doszliśmy do wniosku, że katalizator o składzie $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni} = 1:1/2:1:1/4$ wykazuje w porównaniu z innymi katalizatorami tego typu największą aktywność w rozkładzie H_2O_2 w temperaturze 37° , na co wskazują wyniki umieszczone w tablicy 2.

Tablica 2. Rozkład H_2O_2 w 37° w obecności katalizatora wodorotlenku mieszanego wytrąconego równoważnikową ilością NaOH , o składzie podanym niżej. Dalsze szczegóły jak w tablicy 1

Czas min.	Skład katalizatora $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni} =$							
	$1:1/2:1:1/4$		$1:2:1:1/4$		$1:3:1:1/4$		$1:1/2:1:1/2:1/4$	
	1 mg	0,1 mg	1 mg	0,1 mg	1 mg	0,1 mg	1 mg	0,1 mg
$a_0 \rightarrow$	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7
100	14,5	19,2	16,2	19,3	16,2	19,0	15,7	19,3
200	10,1	18,6	12,7	18,9	13,2	18,6	12,0	18,8
300	7,0	18,2	9,5	18,4	10,0	18,2	8,5	18,4
400	4,2	17,8	6,2	18,1	6,9	17,9	5,9	17,9
$K \cdot 10^3$ średnio	3,6	0,27	2,5	0,22	2,3	0,27	2,7	0,24

Przy sposobności obliczono liczbę moli H_2O_2 rozłożonych przez 1 gramoatom Cu powyższego katalizatora (1 mg) w temperaturze 37° po 100 min. trwania reakcji. Liczba ta wynosi 14 moli H_2O_2 na 1 minutę.

Szybkość rozkładu H_2O_2 odpowiada w dość dobrym przybliżeniu reakcji I rzędu. Stałe szybkości K wykazują oczekiwaną zależność od składu badanych katalizatorów różnomolowych wodorotlenków $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni}$ stosowanych w ilości 1 mg. Różnice te zaciera się wprawdzie, gdy do pomiarów szybkości reakcji stosować po 0,1 mg katalizatora. (Tablica 2). W zestawieniu tym zaznacza się niewątpliwie wpływ stężenia katalizatora na rozkład H_2O_2 . Zależność ta nie jest jednak

proporcjonalna, co znajduje swoje wytłumaczenie w tym, że badana reakcja jest I rzędowa. Do podobnych wniosków dochodzi się przy badaniu rozkładu 0,3% H_2O_2 w różnych jego objętościach w obecności 1 mg katalizatora, stosując w tym przypadku katalizator wodorotlenkowy $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni} = 1:1:1:1/4$.

Tablica 3*). Rozkład H_2O_2 w 37° . 1 mg katalizatora wodorotlenków $\text{Cu}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Ni} = 1:1:1:1/4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ok. 0,3% w objętości 300 ml (próba a); 150 ml (próba b); 50 ml (próba c); 25 ml. (próba d).

10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas min.	a	b	c	d
$a_0 \rightarrow$	19,7	19,7	19,8	19,9
50	19,2	18,0	12,0	6,0
100	18,7	16,3	7,8	1,8
150	18,1	13,8	4,6	0,5
200	17,7	11,3	1,4	—
$K \cdot 10^3$ średnio	0,6	2,2	10,6	24,4

*) W próbie c objętość roztworu H_2O_2 wzięta do oznaczenia manometrycznego wynosiła 5 ml, w próbie d zaś 2 ml. Odnośne liczby zużytego 0,1 n KMnO_4 przeliczono na 10 ml roztworu dla porównania z próbami a i b w powyższej tablicy.

Przy wprowadzeniu do powyższego katalizatora piątego składnika w postaci $\text{Mg}(\text{OH})_2$ konstatuje się obniżenie jego aktywności, prawdopodobnie z powodu działania antagonistycznego tego ostatniego. Należy wspomnieć, że w innych układach $\text{Mg}(\text{OH})_2$ może być doskonałym aktywatorem, jak to wykazały dawniejsze nasze badania. Również w badanym w niniejszej pracy katalizatorze wodorotlenkowym czteroskładnikowym drugiego typu mianowicie $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Co}:\text{Mg} = 1:1/2:1/3:1$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jest czynnikiem dodatnim. Właściwie katalizator ten nawiązać należy do jednego katalizatora trójskładnikowego z wodorotlenków $\text{Fe}(\text{III}) + \text{Cu}(\text{II}) + \text{Mg}$, który do roku 1939 uchodził za najczynniejszy katalizator w rozkładzie H_2O_2 .⁵⁾ Obecnie po wprowadzeniu jako czwartego składnika $\text{Ni}(\text{OH})_2$ uzyskano jeszcze bardziej czynny katalizator czteroskładnikowy $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Co}:\text{Mg} = 1:1/2:1/3:1$. W tym przypadku wskazane jest wytrącanie żelu mieszanego tych czterech wodorotlenków małym nadmiarem NaOH (patrz część preparatywna). Stosując w tym celu równoważnikowe stężenie NaOH lub niedomiar NaOH otrzymuje się katalizatory mniej aktywne, jak to wynika z liczb zestawionych w tablicy 4.

Tablica 4. Rozkład H_2O_2 (150 ml) o stężeniu początkowym jak niżej, w 37° przez 1 mg katalizatora wodorotlenków $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Co}:\text{Mg} = 1:1/2:1/3:1$. Katalizator-żel wytrącony niedomiarem $\text{NaOH} = a$, równoważnikowo = b, nadmiarem $\text{NaOH} = c$. 10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n KMnO_4

Czas min.	H_2O_2 0,3%			H_2O_2 0,15%	H_2O_2 0,6%
	a	b	c	c	c
$a_0 \rightarrow$	19,9	19,9	19,9	10,0	39,8
100	18,9	18,5	17,7	8,8	35,4
200	17,6	16,9	14,3	7,4	30,9
300	16,9	15,2	10,7	5,9	25,4
400	15,9	13,3	8,0	4,8	21,3
$K \cdot 10^3$ średnio	0,55	0,9	1,8	1,6	1,4

W pracy niniejszej badano też rozkład nadtlenu wodoru o różnym stężeniu początkowym H_2O_2 przy równym stężeniu katalizatora (1 mg). Stałe szybkości reakcji obliczone dla reakcji I rzędu, są sobie mniej więcej równe niezależnie od stężenia H_2O_2 (Tablica 4, c, c, c). Liczby rozłożonych moli H_2O_2 w temperaturze 37° licząc na 1 gramoatom Fe po 200 min. trwania reakcji przedstawiają się natomiast w sposób następujący:

przy 0,15% — H_2O_2 — 3 mole H_2O_2 w ciągu 1 min.
przy 0,3 % — H_2O_2 — 7 moli H_2O_2 w ciągu 1 min.
przy 0,6 % — H_2O_2 — 11 moli H_2O_2 w ciągu 1 min.

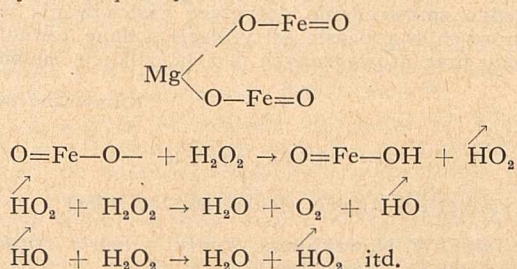
Zależność ta jest w przybliżeniu proporcjonalna.

Podane liczby rozłożonych moli H_2O_2 są stosunkowo wysokie i świadczą o przydatności powyższego katalizatora w rozkładzie nadtlenu wodoru. Dla porównania należy wspomnieć, że katalizator trójskładnikowy wodorotlenku żelazowego + miedziowego + magnezowego, który w roku 1939 notowany był w literaturze jako najczystszy katalizator tego typu, ^{5) 7)} rozkłada mniej moli H_2O_2 niż powyższy katalizator czteroskładnikowy. Koloidalna zaś platyna Brediga, przez długie lata uważana za wzór fermentu nieorganicznego, wykazuje zaledwie 1/10 aktywności, którą posiadają katalizatory wodorotlenkowe wieloskładnikowe.

Te ostatnie mogą być istotnie bardzo czynne, gdy są odpowiednio zestawione i preparowane w sposób właściwy. Wśród tych katalizatorów otrzymano nawet takie, które zasługują na nazwę superfermentów. Przy poszukiwaniu katalizatorów wieloskładnikowych należy uwzględnić szereg parametrów, których pełne wykorzystanie nie jest rzeczą łatwą. W doborze stosunków molowych możliwe są najróżniejsze kombinacje, z których nieliczne tylko odpowiadają wymaganiom dobrego zestawienia składników aktywujących.

W katalizatorach złożonych żelów każdy ze składników w stosunku do drugiego może być zarówno nośnikiem jak i aktywatorem lub inhibitorem. Często wpływ dodatni lub ujemny jednego ze składników zależy od jego stężenia, jak to ma miejsce w przypadku $Ni(OH)_2$ zawartego w katalizatorze wodorotlenkowym $Cu/Mn/Co/Ni$. Przy wprowadzeniu do tego katalizatora $Mg(OH)_2$ jako składnika piątego zaznaczyły się wpływy antagonistyczne prawdopodobnie wskutek zablokowania pewnej liczby miejsc aktywnych ⁸⁾ czyli rodników ⁹⁾ na powierzchni badanego katalizatora. Jest rzeczą więcej niż pewną, że powyższe katalizatory czteroskładnikowe mają strukturę rodnikową. Wskazują na to również ich rentgenogramy świadczące o niemal bazopostaciowej strukturze rentgenowskiej tych substancji, mających wszelkie cechy aktywnych faz przejściowych. Jest to niewątpliwie jedna z przyczyn aktywności tych ciał złożonych, które należy pojmować jako zaczątki związków kompleksowych wielordzeniowych w rodzaju superkompleksów ¹⁰⁾, powstałych na granicy faz stałych często jedynie w postaci warstw jednocząsteczkowych, których niepodobna oczywiście wyodrębnić. Ponieważ skład stechiometryczny superkompleksów wielordzeniowych jest w ogóle bardzo skomplikowany, należy choć w części przyjąć to jako wytłumaczenie zawitych stosunków ilościowych i strukturalnych charakterystycznych dla katalizatorów wieloskładnikowych, których aktywność lub nieaktywność zależy od nieograniczonych prosto możliwości w dowolnym regulowaniu ich składu i niezliczonych przypadków izomerii, ¹¹⁾ które mogą w takich układach zaistnieć.

Skoro więc strukturę badanych katalizatorów wieloskładnikowych rozpatrujemy pod tym kątem widzenia i pamiętamy przy tym, że są to nietrwałe aktywne fazy przejściowe, staje się zrozumiałe, że trzeba zwrócić specjalną uwagę na stronę preparacyjną tych związków. Wiadomo, że wytrącanie żelów amfoterycznych wodorotlenków metali przy pewnym niewielkim nadmiarze jonów OH^- jest na ogół korzystne ze względu na łatwą usuwalność towarzyszących anionów pochodzących od soli odczynnych metali. Lekki odczyn alkaliczny może poza tym jeszcze wpływać dodatnio na ukształtowanie się struktury danego katalizatora, co ma np. miejsce w układzie $Fe(OH)_3/Mg(OH)_2$. W tych warunkach bowiem wodorotlenek żelazowy zdobywa nabój ujemny, stając się zdolnym do zapoczątkowania reakcji w kierunku żelazinu magnezu, który właśnie w stanie pierwotnym, jako aktywna faza przejściowa, jest pod względem struktury dostosowany do potrzeb katalizatora rodnikowego zdolnego do zainicjowania nieprzerwanego łańcucha reakcji katalitycznej:



Natomiast większe stężenie jonów OH^- przy wytrącaniu żelu — katalizatora może być szkodliwe, ponieważ w myśl

zmodyfikowanych przez autora ¹²⁾ reguł krystalizacji Tammana ¹³⁾ silniejszy odczyn alkaliczny przyspiesza krystalizację żelu, ¹⁴⁾ co ewentualnie może być połączone z utratą jego aktywności.

Z drugiej strony, opracowany katalizator $Cu/Mn/Co/Ni$ (w postaci wodorotlenków) wcale nie znosi odczynu alkalicznego z tym, że ten ostatni zmniejsza jego aktywność, co byłoby sprzeczne z wywodami przytoczonymi wyżej. Należy jednak uwzględnić, że w skład tego katalizatora wchodzi wodorotlenki, które pod wpływem jonów OH^- łatwo się „psują” i obniżają swą aktywność. Do takich należą $Cu(OH)_2$ i $Mn(OH)_2$. Pierwszy z nich zamienia się w tlenek miedziowy, drugi zaś łatwo się utlenia, czemu bardziej sprzyja środowisko lekko alkaliczne niż środowisko obojętne. Spostrzeżenia te mają zapewne znaczenie praktyczne, gdyż z amfoterycznych wodorotlenków metali zestawione są różne katalizatory przemysłowe przyrządzane w sposób podobny jak wyżej. Katalizatory amfoterycznych wodorotlenków metali, jako tanie i łatwo dostępne, powinny być szczegółowo opracowane i badane również z uwagi na to, że nadtlenek wodoru ma obecnie duże znaczenie techniczne.

W powyższych badaniach brała udział Stefania Mierzwiak.

Otrzymano 14.XII.54

Краткое изложение

Исследованы следующие четырехкомпонентные катализаторы гидроокисей металлов разложения H_2O_2 при температуре 37° : 1) $Fe(OH)_3 + Cu(OH)_2 + Co(OH)_2 + Mg(OH)_2$; 2) $Cu(OH)_2 + Mn(OH)_2 + Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$. Эти катализаторы высушивались на воздухе и применялись затем в количестве 1 мг и 0,1 мг на 150 мг 0,3% H_2O_2 . Скорость разложения H_2O_2 соответствует приблизительно реакции I порядка. Оптимальное действие катализатора (1) проявляется, когда молярное соотношение гидроокисей $Fe : Cu : Co : Mg = 1 : 1/2 : 1/3 : 1/3$. Катализатор (2) проявляет такое действие, когда состав его следующий: $Cu : Mn : Co : Ni = 1 : 1 1/2 : 1 : 1/4$. Количество разложенных молей H_2O_2 в течение 1 минуты составляет 11 на 1 граммом Fe (катализатор 1) или 14 на 1 граммом Cu (катализатор 2). Введенная в качестве 5-го компонента в состав катализатора (2) гидроокись магния понижает его активность (антагонистическое действие). Рентгенограммы обоих катализаторов (1) и (2) указывают на их практически аморфную структуру. Из этого следует, что вышеописанные катализаторы проявляют активные промежуточные фазы со структурой радикалов. Применение небольшого излишка $NaOH$ при осаждении смешанных гидроокисей из раствора их солей в общем выгодно, хотя катализатор (2) надо осаждать эквивалентно. Этот вопрос рассматривался по отношению к структуре вышеупомянутых катализаторов. При этом были также учтены законы кристаллизации Таммана, приспособленные для этих систем А. Краузе.

Summary

The following metal hydroxides as four-component catalysts in the decomposition of H_2O_2 at $37^\circ C$ have been investigated: (1) $Fe(OH)_3 + Cu(OH)_2 + Co(OH)_2 + Mg(OH)_2$; (2) $Cu(OH)_2 + Mn(OH)_2 + Co(OH)_2 + Ni(OH)_2$. The air-dried catalysts were used in amounts of 1 and 0,1 mg for 150 ml of H_2O_2 (0,3%). The rate of H_2O_2 decomposition corresponds approximately to the reaction of the first range. The effect of the first catalyst has been most advantageous at a molar ratio of the hydroxides: $Fe:Cu:Co:Mg = 1:1/2:1/3:1/3$, the optimum molar ratio for the second catalyst being: $Cu:Mn:Co:Ni = 1:1.5:1:0.25$. The amount of moles of H_2O_2 decomposed on the first and the second catalyst per minute are respectively: 11 M for one gram-atom of Fe and 14 M for one gram-atom of Cu . The introduction of $Mg(OH)_2$ to the second catalyst as the fifth component is disadvantageous (antagonistic influence). The practically amorphous structure of the first and the second catalysts observed on the radiographs permits to assume the existence of active transitory phases of radical structure. In precipitating mixed hydroxides from the solution of their salts a small excess of $NaOH$ is in general advantageous, but the second catalyst should be precipitated equivalently. The question has been discussed in connection with the structure of the catalysts described taking into account the Tamman principles of crystallisation adapted for these systems by A. Krause.

Literatura

1. O. Kausch, *Das Wasserstoffsperoxyd*, Halle 1938
2. A. Krause, E. Borzeszkowski, *Roczniki Chem.*, **28**, 367 (1954); B. Borkowski, *Przem. Chem.*, **11**(34), 184 (1955)
3. A. Krause, *Praca zbiorowa Kataliza i katalizatory*, Warszawa 1952
4. A. Krause, W. Wolski, *Przem. Chem.*, **IX**(32), 606 (1953)
5. A. Krause, współpracownicy, *Ber.*, **72**, 161 (1939)
6. A. Krause, współpracownicy (praca nieopublikowana)
7. G. M. Schwab, *Handbuch der Katalyse*, III Biokatalyse, Wien 1941

8. H. S. Taylor, *Prac. Roy. Soc., A* **108**, 105 (1925), I. A. Hedwall, *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*, Leipzig 1938, A. A. Bałandin, *Ž. obszcz. Chim.*, **6**, 739 (1946)
9. A. Krause, *Przem. Chem.*, **V**(28), 267, 558 (1949)
10. A. Krause, W. Wolski, *Roczniki Chem.* **27**, 321 (1953)
11. A. Krause, *Bull. Soc. des amis Sc. et lettres de Poznań*, **B. 12**, 75 (1953)
12. A. Krause, *ibidem*, **B. 13**, (w druku)
13. G. Tammann, *Kristallisieren u. Schmelzen*, Leipzig 1903
14. A. Krause, A. Lewandowski, *Bull. Soc. des amis Sc. et lettres*, **B. 13** (w druku).

Próby estryfikacji wobec wymiennicy jonowych stosowanych jako katalizatory

KOMUNIKAT WSTĘPNY

U. Fall, Z. Kohman i J. Sznajder

Zakład Syntezy Kontaktowej IChO

542.951:541.123.5:542.973

Przeprowadzono próby estryfikacji w sposób periodyczny wobec wymiennicy jonowych jako kontaktów. Praca miała na celu zbadanie własności katalitycznych rozmaitych wymiennicy ze specjalnym uwzględnieniem tych, które produkowane są w kraju. W celu pełniejszego scharakteryzowania badanych wymiennicy określono jednocześnie ich inne własności fizykochemiczne, jak własności wymienne, powierzchnia właściwa itd., i na podstawie tego wyciągnięto ogólne wnioski.

Wymiennicze jonowe stosowane pierwotnie jedynie do katalizowania procesów gazowych znajdują ostatnio coraz szersze zastosowanie jako katalizatory również w procesach prowadzonych w fazie ciekłej.¹⁾

O ile wiadomo u nas dotychczas nie stosowano wymiennicy jonowych w syntezie kontaktowej. Jako przykład zastosowania wybrano proces estryfikacji, kierując się możliwością praktycznego wykorzystania opracowanej metody. Najpierw przeprowadzono próby estryfikacji alkoholi n-butyłowego i izo-butyłowego kwasem octowym. Z wymiennicy zbadano tzw. „Escarbo” (węgiel sulfonowany) — kationit produkowany w kraju, oraz szereg kationitów typu Wofatytu P, jak kationit KP 38 opracowany przez T. Rabka²⁾ i kationity z NRD, a mianowicie Wofatyt F i Wofatyt P różnego pochodzenia. Próby estryfikacji prowadzono metodą periodyczną, która polegała na ogrzewaniu przez dłuższy czas mieszaniny substratów na łaźni olejowej z jednoczesnym oddestylowywaniem powoli ze stałą szybkością heteroazeotropu składającego się z wody, powstałego estru i alkoholu użytego w nadmiarze; przy tym ester i alkohol były zwracane z powrotem do reakcji w sposób ciągły. Zdolność wymienną zastosowanych wymiennicy oznaczano metodą dynamiczną²⁾ a powierzchnię właściwą metodą Brunauera, Emmeta i Tellera.³⁾ Poza tym oznaczano w wymiennicach zawartość wody, zawartość siarki oraz przeprowadzono analizę sitową ziarna.

W próbach przeprowadzonych stwierdzono, że przy zastosowaniu wymiennicy: KP 38 i Wofatytów P i F estryfikacja zachodzi czysto; wydajność jest równa stopniowi przereagowania i dochodzi do 99,5%. Ten sam wymiennicze można stosować w ponad 10 kolejnych szarżach bez regeneracji. Stwierdzono, że wielokrotne użycie wymiennicze tego typu obniża nieco wydajność procesu (np. po dwunastu kolejnych szarżach spada ona do 90%) i wpływa na stopniowe przedłużenie czasu reakcji (po dwunastu szarżach estryfikacja trwa 15 godzin zamiast pierwotnych czterech). Regeneracja wymiennicze 10% H₂SO₄ przywraca mu jednak całkowicie pierwotną aktywność.

Estryfikacje prowadzono stosując wymiennicze w ilości 5—16% w stosunku do użytego kwasu octowego. Rozdrobnienie ziarna podczas procesu było nieznaczne.

²⁾ Kationit KP 38 przygotowany na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem prof. Rabka posiadał dużą zdolność wymienną, a dzięki sformowaniu w granulki specjalnie nadaje się do pracy sposobem ciągłym.

Z pomocą kationitu („Escarbo”) w pierwszych szarżach osiągnano wydajność oraz stopień przereagowania zbliżone do otrzymywanych wobec wymiennicze typu Wofatytu P (96—98,5%), proces estryfikacji trwał jednak dłużej (6—14 godzin). Prowadząc estryfikacje wobec „Escarbo” liczyć się poza tym należy ze znacznym rozdrobnieniem ziarna podczas trwania procesu, przy tym występuje szybsza utrata aktywności (już po 3—4 szarżach wydajność spada do 90%).

Jak stwierdzono w tym przypadku podwyższenie wydajności procesu estryfikacji i skrócenie czasu przebiegu reakcji osiągnąć można przez zwiększenie ilości kontaktu, np. przy użyciu 25% „Escarbo” w stosunku do użytego kwasu osiągnięto wydajność 99,5%, a czas trwania estryfikacji był krótki (6 godzin).

Porównanie aktywności katalitycznej i innych własności fizykochemicznych zbadanych wymiennicy jonowych pozwoliło wyciągnąć wniosek, że aktywność katalityczna badanych wymiennicy jest wprost proporcjonalna do ich zdolności wymiennej. Twierdzić natomiast można, że wielkość powierzchni właściwej wymiennicze nie jest parametrem jego aktywności „Escarbo”, chociaż ma bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą (17,7 m²/g) aniżeli zbadane wymiennicze typu Wofatytu P (5,5 m²/g), wykazuje mniejszą aktywność katalityczną.

O aktywności wymiennicy nie decyduje zawartość siarki wchodzącej w skład grup funkcjonalnych wymiennicze. Stwierdzono, że zawartość siarki w wymienniczu „Escarbo” jest większa (3,26% wag.) aniżeli średnia zawartość siarki w badanych wymiennicach typu Wofatytu P (1,90% wag.). Poza tym ustalono, że pewna stała zawartość wody w wymienniczu (10—25% wag.) jest niezbędna. Wymiennicze pozbawione wody wykazują mniejszą wytrzymałość mechaniczną i niższą aktywność. Na przykład wobec Wofatytu P wysuszonego pod zmniejszonym ciśnieniem w 120° estryfikacja trwała 12 godzin, przy czym osiągnięto wydajność jedynie 90%.

Podane streszczenie wstępnych badań nad estryfikacją prowadzoną wobec wymiennicy jonowych ma na celu zasygnalizowanie prac nad zastosowaniem wymiennicy w syntezie kontaktowej, które od pewnego czasu prowadzone są na terenie Instytutu Chemii Ogólnej.

Dokładne sprawozdanie dotyczące zastosowania wymiennicy jonowych w procesie estryfikacji podane zostanie po zakończeniu prac prowadzonych nad estryfikacją metodą ciągłą.

Otrzymano 28.XII.54

Literatura

1. F. Helfferich, *Angew. Chem.*, **66**, 241 (1954)
2. H. Tatur, W. Nowakowski, *Jonity — teoria i zastosowanie w przemyśle*, Warszawa 1955
3. S. Ciborowski, Z. Płaczek, W. Celler, *Przem. Chem.*, **8**(31), 78 (1952)

O kontaktowym utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego metodą fluidyzacji

T. Czarnota, J. Orłowski, J. Ciborowski

Zakład Inżynierii Chemicznej IChO

66.08:66.094.3:547.07:547.652.1.09

Badano fluidalny proces kontaktowy utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego na kontaktach wanadowych. Otrzymano i zbadano szereg kontaktów różniących się nośnikiem, zawartością pięciotlenku wanadu, wielkością ziarna, ew. sposobem otrzymywania. Zbadano warunki fluidyzacji poszczególnych kontaktów i ich odporność na ścieranie. Badano wpływ poszczególnych parametrów procesu (temperatura, czas zetknięcia, stosunek naftalenu do powietrza) na wydajność i czystość produktu. Najlepsze wyniki (do 75% wydajności molowej przy czystości surowego produktu ok. 99% i obciążeniu kontaktu do 300 g naftalenu/litr kontaktu/godz) otrzymano przy użyciu kontaktu topionego z pięciotlenku wanadu na korundzie. Zasadniczą zaletą metody w zestawieniu ze znanymi procesami z kontaktem nieruchomym jest możliwość stosowania kilkakrotnie wyższych obciążeń kontaktu oraz wysoka czystość otrzymywanego bezwodnika ftalowego.

Fluidalna metoda prowadzenia reakcji chemicznych między fazą stałą a gazową z powodzeniem zastosowana została do procesów katalitycznych^{1, 2, 3}. Znaczna jednorodność temperatury złoża, a więc możliwość uniknięcia miejscowych przegrzań, wysokie wartości współczynników przenikania ciepła od ścianki aparatu do „pseudofazy fluidalnej”, łatwość przesyłania złoża fluidalnego przewodami — to zasadnicze zalety metody. Prowadzą one w przypadku procesów kontaktowych do wysokiej czystości produktu, możliwości stosowania dużych obciążeń kontaktu, uproszczenia aparatury i zwiększenia wydajności aparaturowej, wreszcie umożliwiają łatwe przeprowadzenie z kontaktem takich operacji, jak zatladowanie, wyładowanie, obieg czy regeneracja. Pewne trudności, napotykane w prowadzeniu procesu fluidalnego, z których należy wymienić tu przede wszystkim narażenie ziarn kontaktu na ścieranie oraz erozję ścianek aparatu i przewodów, mogą być w większości przypadków przewyżczone lub zredukowane.

Metodę fluidyzacji zastosowano między innymi do kontaktowego utleniania węglowodorów aromatycznych, przede wszystkim do procesu otrzymywania bezwodnika ftalowego z naftalenu²⁻¹⁰. Jak wynika ze wzmiamek z literatury z patentów proces zrealizowano w skali przemysłowej (pierwszą instalację uruchomiono w USA w 1945 r.). Uważa się to powszechnie za pierwsze zastosowanie fluidyzacji do syntezy kontaktowej. Obok różnych rozwiązań aparaturowych, możliwe są dwa zasadniczo odmienne sposoby prowadzenia procesu. Częściej spotykany polega na utrzymywaniu katalizatora w postaci względnie grubego ziarna w „fazie gęstej”, co pozwala stosować krótkie czasy zetknięcia i zmniejszyć niepożądane pylenie^{4, 5}.

W sposobie drugim⁶ katalizator o ziarnie bardzo drobnym znajduje się w obiegu, co pozwala na ciągłe prowadzenie jego regeneracji oraz ułatwia regulację temperatury. W tym przypadku pracuje się w fazie rzadkiej, wysokość słupa kontaktu jest względnie wysoka, co przedłuża czas zetknięcia i sprzyja pyleniu.

Surowcem do otrzymywania bezwodnika ftalowego mogą być obok naftalenu frakcje smoły węglowej, o-ksylen, rzadziej metylnaftaleny, antracen, antrachinon, fenantren, karbazol i inne.

Proces, który jest reakcją częściowego utleniania, prowadzi się przy użyciu powietrza, niekiedy z dodatkiem pary wodnej, azotu lub dwutlenku węgla. Dodatki te zmniejszają stężenie tlenu, a mokra para wodna może służyć również jako b. wygodny środek do regulacji temperatury złoża⁴.

Pomijając skrajne dane, większość wzmiamek podaje % mowy naftalenu w powietrzu w granicach 0,5 — 2,5 dla procesu fluidalnego i 0,2 — 0,8 dla procesów z kontaktem nieruchomym. Na uwagę zasługuje fakt, że metoda fluidalna umożliwia pracę z mieszaniną, w której zawartość naftalenu przekracza granicę wybuchowości (0,95% mol.)¹¹.

Najważniejszymi parametrami decydującymi o wydajności procesu przy użyciu danego kontaktu są temperatura i czas zetknięcia się mieszanek reakcyjnej z kontaktem. Najszerze granice temperatur wzmiankowane dla różnych kontaktów i różnych sposobów prowadzenia reakcji mieszczą się w zakresie 300 — 650°C. Węższe granice temperatur, spotykane najczęściej to 400 do 550°C przy czasie zetknięcia 0,1—8 sek. Lepsze rezultaty osiąga się w przypadku krótszych czasów zetknięcia (0,05 — 0,5 sek) i wyższych temperatur.

Wysokość słupa kontaktu waha się w przypadku „fazy gęstej” od ok. 7,0 do ok. 90,0 cm, optymalnie ok. 35 cm.

Odpowiednie szybkości liniowe przepływu gazów wynoszą od ok. 30 do ok. 300 cm/sek., optymalnie ok. 60 cm/sek. Proces można prowadzić pod ciśnieniem odmiennym od atmosferycznego. Produktem głównym reakcji może być bezwodnik ftalowy (odbiór suchy) lub kwas ftalowy (odbiór mokry).

W metodzie otrzymuje się jako produkt uboczny bezwodnik maleinowy z wydajnością do 10% mol.⁴

Wzmiankowane w literaturze obciążenia kontaktu wynoszą 0,1 — 0,3 kg naftalenu na godz. na kg kontaktu, co w przeliczeniu na jednostkę objętości kontaktu znacznie przekracza obciążenia podawane dla metody z kontaktem nieruchomym. (0,03 do 0,1 kg naftalenu na godz. na litr kontaktu). Wydajności molowe omawianego procesu wahają się w granicach 60—85%, czystość otrzymywanego produktu jest wysoka (do 99%). Literatura dotycząca kontaktów do procesów fluidalnych jest uboga. Wymagania w stosunku do nich są w niektórych punktach bardziej surowe ze względu na dodatkowe warunki, jakie musi spełniać fluidalny kontakt, a mianowicie określoną wielkość ziarna oraz dużą trwałość mechaniczną. Z tych względów większość szeroko stosowanych kontaktów w procesach ze złożem nieruchomym nie nadaje się do procesu fluidalnego.

Również dodatkowego znaczenia (poza wpływem na aktywność kontaktu) nabrało zagadnienie sposobu nanoszenia na nośnik substancji kontaktowej ze względu na ciągłe narażenie warstwy powierzchniowej na ścieranie.

Nośnikami nadającymi się do zastosowania w procesie kontaktowego fluidalnego utleniania naftalenu są: żel krzemowy^{7, 12} i tlenek glinu⁷. Poza tym wzmiankowany jest metaliczny wanad¹³ i kontakt z topionym V₂O₅ bez nośnika^{4, 5}. Opisywane metody osadzania substancji katalitycznej na nośniku polegają na impregnowaniu roztworami związków wanadu lub koloidalnym roztworem V₂O₅^{7, 12} zanurzeniu nośnika w stopionym pięciotlenku wanadu¹³, wreszcie na chemicznej obróbce powierzchni metalicznego wanadu¹³.

Inny sposób polega na zmieszaniu związków wanadu z nośnikiem wytrąconym w postaci hydrożelu, wysuszeniu masy kontaktowej i odpowiednim rozdrobnieniu.

Sorpcyjne własności nośników powodują zbyt daleko posunięty proces spalania i obniżają wydajność procesu. Można je zredukować przez obróbkę termiczną (prażenie do temp. 700 — 1200°C) nośnika lub gotowego kontaktu⁷. Kontakty pżazone do wysokich temperatur wykazują optimum działania w wyższych temperaturach (500 — 550°C).

Jako zasadniczą substancję katalityczną wszystkie źródła podają pięciotlenek wanadu. W wielu przypadkach wzmiankowane jest używanie kontaktów wieloskładnikowych i promotorowanych, podobnie jak dla tego samego procesu w złożu nieruchomym^{4, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19}.

Stosowane są następujące granice wielkości ziarn kontaktów:

1) Dla procesu w fazie gęstej 10 — 60 mhs (2,00 — 0,25 mm); optimum wielkości ziarn jest dla kontaktów różnych typów podawane na ogół zgodnie jako 20 — 40 mhs (0,84 — 0,42 mm).

2) Dla procesu w fazie rzadkiej 200 — 400 mhs (poniżej 0,074 mm).

Wobec dużego znaczenia przemysłowego bezwodnika ftalowego i wobec szerokich możliwości surowcowych, które to zagadnienia zostały ostatnio omówione w polskiej prasie fachowej²⁸⁾ — opanowanie fluidalnej techniki kontaktowej oraz zastosowanie jej w kraju do procesu utleniania naftalenu wydawało się zagadnieniem szczególniej wagi. W Zakładzie Inżynierii Chemicznej IChO i Politechniki Warszawskiej przeprowadzono dotychczas prace nad zastosowaniem fluidyzacji do procesów niekatalitycznych^{20–23)}. Niniejsza praca jest pierwszą próbą fluidalnej syntezy kontaktowej. Inicjatywę podjęcia badań w tym kierunku wysunął dyrektor naukowo-techniczny IChO E. Treszczanowicz.

Aparatura doświadczalna (rysunek 1) — składała się z kontaktowego reaktora fluidalnego (7), zagrzewaczy powietrza i mieszanki (5,5'), parownika naftalenu (6) oraz zbiorników kondensacyjnych (8). Uzupełnienie aparatury stanowiły urządzenia do tłoczenia powietrza (sprężarka obrotowa 2) oraz przyrządy pomiarowo-kontrolne: do mierzenia przepływu gazów, temperatury i ciśnienia w różnych punktach instalacji.

Kontaktowy reaktor fluidalny (7) stanowiła ogrzewana zewnętrznie i izolowana rura stalowa o nominalnej średnicy 2". W pierwszej części doświadczeń użyto rury ze stali zwykłej, (wymiary rury: dł. 1200 mm, ϕ w 52,5 mm) w części drugiej pracowano na rurze ze stali kwasoodpornej o składzie: C — 0,13%, Cr — 16,12%, Ni — 8,8%, Si — 0,50%, Mo — 0,06%, Fe — 74,39% (wymiary rury: dł. 800 mm, ϕ w — 50,8 mm). U góry i u dołu rura reaktora zakończona była przyłączonymi kołnierzowo stożkami. Dolne kołnierze obejmowały płytkę sitową stanowiącą przepuszczalną dla gazów dno reaktora. Umieszczona nad dnem boczna rurka wypłowa przeznaczona była do wyładowywania kontaktu z reaktora, co odbywało się praktycznie biorąc ilościowo. Rurę reaktora ogrzewano z zewnątrz elektrycznie za pomocą dwóch obwodów z taśmą kantalowej (Kanthal A) umieszczonej w pierścieniach ceramicznych. Prąd w obwodach grzejnych regulowano przy pomocy autotransformatorów.

Zagrzewacz powietrza (5) wykonany był jako bezprzepływowy. Przepływające powietrze omywało kantalową spiralę grzejną. Zagrzewacz mieszanki (5') stanowiła ogrzewana zewnętrznie taśmą kantalową rura ze stali kwasoodpornej wypełniona pierścieniami Raschiga.

Parownik naftalenu (6) pracował na zasadzie oddestylowywania naftalenu w strumieniu przepływającego powietrza. Ogrzane powietrze w ściśle kontrolowanej ilości wprowadzano rurą bełkotkową do stopionego naftalenu utrzymywanego w temp. 100°. Ważenie zbiornika z ładunkiem przed i po doświadczeniu umożliwiało kontrolę ilości odparowanego naftalenu i porównania jej z ilością uprzednio obliczoną. Dodatkowy zbiornik do topienia naftalenu (6') mógł być podłączony do parownika. Nowy ładunek można było wtłoczyć azotem, co pozwalało na pracę całkowicie ciągłą (próby długotrwałe).

Zbiorniki kondensacyjne (8) użyte były jako odbieralniki produktu. Dwie pary zbiorników podłączano na zmianę, co również umożliwiało pracę ciągłą. W każdej parze jeden ze zbiorników posiadał płaszczyznę do chłodzenia wodą lub przedmuchiwany powietrzem.

Posługiwano się odbieralnikami cylindrycznymi o wymiarach: dł. 500 mm, ϕ 250 mm. Spełniały one stawiane im warunki: wydzielony w nich bezwodnik nie ulegał spiekaniu, usuwanie produktu było praktycznie ilościowe, otwieranie i zamykanie zbiorników było proste i trwało b. krótko.

Sprężarka obrotowa (2) dawała b. równy, regulowany za pomocą boczniaka, przepływ powietrza, które zasysane było przez filtr (1) i tłoczone przez łapacz i odoliwiacz (3). Przepływ powietrza mierzono za pomocą rotametu oraz za pomocą zwięzi i manometru różnicowego (powietrze wtórne idące do parownika).

Temperaturę w reaktorze (na wysokości 100 i 500 mm od dna mierzono za pomocą termopar żelazo-konstantan z dokładnością do $\pm 10^\circ$).

Do pomiarów ciśnienia i oporów hydraulicznych złoża używano szklanych manometrów U-rurkowych (9) napełnionych wodą lub bromkiem etylenu.

W przypadku kontaktów łatwo ścierających się między reaktor a odbieralniki włączano cyklon do osadzania unoszącego pyłu kontaktu.

Badania wstępne prowadzono w aparaturze szklanej, której zasadniczą część stanowiła rura (dł. 1000 mm, ϕ 47 mm) zaopatrzona w dno porowate.

Surowce

Zasadniczymi surowcami procesu były naftalen i powietrze. Systematyczne doświadczenia prowadzono przy użyciu technicznego handlowego naftalenu (krystalizowanego) o temp. topn. 78–79°C. Ponieważ w omawianym przez nas procesie koszt naftalenu wpływa decydująco na cenę produktu, w dalszym etapie prac przeprowadzono próby przy użyciu znacznie tańszego i łatwiej dostępnego naftalenu wirowanego o temp. topnienia 70–71°. Czynnikiem utleniającym był tlen zawarty w powietrzu.

Część doświadczalna

Część doświadczalna pracy obejmowała preparatykę kontaktów (w zależności od uzyskiwanych rezultatów eksperymentalnych) oraz badanie tych kontaktów w procesie. Przeprowadzone z przygotowanymi kontaktami próby można podzielić na trzy grupy. Pierwsza obejmowała badania wstępne nad fluidyzacją różnych kontaktów, druga — właściwe badania wpływu poszczególnych parametrów na pracę różnych kontaktów, wreszcie w trzeciej części prowadzono próbę długotrwałą z najskuteczniejszym kontaktem.

Przeprowadzone w kolumnie szklanej badania wstępne obejmowały oznaczanie szybkości krytycznych przepływu dla poszczególnych kontaktów, określanie ciężarów nasypowych i stężeń zawiesiny przy różnych przepływach, badania ścieralności kontaktów.

Wyniki oznaczeń ciężarów nasypowych i szybkości krytycznych ujęto w załączonej tabeli 1. Szybkości krytyczne określono przy pomocy wykresów we współrzędnych $\lg P$ — $\lg W$ lub $\lg C$ — $\lg W$, gdzie: P — ciśnienie na dno kolumny w g/cm², W — szybkość liniowa powietrza w cm/sek (liczona na pustą kolumnę), C — stężenie zawiesiny w g/cm³.

Otrzymane wyniki wykazują, że ciężar nasypowy kontaktu zależy przy danej zawartości tlenku wanadu i danej wielkości ziarna od rodzaju nośnika (od jego ciężaru właściwego), a w przypadku tego samego nośnika od zawartości tlenku wanadu i wielkości ziarna.

Większa zawartość tlenku wanadu i mniejsze ziarna wpływają na wzrost ciężaru nasypowego.

W szerokich granicach od ok. 10,0 do ok. 85,0 cm/sek. zmieniają się również szybkości krytyczne w zależności od rodzaju nośnika, zawartości tlenku wanadu i wielkości ziarna.

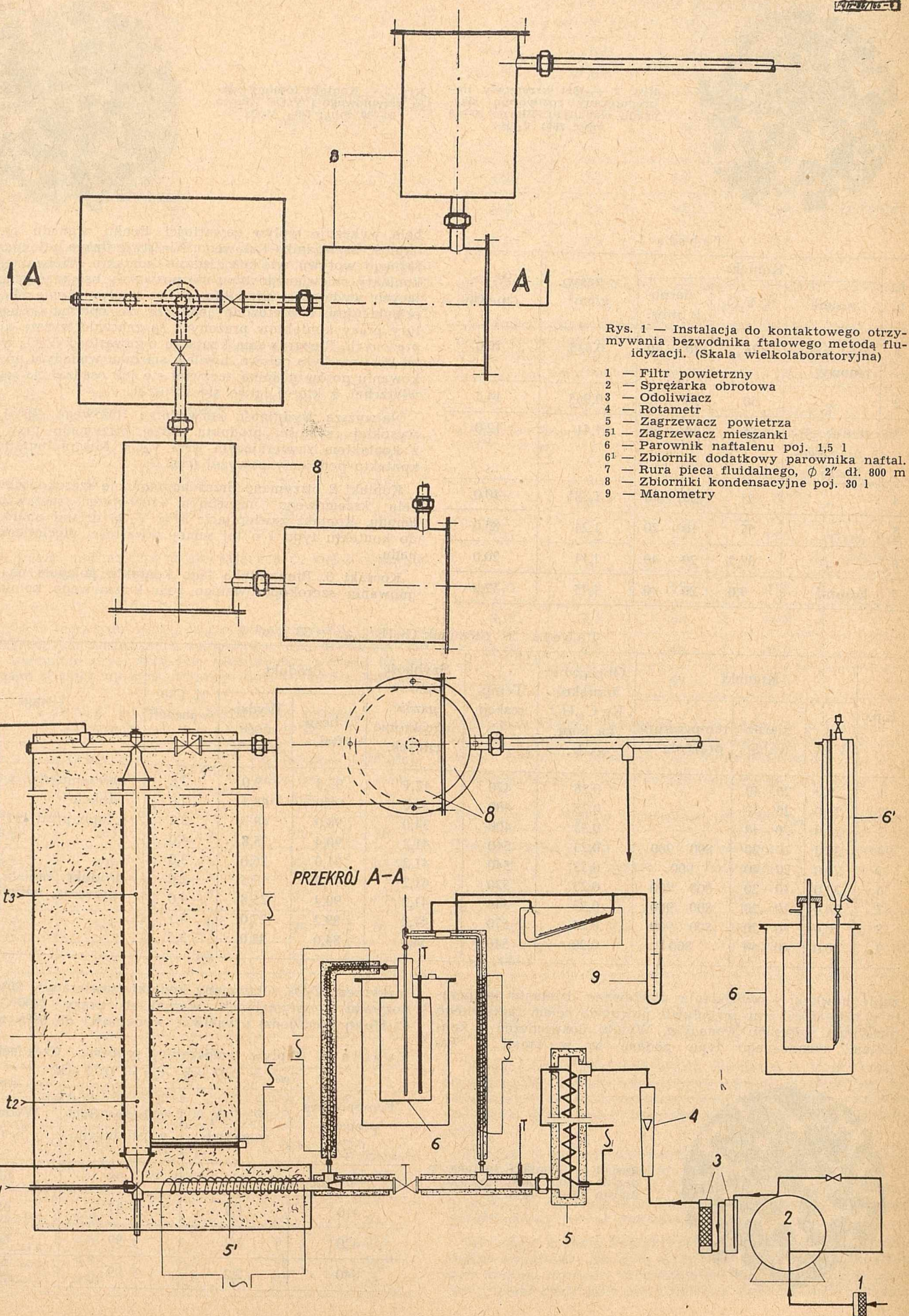
W drugiej części doświadczeń badano systematycznie poszczególne kontakty różniące się nośnikiem, zawartością pięciotlenku wanadu, wielkością ziarna i preparatyką. Obserwowano wpływ temperatury, czasu zetknięcia się mieszanki reakcyjnej z kontaktem oraz wpływ stosunku naftalen — powietrze w mieszance.

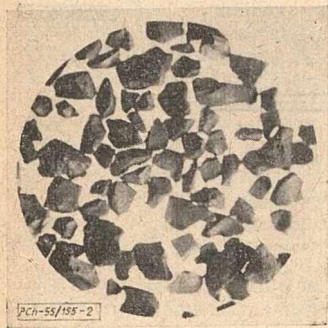
Badając dla danego kontaktu wpływ temperatury utrzymywano na stałym poziomie pozostałe parametry tj. czas zetknięcia i stosunek naftalen — powietrze. Odpowiednio postępowano przy badaniach wpływu czasu zetknięcia i stosunku naftalen — powietrze. Czas zetknięcia pozostawał stały, gdy utrzymywano w piecu określoną niezmienną ilość kontaktu i niezmiennie przepływy.

Najskuteczniejsza regulacja czasu zetknięcia polegała na zmianie ilości kontaktu, aczkolwiek i zmiana przepływu powietrza przy stałej ilości kontaktu pociągała za sobą również zmianę czasu zetknięcia. Czas zetknięcia (w sek) mierzono stosunkiem objętości zajmowanej przez „fazę fluidalną” (w ml) do przepływu objętościowego mieszanki (w ml/sek). Potrzebną do obliczenia objętości fazy fluidalnej wysokość złoża określano z pomiaru oporów hydraulicznych słupa kontaktu lub przez modelowanie w rurze szklanej.

Kontakty otrzymywane przez impregnację. Preparatyka, badania

Kontakt 1. Otrzymywano przez impregnowanie szerokoporowatego żelu krzemowego roztworem siarczanu wanadylu (siarczan wanadylu przygotowany wg metody podawanej w raportach alianckich^{11, 24, 25)}). Stosowano kontakty o różnej zawartości V₂O₅ (9 — 26%) i różnej wielkości ziarna (10 — 60 mesh). Niektóre kontakty były poddawane prażeniu dla zredukowania sorpcyjnych własności nośnika. Kontakty po





Rys. 2 — Żel krzemowy impregnowany roztworem siarczanu wanadylu. Ziarno 20—40 mhs; 26% V₂O₅



Rys. 3 — Kontakt topiony z żelu krzemowego i V₂O₅. Ziarno 20—40 mhs; 50% V₂O₅

Tabela 1.

L. p.	Kontakt			γ nasyp. g/cm ³	W kr. cm/sek
	nośnik	% V ₂ O ₅	ziarno w mhs.		
1	żel. krzemowy	26	20 — 40	0,635	10,0
2	„	50	20 — 40	0,965	14,5
3	tlenek glinu z kaolinem	55	40 — 60	1,41	12,0
4	„	55	20 — 40	1,385	40,0
5	„	55	10 — 20	1,24	85,0
6	„	37,5	20 — 40	1,11	20,0
7	korund	9,0	20 — 40	1,75	52,0

bela wykazuje wpływ zawartości tlenku wanadu na wydajność bezwodnika ftalowego. Nie stwierdzono natomiast wyraźnego wpływu wielkości ziarna kontaktu. Wobec tego, że kontakty omawianego typu nie pozwalały osiągnąć zadowalających wydajności produktu, próby miały jedynie charakter orientacyjny. Stwierdzono jednakże, że optymalne temperatury pracy kontaktów prażonych są znacznie wyższe niż nieprażonych. Preparowanie kontaktu o zawartości V₂O₅ wyższej od 26% nie było celowe, bowiem siarczan wanadylu po zablokowaniu porów nośnika zaczynał się już osadzać na jego powierzchni, z której łatwo się skruszał.

Najwyższą wydajność bezwodnika ftalowego (48%) przy wysokiej czystości produktu (98%) otrzymano przy pracy z kontaktem zawierającym 26% V₂O₅. Mikrofotografię tego kontaktu podajemy powyżej (rys. 2).

Kontakt 2 otrzymano przez impregnację szerokoporowatego żelu krzemowego nasyconym roztworem metawanadanu amonu. Kontakt zawierający 20% V₂O₅ działał analogicznie do kontaktu typu I o tej samej zawartości pięciotlenku wanadu.

Kontakt 3. Preparatyka tego kontaktu polegała na impregnowaniu szerokoporowatego żelu krzemowego koloidalnym

Tabela 2. Stosunek C₁₀H₈/p_{ow.} = 33 g/m³

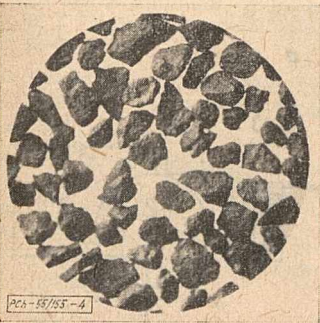
L.p.	Kontakt			Obciążenie kontaktu Kg C ₁₀ H ₈ /kg kont. godz.	Temp. reakcji °C	Szybkość liniowa gazów w reaktorze cm/sek.	Produkt		% CO ₂ w gazach	Uwagi
	% V ₂ O ₅	ziarno (mhs)	temperatura prażenia °C				% bezw. ftal.	Wydajność mol %		
1	9,0	20—40	—	0,26	420	17,1	93,5	3,0	3,5	naftochinony w produkcji
2	26,0	20—40	—	0,25	400	34,0	98,0	48,3	2,0	
3	26,0	20—40	—	0,33	400	34,0	98,0	48,3	2,2	
4	20,0	10—20	800—900	0,23	540	41,2	90,4	25,8	4,0	produkt zaniecz. nieprzereag. naftalen,
5	20,0	20—40	900	0,33	540	41,2	91,0	26,0	3,0	
6	20,0	10—20	800—900	0,23	520	41,2	77,9	17,5	3,6	
7	20,0	10—20	800—900	0,23	545	41,2	90,4	25,8	4,0	
8	20,0	10—20	800—900	0,24	570	41,2	89,2	27,0	4,1	
9	20,0	40—60	800	0,20	540	34,4	84,0	22,0	3,5	

impregnowaniu i wysuszeniu poddawano działaniu temperatury 450—550°C przy przepływie powietrza celem całkowitego rozłożenia siarczanu wanadylu. Wyniki doświadczeń z kontaktami omawianego typu podane są w tabeli 2. Ta-

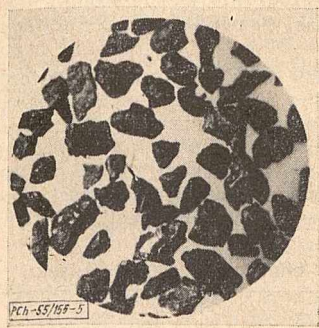
roztworem V₂O₅. Otrzymany kontakt (zawierający 20% V₂O₅) pozwalał w optymalnych warunkach pracy (400°C, 280 g C₁₀H₈/kg kont/godz) uzyskiwać wydajności do 61% przy za-

Tabela 3. Wpływ temperatury procesu. Czas zetknięcia τ_{300°} = 0,37 sek τ_{20°} = 0,73 sek

Temperatura procesu (°C)	% CO ₂ w gazach	% bezw. ftal. w produkcie	Wydajność % mol.
405	2,0	98	63,5
410	1,9	97	67,5
420	2,2	99	63,0
440	2,2	99	55,5



Rys. 4 — Kontakt topiony z tlenku glinu z kaolinem i V₂O₅. Ziarno 20—40 mhs, 55% V₂O₅



Rys. 5 — Kontakt topiony z korundu i V_2O_5 . Ziarno 20–40 mhs, 9% V_2O_5

wartości bezwodnika ftalowego w surowym produkcie 97%. Wadą kontaktu były niezadowalające własności mechaniczne (silne pylenie), które powodowały szybki spadek aktywności kontaktu. Próby nadtopienia pięciotlenku wanadu na powierzchni nośnika prowadziły do otrzymywania kontaktów o lepszych

Tabela 4. Wpływ czasu zetknięcia

Temperatura procesu (°C)	τ_{300° (sek)	% CO_2 w gazach	% bezwodnika ftal. w prod.	Wydajność % mol.
420	0,28	2,0	98	59,0
420	0,37	2,2	98	63,0
410	0,49	1,8	96	61,5

własnościach mechanicznych ale dających b. niskie wydajności bezwodnika ftalowego.

Kontakty topione

Kontakty tego typu otrzymywano przez nasycanie nośników o własnościach sorpcyjnych stopionym pięciotlenkiem wanadu względnie przez stapianie pięciotlenku wanadu na powierzchni nośnika nie posiadającego tych własności. Kontakty

Tabela 5. Wpływ temperatury procesu ziarno 20–40 mhs % $V_2O_5 = 55$

τ_{300° (sek)	Temp. procesu (°C)	% CO_2 w gazach	% bezwodnika ftal. w produkcie	Wydajność %
0,23	405	1,6	95	56
0,23	420	1,8	95	63,5
0,23	440	1,7	97	63,5
0,23	465	1,9	96	51
0,37	380	1,8	95	54
0,37	410	1,9	97	60
0,37	430	2,2	97	63
0,37	460	2,0	97	57

Tabela 6. Wpływ temperatury procesu ziarno 20–40 mhs % $V_2O_5 = 55$

τ_{300° (sek)	Temp. procesu (°C)	% CO_2 w gazach	% bezwodn. ftal. w produkcie	Wydajność % mol.
0,21	430	1,7	97	59
0,23	440	1,7	97	63,5
0,29	430	1,7	98	64,5
0,37	430	2,2	97	63

Tabela 7. Wpływ temperatury procesu. ziarno 20–40 mhs, % $V_2O_5 = 37,5$, $\tau = 0,38$ sek

Temp. procesu (°C)	% CO_2 w gazach	% bezwodn. ftalowego	Wydajność % mol.	Uwagi:
400	2,3	98	42,3	ślady naftochinonów
420	2,3	98	46,7	„
440	2,4	98	42,3	„
460	3,0	98	31,6	

na nośnikach sorpcyjnych wymagały wysokich zawartości V_2O_5 .

Kontakt 4. Przygotowano z V_2O_5 naniesionego drogą stapiania na szerokoporowaty żel krzemowy. Kontakt zawierał 50% V_2O_5 . Wielkość ziarn kontaktu 20–40 mhs. Kontakt 4 przed użyciem do doświadczeń (podobnie jak i inne kontakty tego

Tabela 8. Wpływ czasu zetknięcia ziarno 20–40 mhs, % $V_2O_5 = 37,5$, temperatura procesu 420°C

τ_{300° (sek)	% CO_2 w gazach	% bezwodn. ftalowego	Wydajność % mol.	Uwagi:
0,27	2,2	98	45,7	ślady naftochinonów
0,33	2,3	98	42,3	
0,38	2,3	98	46,8	
0,43	2,7	98	40,0	
0,53	2,9	98	34,0	

typu) aktywowano fluidyzując 2–3 godzin w przepływie powietrza w temp. 500–550°C. Wygląd tego kontaktu w powiększeniu 10-krotnym pokazany jest na mikrofotografii (rys. 3).

Wyniki badania tego kontaktu zawarte są w tabelach 3 i 4.

Tabela 9. Wpływ temperatury procesu $\tau_{300^\circ} = 0,23$ sek

Temp. procesu °C	% CO_2 w gazach	% bezwodn. ftalowego	Wydajność % mol.
425	1,8	98,0	63,7
435	2,0	99,5	72,5
440	1,6	97,5	75,0
455	1,6	98,8	70,6
490	1,8	98,0	62,0

Produkt: białe igły bezwodnika ftalowego o lekko drażniącym zapachu. Kontakt odznaczał się dobrymi własnościami mechanicznymi. Nie stwierdzono spadku aktywności kontaktu w czasie wykonanych trzydziestu 2–3-godzinnych doświadczeń.

Kontakt 5. Nośnik zawierał tlenek glinu z dodatkiem kaolinu. Wyniki prób z kontaktami zawierającymi 55 i 37,5% V_2O_5 podane są w tabelach 5, 6, 7, 8. Do doświadczeń użyto kontakt o ziarnie 20–40 mesh. Kontakt ten w powiększeniu 10-krotnym przedstawiony jest na mikrofotografii (rys. 4).

Jak widać z tabel kontakty tego typu pozwalały otrzymać dobre wydajności (do 65% mol) przy całkowicie zadowalającym stopniu czystości produktów (97 — 99%). Jednakże surowy produkt miał lekko szary odcień i zawierał ślady zwęgla.

Własności mechaniczne kontaktu były bardzo dobre (kontakt można uważać za praktycznie nieścieralny w warunkach pracy). Kontakt zawierający więcej pięciotlenku wanadu (55%) pozwalał na uzyskiwanie wyższych wydajności niż osiągnięte w doświadczeniach z kontaktem zawierającym 37,5% V_2O_5 (patrz tabele).

Nie stwierdzono spadku aktywności kontaktu w ciągu przeprowadzonych z nim trzydziestu pięciu 2—3 godzinnych doświadczeń.

Kontakt 6 przygotowano z korundu A o ziarnie 20 — 40 mhs i pięciotlenku wanadu. Kontakt zawierał 9% V_2O_5 .

Na mikrofotografii (rys. 5) przedstawiony jest wygląd tego kontaktu przy 10-krotnym powiększeniu. Wyniki doświadczeń z tym kontaktem podają tabele 9 i 10.

Kontakt na korundzie posiada następujące zalety:

- 1) Produkt był śnieżno-biały i nie zawierał naftochinonów. Uzyskiwano produkty zawierające powyżej 99% bezwodnika ftalowego o temp. topnienia 130—131,4°C. Analiza wykazała obecność bezwodnika maleinowego (ok. 1%).
- 2) Kontakt w optymalnych swoich warunkach pracy (patrz tabela) regularnie dawał dobrą wydajność bezwodnika — ok. 75%.
- 3) Kontakt pracował dobrze przy dużych obciążeniach (krótkie czasy zetknięcia).
- 4) Koszt kontaktu niewysoki głównie ze względu na niską zawartość V_2O_5 .

Wadą kontaktu jest pewna skłonność do ścierania się. Kontakt poddany 150 godzinnej fluidyzacji utracił ok. 0,3% swojego pierwotnego ciężaru.

Na przykładzie kontaktu korundowego zbadano wpływ zmiennego stosunku naftalenu do powietrza na wydajność produktu. Rezultaty ujęte są w tabeli 11.

Z tabeli wynika, że optymalną dla kontaktu korundowego jest zawartość ok. 33 g naftalenu w 1 m³ powietrza.

Taki stosunek naftalenu do powietrza stosowano przeważnie w niniejszych doświadczeniach.

Zgadza się to z danymi pochodzącymi ze źródeł niemieckich dla metody z kontaktem nieruchomym.¹¹⁾

Kontakt 7 otrzymano przy użyciu aktywnego tlenku glinu jako nośnika. Kontakt zawierający 50% tlenku wanadu odznacza się dobrymi własnościami mechanicznymi. Przeprowadzone na tym kontakcie wstępne doświadczenia wykazały jego zalety wyrażające się dobrą wydajnością (ok. 70% mol.), wysoką czystością produktu (99%) przy niskiej optymalnej temperaturze procesu (360°) i możliwości stosowania wysokich obciążeń kontaktu (0,2 kg/kg. kont. godz.). Kontakt ten jest obecnie przedmiotem dalszych doświadczeń.

Tabela 10. Wpływ czasu zetknięcia temp. 440°C

τ_{300° sek	% CO_2 w gazach	% bezwodn. ftalowego	Wydajność % mol.
0,18	1,5	98,0	52,5
0,20	1,5	98,0	63,0
0,23	1,6	97,5	75,0
0,28	1,6	98,2	66,5
0,31	1,8	98,5	61,5

Próba przy użyciu naftalenu wirowanego

Użyto w miejsce dotychczas stosowanego naftalenu krystalizowanego surowiec o znacznie niższej czystości — naftalen wirowany o temp. topnienia 70 — 71°C, zawierający ok. 70% czystego naftalenu. Ze 100 g wirowanego naftalenu uzyskano 60 g surowego bezwodnika ftalowego o czystości 98%. Wydajność w przeliczeniu na zawarty w surowcu naftalen wynosi ok. 70%.

Metody analityczne

Metody analityczne produktu otrzymywanego w procesie utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego sprowadzają się do oznaczania tego ostatniego wobec ubocznych, pośrednich i następczych produktów reakcji oraz niekiedy do ozna-

czania poszczególnych zanieczyszczeń. Surowy bezwodnik ftalowy zawiera najczęściej domieszki bezwodnika maleinowego oraz naftochinonów^{26, 19)}.

W niniejszej pracy dla analizy produktów na zawartość bezwodnika ftalowego posługiwano się metodą podaną przez M. M. Marsica²⁶⁾ polegającą na acydymetrycznym oznaczaniu łącznej zawartości kwasów w próbce, usunięciu na drodze ekstrakcji domieszek naftalenu, naftochinonów i smół, a następnie na nadmanganometrycznym oznaczaniu zawartości kwasu maleinowego w wodnym roztworze po ekstrakcji.

Tabela 11. temp. procesu 440°C, $\tau_{300^\circ} = 0,23$ sek

Stosunek $C_{10}H_8$ /pow. (g/m ³)	% bezw. ftal. w prod.	Wydajność w % mol.
27,8	ok. 99	64,2
33,3	97,5	75,0
40,5	99,0	68,0
43,2	99,0	65,5

Zawartość bezwodnika ftalowego w próbce obliczano ze wzoru:

$$Z = \frac{(ml_{Na} \cdot n_{Na} - 1/5 \cdot ml_K \cdot n_K) 148}{2000 G} \cdot 100$$

gdzie: Z — % bezwodn. ftalowego

G — ciężar próbki (g)

ml_{Na} — ilość ml zużytego roztw. NaOH

n_{Na} — normalność roztworu NaOH

ml_K — ilość ml zużytego roztw. $KMnO_4$

n_K — normalność roztworu $KMnO_4$

Dokładniejszą jakkolwiek bardziej pracochłonną metodą analityczną opracowano w Instytucie Chemii Ogólnej²⁷⁾. Polega ona na wagowym oznaczaniu kwasów maleinowego i ftalowego strąconych w postaci soli potasowych, a następnie na miareczkowaniu nadmanganometrycznym oznaczaniu zawartości kwasu maleinowego i uwzględnianiu tej zawartości jako poprawki we wzorze:

$$Z = \frac{61,13 g - 1,175 (ml_K \cdot n_K - ml_t \cdot n_t)}{G}$$

gdzie: G — ciężar wziętej do analizy próbki (g)

g — ciężar osadu (g)

ml_K — ilość ml użyt. nadmanganianu

n_K — normalność roztworu nadmanganianu

ml_t — ilość ml zużytego tiosiarczanu

n_t — normalność tiosiarczanu

z — % bezwodnika ftalowego

Zawartość naftochinonów w surowym produkcie oznaczyć można szybko przez miareczkowanie alkoholowego roztworu próbki tiosiarczanem sodowym wg metody podanej w literaturze¹⁹⁾.

$$Ch = \frac{ml_t \cdot n_t \cdot M_{ch}}{2000 \cdot G} \cdot 100$$

gdzie: Ch — zawartość naftochinonów w próbce (%)

ml_t — ilość ml zużytego roztw. $Na_2S_2O_3$

n_t — normalność roztworu $Na_2S_2O_3$

M_{ch} — ciężar cząsteczek. naftochinonu

G — ciężar próbki (g)

W czasie trwania doświadczeń przeprowadzano stałą kontrolę zawartości CO_2 w gazach wylotowych. Zawartość procentowa CO_2 wahała się w dość szerokich granicach 1,6 — 5% osiągając minimum przy stosowaniu kontaktów, dających najwyższe wydajności bezwodnika ftalowego.

Przeprowadzony bilans materiałowy dla prób, w których uzyskano najwyższe wydajności, wykazał, że ilości CO_2 w ga-

zach wylotowych są mniejsze niż to wynika z obliczeń. Analiza gazów na zawartość tlenku węgla ujawniła zawartość ok. 0,5% CO, która to ilość wzięta pod uwagę w obliczeniach zamyka bilans z dokładnością leżącą w granicach błędu pomiarów.

О м о в и е н и е в ы н и к о в

1. Wyniki badań szeregu kontaktów wanadowych, różniących się nośnikiem i preparatyką, wskazują na ujemny wpływ sorpcyjnych własności nośnika na wydajność produktu we fluidalnym procesie utleniania naftalenu do bezwodnika ftalowego. Częściowe lub całkowite wyeliminowanie tych własności przez obróbkę termiczną lub zablokowanie porów (impregnacja żelu krzemowego koloidalnym roztworem V_2O_5 oraz kontakty topionej wyraźnie wpływało na podwyższenie wydajności produktu w procesie.
2. Kontakty, otrzymane przez impregnację szerokoporowatego żelu krzemowego roztworem siarczanu wanadylu wykazywały wzrost pożądanych własności katalitycznych ze wzrostem zawartości V_2O_5 w kontakcie.
3. Kontakty typu topionego pozwalały na otrzymywanie dobrych wydajności bezwodnika ftalowego (60—75% mol) przy wysokim stopniu czystości produktu (do 99%). Kontakty na nośnikach sorpcyjnych (żel krzemowy, tlenek glinu) odznaczały się b. dobrymi własnościami mechanicznymi, jednakże wymagały stosowania wysokich zawartości pięciotlenku wanadu (50—60%). Kontakt na korundzie zawierał 90% pięciotlenku wanadu, jednakże wykazywał pewne tendencje do ścierania się, zwłaszcza w czasie pierwszych kilkudziesięciu godzin doświadczeń.
4. Określono następujące granice optymalnych warunków prowadzenia procesu dla opisanych kontaktów:
 - a) temperatura procesu 360—440°C
 - b) czas zetknięcia 0,2—0,3 sek
 - c) szybkości liniowe przepływu gazów w reaktorze 30—40 cm/sek dla kontaktów impregnowanych 40—60 cm/sek dla kontaktów topionych
 - d) stosunek naftalen/powietrze (określony dla kontaktu 6) odpowiadający zawartości ok. 33 g naft./m³ pow.
 - e) wielkość ziarna (20—40) mhs, tj. 0,84 do 0,42 mm, co odpowiada średniej wielkości ziarna 0,594 mm
5. Stosowane w procesie obciążenia kontaktu były wyjątkowo wysokie i dochodziły do 300 g naftalenu/litr przestrz. reakc. godz. (wobec 30 do 100 g/litr godz. dla metod z kontaktem nieruchomym). Stanowi to jedną z głównych zalet metody.
6. Otrzymywane produkty odznaczały się wysoką czystością i mogą być wprost użyte jako półprodukty w wielu procesach technologicznych, bez poddawania ich oczyszczaniu (rafinacji, destylacji).
7. Wykazano możliwość otrzymania czystego produktu (98%) z wydajnością ok. 70% przy użyciu jako surowca naftalenu wirowanego o temp. topn. 70—71°. Wpłynąć to może decydująco na obniżenie kosztów przyszłej produkcji.
8. Nie stwierdzono korozji wewnętrznej ścianki rury reaktora zarówno przy pracy na reaktorze ze stali zwykłej jak i kwasoodpornej.

Otrzymano 29.XII.54

Краткое изложение

Исследован контактный процесс в кипящем слое окисления нафталина до фталевого ангидрида на ванадиевых катализаторах. Получен и исследован ряд катализаторов различающихся носителями, количеством пятиоксида ванадия, величиной зерна и также способом получения. Исследованы условия процесса в кипящем слое отдельных катализаторов и их устойчивость на истирание. Исследовано

влияние отдельных параметров процесса (температура, время контакта, соотношение нафталина и воздуха) на выход и чистоту продукта. Наилучшие результаты (до 75% молярного выхода при чистоте сырого продукта ок. 99% и напряженности катализатора до 300 г нафталина/литр катализатора/час) получены при применении контакта плавленного с пятиокисью ванадия на корунде. Основным достоинством метода по сравнению с известными процессами с неподвижным катализатором является в несколько раз большая возможность напряженности катализатора и также получение фталевого ангидрида большой чистоты.

Summary

The catalytic process of oxidising naphthalene to phthalic anhydride by fluidisation of vanadium catalysts has been examined. Several catalysts on different carriers, with various content of vanadium pentoxide and different grain size, prepared by various methods, have been investigated. The conditions of fluidisation of individual catalysts and their resistance to abrasion have been studied. The influence of individual parameters of the process, including: temperature, time of contact, ratio of naphthalene to air, on the yield and purity of the product has been discussed. The best results (ca 75% molar yield, purity ca 99% and the feed rate of catalyst up to 300 g naphthalene/litre of catalyst/hour) have been obtained by using a melted catalyst of vanadium pentoxide on corundum. The principal advantage of the method, in comparison with the known processes with immovable catalyst, consists in the possibility of applying several times higher feed rate of catalyst and the high purity of phthalic anhydride obtained.

L i t e r a t u r a

1. Ullmann, *Chemische Apparatur und Verfahrenstechnik*, München — Berlin 1951
2. Sittig M., *Chem. Eng.*, **60**, 219 (1953)
3. Lee J., *Chem. Eng.*, **52**, 100 (1945)
4. *Pat. amer.* 2, 489, 346 (1949)
5. *Pat. amer.* 2, 489, 347 (1949)
6. *Pat. amer.* 2, 526, 689 (1950)
7. *Pat. amer.* 2, 471, 853 (1949)
8. *Pat. kanad.* 450, 040 (1949)
9. *Pat. amer.* 2, 474, 583 (1949)
10. *Pat. amer.* 2, 449, 190 (1948)
11. *BIOS* Nr 1597
12. *Pat. amer.* 2, 510, 803 (1950)
13. *Pat. amer.* 2, 474, 001 (1949)
14. *Pat. amer.* 2, 294, 130 (1942)
15. Kinney C., Pincus I., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2880 (1951)
16. *Pat. hol.* 64, 824 (1949)
17. *Pat. hol.* 63, 987 (1949)
18. Worózców N. N., *Osnovy Sintieza Promiežutocznych Produktow i Krasitielej*, Moskwa 1950
19. Shreve R., Welborn R., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 279 (1943)
20. Ciborowski J., Młodziński B., *Przem. Chem.*, **IX**(32), 443 (1953)
21. Ciborowski J., Młodziński B., *Przem. Chem.*, **VIII**(31), 49 (1952)
22. Ciborowski J., Roszak J., *Przem. Chem.*, **VIII**(31), 244, (1952)
23. Ciborowski J., Leśniewicz L., *Przem. Chem.*, **VIII**(31), 501, 544 (1952)
24. *FIAT* Nr 649
25. *BIOS* Nr 935
26. Marsic M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2312 (1940)
27. Struszyński M., Bellen N., Bellen Z., *Przem. Chem.*, **IX**(32), 243 (1953)
28. Margulies Z., *Przem. Chem.*, **X**(33), 505 (1954)

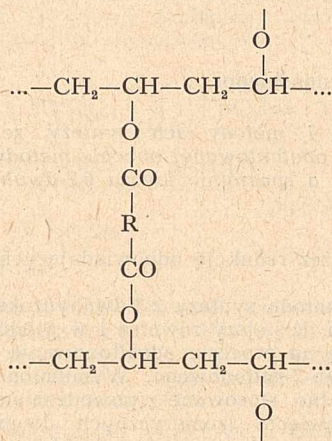
Wśróddrobinowe odwodnienie prowadzić też może do powstania wiązań podwójnych w drobinie polialkoholu winylowego (5).

Wśród usieciowujących czynników chemicznych rozróżniamy:

1. pewne związki nieorganiczne tworzące z polialkolem winylowym połączenia kompleksowe kosztem przypadkowych wiązań poprzecznych między liniowymi cząsteczkami polialkoholu,
2. pewne dwufunkcyjne związki organiczne powodujące właściwe usieciowanie dzięki powstaniu wiązań poprzecznych.

Spośród czynników zaliczonych do grupy pierwszej proponowano borany, kwas borowy, sole żelaza, chromu, amoniakalny roztwór wodorotlenku miedzi, wodorotlenek sodu i wiele innych (2).

Jako czynników należących do grup 2 używano dwuustrów, dwukwasów, dwualdehydów, polikwasów, niektórych związków wielochlorowcowych (np. 2, 3-dwuchlorodiodksanu) i innych (2). Otrzymane na tej drodze produkty posiadają poprzeczne mostki usieciowujące typu:



Praca niniejsza prowadzona na marginesie badań nad usieciowaniem innych tworzyw miała na celu ilościowe określenie zdolności usieciowującej dwukwasów i zbadanie warunków usieciowania nimi błon z polialkoholu winylowego. Do pomiarów użyto polialkoholu winylowego produkowanego do celów włókienniczych (szlichta do włókien poliamidowych) posiadającego liczbę zmydlenia 150. Lepkość 7% wodnego roztworu polialkoholu w temp. 20°C wynosiła 13 cP.

Jako dwukwasów użyto chemicznie czystego dwuwodnego kwasu szczawiowego i chemicznie czystego kwasu maleinowego.

W temperaturze ok. 50°C w kolbie zaopatrzonej w mieszadło sporządzono 7% wodny roztwór alkoholu. Po przesączeniu otrzymanego roztworu przez lejek Schotta rozdzielono go na szereg porcji, do których dodano różne ilości wodnego roztworu dwukwasu. Otrzymane w ten sposób roztwory wylewano na dokładnie wymyte (mieszaniną chromową, wodą mydlaną, wodą destylowaną), wysuszone i zważone płytki szklane o wymiarach 4,5 × 4 cm. Płytki te umieszczano następnie w suszarce w określonych temperaturach na przeciąg 1,5 godz., po czym ważono je. Zważone płytki zanurzano na określony czas w wodzie destylowanej w naczyniu termostaticznym o temp. 20° ± 0,1°, następnie wyjmowano je, suszono w tej samej temperaturze, jaką stosowano przy otrzymaniu błony i ważono. Wodoodporność błon charakteryzowano ubytkiem ciężaru w % pierwotnego ciężaru błony.

W trakcie pomiarów zmieniano następujące parametry: zawartość dwukwasu, czas moczenia płytki z błoną w wodzie i temperaturę usieciowania (suszenia).

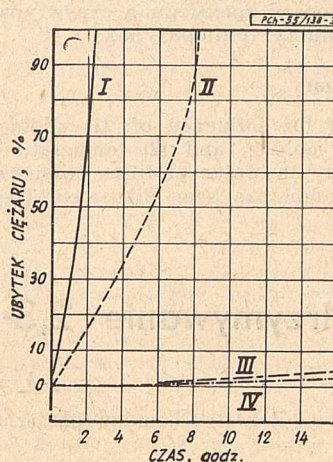
W pierwszej serii doświadczeń zbadano rozpuszczalność w wodzie błon z polialkoholu winylowego modyfikowanego różnymi ilościami kwasu szczawiowego i kwasu maleinowego.

Temperatura usieciowania wynosiła we wszystkich wypadkach 150° ± 5°.

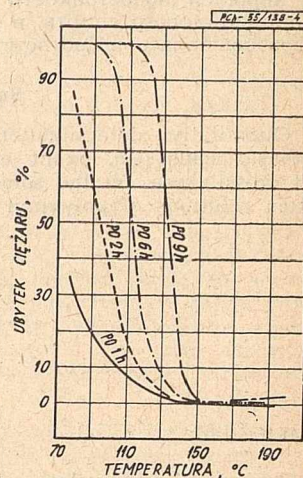
W następnej serii doświadczeń zbadano rozpuszczalność w wodzie błon z modyfikowanego polialkoholu winylowego otrzymanych w różnych temperaturach usieciowania.

Na rys. 3 przedstawiono ubytek ciężaru błony ze wzrostem czasu moczenia dla błon modyfikowanych kwasem szczawiowym (stosunek wag. kwasu szczawiowego do alkoholu, jak 0,36 : 1) i suszonych w temperaturach 80°C ± 5° (krzywa I),

110° ± 5° (krzywa II), 150° ± 5° (krzywa III) i 180° ± 5° (krzywa IV). Dla przejrzystości podano te same wyniki w układzie współrzędnych: ubytek ciężaru — temperatura usieciowania na rys. 4.

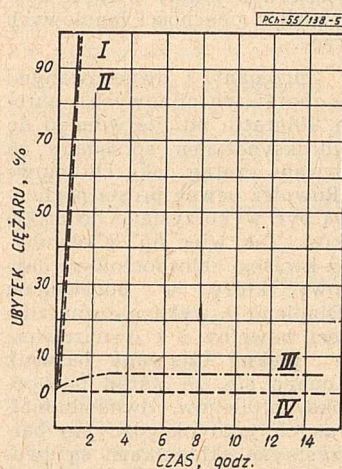


Rys. 3

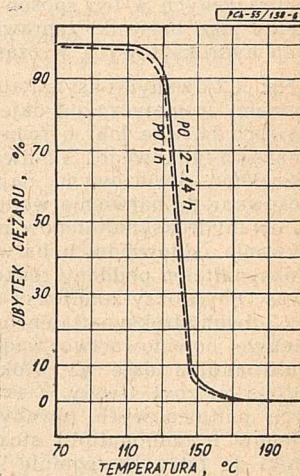


Rys. 4

Na rys. 5 przedstawiono ubytek ciężaru błony ze wzrostem czasu moczenia dla błon modyfikowanych kwasem maleinowym (stosunek wag. kwasu maleinowego do polialkoholu winylowego, jak 0,33 : 1) i suszonych w temperaturach 80° ± 5° (krzywa I), 110° ± 5° (krzywa II), 150° ± 5° (krzywa III) i 180° ± 5° (krzywa IV).



Rys. 5



Rys. 6

Te same wyniki podano w układzie współrzędnych: ubytek ciężaru — temperatura usieciowania na rys. 6.

Jak widać dodatek dwuzasadowego kwasu typu kwasu szczawiowego i maleinowego do wodnego roztworu polialkoholu winylowego zwiększa wybitnie wodoodporność otrzymanych błon. Dla polialkoholu winylowego stosowanego w niniejszej pracy optymalnymi warunkami okazały się: temperatura usieciowania w zakresie 150 — 190°C i ilości kwasów 0,3 (i więcej): 1 w stosunku do polialkoholu winylowego.

Spadek rozpuszczalności w wodzie błon z polialkoholu winylowego modyfikowanego dwukwasami w porównaniu z błonami z czystego polialkoholu (patrz rys. 1 i 2) tłumaczyć sobie należy estyfikacją zachodzącą niezależnie od zwykłej termicznej eteryfikacji polialkoholu i dodatkowo jeszcze usieciowującą drobiny polialkoholu winylowego.

Szeroką doskonałą własnością błon z usieciowanych polialkoholów winylowych gwarantuje ich zastosowanie.

Otrzymano 1.X.54

Краткое изложение

Изложено количественное определение влияния прибавок двуосновных кислот (щавелевой и maleиновой к ра-

створам поливинилового спирта и также влияние температуры образования трехмерной структуры на растворимость в воде пленок, изготовляемых из таких растворов. Описаны результаты исследований, свидетельствующие о хорошей водостойкости пленок из модифицированного поливинилового спирта, в которых трехмерная структура образовывалась в соответственных температурах.

Summary

Quantitative determination of the influence of: (1) adding dibasic acids (e.g. oxalic and maleic), and (2) temperature of crosslinking, on the solubility in water of films obtained from solutions of polyvinyl alcohol has been discussed. The

results of investigation showed that the film from modified polyvinyl alcohol crosslinked at appropriate temperatures had good resistance to moisture.

Literatura

1. H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *Ber.* **60**, 1782 (1927)
2. I. Jones, *Brit. Plastics*, **15**, 380 (1943)
3. *Patent niemiecki* 728445
4. F. Kainer, *Polivinyllkohole, ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung*, Stuttgart 1949
5. I. P. Łosjew, G. S. Pietrow, *Chimija iskustwiennych smol*, Moskwa — Leningrad 1951

Otrzymywanie 2,3-dwuhydroksynaftalenu

L. Prajer

547.655.1.07

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Omówiono przemysłowe zastosowania izomerycznych dwuhydroksynaftalenów i metody ich syntezy ze szczególnym uwzględnieniem 2,3-dwuhydroksynaftalenu. Podano zasadnicze założenia nowej, opatentowanej obecnie metody bezciśnieniowego (pod normalnym ciśnieniem) odsulfonowania kwasów arylosulfonowych, a specjalnie kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego.

Śród dziesięciu izomerycznych dwuhydroksynaftalenów wszystkie znalazły zastosowanie w technologii barwników. Stanowią one komponentę w grupie barwników azowych, sprzęgając z dwuazowanymi zasadami organicznymi. Niektóre z otrzymanych w ten sposób związków uzyskały większe znaczenie jako barwniki zaprawowe dzięki obecności fenolowych grup hydroksylowych w cząsteczce.

Np. 1,2-dwuhydroksynaftalen sprzęgany z dwuazowanymi aminami aromatycznymi daje na zaprawach glinowych i chromowych barwne laki o różnych kolorach: od czerwonego do niebiesko-fioletowego. 1,5-dwuhydroksynaftalen sprzęgany ze związkami dwuazowymi daje trwałe czarne laki chromowe stosowane do barwienia wełny. Również pewne proste pochodne dwuhydroksynaftalenów mogą być wykorzystane do otrzymywania odpowiednich barwników. Tak więc np. 2,3-dwuhydroksynaftalen poddany reakcji z kwasem chlorooctowym daje kwas 3-hydroksy-2-naftoksy-octowy, który w porównaniu z 2,3-dwuhydroksynaftalem (Dinolem)²⁾ wykazuje znacznie większe powinowactwo względem bawełny i z dwuazowaną p-nitroaniliną daje na włóknie piękny czerwony barwnik zresztą niezbyt trwały.³⁾ Przekonano się, że wśród pochodnych naftalenowych (dwuhydroksynaftalenów, dwuaminonaftalenów i aminonaftoli) stosowanych jako oksydacyjne barwniki do futer, szczególnie korzystnymi składnikami są dwuhydroksynaftaleny. Mogą one być łatwo kombinowane z innymi barwnikami oksydacyjnymi szeregu benzenowego i naftalenowego, dając intensywne i głębokie odcienie, mogą one zastępować pirokatechinę, rezorcynę i in.⁴⁾ Kolory otrzymane przy użyciu tego rodzaju barwników są znacznie trwalsze niż otrzymane przy stosowaniu barwników szeregu benzenowego. Literatura patentowa wskazuje na szerokie zastosowanie ich do barwienia skór, piór itp. np. 1,3-, 1,7-, 2,3-dwuhydroksynaftaleny w mieszaninie z p-fenylenodwuaminą, dwumetylo-fenylenodwuaminą, p-aminofenolem czy naftyleno-1,4-dwuaminą, w obecności utleniającej działającej wody utlenionej⁵⁾ oraz 2,6- i 2,7-dwuhydroksynaftaleny w mieszaninie z p-fenylenodwuaminą wobec nadtlenku wodoru.⁶⁾ Dwuhydroksynaftaleny mogą być użyte również do syntezy cennych lakierów brązowych używanych w poligrafii.⁷⁾

Dwuhydroksynaftaleny otrzymuje się na ogół z odpowiednich kwasów naftalenodwusulfonowych przez stapianie ich z wodorotlenkami alkalicznymi, gdzie w toku reakcji grupy sulfonowe zostają podstawione przez grupy hydroksylowe. Inną mniej ogólną metodą stanowi rozkład hydrolityczny aminonaftoli, dwuaminonaftalenów lub kwasów amino-naftolo-sulfonowych, który przeprowadza się działając rozcieńczonymi kwasami mineralnymi. Podczas tego rozkładu grupy aminowe są substytuowane przez grupy hydroksylowe, a grupa sulfonowa, o ile występuje w produkcie wyjściowym, zostaje zastąpiona przez wodór. 1,2-, 1,4- i 2,6-dwuhydroksynaftaleny można ewentualnie również otrzymać na innej jeszcze drodze,

a mianowicie przez redukcję odpowiadających im naftochinonów.

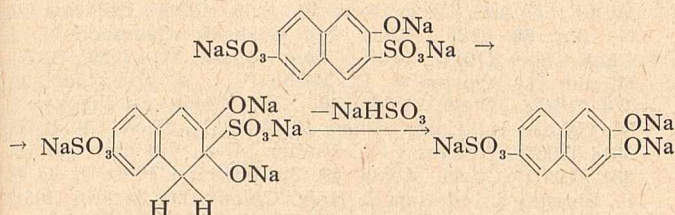
Podstawowa metoda syntezy 2,3-dwuhydroksynaftalenu, stosowana po dzień dzisiejszy również i w produkcji na szeroką skalę, opiera się na procesie odsulfonowania kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego. Wymienione powyżej inne metody syntetyczne, stosowane z powodzeniem w preparatyce pozostałych dziewięciu izomerycznych dwuhydroksypochodnych naftalenu, tutaj na ogół nie znajdują zastosowania ze względu na trudności przygotowania odpowiednich produktów wyjściowych. Również podjęcie szeregu prób zmierzających do otrzymania 2,3-dwuhydroksynaftalenu na drodze dehydrogenacji czy utleniania odpowiednich pochodnych hydronaftalenu⁸⁾ nie dało pożądanych wyników. Trudności te pozostają w ścisłym związku z charakterem chemicznym beta-(2)-jednopodstawionych naftalenu, które wykazują wzmoczoną reaktywność w izonuklearnym położeniu alfa-(1)-, względnie w niektórych położeniach w drugim pierścieniu — w porównaniu z położeniem (3), które może być zaatakowane tylko w nielicznych przypadkach.⁹⁾ W związku ze zmniejszoną reaktywnością położenia (3) bezpośrednia synteza 2,3-dwupodstawionych naftalenów zawsze nasuwała trudności, zmuszając do poszukiwania dróg okężnych.

W r. 1894 opisano¹⁰⁾ dwie metody otrzymywania 2,3-dwuhydroksynaftalenu. Jedną z nich polega na ogrzewaniu kwasu 6-amino-7-hydroksynaftaleno-2-sulfonowego z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi¹¹⁾ w 180—200°. Drugą, jak podkreślono wyżej, zasadniczą metodą syntezy 2,3-dwuhydroksynaftalenu, zaleca ogrzewanie soli sodowej kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego z rozcieńczonym kwasem siarkowym w zatopionej rurze, w temperaturze 180—190°. Tą ostatnią reakcją zajmowali się i inni autorzy¹²⁾. W 1935 r. otrzymano¹³⁾ dobrą wydajność (ok. 65%) reakcji odsulfonowania zachodzącej podczas ogrzewania soli potasowej kwasu dwuhydroksynaftalenosulfonowego z rozcieńczonym kwasem siarkowym w autoklawie, w temperaturze 150—160°. Inna jeszcze¹⁴⁾ metoda otrzymywania 2,3-dwuhydroksynaftalenu opracowana w r. 1922 stanowi bardzo interesujący i dość rzadki przykład reakcji odsulfonowania, przebiegającej w środowisku stężonego ługu sodowego w podwyższonej temperaturze¹⁵⁾. Produktem wyjściowym jest tutaj kwas R, który pod działaniem stopionego wodorotlenku sodowego w temperaturze 300° wymienia jedną z grup sulfonowych (w położeniu 2) na hydroksyl, drugą natomiast (w położeniu 7) na wodór, przechodząc w ten sposób w jednym procesie w 2,3-dwuhydroksynaftalen, w odróżnieniu od omówionych powyżej procesów^{10, 13)} gdzie 2,3-dwuhydroksynaftalen otrzymywano na drodze kwaśnej hydrolizy z pośrednio wyobdrębnianego kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego, który tworzył się podczas alkalicznego stapiania kwasu R w temperaturze ok. 250°.

Znaczne trudności techniczne, jakie napotkano obecnie w otrzymywaniu 2,3-dwuhydroksynaftalenu jedną z wymienio-

nych metod, przyczyniły się do podjęcia prób opracowania innych warunków przekształcenia taniego kwasu R w 2,3-dwu-hydroksynaftalen.

Pierwsze stadium reakcji, której poddano kwas R, polegało na stapianiu go z alkaliem¹³⁾, podczas którego zachodzi zastąpienie jednej grupy sulfonowej w położeniu (2) przez grupę hydroksylową. Druga grupa sulfonowa (w położeniu 7) pozostała w stosowanych warunkach niezmienną. Reakcja substytucji grupy sulfonowej przez hydroksyl była początkowo błędnie rozpatrywana przez Bucherera¹⁷⁾ jako reakcja zmydlania estru kwasu siarkawego, który miał tworzyć się z kwasu sulfonowego. Schemat tej reakcji został podany przez N. N. Woroczowa¹⁵⁾, a potwierdziły go specjalne badania I. A. Makolkina¹⁸⁾. Polega on na addycji cząsteczki wodorotlenku alkalicznego do podwójnego wiązania pierścienia aromatycznego, przy którym występuje grupa sulfonowa i na następnym przegrupowaniu powstałego produktu w odpowiedni związek hydroksylowy. A więc w przypadku omawianej soli kwasu R, w warunkach, w których tylko grupa sulfonowa w położeniu (2) zostaje zastąpiona grupą hydroksylową, schemat przedstawiałby się następująco:

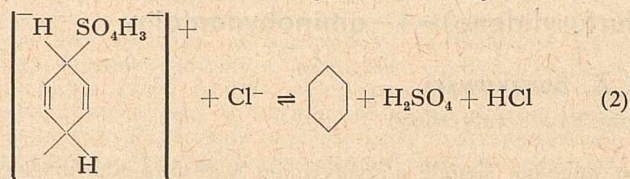
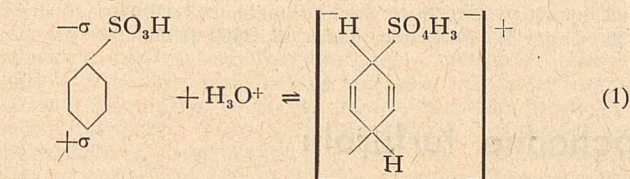


I. A. Makolkin dowiódł w swoich badaniach nad procesem alkalicznego stapiania kwasów sulfonowych z wodorotlenkiem sodu zawierającym izotop O^{18} , że tlen tworzonej grupy fenolowej pochodzi z alkaliów, co potwierdza mechanizm zaproponowany przez Woroczowa.¹⁶⁾

Drugi etap przekształceń wyjściowego kwasu R polegał na kwaśnej hydrolizie otrzymanego kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego¹³⁾, w czasie której odszczepieniu ulegała pozostała grupa sulfonowa, a na jej miejsce wchodził wódor.

Kwaśna hydroliza kwasów arylosulfonowych, prowadząca do odpowiednich węglowodorów i kwasu siarkowego, znana jest już od r. 1870¹⁹⁾. Od tego czasu wykonano bardzo wiele reakcji desulfonacji o niezmiennie doniosłym znaczeniu praktycznym. Reakcje te pozwalają również na przeprowadzenie teoretycznych rozważań nad ich mechanizmem jak i nad zachowaniem się połączeń, w których występują grupy sulfonowe.

Mechanizm ten omówili ostatnio w r. 1953 wyczerpująco radzieccy uczeni A. A. Spryskow i N. A. Owsjankina²⁰⁾ w oparciu o wcześniejsze prace innych badaczy i na podstawie własnych doświadczeń. Przedstawiają oni mianowicie dwa równania, którymi tłumaczą ten mechanizm:



Wprowadzone tu do równań obok anionów samego kwasu sulfonowego jony H_3O^+ i anion kwasu mineralnego (np. solnego), są zawsze obecne w środowisku reakcji kwaśnej hydrolizy.

W badaniach nad reakcjami odsulfonowania ustalono, że przebieg ich zależy od szeregu czynników: od rodzaju substancji, od stężenia kwasu sulfonowego, od stężenia i ilości czynnika hydrolizującego (kwasu solnego, siarkowego, fosforowego), od temperatury²¹⁾. Dla przeprowadzenia odsulfonowania konieczne jest osiągnięcie odpowiedniego tzw. progu temperaturowego; dla niektórych kwasów sulfonowych pod-

no^{22,23)} temperatury, poniżej których nie zachodzi pożądana reakcja. W reakcjach odsulfonowania stosowano najczęściej podwyższone ciśnienie (hydrolizę przeprowadzano w zatopionych rurach lub autoklawach). Poza tym jednak zbadano, że niekiedy z powodzeniem można przeprowadzić kwaśną hydrolizę również pod normalnym ciśnieniem, dobierając tak stężenie roztworu, aby zapewnić minimalną temperaturę reakcji. Produkt odsulfonowania w miarę powstawania usuwany jest ze środowiska reakcji przez destylację z parą wodną^{23,24)} tak, że osiąga się dobrą wydajność procesu.

Kwaśną hydrolizę kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego przeprowadzano dotąd tylko pod zwiększonym ciśnieniem. Ponieważ 2,3-dwuhydroksynaftalen nie jest lotny z parą wodną nie można było więc stosować wyżej podanej modyfikacji, tj. odsulfonowania pod normalnym ciśnieniem przy jednoczesnej destylacji z parą wodną. Udało się jednak w pracy niniejszej wykorzystać z powodzeniem zasadę uzyskania znacznej wydajności procesu odsulfonowania kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego już pod zwykłym ciśnieniem przy usuwaniu ze środowiska reakcji pożądanego produktu.

Podstawą naszych badań były następujące dane: 1) Hydroliza kwasu beta-naftalenosulfonowego odpowiednio rozcieńczonym kwasem siarkowym zaczyna się powyżej temperatury 113° ²⁵⁾. 2) Reakcja hydrolizy zachodzi z tym większą szybkością im wyższe jest stężenie kwasu siarkowego (w pewnych granicach stężeń). Zresztą jest to słuszne tylko w ściśle określonym czasie, gdyż przy długotrwałej reakcji — im wyższe stężenie kwasu siarkowego, tym mniejsza ilość naftalenu w równowadze.²⁶⁾ 3) Obecność grup hydroksylowych w cząsteczce ułatwia hydrolizę kwasów arylosulfonowych¹⁵⁾. 4) Produkt badanej przez nas reakcji odsulfonowania (2,3-dwuhydroksynaftalen) jest rozpuszczalny w organicznych cieczach, m. in. takich jak benzen czy toluen, w odróżnieniu od wyjściowego kwasu dwuhydroksynaftalenosulfonowego, który nie rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach.

W oparciu o te założenia oraz na podstawie obserwacji tworzenia się niewielkiej ilości 2,3-dwuhydroksynaftalenu podczas gotowania kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego z rozcieńczonym kwasem siarkowym pod normalnym ciśnieniem przeprowadzono szereg prób dla ustalenia najkorzystniejszych warunków otrzymania na tej drodze 2,3-dwuhydroksynaftalenu.

Część doświadczalna

Kwas 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowy

Przeprowadzenie reakcji substytucji grupy sulfonowej w położeniu (2) przez grupę hydroksylową w kwasie R, podane przez Fiesera i Martina¹³⁾ należało skorygować. Stop soli R z wodorotlenkiem potasowym (i niewielką ilością NaOH) wprowadzony do lodu z kwasem solnym, w proporcjach podanych przez tych autorów, odrazu wytrąca osad kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego skutkiem zastosowanego nadmiaru kwasu solnego, wg literatury zaś — pozostaje w czerwono-brunatnym roztworze (alkalicznym), który dopiero należy zakwasić. Najkorzystniejszym sposobem postępowania okazało się wprowadzanie alkalicznego stopu do wody, zagotowanie otrzymanego roztworu z węglem odfarbowującym i zakwaszenie przesączonej cieczy kwasem solnym (wg podanych proporcji). Wytrącony osad przekształca się z wody (surowy produkt otrzymany z 45 g soli R rozpuszcza się przy wrznięciu roztworu w 1300 ml wody). Wrzący, zagotowany z węglem i odsączony roztwór wysyca się dwutlenkiem siarki: czerwony roztwór wodny pod wpływem SO_2 przechodzi w jasnożółty, z którego wydziela się biały krystaliczny osad (15 g). Ponowne oczyszczenie polega na rozpuszczeniu w ok. 350 ml wody, zagotowaniu z węglem i wysyceniu przesącza SO_2 , z roztworu tego wykrystalizowuje 10 g osadu.

2,3-Dwuhydroksynaftalen

Kwas 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowy poddawano reakcji odsulfonowania gotując go z kwasem siarkowym o różnych stężeniach (różne temperatury wrzenia roztworów). Wstępne próby wykazały, że gotowanie kwasu 6,7-dwuhydroksynaftaleno-2-sulfonowego (5 g) z 75% kwasem siarkowym (90 ml) powoduje bardzo szybki (w ciągu kilkunastu minut) rozkład ogrzewanej substancji z wydzieleniem czarnego zbi-

tego osadu w brunatno-czarnym roztworze. Kolejne doświadczenia z coraz niżej procentowym kwasem siarkowym wykazały, że dopiero gotowanie wymienionego kwasu sulfonowego z około 40% kwasem siarkowym powoduje zwolna odsulfonowanie bez znacniejszego ciemnienia produktu, tak, że po około 5 godzinach w ekstrakcie eterowym pobranym z próbki roztworu można stwierdzić obecność substancji, która daje z chlorkiem żelazowym barwną reakcję 2,3-dwuhydroksynaftalenu. Produkt reakcji wyekstrahowany eterem i przekrystalizowany z wody w postaci płytek posiadał temperaturę topnienia 159–160° charakterystyczną dla 2,3-dwuhydroksynaftalenu. Wobec tego, że stwierdzono zachodzenie pożądanej reakcji odsulfonowania już pod normalnym ciśnieniem, przeprowadzono liczne doświadczenia nad uzyskaniem odpowiedniej wydajności tego procesu.

Jako czynnik usuwający z kwaśnego środowiska reakcji tworzącą się dwuhydroksylową pochodną naftalenu stosowano np. toluen. Przekonano się również o korzystnym przebiegu procesu przy zastosowaniu innych rozpuszczalników organicznych o wystarczająco wysokiej temperaturze wrzenia, nie wchodzących w reakcje z reagującymi substancjami, a zapewniających większe bezpieczeństwo pracy (niepalność) oraz umożliwiających technicznie łatwiejsze przeprowadzenie ciągłej ekstrakcji (ciecz cięższe od kwaśnego roztworu wodnego, niepalne, np. czterochloroetylen). Środowisko kwaśne korzystne dla procesu odsulfonowania stanowił rozcieńczony kwas siarkowy lub kwas fosforowy (kwas solny okazał się w tym przypadku nieprzydatny). Opracowano metodę dającą około 60% wydajności 2,3-dwuhydroksynaftalenu.¹⁾

Zaobserwowany w ciągu badań fakt niemożności osiągnięcia wyższej wydajności w tych warunkach, które najbardziej sprzyjały ilościowemu biegowi reakcji dzięki stałemu usuwaniu tworzonego związku pozostającego w równowadze z substancją wyjściową, wskazywały na to, że w toku reakcji odsulfonowania zachodzą reakcje wtórne, które dają produkt uboczny nierozpuszczalny w toluenie, a zakłócający normalną równowagę reakcji hydrolizy kwasu sulfonowego.

Doświadczenia te stanowią podstawę do opracowania analogicznych procesów odsulfonowania innych kwasów arylosulfonowych, procesów, które niewątpliwie będą przydatne w produkcji odpowiednich odsulfonowanych związków.

Otrzymano 18.II.55

Краткое изложение

Изложено промышленное применение изомерных дигидроксинафталинов и метод их синтеза с особым учетом 2,3-дигидроксинафталина. Представлены основные принципы нового, в настоящее время патентованного, метода десульфирования арилсульфоновых кислот при атмосферном давлении, а специально 6,7-дигидроксинафталин-2-сульфокислоты.

Summary

Industrial application of isomeric dihydroxynaphthalenes and methods of their synthesis with special consideration of 2,3-dihydroxynaphthalene has been described. The important prin-

ciples of the new patented method of desulphonating arylsulphonic acids under normal pressure (particularly 6,7-dihydroxynaphthalene-2-sulphonic acid) have been given.

Literatura

1. Prajer L. i Janczewski M., *Pat. PRL* 38236 (1954)
2. Turski J. S., *Barwniki azowe*, Warszawa 1950
3. Rin-nosuke Shibata, Minoru Okuyama, *Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai*, **12**, 119 (1936), *Chem. Abstr.*, **30**, 4490 (1936)
4. Kozłow W. W., Żuk D. S., *Ž. prikl. Chim.*, **12**, 1501 (1939)
5. Kozłow W. W., Żuk D. S., *Pat. ZSRR* 56 168 (1939)
6. Kozłow W. W., Żuk D. S., *Pat. ZSRR* 56 169 (1939)
7. Kozłow W. W., Żuk D. S., *Trudy Moskow. Chim. Technol. Inst. Mendelejewa* (1940), **3**, *Chim. Refer. Ž.*, **4**, 123 (1941), *Chem. Abstr.*, **38**, 964 (1944).
8. Prajer L., *Roczniki Chem.*, **28**, 55 (1954)
9. Bamberger E., *Ann.*, **257**, 32 (1890) Marckwald W., *Ann.*, **274**, 339 (1893); **279**, 1 (1894), Obermiller J., *J. prakt. Chem.*, **126**, 257, 279 (1930); Bell F., *J. Chem. Soc.* 2732 (1932), *Chem. Abstr.*, **27**, 498 (1933); Fieser L. F., Lothrop W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1459 (1935); Ufimcew W. N., *Ber.*, **69**, 2188 (1936); Mc Leish N., Campbell N., *J. Chem. Soc.* (1937), 1103, *Chem. Abstr.*, **31**, 7050 (1937); Gilman H., Arntzen C. E., Webb F. J., *J. org. Chem.*, **10**, 374 (1945), *Chem. Abstr.*, **40**, 325 (1946); Sunthakar S. V., Gilman H., *J. org. Chem.*, **16**, 8 (1951), *Chem. Abstr.*, **45**, 6614 (1951); Hodges F. J., Nadler M. L., *Pat. amer.*, **2**, 544, 881 (1951); *Chem. Abstr.*, **45**, 8045 (1951); Fierz-David H. F., Blangely L., Merian E., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 846 (1951).
10. Friedländer P., v. Zakrzewski S., *Ber.*, **27**, 761 (1894), *Pat. niem.*, **73 076**, *Frld.*, **3**, 496 (1893),
11. Neil A. A., *Ber.*, **39**, 1059 (1906); Sampey J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2849, 2852 (1927); Petitcolas M. P., Josué R., *Bull. Soc. Chim. France* (1952), 89
12. Fieser L. F., Martin E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1848 (1935),
13. Böseken J., Anema K. C., *Brevet M. A. J.*, *Rec. Trav. Chim.*, **41**, 778 (1922); *Pat. niem.*, **57 525**, *Frld.*, **3**, 495 (1890)
14. Woroczow N. N., *Osnovy sinteza organiczeskich poluproduktow i krasitielej*, Moskwa 1940
15. Illjukiewicz M. Ja., *Sbornik Statej po obszcz. Chim.*, **2**, 1509 (1953),
16. Bucherer H., *Lehrbuch d. Farbenchemie* Leipzig 1921
17. Makołkin I. A., *Ž. obszcz. Chim.*, **12**, 356 (1942)
18. Merz. V., Weith W., *Ber.*, **3**, 195 (1870)
19. Spryskow A. A., Owsjankina N. A., *Sbornik Statej po obszcz. Chim.*, **2**, 882 (1953)
20. Crafts J. M., *Ber.*, **34**, 1350 (1901); Vesely V., Stojanova T., *Coll. Trav. Chim. Czechoslovaquie*, **9**, 465 (1937)
21. Spryskow A. A., *Ž. obszcz. Chim.*, **17**, 591 (1947), *Ž. obszcz. Chim.*, **16**, 2126 (1946)
22. Armstrong H. E., Miller A. K., *J. Chem. Soc.*, **45**, 148 (1884)
23. Schultz G., *Ber.*, **42**, 3602 (1909)
24. Crafts J. M., *Bull. Soc. Chim.*, **1**, 917 (1907)
25. Lantz R., *Bull. Soc. Chim.*, **2**, 2102 (1935)

Środki lecznicze pochodne furfuralu

II. Otrzymywanie N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoiny

A. Świrski, J. Lange i Z. Buczkowski

547.722.5.07:615.7

Zakład Syntezy I Instytutu Farmaceutycznego

W oparciu o dane patentowe opracowano w skali laboratoryjnej dogodną metodę otrzymywania N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoiny, najnowszego leku nitrofuranowego.

W wyniku prowadzonych od szeregu lat badań nad środkami leczniczymi, pochodnymi furanu z grupą nitrową w pozycji 5, wprowadzono ostatnio do terapii nowy lek, a mianowicie N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoinę. Preparat ten, który ukazał się na rynkach farmaceutycznych pod nazwami „Nitrofurantoin” lub „Furadantin”, odznacza się silnym działaniem bakteriostatycznym i bakteriobójczym wobec większości bakterii zarówno gram-ujemnych jak i gram-dodatnich, np. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* i in. Pod tym względem „Nitrofurantoin” przypomina

w dużym stopniu opisany już poprzednio¹⁾ preparat nitrofuranowy, a mianowicie semikarbazon 5-nitrofurfuralu („Furacin”). Odporność na działanie „Nitrofurantoin” wykazuje niewielka stosunkowo ilość rodzajów bakterii, jak *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Alcaligenes faecalis* i *Corynebacterium*. Preparat nie działa na grzyby i wirusy²⁾.

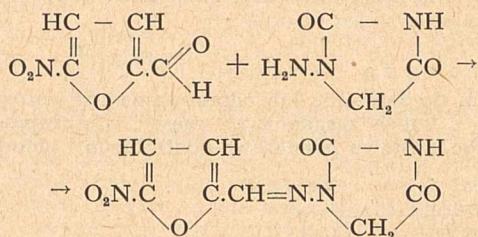
W terapii N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoina znalazła zastosowanie jako środek dezynfekcyjny w leczeniu bakteryjnych infekcji dróg moczowych. Zastosowanie to możliwe jest przede wszystkim dzięki temu, że „Nitrofurantoin” w sto-

sunkowo niewielkim stopniu ulega w organizmie rozkładowi, bowiem około 50% podanego doustnie leku wydalone zostaje wraz z moczem w stanie niezmiennym.

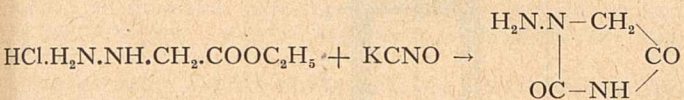
Kilkudniowe podawanie preparatu prowadzi do uzyskania całkowitej jałowości moczu. Stosowanie „Nitrofurantoin” nie wywołuje poważniejszych objawów ubocznych ani też uczuleń. Terapia przy pomocy „Nitrofurantoin” daje w licznych przypadkach dobre wyniki w schorzeniach szczególnie ciężkich, nie dających się opanować przy pomocy antybiotyków. Zaobserwowano również znaczny synergizm działania przy podawaniu łącznym „Nitrofurantoin” razem z antybiotykami: penicyliną lub streptomycyną³⁾. Dawkową postać preparatu stanowią tabletki po 50 mg i 100 mg.

Jeśli chodzi o fizykochemiczne własności N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoiny, to jest to substancja krystaliczna barwy żółtej, o gorzkawym smaku i słabym, specyficznym zapachu, nie posiadająca charakterystycznego punktu topnienia, lecz rozkładająca się w bardzo szerokim zakresie temperatur od 240° do 270° w zależności od szybkości ogrzewania. Rozpuszczalność w wodzie wynosi 20mg/100ml, zwiększa się jednak w środowisku alkalicznym do 230mg/100ml. W eterze preparat jest praktycznie nierozpuszczalny; bardzo niska jest również rozpuszczalność w alkoholu.

Pod względem budowy chemicznej N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoina jest zasadą Schiffa. Fakt ten sugeruje możliwość otrzymania tego związku drogą kondensacji 5-nitrofurfuralu z 1-aminohydantoiną wg schematu reakcji:



W pracy niniejszej przeprowadzono szereg prób kondensacji opierając się na opracowaniu patentowym Hayesa⁴⁾. Jako materiały wyjściowe stosowano dwuocian 5-nitrofurfuralu otrzymany wg metody opisanej poprzednio¹⁾, który następnie odacetylowano wg Gilmana i Wrighta⁵⁾ otrzymując 5-nitrofurfural oraz 1-aminohydantoinę, otrzymaną przez działanie cyjanianu potasu na chlorowodorek estru etylowego kwasu hydrazynooctowego wg Traubego i Hoffy⁶⁾:



Próby te wykazały, że kondensacja przebiega łatwo z wydajnością bliską teoretycznej. Prowadzenie jednak kondensacji w oparciu o wymienione dwa substraty następczo poważne trudności surowcowe ze względu na skomplikowaną metodykę wyodrębniania czystej 1-aminohydantoiny w metodzie Traubego i Hoffy⁶⁾. W metodzie tej reakcję pomiędzy estrem hydrazynooctowym i cyjanianem prowadzi się w środowisku wodnym, z którego następnie wyodrębnia się dobrze rozpuszczalną 1-aminohydantoinę, wytrącając ją aldehydem benzoesowym w postaci odpowiedniej zasady Schiffa. Przeprowadzono próby zastosowania w tym etapie reakcji 5-nitrofurfuralu zamiast aldehydu benzoesowego, co pozwoliłoby na ominięcie wyodrębniania aminohydantoiny i jednocześnie, otrzymanieżądanego produktu. Próby te dały wyniki pozytywne, pozwalając na uzyskanie wydajności 30% N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoiny w przeliczeniu na użyty ester hydrazynooctowy. Ta stosunkowo niska wydajność uwarunkowana jest niską wydajnością procesu tworzenia się aminohydantoiny.

Celem poprawienia wydajności otrzymywania 1-aminohydantoiny przeprowadzono również szereg prób, opierając się na analogii do podanych w cytowanym już patencie⁴⁾ metod otrzymywania pochodnych aminowych tiohydantoiny. W stosunku do podstawowej pracy Traubego i Hoffy⁶⁾ metoda ta wprowadzała odmienne środowisko dla reakcji kondensacji estru hydrazynooctowego z tiocyjanianem (wzgl. cyjanianem), stosując zamiast wody lodowaty kwas octowy. Zmiana taka ułatwia oddzielanie tworzących się w reakcji soli nieorganicznych (KCl), przesuwając jednocześnie w korzystny sposób położenie punktu równowagi reakcji. Uzyskana na tej drodze

wydajność N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoiny wynosiła 80% w przeliczeniu na 5-nitrofurfural.

Dalsze uproszczenie syntezy osiągnięto przez wyeliminowanie jako odrębnej operacji procesu odacetylowywania dwuocianu 5-nitrofurfuralu. W tym celu do roztworu surowej 1-aminohydantoiny wprowadzano zamiast 5-nitrofurfuralu jego dwuocian, dodając do tej reakcji — zgodnie ze wskazaniami patentowymi⁴⁾ — kwas siarkowy jako czynnik odacetylowujący. Na drodze tej uzyskano najkorzystniejsze wydajnościżądanego preparatu, sięgające 80% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji dwuocian 5-nitrofurfuralu.

Reasumując wyniki przeprowadzonych prób należy stwierdzić, że najlepsze wyniki zarówno z punktu widzenia wydajności jak i prostoty pracy preparatywnej uzyskuje się, prowadząc reakcję otrzymywania 1-aminohydantoiny w środowisku lodowatego kwasu octowego i następnie kondensując surową aminę z dwuocianem 5-nitrofurfuralu wobec kwasu siarkowego. Uzyskane wyniki pozwoliły na ustalenie dokładnych parametrów procesu.

Otrzymaną w Instytucie Farmaceutycznym N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoinę przekazano do badań klinicznych.

Część doświadczalna

O t r z y m y w a n i e 1-a m i n o h y d a n t o i n y

W 280 ml lodowatego kwasu octowego zawiesza się mieszając 40 g (0,26 mola) chlorowodoru estru etylowego kwasu hydrazynooctowego⁷⁾. Utrzymując temperaturę mieszanej stałej cieczy w granicach 27—28° dodaje się małymi porcjami w ciągu ok. 2 godzin 32,4 g (0,4 mola) cyjanianu potasu. Po wprowadzeniu całej ilości cyjanianu miesza się jeszcze przez 3 godz w tej samej temperaturze, następnie chłodzi do 10° i odsącza osad chlorku potasu, przemywając go na sączku ok. 20 ml lodowatego kwasu octowego. Z przesączu oddestylowuje się kwas octowy pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 20 mm Hg), podnosząc pod koniec destylacji temperaturę łaźni do 140°. Po zakończeniu destylacji zawartość kolby ma konsystencję syropu krzepnącego powoli na białą masę. Do syropu tego dodaje się 200 ml wody i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godz. Otrzymany w ten sposób roztwór zawiera około 0,10 mola 1-aminohydantoiny i używany jest do dalszej kondensacji z nitrofurfurałem.

Celem wyodrębnienia z roztworu tego aminohydantoiny dodaje się 10,5 g (0,1 mola) aldehydu benzoesowego, dokładnie wytrząsa i sączy wydzielony osad benzylideno-1-aminohydantoiny, przemywając go niewielką ilością wody. Otrzymaną w ten sposób zasadę Schiffa krystalizuje się z gorącej wody, rozpuszcza w 50 ml stęż. kwasu solnego i destyluje z parą wodną aż do całkowitego zaniku zapachu aldehydu benzoesowego w destylacie. Pozostały roztwór, zawierający chlorowodorek 1-aminohydantoiny, odparowuje się do minimalnej objętości, dodaje 10 ml stęż. kwasu solnego i chłodzi do 0°. Po dłuższym staniu wypadają kryształy chlorowodoru 1-aminohydantoiny, które odsącza się i przemycza bezwodnym etanolem. T. t. 202—203°. Wydajność 9 g tj. ok. 20% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na chlorowodorek estru etylowego kwasu hydrazynooctowego.

O t r z y m y w a n i e N-(5-n i t r o-2-f u r f u r y l i d e n o)-1-a m i n o h y d a n t o i n y

Otrzymany w poprzednim etapie roztwór surowej 1-aminohydantoiny, zawierający około 0,10 mola aminy, rozcieńcza się przez dodanie 800 ml wody, po czym dodaje się 70 ml stęż. kwasu siarkowego, 80 ml lodowatego kwasu octowego i 200 ml alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewa się do 85° i utrzymując tę temperaturę wprowadza mieszając 24,4 g (0,1 mola) dwuocianu 5-nitrofurfuralu, a następnie miesza jeszcze przez 1/2 godz. Po ostygnięciu krystalizuje zasada Schiffa w postaci długich, żółtych igieł. Po odsączeniu otrzymuje się ok. 18 g surowego produktu, który krystalizuje z acetonu. Temp. rozkładu 258—262°. Wydajność 80% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na dwuocian 5-nitrofurfuralu lub 30% w przeliczeniu na chlorowodorek estru etylowego kwasu hydrazynooctowego.

Dla wzoru $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$ wyliczono: C — 40,34%; H — 2,54%; N — 23,56%

znaleziono: C — 40,50%; H — 2,43%; N — 23,48%

Za pomoc techniczną przy wykonaniu części doświadczalnej składamy podziękowanie Ob. D. Ciupieńskiej.

Otrzymano 7.II.55

Краткое изложение

На основании патентных данных разработан в лабораторном масштабе удобный метод получения N-(5-нитро-2-фурфурилдено)-1-амин-гидантоина, новейшего нитрофуранового лечебного средства.

Summary

A convenient laboratory method of preparing the newest nitrofuran pharmaceutical, N-(5-nitro-2-furfurylidene)-1-amino-

dantoin worked out on the basis of some patent data has been described.

Literatura

1. Buczkowski Z., Lange J., *Przem. Chem.*, **11**(34), 98 (1954)
2. *New and Nonofficial Remedies*, Philadelphia 1954
3. Mintzer S., Kodison E., Shlaes W., Felsenfeld O., *Antibiotics & Chemotherapy*, **3**, 151 (1953)
4. Hayes K. J., *Pat. amer.* 2610 181 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 6980 (1953)
5. Gilman H., Wright G. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2550 (1930)
6. Traube W., Hoffa E., *Ber.*, **31**, 168 (1898)
7. Darapsky A., Prabhakar M., *Ber.*, **45**, 1654, 2622 (1912)

Urządzenie do zateżania i odparowania roztworów za pomocą palnika nurnikowego

L. Leśniewicz

542.43:542.48

Zakład Projektowania Technologicznego Politechniki Warszawskiej

Zbudowano i wypróbowano aparaturę do studiowania procesów ogrzewania i zateżania roztworów za pomocą palnika nurnikowego w skali ćwierćtechnicznej. Spalanie gazu w palniku zachodzi w sposób bezpłomieniowy na porowatej płytce ceramicznej. Podano dokładny opis palnika i wyniki prób odparowania wody oraz roztworów soli kuchennej, siarczanu sodu, chlorku wapnia i wywaru.

1. Zasada działania palnika nurnikowego

Działanie palnika nurnikowego (pogrużnaja gorielka, Tauchbrenner, submerged burner) polega na spalaniu paliwa z odpowiednią ilością powietrza pod powierzchnią cieczy. Oznacza to wytwarzanie ciepła w masie ogrzewanej cieczy, a więc zmniejszenie strat ciepłych i powiększenie stopnia wykorzystania wartości opałowej paliwa. Przy odparowaniu roztworów, z których wytrąca się osad, nie istnieje niebezpieczeństwo zarastania powierzchni grzejnych, gdyż wymiana ciepła zachodzi zasadniczo w sposób bezprzeponowy między gorącymi spalinami i cieczą, a więc warunki przenikania ciepła są doskonałe.

Próby spalania paliwa pod powierzchnią cieczy datują się od lat 1890. Na temat palników nurnikowych istnieje dość szczupła literatura, głównie patentowa 1, 2, 3). Wiadomo, że zagranicą są budowane i pracują palniki nurnikowe w pełnej skali przemysłowej 2, 4),

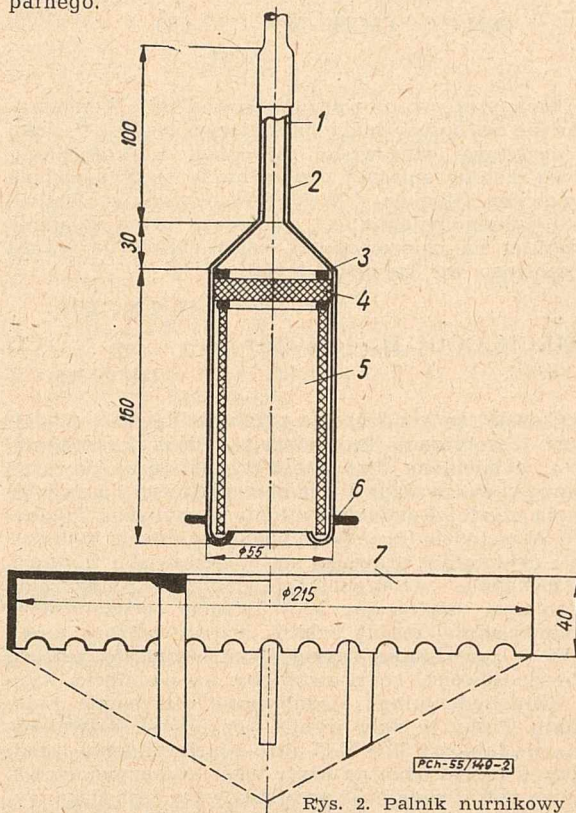
jednak opisy i dane o tych aparatach są bardzo ogólnikowe i niewystarczające. Dlatego w ramach prac, których celem było przestudiowanie procesu spalania pod powierzchnią cieczy w skali laboratorium technicznego, zaprojektowano, wykonano i wypróbowano kilkanaście palników nurnikowych. Aparaturę⁵⁾ opisaną w niniejszej publikacji uznano na podstawie wykonanych doświadczeń za najbardziej stosowną do prób w skali ćwierćtechnicznej.

Palnik nurnikowy może mieć wiele zastosowań, szczególnie w przemyśle chemicznym do ogrzewania i zateżania różnych cieczy zwłaszcza korodujących. Zateżanie można prowadzić w takich zbiornikach jak kadz drewniana, wanna betonowa itp.

Ostatnio czynione są próby zastosowania palnika nurnikowego do pewnych procesów technologicznych w różnych gałęziach naszego przemysłu. Celem tej pracy jest podanie szczegółów budowy, działania i obsługi urządzenia do zateżania roztworów za pomocą palnika nurnikowego wraz z przykładami ilustrującymi działanie tego urządzenia. Opisana aparatura może być pożyteczna do badania zastosowań palnika nurnikowego w różnych procesach technologicznych. Aparatura ta była wykorzystana również do celów dydaktycznych w Zakładzie Projektowania Technologicznego Politechniki Warszawskiej jako ćwiczenie doświadczalno-obliczeniowe dla studentów kursu magisterskiego.

2. Aparatura

Aparatura do zateżania lub odparowania roztworów (rys. 1) składa się z trzech zasadniczych części: właściwego palnika nurnikowego, zestawu pomiarowo-kontrolnego i zbiornika wyparnego.

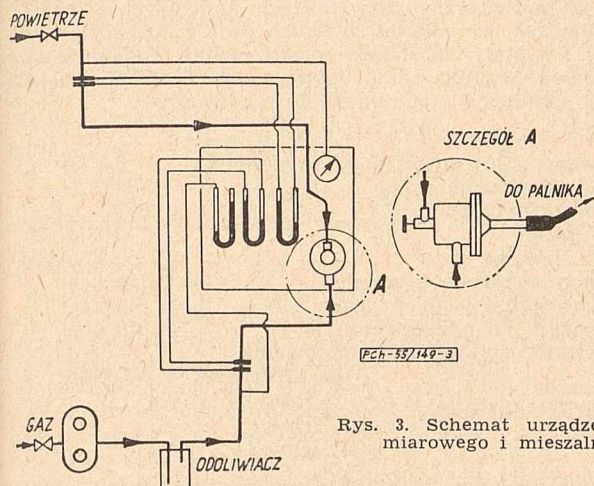


Rys. 2. Palnik nurnikowy wyołowiony

7 Kaptur palnika	Blacha ołowiana 2 mm
6 Pierścień oporowy	Ołów
5 Komora palnika	Ceramika
4 Płytki ceramiczne	Ceramika porowata
3 Pierścienie doszczelniające	Stal ϕ 2 mm
2 Okładzina ołowiana	Blacha ołowiana 2 mm
1 Rurka dolotowa	Stal 3/8 wyołowiona

2.1. Palnik nurnikowy

Palnik przystosowany jest do spalania ok. 1 Nm³ gazu mieszkowego na godzinę. Wartość opałowa gazu wynosi 3400 kcal/Nm³. Konstrukcja palnika jest bardzo prosta (rys. 2): składa się on z odcinka rury stalowej, ołowianej (lub z innego materiału dostosowanego do własności zateżanej cieczy) zaopatrzonego we wkładkę z kawałka rury ceramicznej najlepiej szamotowej. Mieszanka gazu opałowego z powietrzem dopływa do palnika przez ciśnieniowy wąż gumowy łączący palnik z zestawem kontrolno-pomiarowym i spala się



Rys. 3. Schemat urządzenia pomiarowego i mieszalnika

w sposób bezpłomieniowy na ceramicznej płytce porowatej osadzonej w rurze palnika. Płytke taką grubości ok. 10 mm otrzymuje się przez zaformowanie i wypalenie mielonej szamoty z gliną szamotową i szkłem wodnym w temperaturze 1100° — 1300°C. Doświadczenia wskazują, że zarówno termicznie jak i mechanicznie wytrzymałość płytek porowatych jest bardzo dobra. Nie stwierdzono żadnych zmian płytki po kilkuset godzinach pracy palnika. Zastosowanie spalania na ceramicznej płytce porowatej posiada bardzo korzystny wpływ na pracę palnika nurnikowego. Strefa spalania jest ograniczona właściwie tylko do obszaru płytki (spalanie „bepłomieniowe”), która doskonale stabilizuje proces spalania, to znaczy spalanie zachodzi prawidłowo również przy nagłych zmianach przeciwności wywołanych przez burzliwy ruch cieczy w zbiorniku podczas odparowywania. Należy zauważyć, że normalne palniki są na zmiany przeciwności bardzo wrażliwe i w tych warunkach łatwo mogą ulec zgazowaniu.

Podczas pracy palnika płytka żarzy się równomiernie, a gaz spala się całkowicie przy współczynniku nadmiaru powietrza zbliżonym do teoretycznego. Wyniki analiz gazów spalinych podczas zateżania roztworów soli kuchennej, chlorku wapnia, siarczanu sodu i in. podane są w punkcie 3.

Aby zapewnić równomierne rozprowadzenie spalin w postaci drobnych pęcherzyków w całej masie cieczy, stosuje się „kaptur” z otworkami średnicy 5 — 8 mm, zaopatrzony w obreża jak na rys. 2. Zapalony palnik zanurza się do cieczy i wstawia w otwór odpowiedniej średnicy znajdujący się w środkowej części kaptura, który może być wykonany np. z blachy stalowej lub ołowianej grubości 2 — 3 mm. Spaliny przechodzą wówczas przez ciecz jako małe pęcherzyki gazu. Zapewnia to bardzo intensywne mieszanie cieczy, co można obserwować przez szkło wizerne zbiornika i doskonale warunki wymiany ciepła. Palnik nurnikowy może pracować i bez opisanego kaptura, a wówczas należy go umocować w odpowiedniej odległości nad dnem zbiornika wyparnego.

Doświadczenia wykazały, że palnik może być wykonany, zależnie od własności odparowywanej cieczy, ze stali miękkiej, stali kwasoodpornej, ołowiu lub materiałów ceramicznych. Wkładka z rury ceramicznej jest pożądana, lecz nie konieczna. Tak np. zupełnie prawidłowo pracuje palnik wykonany z 2 mm blachy ołowianej bez wkładki ceramicznej, a zaopatrzony tylko w płytke porowatą do spalania. Należy tylko po zapaleniu zanurzyć palnik w cieczy w jak najkrótszym czasie, aby uniknąć wypalenia ołowiu.

2.2. Zestaw kontrolno-pomiarowy

Zarówno gaz opałowy jak i powietrze tłoczone są do palnika pod pewnym nadciśnieniem, które jest konieczne do

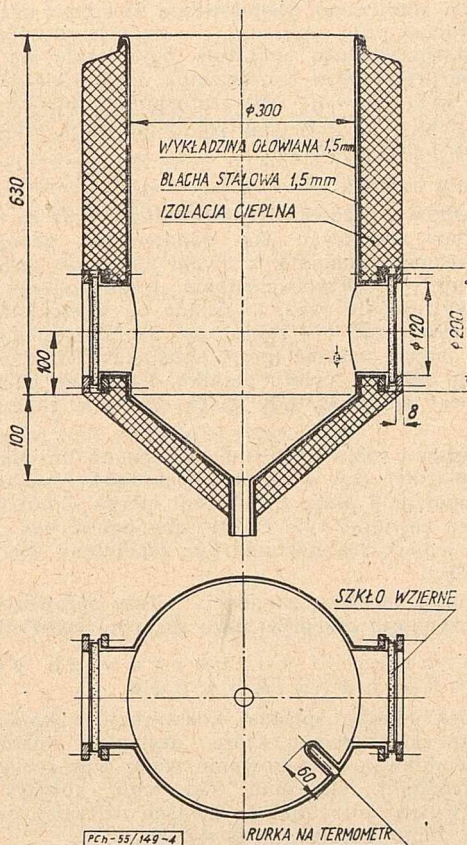
przezwyciężenia oporów hydraulicznych i do nadania mieszan- ce palnej odpowiedniej szybkości przepływu przez płytkę palnika.

Próby zasysania gazu z sieci za pomocą sprężonego powietrza nie dały dobrych wyników. Ostatecznie zastosowano sprężanie powietrza do ciśnienia około 0,3 atm i gazu do ok. 80 mm Hg. Powietrze dopływa (rys. 3) z przewodów sprężonego powietrza przez odpowiednio nastawiony zawór redukcyjny, kran regulujący, zwężkę pomiarową do mieszalnika, gdzie łączy się ze strumieniem gazu. Gaz zasysany jest z sieci za pomocą małej pompki próżniowo-ciśnieniowej, suwakowej, typu „Mechanik” o wydajności około 40 l/min. Dopływ gazu reguluje się kurkiem gazowym na przewodzie ssącym przed pompą. Przepływ i ciśnienie gazu oraz przepływ powietrza wskazują manometry U-rurkowe wypełnione rtęcią; ciśnienie powietrza — manometr sprężynowy. Gaz przepływa przez odolwacz, zwężkę pomiarową do mieszalnika, który zaopatrzony jest w iglicowy wentyl pozwalający w bardzo dokładny sposób regulować wzajemny stosunek powietrza i gazu. Mieszalnik połączony jest z palnikiem za pomocą ciśnieniowego węża gumowego. Wylot z mieszalnika i przewód gazowy zaopatrzone są w zabezpieczenia przed zwrotnym przeskokiem płomienia.

Zestaw kontrolno-pomiarowy, obejmujący pompkę gazową, zwężki pomiarowe, manometry i mieszalnik, zmontowany jest na przesuwnej konstrukcji z kątownika (p. rys. 1) i zapewnia dogodną kontrolę pracy urządzenia palnikowego.

2.3. Zbiornik wyparny

W skali laboratorium technicznego dogodny jest zbiornik wyparny pojemności ok. 45 l, wykonany z blachy stalowej 1,5 mm z wykładziną z blachy ołowianej 1 — 1,5 mm. Zbiornik (rys. 4) posiada dno stożkowe, odpływ cieczy, boczny ter-



Rys. 4. Zbiornik wyparny do palnika nurnikowego

metr do określania temperatury cieczy podczas zateżania (odczytywanie za pomocą termometru wprowadzanego z góry jest b. niedogodne z uwagi na opary i ew. rozbryzgiwanie gorącej cieczy) oraz szkła wizerne, przez które można obserwować pracę palnika zanurzonego w cieczy. Poziom cieczy w zbiorniku powinien znajdować się na ok. 2/3 jego wysokości. Zbiornik powinien być dobrze zaizolowany. Dobrym i tanim sposobem jest w tym przypadku nawinięcie kilkunastu warstw tektury falistej, tak aby grubość izolacji wynosiła

nie mniej niż 5 cm. Izolację należy zabezpieczyć przed zamoczeniem np. osłoną z cienkiej blachy 0,5 mm.

Zbiornik osadzony jest w ramie z rur lub kątownika, tak aby mógł być podczas prób odparowania ustawiony na wadze dziesiętnej. Ze zmian ciężaru zbiornika określa się ilość odparowanej wody, podstawową wielkość do bilansu materiałowego i cieplnego.

Zamiast opisanego zbiornika można zastosować również drewnianą kadź (najlepiej z sosny rdzeniowej) odpowiedniej pojemności o grubości ścianek 35 — 40 mm. Drewno jest odporne na działanie wielu roztworów w warunkach zateżnienia. Zbiornik drewniany nie wymaga dodatkowej izolacji cieplnej i jest tani szczególnie gdy idzie o większe objętości.

2.4. Zapalenie i zgaszenie palnika

Ponieważ palnik jest mały i może być z łatwością wyjmowany z cieczy, nie warto stosować w tym przypadku zapłonu elektrycznego. Doświadczenie wskazuje, że najdogodniej jest zapalić gaz, uregulować dopływ gazu i powietrza, a następnie zanurzyć palnik w cieczy w zbiorniku wyparnym. Cała manipulacja trwa krótko, nie dłużej niż 1 minutę, gdyż na manometrach różnicowych zaznaczone są odpowiadające sobie przepływy gazu opałowego i powietrza. Po zanurzeniu palnika należy sprawdzić (np. przez wzierniki), czy tkwi on w gnieździe płyty perforowanej oraz czy cały palnik znajduje się pod powierzchnią cieczy. Jeżeli nie — należy niezwłocznie dolać odpowiednią ilość roztworu.

Chcąc zgasić palnik należy najpierw wyłączyć pompę gazową, odciąć dopływ gazu, zmniejszyć przepływ powietrza i wyjąć palnik z cieczy. Dopiero wówczas zamknąć zupełnie dopływ powietrza.

Prawidłowo działający palnik nurnikowy pracuje cicho bez uderzeń lub „strzelania”; to ostatnie zjawisko jest zazwyczaj wskazanikiem wadliwego uregulowania stosunku gazu do powietrza. Podczas prób zateżnienia, trwających od kilku do kilkunastu godzin, obsługa aparatury ograniczała się tylko do sprawdzania przepływów i oznaczania ilości odparowanej wody według wskazań wagi. Aparatura może pracować zarówno w sposób ciągły, tj. przy ciągłym dopływie i odpływie roztworów, jak i periodycznym.

2.5. Uwagi BHP

Na przewodach gazowym i powietrznym oraz za mieszalnikiem powinny znajdować się odpowiednie zabezpieczenia przed cofnięciem płomienia, z uwagi na to, że palnik nurnikowy pracuje przy przeciwcisnieniu. Jeżeli podczas zateżnienia roztworu wytrąca się osad, to osiada on w stożkowej części zbiornika wyparnego nie zakłócając działania palnika. Osad ten należy jednak usuwać (przez spust), aby zbyt gruba jego warstwa nie zatkala wylotu palnika. Poza tym palnik działa dobrze nawet wówczas, gdy ciecz zawiera znaczne ilości osadu.

Przy zateżnianiu roztworów silnie kwaśnych lub alkalicznych należy zaopatrzyć się w okulary ochronne i rękawice, aby uniknąć poparzenia przez ew. bryzgi cieczy. Zbiornik wyparny powinien zawierać tyle cieczy, aby palnik był całkowicie zanurzony, jednak nie powinien być wypełniony więcej niż do 2/3 wysokości.

Jeżeli palnik zaczyna „strzelać”, należy sprawdzić i ewentualnie skorygować przepływ gazu palnego i powietrza.

3. Odparowanie roztworów z pomocą palnika nurnikowego

Za pomocą palnika opisaną konstrukcją wykonano szereg doświadczeń odparowania, które najlepiej ilustrują jego działanie. Poddawano odparowaniu wodę oraz roztwory wodne soli kuchennej, siarczanu sodowego, chlorku wapnia, a również wywar gorzelniany i kwaśne roztwory zawierające sole żelaza, glinu i wolny kwas siarkowy.

Doświadczenia polegały na oznaczeniu ilości odparowanej wody i spalonego gazu, temperatury cieczy i paro-gazu oraz składu gazów spalinowych. Na podstawie tych danych obliczano bilans cieplny i współczynnik sprawności palnika nurnikowego. Poszczególne wielkości były wyznaczane w następujący sposób:

- Ilość wody odparowanej według wskazań wagi dziesiętnej, na której ustawiony jest zbiornik wyparny albo według ilości doprowadzonego roztworu przy zasilaniu ciągłym,
- Zużycie gazu i powietrza według wskazań zwęzek pomiarowych,

- Temperaturę oznaczano za pomocą termometru rtęciowego,
- Skład spalin określano za pomocą aparatu Orsata, pobierając próbkę gazów spalinowych przez rurkę metalową wkręconą w jeden z otworów perforowanego kaptura rozpraszającego spaliny w cieczy. Jeżeli palnik był zawieszony i kaptur nie był stosowany, rurka sięgała wylotu palnika.

- Wartość opałową gazu wyznaczano za pomocą kalorymetru gazowego.

Próby odparowania i zateżnienia były wykonywane w sposób ciągły lub periodyczny przy różnych końcowych stężeniach roztworów, tak, że podczas pewnych prób z roztworu wytrącały się kryształy substancji rozpuszczonej. Podane poniżej przykładowo wyniki kilku doświadczeń ilustrują działanie opisanej aparatury z palnikiem nurnikowym.

3.1. Odparowanie wody

Odparowano wody podczas doświadczenia	5,3 kg
Temperatura wrzenia wody	83°C
Temperatura paro-gazu	85°C
Zużycie gazu	0,93 Nm ³
Wartość opałowa gazu	3350 kcal/Nm ³
Ciepło doprowadzone z gazem	3116 kcal
Ciepło parowania wody w temp. 83°C	549 kcal
Ciepło zużyte na odparowanie wody	2910 kcal
Współczynnik sprawności odparowania	100 (2910/3120) = 93,3%

Skład spalin suchych	CO ₂	13,8%
	CO	0,0%
	O ₂	0,5%

3.2. Zateżnianie roztworu soli kuchennej

Początkowe stężenie roztworu	173,6 g/l
Końcowe stężenie roztworu	257,0 g/l
Odparowano wody podczas doświadczenia	4,7 kg
Temperatura cieczy	89°C
Temperatura paro-gazu	
Zużycie gazu	0,82 Nm ³
Wartość opałowa gazu	3400 kcal/Nm ³
Ciepło doprowadzone z gazem	2788 kcal
Ciepło na odparowanie wody	2565 kcal
Współczynnik sprawności odparowania	92,0%

Skład spalin	CO ₂	12,2%
	CO	0,0%
	O ₂	2,2%

3.3. Odparowanie nasyconego roztworu siarczanu sodu

Odparowano wody podczas doświadczenia	5,0 kg
Temperatura cieczy	88°C
Temperatura paro-gazu	90°C
Zużycie gazu	0,852 Nm ³
Wartość opałowa gazu	3440 kcal/Nm ³
Ciepło doprowadzone z gazem	2931 kcal
Ciepło na odparowanie wody	2732 kcal
Współczynnik sprawności odparowania	93,3%

Skład spalin	CO ₂	12,1%
	CO	0,0%
	O ₂	1,2%

Podczas odparowania wytrącił się z roztworu bezwodny siarczan sodu w postaci krystalicznego sypanego osadu. Osad nie ma tendencji do zbijania się w postaci skorup. Po skończonym doświadczeniu zewnętrzna powierzchnia palnika nie była wcale zarośnięta kryształami siarczanu sodu, natomiast u wylotu palnika powstało obrzeże ze spieczonej soli. Tworzy się ono wskutek omywania ujścia palnika na przemian przez gazy spalinowe i roztwór.

Analiza sitowa bezwodnego siarczanu sodu otrzymanego przez odparowanie roztworu za pomocą palnika nurnikowego dała następujące wyniki:

wielkość ziarna mm	%
0,6 — 0,3	37,1
0,3 — 0,1	49,6
poniżej 0,1	13,3
razem	100,0

Podczas dalszych prób odparowania stwierdzono, że można uzyskać modyfikację wielkości ziarna siarczanu sodu przez wprowadzenie do roztworu szczepionki krystalicznej, to jest małej ilości bezwodnego siarczanu sodu.

3.4. Zateżnianie roztworu chlorku wapnia (Palnik i zbiornik wyparny stalowe).

Początkowe stężenie roztworu	171,6 g/l
Końcowe stężenie roztworu	489,4 g/l
Odparowano wody podczas doświadczenia	9,35 kg
Najwyższa temperatura cieczy	92°C
Najwyższa temperatura paro-gazu	94°C
Zużycie gazu	1,61 Nm ³
Wartość opałowa gazu	3420 kcal/Nm ³
Ciepło doprowadzone z gazem	5506 kcal
Ciepło na odparowanie wody	5086 kcal
Skład spalin	CO ₂ 12,00%
	CO 0,00%
	O ₂ 2,30%

Współczynnik sprawności odparowania 92,40%

3.5. Zateżnianie wywaru

Wywar, stanowiący odpad przy produkcji alkoholu etylowego, zawiera dużą ilość cennych soli potasowych. Sole te uzyskuje się zateżniając wywar w wyparkach wielodziałowych, a następnie spalając zateżniony roztwór w specjalnej konstrukcji piecach. Zastosowanie wyparek stalowych zamiast miedzianych, wskazane z uwagi na oszczędność metali nieżelaznych, spowodowało duże trudności. W tych warunkach bowiem stal ulega bardzo szybko korozji, szczególnie w strefie lustra cieczy w wyparce, co prowadzi do przestojów aparatury. W związku z tym wykonano próby zateżniania wywaru za pomocą palnika nurnikowego w otwartej kadzi drewnianej, które dały następujące wyniki:

Odparowano wody podczas zateżniania	23,0 kg
Najwyższa temperatura cieczy	90°C
Najwyższa temperatura oparów	92°C
Spalono gazu podczas próby	4,05 Nm ³
Wartość opałowa gazu	3350 kcal/Nm ³
Współczynnik sprawności odparowania	92,50%

Wymagane (do spalania) stężenie wywaru wynosi 24 Blg. Podczas odparowania za pomocą palnika nurnikowego uzyskano bez trudności zateżnienie do 26 Blg. Wykonane próby wskazują, że tą metodą można osiągnąć znacznie wyższe zagęszczenie wywaru.

4. Wnioski

Wyniki wykonanych doświadczeń wskazują na charakterystyczne cechy palników nurnikowych: bardzo intensywne mieszanie cieczy, wysoki współczynnik sprawności termicznej odparowania i silne obniżenie temperatury wrzenia roztwo-

rów (ok. 20°C) jako skutek obniżenia prężności par (destylacja z gazem obojętnym — spalinami). Jako cechę znaną tej metody należy traktować również to, że wytrącenie osadu nie powoduje pogorszenia wymiany ciepła podczas odparowania.

Doświadczenia podane przykładowo powyżej oraz inne próby odparowania roztworów zawierających wolny kwas siarkowy, sole żelaza oraz glinu wykazały przydatność opisanej aparatury do badania w skali ćwierćtechnicznej zastosowań palnika nurnikowego do procesów podgrzewania, zateżniania i odparowania różnych cieczy, szczególnie korodujących.

Zagadnienie opłacalności odparowania za pomocą palnika nurnikowego w naszych warunkach wymaga opracowania. Wydaje się, że palnik nurnikowy może być stosowany z korzyścią w pewnych specjalnych przypadkach (odparowanie do wysokich stężeń, roztwory silnie korodujące).

W związku z pozytywnymi wynikami zaprojektowano i wykonano palnik nurnikowy w skali dziesięciokrotnie większej o wydajności cieplnej ok. 35000 kcal/godz.

Wyniki pracy palnika półtechnicznego będą przedmiotem odrębnej publikacji.

Otrzymano 26.I.55

Краткое изложение

Построена и испытана аппаратура для исследования процессов нагревания и концентрации растворов при помощи погружной горелки в четвертьтехническом масштабе. Сгорание газа в горелке происходит беспламенным образом на пористой керамической пластинке. Подробно описана горелка и полученные результаты выпаривания воды и также растворов хлористого натрия, сернокислого натрия, хлористого кальция и барды.

Summary

The device to investigate in pilot plant scale the process of heating and concentrating solutions using submerged burner has been build and examined. Combustion of gas in burner occurs in flameless manner on a porous earthenware plate. The detailed description of the burner and the results of experiments with evaporation of water and solutions of sodium chloride, sodium sulphate, calcium chloride and of the exhausted liquor from distilling ethyl alcohol have been given.

Literatura

1. Pat. pol. 21390, 22434 (1935), 27248 (1938)
2. Makarow S., Itkina L., *Promyshlennyje metody obezwozhivania mirabilita*, Moskwa 1946
3. Pat. niem. 663506, 635296; Pat. amer. 2086902, 2159759
4. Kobe K., *Chem. Engng.*, 41, 300 (1934)
5. *Udoskonalenie techniczne* 3386 (1954)

Dział analityczny

Szybka metoda oznaczania wody w cieczach organicznych

R. Pietruczuk

Zakłady Chemiczne Oświęcim

543.812

Opracowano metodę oznaczania dowolnych ilości wody w cieczach organicznych opartą na zmianie zabarwienia roztworu chlorku kobaltowego w bezwodnym metanolu, wobec wody. Oznaczania przeprowadzano w octanie etylu, metanolu, etanolu, pirydynie, acetonie i mieszaninach: octan etylu — kwas octowy — acetaldehyd, oraz kwas octowy — bezwodnik octowy — octan etylu. W podobny sposób można prawdopodobnie również oznaczać wodę i w innych cieczach organicznych.

Wstęp

Powszechnie stosowane metody oznaczania wody w ciekłych produktach organicznych sprawiają wiele trudności związanych z techniką wykonywania oznaczeń, a czas ich trwania jest przy tym zbyt długi dla bieżącej kontroli produkcji. Wymienione wyżej trudności powiększają się jeszcze podczas pracy z mieszaninami wieloskładnikowymi.

W podanej metodzie, którą cechuje szybkość wykonywania analiz, wykorzystano zmianę niebieskiego zabarwienia roztwo-

ru chlorku kobaltowego w bezwodnym metanolu^{*)}, który wskutek dodawanej do niego próbki badanej na zawartość wody zmienia swą barwę w zależności od stopnia uwodnienia i rodzaju dodawanej cieczy, na kolor fioletowy i różowo-czerwony.

Postępując w ten sposób wyznaczono na drodze doświadczałnej szereg zależności między procentowymi zawartościami

^{*)} We wszystkich przypadkach, gdzie mowa o bezwodnym metanolu, stosowano metanol nie dający reakcji na wodę z etylenem glinowym.

mi wody w próbkach różnych cieczy i ich mieszaninach oraz ilościami tych próbek wprowadzanymi do 1 ml roztworu chlorku kobaltowego w celu otrzymania we wszystkich przypadkach takiego samego umownego zabarwienia. Dla ustalenia w sposób jednoznaczny koloru, który wskazywałby jakie ilości próbek należy dodawać do roztworów chlorku kobaltowego w bezwodnym metanolu, sporządzono roztwór wzorcowy składający się z mieszaniny 120 ml 0,0007% roztworu fioletu metylowego i 0,5 ml 0,1% roztworu fuksyny, z którym porównywano otrzymywane w trakcie przeprowadzanych oznaczeń zabarwienia.

Uzyskane zależności nie wyrażają się wielkościami stałymi w stosunku do różnych cieczy i ich mieszanin i są zmienne nawet wówczas, gdy poszczególne próbki jakiejś cieczy lub mieszaniny różnią się między sobą zawartościami wody. Spowodowało to konieczność wykreślenia dla każdego przypadku odpowiednich krzywych, które służą do odczytywania wody zawartej w cieczach lub mieszaninach.

Przygotowanie roztworów do oznaczeń

Roztwór służący do oznaczeń sporządzono z częściowo odwodnionego sześciowodnianu chlorku kobaltowego, który otrzymano przez ogrzewanie w ciągu 1 godziny w suszarce $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do 107°C . 40 g tak przygotowanej soli rozpuszczono w 500 ml bezwodnego metanolu na gorąco pod chłodnicą zwrotną. Roztwór po ostygnięciu przesączono i dzielono na trzy części.

Roztwór A. Do litrowej kolby miarowej odmierzone 100 ml roztworu i dopełniono kolbę do kreski bezwodnym metanolem.

Roztwór B. Do litrowej kolby miarowej odmierzone 200 ml roztworu i dopełniono kolbę do kreski bezwodnym metanolem.

Roztwór C. 200 ml roztworu pozostawiono bez zmian.

W ten sposób przygotowane roztwory różniły się między sobą stopniem uwodnienia i stężeniem jonów kobaltowych. Celem scharakteryzowania ich „czułości na wodę” zastosowano metodę, która polega na wyznaczaniu ilości bezwodnego metanolu zużywanego na ml każdego z roztworów, by doprowadzić je do barwy tego samego wzorca. Wzorcem takim posługiwano się przy sporządzaniu krzywych oraz oznaczaniu zawartości wody w cieczach. I tak:

Roztwór A. Na 1 ml roztworu zużyto 0,4 ml bezwodnego metanolu.

Roztwór B. Na 1 ml roztworu zużyto 0,8 ml bezwodnego metanolu.

Roztwór C. Na 1 ml roztworu zużyto 3,9 ml bezwodnego metanolu.

Stwierdzono, że ten sposób postępowania pozwala na skorygowanie dowolnego roztworu do oznaczeń z krzywą sporządzoną na podstawie roztworu posiadającego inną „czułość”. W prosty sposób wylicza się ilość roztworu, którą należy odmierzać do oznaczeń, mając na uwadze, że ilość zużytego w tym wypadku bezwodnego metanolu powinna równać się tej ilości, która zużyta została na roztwór do wykreślenia tej krzywej.

Należy nadmienić, że przy sporządzaniu roztworu do oznaczeń nie jest wskazane całkowite odwadnianie chlorku kobaltowego, ponieważ jak stwierdzono, roztwory przygotowane z zupełnie bezwodnych produktów są bardziej higroskopijne, co utrudnia ich przechowywanie i wpływa ujemnie na wyniki oznaczeń.

Sposób wykreślenia krzywych

Krzywe, służące do odczytywania zawartości wody w cieczach, posiadają pewne przedziały, w których występują największe krzywizny. Przeniesienie tych przedziałów na osie odciętych wyznacza granice, w których woda zawarta w cieczach daje się najdokładniej oznaczać. Ich położenie w stosunku do osi współrzędnych nie jest stałe i zależy od:

a) czułości na wodę roztworu do oznaczeń i odmierzanych jego ilości,

b) cieczy i ilości zawartej w niej wody,

c) składu próbki w przypadkach mieszanin.

Niżej podano sposób, w jaki wykreślono krzywe dla kwasu octowego, przy czym bieg postępowania był następujący:

Zbiornik mikrobiurety napełniono roztworem do oznaczeń A i zabezpieczono rurką wypełnioną bezwodnym CaCl_2 .

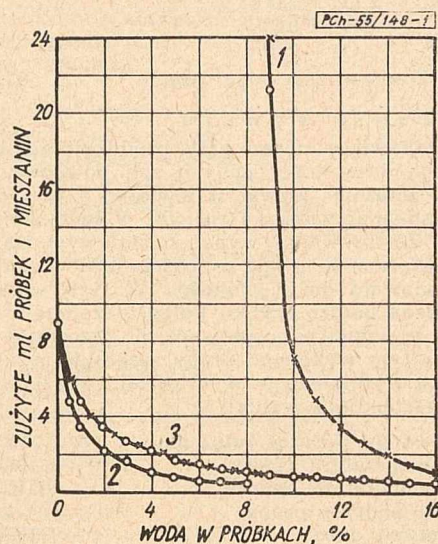
Celem przygotowania próbek zawierających znane ilości wody odpipetowano do kolbek miarowych na 100 ml po 0, 1, 2, 3, ... 16 ml wody i dopełniono je do kreski bezwodnym kwasem octowym. Każdą z nich kolejno napełniano biuretą

i po odmierzeniu do próbek po 1 ml roztworu do oznaczeń dodawano do nich takie ilości próbek, aby otrzymać zabarwienie odpowiadające kolorowi roztworu wzorcowego.

Zawartości wody w próbkach odłożono na osi odciętych a ilości próbek wprowadzane do roztworu chlorku kobaltowego na osi rzędnych (Rys. 1, krzywa 1).

Z poprzednio sporządzonych próbek odmierzone po 25 ml i dokładnie zmieszano je z takimi samymi ilościami bezwodnego metanolu. Z otrzymanymi w ten sposób mieszaninami, w których zawartości wody były o połowę mniejsze niż w odpowiednich próbkach, przeprowadzono dokładnie takie same doświadczenia. Wykazały one, że zużywane ilości mieszanin równe co do zawartości wody odpowiednim próbkom, były znacznie mniejsze.

Zależności między zawartościami wody w mieszaninach i ich ilościami wprowadzonymi do roztworu chlorku kobaltowego wyrażono w postaci krzywej 2 na rysunku 1.



Rys. 1

Porównanie wyników uzyskanych w przytoczonych dwóch seriach doświadczeń prowadzi do wniosku, że nie jest rzeczą obojętną jakie substancje towarzyszą cieczom, w których należy oznaczać wodę. Zagadnienie powyższe staje się mało istotne przy analizach ruchowych, gdzie przybliżony skład próbek jest znany. W granicach tego składu należy sporządzić szereg próbek o znanych zawartościach wody i wykreślić dla nich odpowiednie krzywe.

Przy opracowywaniu wyżej poruszonego zagadnienia stwierdzono, że często wskazane jest celowe sporządzanie mieszanin próbek z jakąś inną bezwodną cieczą jak np. metanol lub aceton. Tego rodzaju postępowanie nie tylko ułatwia pracę, ale w dużym stopniu wpływa na dokładność oznaczeń. Rozcieńczając np. próbki bezwodnym metanolem uzyskuje się możliwość:

1) Dokładnego oznaczania małych ilości wody dzięki temu, że krzywa dla danej cieczy zostaje przesunięta w stronę osi rzędnych. (Taki sam efekt można uzyskać zmniejszając odpowiednio ilość roztworu chlorku kobaltowego odmierzaną do oznaczeń. Powoduje to jednak znaczne błędy na skutek trudności w dozowaniu bardzo małych ilości roztworów).

2) Rozcieńczania często intensywnego zabarwienia próbek pobieranych z produktów technicznych, tak że wpływ zabarwienia próbek na wyniki oznaczeń zostaje znacznie zmniejszany.

3) Pracy z cieczami zemulgowanymi, co ma szczególne znaczenie dla ruchu, ponieważ z ogólnego czasu przywidzianego na wykonanie analizy eliminuje się czas potrzebny na rozdzielanie się emulsji na poszczególne składniki.

4) Oznaczania wody w cieczach, w których chlorek kobaltowy nie rozpuszcza się. W trakcie oznaczania nie zachodzi więc obawa, że może być on z roztworu wytrącony.

Odmienny efekt uzyskuje się przy rozcieńczaniu próbek bezwodnym acetonem, *) ponieważ następują przesunięcia krzywych w stronę odwrotną. To samo można również osiągnąć odpowiednio zwiększając odmierzaną ilość roztworu do oznaczeń.

*) Celem uniknięcia zbytniego rozszerzania artykułu, autor szczegółów nie podaje.

Należy podkreślić, że nie zaobserwowano, aby wpływy temperatury w granicach od 15° — 25°C i czasu na otrzymywane podczas oznaczeń zabarwienia były widoczne.

Ze względów praktycznych krzywą 2 na wykresie I przedstawiono w postaci krzywej 3, odkładając na osi odciętych zawartości wody w próbkach a nie mieszaninach, dzięki czemu unika się przeliczania otrzymywanych wyników.

Zastosowanie

Oznaczanie wody w kwasie octowym i jego mieszaninach z bezwodnikiem octowym i octanem etylu

Celem stwierdzenia, jaki wpływ na usytuowanie krzywych na rysunku 1 będą wywierały domieszki bezwodnika octowego i octanu etylu w kwasie octowym, sporządzono odpowiednie próbki, których skład podano w tablicach I i III. Przeprowadzono z nimi w identycznych warunkach jak poprzednio dwie serie doświadczeń, przy czym próbki o mniejszej zawartości wody (tablica II) rozcieńczano bezwodnym metanolem w stosunku 1:1. Wyznaczone zależności naniesiono w postaci krzyżków na odpowiednie krzywe na rysunku 1.

Tablica I

Ilość zużytych próbek ml	Zawartość kw. octowego w próbce %	Zawartość bezwodnika octowego w próbce %	Zawartość octanu etylu w próbce %	Zawartość wody w próbce %
24,0	86,0	0,0	5,0	9,0
7,0	85,0	5,0	0,0	10,0
5,0	83,0	0,0	6,0	11,0
3,6	78,0	10,0	0,0	12,0
2,7	80,0	0,0	7,0	13,0
2,0	61,0	15,0	0,0	14,0
1,5	75,0	0,0	10,0	15,0
1,2	69,0	25,0	0,0	16,0

Tablica II

Ilość zużytej mieszaniny próbki z metanolem ml	Zawartość kw. octowego w próbce %	Zawartość bezwodnika octowego w próbce %	Zawartość octanu etylu w próbce %	Zawartość wody w próbce %
6,0	83,0	15,0	1,5	0,5
4,1	92,0	5,0	1,5	1,5
3,0	80,0	17,5	0,0	2,5
2,6	93,0	0,0	3,5	3,5
2,2	76,0	19,5	0,0	4,5
1,8	89,0	0,0	5,5	5,5
1,5	87,0	6,5	0,0	6,5
1,2	90,0	1,5	1,0	7,5
1,1	85,0	4,5	2,0	8,5
0,9	80,0	9,5	0,0	10,5
0,8	80,0	0,0	7,5	12,5

Porównanie wyników uzyskanych z czystym kwasem octowym i jego mieszaninami prowadzi do wniosku, że w obydwóch przypadkach można posługiwać się tymi samymi krzywymi przy odczytywaniu wody zawartej w kwasie i jego mieszaninach w granicach składu podanego w tablicach.

Celem sprawdzenia metody sporządzono szereg roztworów kwasu octowego, w których teoretyczne ilości wody były znane. W sposób analogiczny jak przy wykreślaniu krzywych każdym z nich miareczkowano 1 ml roztworu do oznaczeń A i 0,5 ml roztworu do oznaczeń B, przy czym próbki zawierające wody poniżej 9% rozcieńczano bezwodnym metanolem w stosunku 1:1.

Teoretyczne zawartości wody w próbkach i odczytane z rysunku 1 (krzywe 1 i 3), zestawiono w tablicy III.

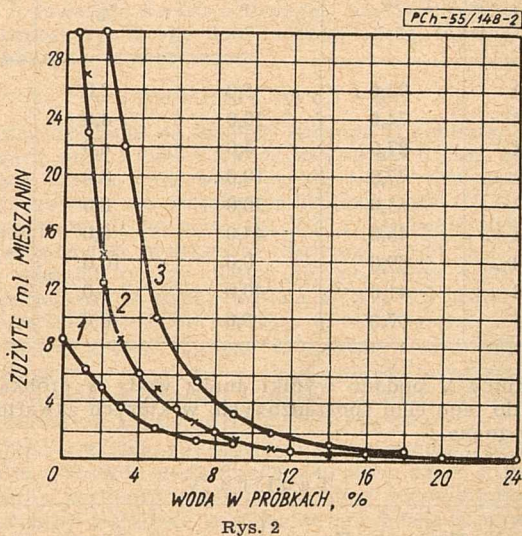
Tablica III

Teoretyczna zawartość wody %	Roztwór A Znalezione zawartość wody %	Roztwór B Znalezione zawartość wody %	Teoretyczna zawartość wody %	Roztwór A Znalezione zawartość wody %	Roztwór B Znalezione zawartość wody %
0,8	0,8	0,8	8,7	9,5	9,0
1,2	1,2	1,2	10,0	10,0	10,0
2,5	2,5	2,4	11,5	11,3	11,4
3,2	3,1	3,1	12,0	12,1	12,0
4,6	4,4	4,5	12,6	12,5	12,4
5,1	5,0	4,9	13,1	13,2	13,3
6,5	6,6	6,4	14,0	14,2	14,0
7,2	6,9	7,5	15,0	14,7	15,5
8,0	8,5	8,5	16,0	17,0	16,4

W trakcie prac z technicznymi kwasami octowymi stwierdzono, że towarzyszące im zanieczyszczenia jak na przykład niewielkie ilości kwasu mrówkowego (do 1%) nie przeszkadzają w oznaczeniach.

Oznaczanie wody w octanie etylu i jego mieszaninach z kwasem octowym i aldehydem octowym

Krzywe służące do odczytywania zawartości wody w octanie etylu przedstawiono na rysunku 2, przy czym próbki o znanych zawartościach wody, służące do ich wykreślenia,

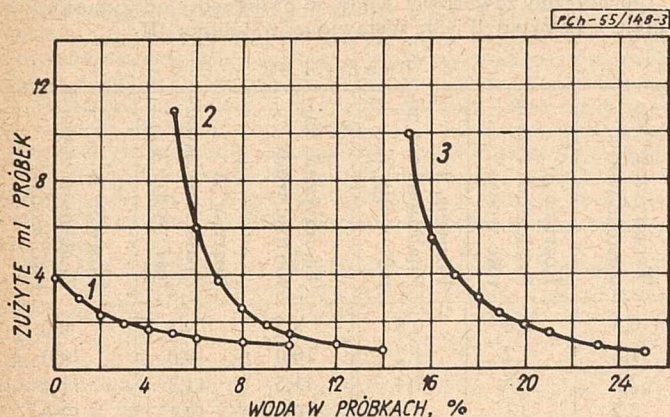


Rys. 2

rozcieńczano bezwodnym metanolem w stosunkach 2:3 (krzywa 1), 1:1 (krzywa 2), 3:2 (krzywa 3). Ustalanie zależności między zawartościami wody w próbkach i ilościami mieszanin próbek z metanolem wprowadzanymi do roztworu chlorku kobaltowego przeprowadzono w sposób podobny jak dla kwasu octowego, kolejno miareczkując nimi roztwór do oznaczeń A, którego odmierzano do każdego doświadczenia po 1 ml. W tym przypadku również stwierdzono pokrywanie się krzywych dla octanu etylu i jego mieszanin w granicach składów podanych w tablicy IV. *)

Należy stwierdzić, że próby mające na celu uniknięcie rozcieńczania octanu etylu i jego mieszanin bezwodnym metanolem, nie dały zadowalniających wyników. Przy małych zawartościach wody w mieszaninach otrzymywano często zabarwienia nieco różne od koloru roztworu wzorcowego, a w przypadkach czystego octanu etylu zaobserwowano powstawanie osadów i zmętnień. Również zawartości aldehydu octowego

*) Nieznaczne rozbieżności wynikające jak np. między krzywą 2 na rysunku 2 i naniesionymi na nią krzyżykami według danych z tej tablicy przypisano błędem popełnionym w czasie przeprowadzanych doświadczeń.



Rys. 3

w cieczach, przewyższające 10%, uniemożliwiały wykonywanie oznaczeń małych ilości wody, gdyż otrzymywano wówczas zielone zabarwienia próbek. W tym przypadku powstawanie barw nietypowych jest prawdopodobnie spowodowane tworzeniem się barwnych kompleksowych połączeń kobaltu z wyżej wrzucymi zanieczyszczeniami aldehydu octowego (np. aldehyd krotonowy).

Tablica IV

Ilość zużytej miesza- niny próbki z metano- lem w sto- sunku 1 : 1 ml	Zawartość octanu ety- lu w próbce %	Zawartość kw. octowe- go w próbce %	Zawartość aldehydu octowego w próbce %	Zawar- tość wody w próbce %
27,0	92,0	5,0	2,0	1,0
14,6	74,0	20,0	4,0	2,0
8,4	87,0	4,0	6,0	3,0
5,0	77,0	10,0	8,0	5,0
2,7	63,0	30,0	0,0	7,0
1,6	46,0	45,0	0,0	9,0
1,0	89,0	0,0	10,0	11,0
0,8	41,0	40,0	5,0	14,0
0,5	67,0	15,0	0,0	18,0

W tablicy V podano wyniki analiz wody w próbkach specjalnie do tego celu sporządzonych, w których zawartości wody były znane.

Tablica V

Teore- tyczna zawar- tość wody %	Krzy- wa 1 Znale- ziona ilość wody %	Krzy- wa 2 Znale- ziona ilość wody %	Teore- tyczna zawar- tość wo- dy %	Krzy- wa 1 Znale- ziona ilość wody %	Krzy- wa 2 Znale- ziona ilość wody %
0,0	0,1	—	4,5	4,8	4,6
0,5	0,5	0,9	5,5	5,0	5,5
1,5	1,5	1,7	6,5	7,0	6,3
2,5	2,5	2,5	7,5	7,1	7,3
3,5	3,4	3,5	8,5	9,0	8,2

Przeprowadzono dwie serie oznaczeń posługując się roztworem A. W pierwszej serii odmierzano po 20 ml każdej próbki i dodawano do niej 30 ml bezwodnego metanolu (zawartości wody odczytane z krzywej 1), w drugiej zaś odmierzano po 25 ml próbek i mieszało je z taką samą ilością bezwodnego metanolu (zawartości wody odczytane z krzywej 2).

Porównanie uzyskanych wyników prowadzi do wniosku, że w tym przypadku bardziej wskazane jest posługiwanie się krzywą 1 przy oznaczaniu małych ilości wody, a krzywą 2 przy oznaczaniu jej większych ilości.

Oznaczanie wody w metanolu, etanolu i acetonie

Krzywe, służące do odczytywania zawartości wody w wyżej wymienionych cieczach przedstawiono na rysunku 3.

Krzywa 1 służy do odczytywania ilości wody w metanolu. Sporządzono ją przy pomocy roztworu do oznaczeń C, którego do każdego doświadczenia odmierzano po 1 ml.

Podaną metodą przeprowadzono szereg oznaczeń wody w metanolu. Uzyskane wyniki podano w tablicy VI.

Tablica VI

Teoretyczna zawartość wody %	Znaleziona zawartość wody %	Teoretyczna zawartość wody %	Znaleziona zawartość wody %
0,3	0,3	3,1	3,5
1,2	1,1	4,0	3,7
1,8	1,9	5,5	6,0
2,5	2,3	6,0	7,0

Tablica VII

Teoretyczna zawartość wody %	Znaleziona zawartość wody %	Teoretyczna zawartość wody %	Znaleziona zawartość wody %
5,5	5,2	9,0	9,5
6,5	6,4	9,5	9,8
7,5	7,7	11,2	12,0
8,5	8,2	12,0	13,6

Tablica VIII

Teoretyczna zawartość wody %	Znaleziona zawartość wody %	Teoretyczna zawartość wody %	Znaleziona zawartość wody %
15,2	15,6	18,5	18,0
16,6	16,4	19,5	20,1
17,5	17,4	21,0	20,7
18,0	18,0	24,0	23,3

Krzywą 2 wykreślono dla etanolu posługując się przy jej sporządzaniu roztworem do oznaczeń B, który dozowano w ilościach 1 ml. W tablicy VIII podano wyniki oznaczeń wody w etanolu, które wykonano według tej metody, przy czym do analiz używano roztworu A, którego odmierzano po 2 ml.

Przy sporządzaniu krzywej dla acetonu (krzywa 3) używano roztworu do oznaczeń A, którego jak i w poprzednich przypadkach odmierzano do każdego doświadczenia po 1 ml. Przy pomocy tego samego roztworu wykonano szereg oznaczeń różnych ilości wody w acetonie. Otrzymane wyniki podano w tablicy VIII.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń i dyskusji otrzymanych wyników można wysunąć następujące wnioski:

1) Ilości wody wprowadzane z etanolem, kwasem octowym, acetonem i octanem etylu do równych objętości jakiegokolwiek roztworu do oznaczeń celem otrzymania we wszystkich przypadkach takich samych zabarwień są zmienne, zależne od cieczy i ilości zawartej w nich wody, przy czym w próbkach mniej uwodnionych wprowadza się większe ilości wody niż w próbkach zawierających jej więcej.

2) Ilości wody wprowadzane z metanolem są również zmienne, zależne od zawartości wody w metanolu, lecz mniejsze jej ilości wprowadza się w próbkach mniej uwodnionych. To odmienne zachowanie się metanolu pozwala przy jego pomocy przy użyciu produktu bezwodnego w sposób bardziej dokładny charakteryzować „czułości na wodę” roztworów do ozna-

czeń niż posługując się wodą. Ponadto rozcieńczając nim próbki innych cieczy uzyskuje się możliwość oznaczania w nich małych ilości wody dzięki przesunięciu się odpowiednich krzywych w stronę osi rzędnych.

3) Odczytana za pomocą odpowiedniej dla tej cieczy krzywej nieznaną zawartość wody w jakiejś jej próbce jest tylko wtedy zgodna z faktycznym stanem rzeczy jeżeli oznaczenie tej wody przeprowadzono w ściśle takich samych warunkach (takie same rozcieńczanie próbki bezwodnym metanolem, taki sam roztwór wzorcowy, taka sama ilość tego samego roztworu do oznaczeń), w jakich wykresiano tą krzywą.

4) Największą dokładność oznaczeń uzyskuje się przy zawartościach wody odpowiadających największym krzywiznom wykresów.

Otrzymano 20.IX.54

Краткое изложение

Разработан метод определения произвольного количества воды в органических жидкостях. Метод этот основан

на перемене окраски раствора хлористого кобальта в безводном метаноле в присутствии воды. Обозначения проводились в этилацетате, в метаноле, этаноле, пиридине, ацетоне и в смесях: этилацетат-уксусная кислота-ацетальдегид и уксусная кислота-уксусный ангидрид-этилацетат. Таким же способом можно вероятно определить воду в других органических жидкостях.

Summary

A method of determining any quantity of water in organic liquids, based on the change of colour of the solution of cobaltous chloride in anhydrous methanol in presence of water has been described. The determinations have been carried out in ethyl acetate, methanol, ethanol, pyridine, acetone and in the mixtures: ethyl acetate-acetic acid-acetaldehyde and acetic acid — acetic anhydride — ethyl acetate. The method can be probably applied to determine water in other organic liquids.

Oznaczanie izomerów ksylenu

J. Młodecka

Zakład Analityczny IChO

547.534:2.04:543.8

Opracowano nowy sposób oznaczania izomerów ksylenu za pomocą nitrowania mieszaniny kwasu azotowego o c. wł. 1,32 i stęż. kwasu siarkowego. m-Ksylen oznacza się wagowo po krystalizacji z acetonu jego trójnitrowej pochodnej, a p-ksylen po krystalizacji z alkoholu etylowego jego dwunitrowych pochodnych. Błąd oznaczenia dochodzi do 5%.

Ksylen techniczny stanowi mieszaninę: orto-, meta- i para-ksylenów, w której ilości poszczególnych izomerów różnią się znacznie w zależności od pochodzenia ksylenu. Produkt techniczny jest stosowany jako rozpuszczalnik, a p-ksylen ma znaczenie w syntezie organicznej. Ze względu na rosnące zainteresowanie tym związkiem powstaje konieczność zwrócenia uwagi na sposób jego oznaczania.

Analizę ksylenu interesowano się już od dawna, ale prace publikowane od 1877 r. ^{1, 2, 3, 4, 5} dotyczyły oznaczania m-ksylenu, tylko dwie: Lewinsteina z 1884 r. ⁶ i Reichela z 1941 ⁴ podawały metody określania zawartości m- i p-ksylenu.

Metoda Lewinsteina polega na rozkładzie izomerów orto- i para za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego i mierzeniu objętości pozostałego m-ksylenu. Z drugiej porcji próbki oznacza się p-ksylen również przez pomiar objętości po zsulfonowaniu orto- i meta-izomerów stężonym kwasem siarkowym.

Sposób Reichela polega na nitrowaniu badanej próbki za pomocą mieszaniny dymiącego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego wobec lodowatego kwasu octowego. Zawartość m- i p-ksylenu oznacza się wagowo po rozdzieleniu za pomocą acetonu i alkoholu etylowego ich trójnitrowych pochodnych. Ponieważ reakcja nitrowania p-ksylenu nie zachodzi ilościowo, autor ustalił mnożnik empiryczny służący do obliczania zawartości p-ksylenu. Ponadto stosuje on jeszcze poprawki na rozpuszczalność obu trójnitrowych pochodnych.

Jak się okazało w praktyce, sposób Lewinsteina nie może znaleźć zastosowania w analizie seryjnej z uwagi na duże zużycie próbki (200 ml na jedno oznaczenie), a przede wszystkim dlatego, że sulfonowanie na zimno z powodu trudności zachowania jednakowej temperatury nie prowadzi do otrzymania wyników powtarzalnych ^{4, 5}.

Metoda Reichela wymaga stosowania lodowatego kwasu octowego oraz dymiącego kwasu azotowego o c. wł. 1,5 — nie zawsze będącego odczynnikiem powszechnym w laboratoriach analitycznych — a przy tym bardzo ścisłego przestrzegania warunków analizy.

W czasie wykonywania oznaczeń w Zakładzie Analitycznym IChO okazało się, że nawet niewielkie odchylenia w stężeniu dymiącego kwasu azotowego powodują znaczne różnice w oznaczeniu zawartości p-ksylenu, wynikające z powstawania dwu- i trój- nitrowych pochodnych ⁷. Obserwacja ta nasunęła myśl modyfikacji metody przez zastosowanie w mieszaninie nitrującej rozcieńczonego kwasu azotowego. W wyniku wielu prób przeprowadzonych w Zakładzie Analitycznym IChO ustalono, że w czasie nitrowania p-ksylenu powstają in-

ne nitrowe pochodne niż w metodzie Reichela i na tym oparto nowy sposób oznaczania izomerów ksylenu prowadzący do otrzymywania zadowalających wyników. Pominięcie w oznaczaniu lodowatego kwasu octowego i użycie kwasu azotowego 50% zamiast dymiącego dało metodę tańszą, łatwiejszą i bardziej dostępną w stosowaniu.

Z a s a d a m e t o d y

Podczas działania na izomery ksylenu mieszaniną nitrującą, składającą się z 1 części kwasu azotowego o cięż. właściw. 1,32 i 4 części kwasu siarkowego o cięż. właściw. 1,84 m-ksylen zostaje znitrowany do trójnitro-m-ksylenu (tabl. 1), a p-ksylen do dwunitrowych pochodnych: 2,3- i 2,6-dwunitro-p-ksylenu. Reakcje zachodzą praktycznie ilościowo (tabl. 1 i 2). Trzeci izomer o-ksylen tworzy oleiste nitropochodne, które wskutek rozpuszczalności w wodzie zostają w głównej części oddzielone od krystalicznych pochodnych m- i p-ksylenu.

Trójnitro-m-ksylen zostaje wydzielony przez krystalizację z określonej (ze względu na konieczność uwzględnienia poprawki na rozpuszczalność) objętości acetonu. (W 100 ml acetonu rozpuszcza się 0,6 g trójnitro-m-ksylenu).

Dwunitro-p-ksylen po oddestylowaniu acetonu krystalizuje z reszty olejistych pochodnych o-ksylenu przez krystalizację z alkoholu etylowego. Wskutek różnej rozpuszczalności 2,3- i 2,6-dwunitro-p-ksylenu w alkoholu nie można stosować stałej poprawki. Jak przekonano się na podstawie szeregu przeprowadzonych prób (tabl. 2) rozpuszczalność dwunitro-p-ksylenów jest praktycznie ściśle związana z ilością p-ksylenu. Dlatego też zastosowano do obliczeń mnożnik przeliczeniowy dwunitro-p-ksylenów na p-ksylen, który wynosi 0,972 na 1 ml p-ksylenu.

Zawartość o-ksylenu wraz z zanieczyszczeniami oblicza się z różnicy do 100%.

S p o s ó b p o s t ę p o w a n i a

Do 5 ml próbki ksylenu umieszczonej w kolbie stożkowej o pojemności 500 ml, ochładzanej wodą z lodem, dodaje się kroplami z rozdzielacza 25 ml kwasu azotowego o cięż. właściw. 1,32. Potem wkrapla się również powoli 100 ml kwasu siarkowego o cięż. właściw. 1,84. Przez cały czas dodawania odczynników należy mieszać zawartość kolby. Po 1/2 godzinnym pozostawieniu w temperaturze pokojowej umieszcza się kolbę na wrzącej łaźni wodnej na przeciąg 2 godz. Następnie chłodzi się kolbę w wodzie z lodem i dodaje 450 ml zimnej wody, miesza się i pozostawia na przeciąg 3—4 godzin. Potem odsącza się kryształy nitrowych pochodnych m- i p-ksylenu przez tygiel Schotta 2G2, przemywa małymi porcjami zimnej wody

(łącznie 150 ml) i dobrze odsysa. Równocześnie wykonuje się drugą próbę. Następnie kryształ z obydwu prób (dobrze odesane) przenosi się do kolby stożkowej o pojemności 300 ml, dodaje 175 — 200 ml (odmierzonego cylindrem) acetonu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do rozpuszczenia się osadu. Potem szybko chłodzi w wodzie z lodem i pozostawia do krystalizacji w wodzie z lodem na przeciąg $\frac{1}{2}$ godziny. Następnie przenosi się do termostatu i pozostawia w temperaturze 14 — 16°C w ciągu 15 minut. Potem sący szybko przez zwązony tygiel Schotta 2G2, odsysa dobrze. (Jeśli osad jest bardzo żółty, można przemyć niewielką ilością acetonu — 5 ml). Osad trójnitro-m-ksylenu suszy się w suszarce w temperaturze 95°C i waży. Zawartość procentową m-ksylenu (M) oblicza się ze wzoru:

$$M = \frac{(c + p) \cdot 0,51 \cdot 100}{V}$$

M — procentowa zawartość m-ksylenu

c — ciężar trójnitro-m-ksylenu

p — poprawka na rozpuszczający się trójnitro-m-ksylen dla 100 ml acetonu wynosi 0,6

0,51 — mnożnik przeliczeniowy na 1 ml m-ksylenu. Oblicza się go przez podzielenie ciężaru cząsteczkowego ksylenu przez iloczyn ciężaru cząsteczkowego trójnitro-ksylenu i ciężaru właściwego m-ksylenu (106,16 : 241,16 · 0,865)

V — liczba ml próbki ksylenu

Pozostały w kolbie ssawkowej roztwór przenosi się ilościowo do kolby stożkowej i oddestylowuje aceton. Następnie kolbę z pozostałością umieszcza się w suszarce w temperaturze 85°C na przeciąg 10 — 15 minut w celu całkowitego usunięcia acetonu. Potem dodaje się 100 ml alkoholu etylowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do rozpuszczenia się osadu. Po rozpuszczeniu umieszcza się szybko kolbę w wodzie z lodem na przeciąg 1 godz. Następnie, po pozostawieniu w termostacie w temperaturze 14 — 16°C na przeciąg 15 minut, odsąca się kryształ przez tygiel Schotta 2G2. Suszy się w suszarce w temperaturze 85°C i waży. Zawartość procentową p-ksylenu (P) oblicza się ze wzoru:

$$P = \frac{(c - p) \cdot 0,972 \cdot 100}{V}$$

P — procentowa zawartość p-ksylenu

c — ciężar dwunitrowych pochodnych p-ksylenu wraz z częścią trójnitro-m-ksylenu

p — poprawka na rozpuszczający się trójnitro-m-ksylen

0,972 — mnożnik przeliczeniowy na 1 ml p-ksylenu. Oblicza się go przez podzielenie objętości p-ksylenu przez ciężar nitrowych pochodnych, otrzymanych z tej objętości (1 : 1,0288) (1,0288 wartość średnia tabl. 2 kol. 3)

V — liczba ml próbki ksylenu

Łączną zawartość procentową o-ksylenu i zanieczyszczeń (R) oblicza się ze wzoru:

$$R = 100 - M - P$$

R — procentowa zawartość o-ksylenu i zanieczyszczeń

M — procentowa zawartość m-ksylenu

P — procentowa zawartość p-ksylenu

W y n i k i p r ó b

W tabelach przytoczono wyniki otrzymane z przeprowadzonych prób.

Jak wynika z tablic, zawartości procentowe zarówno m- jak i p-ksylenu są mniejsze od rzeczywistych, a tym samym następuje zwiększenie wyników zawartości o-ksylenu i zanieczyszczeń. Spowodowane to jest stratami, jakie powstają szczególnie podczas sączenia acetonowych roztworów.

Tabela 1. Nitrowanie m-ksylenu

Ilość ml m-ksylenu	Ciężar trójnitro-m-ksylenu	Zawartość procentowa m-ksylenu
5	8,9742	97,7
5	8,9549	97,5
3	5,2243	99,0
3	5,2225	98,8

Tabela 2. Nitrowanie p-ksylenu

Ilość ml p-ksylenu	Ciężar osadu dwunitrowych pochodnych		Ciężar rozpuszczających się w alkoholu dwunitrowych pochodnych w g	Ciężar dwunitrowych pochodnych	
	Otrzymane wielkości w g	W przeliczeniu na 1 ml p-ksylenu		Otrzymane kol. 2 + 4	Teoretycznie wyliczone
1	2	3	4	5	6
5	5,188	1,038	2,422	7,610	7,960
5	5,137	1,027	2,429	7,566	7,960
5	5,138	1,028	2,567	7,705	7,960
5	5,155	1,031	2,552	7,707	7,960
5	5,149	1,030	2,581	7,730	7,960
5	5,146	1,029	2,561	7,707	7,960
4	4,138	1,034	2,092	6,239	6,368
4	4,098	1,024	2,022	6,120	6,368
4	4,132	1,034	2,017	6,149	6,368
3	3,113	1,038	1,471	4,584	4,776
3	3,059	1,020	1,519	4,578	4,776
3	3,052	1,017	1,486	4,538	4,776
3	3,134	1,045	1,466	4,600	4,776
3	3,090	1,030	1,494	4,584	4,776
3	3,049	1,016	1,535	4,584	4,776
2	2,091	1,045	0,929	3,020	3,184
2	2,049	1,024	0,957	3,006	3,184
2	2,017	1,008	0,970	2,987	3,184

Tabela 3. Nitrowanie mieszaniny izomerów ksylenu

Ilość ml próbki	Ilość ml acetonu	Ciężar nitrowych pochodnych		Procentowa zawartość				Błąd względny w %	
				Teoretyczna		Oznaczona			
		z acetonu	z alkoholu	m-ksylen	p-ksylen	m-ksylen	p-ksylen	m-ksylen	p-ksylen
2 × 5	200	6,2986	5,1415	40,—	40,—	38,2	38,3	— 4,5	— 4,25
2 × 5	200	6,3025	5,1435	40,—	40,—	38,3	38,3	— 4,2	— 4,25
2 × 5	200	6,3648	5,1326	40,—	40,—	38,6	38,2	— 3,5	— 4,5
2 × 5	200	6,3949	5,0895	40,—	40,—	38,7	37,8	— 3,25	— 5,4
5	100	3,2186	2,5042	40,—	40,—	38,9	37,—	— 2,7	— 7,5
5	100	3,2185	2,5534	40,—	40,—	38,9	38,—	— 2,7	— 5,—
5	100	1,5857	3,7408	24,—	64,—	22,3	61,—	— 7,—	— 4,7
5	100	0,8502	4,5106	16,—	76,—	14,8	76,—	— 8,—	— ,—

Poza tym, w przypadku gdy zawartość p-ksylenu jest mniejsza od 50% korzystne jest zwiększenie próbki. Najwłaściwsze jest łączenie osadów krystalicznych z dwóch 5 mililitrowych próbek otrzymanych po nitrowaniu i rozpuszczaniu w 150–200 ml acetonu.

Ponadto ważne jest zachowanie stałej temperatury podczas sączenia osadów.

Podsumowanie wyników

Na podstawie przeprowadzonych prób wyciągnięto następujące wnioski.

Oznaczanie izomerów ksylenu można przeprowadzać przez nitrowanie mieszaniną: 1 części kwasu azotowego o cięż. właściw. 1,32 i 4 części kwasu siarkowego o cięż. właściw. 1,84. m-Ksilen oznacza się wagowo po krystalizacji z acetonu jego trójnitrowej pochodnej, a p-ksylen po krystalizacji z alkoholu etylowego jego dwunitrowych pochodnych. Różnica otrzymanych zawartości do 100 daje łączną zawartość o-ksylenu i zanieczyszczeń.

Otrzymywane procentowe zawartości m- i p-ksylenu są niższe od rzeczywistych, a tym samym następuje zwiększenie zawartości pozostałych składników. Błąd oznaczenia m- i p-ksylenu dochodzi do 5%.

Do obliczenia procentowych zawartości konieczne jest stosowanie poprawki na rozpuszczalność trójnitro-m-ksylenu.

Wyniki zależą przede wszystkim od zachowywania właściwej temperatury.

Otrzymano 30.XII.54

Краткое изложение

Разработан новый способ определения изомеров ксилола при помощи нитрования смеси азотной кислоты (удельный вес 1,32) и концентрированной серной кислоты, m-ксилол определяется по весу после кристаллизации из ацетона его трехнитропроизводной, а p-ксилол после кристаллизации из этилового спирта его динитропроизводных. Погрешность определения до 5%.

Summary

A new method of determining isomers of xylene by nitration with the mixture of nitric acid (sp. gr. 1,32) with concentrated sulphuric acid has been described. The gravimetric determination of m-xylene has been carried out after crystallisation of trinitro-m-xylene from acetone, of p-xylene — after crystallisation of dinitro-p-xylene from ethyl alcohol. The error of determination was ca 5%.

Literatura

1. Jacobson, Ber., **10**, 1014 (1877)
2. A. Reuter, Chem. Ztg., **13**, 830 (1889)
3. Crafts, Compt. rend., **114**, 1110 (1892)
4. H. Reichel, Chem. Ztg., **55**, 744 (1931); **65**, 446 (1941)
5. A. W. Szarapowa i. W. Proszczin, Ukr. Chim. Ž., **10**, 176 (1935)
6. Lewinstein, Ber., **17**, 444 (1884)
7. J. Młodecka, Sprawozdanie IChO 1954 r. (nie opublikowane)

O zastosowaniu niektórych soli kwasu trójtłowego w analizie jakościowej kationów

O. Kachelska

Zakład Chemii Ogólnej Wydziału Lekarskiego
Akademii Medycznej w Poznaniu
kierownik St. Raszejowa

547.494:543.7

Opracowano prostą metodę otrzymywania ok. 1 m wodnego roztworu trójtłowego sodowego. Roztwór ten dziesięciokrotnie rozcieńczony prawie bezwonny i trwały przez dłuższy okres czasu zastosowano jako odczynnik grupowy zamiast siarkowodoru do strącania siarczków drugiej i trzeciej grupy kationów.

Pracownie analityczne wyższych uczelni za granicą i w kraju starają się w ostatnich czasach przy utrzymaniu klasycznego biegu analizy kationów unikać stosowania siarkowodoru, który z powodu swej silnej toksyczności nie jest pożądany w atmosferze laboratorium.

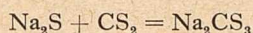
Próby uwieńczone zostały pomyślnym wynikiem. Niektóre pracownie w kraju stosują zamiast siarkowodoru tioacetamid. Pracownie polskie opracowały własne metody otrzymywania tego związku oraz przebieg analizy II i III grupy kationów, których siarczki strąca się tioacetamidem. (1, 2).

Niestosowanie tego odczynnika przez wszystkie pracownie wynika z trudności nabycia tioacetamidu, względnie dość kosztownej jego syntezy w samych laboratoriach.

Wysiłki autorki niniejszego komunikatu skierowane zostały na zbadanie możliwości stosowania innego odczynnika z grupy tiozwiązków, którego synteza byłaby prosta, tania i łatwa do przeprowadzenia w każdej pracowni analitycznej.

W literaturze (3) napotkano notatki stosowania soli sodowej i amonowej kwasu trójtłowego do ilościowego strącania siarczków miedzi, cynku i molibdenu.

Sole sodowe lub amonowe kwasu trójtłowego są związkami powstałymi z przyłączenia dwusiarczku węgla do siarczku sodowego względnie amonowego:



Surówce potrzebne do otrzymywania tych związków są łatwo dostępne w każdym laboratorium, a metody otrzymywania tych soli podane są w literaturze (4, 5, 6).

Sprawdzono otrzymywanie soli sodowej kwasu trójtłowego metodami podanymi w literaturze i stwierdzono, że metoda otrzymywania krystalicznego według Ernest Wickham Yeomana jest dość skomplikowana, natomiast metody syntezy w roztworach wodnych są znacznie prostsze. Przeprowadzanie

reakcji siarczku sodu z dwusiarczkiem węgla w temperaturze 60°C powoduje duże straty lotnego dwusiarczku węgla.

Opracowana więc została metoda własna polegająca na reakcji siarczku sodowego i dwusiarczku węgla w temperaturze pokojowej.

1. Otrzymywanie 1-molowego roztworu soli sodowej kwasu trójtłowego

Przyrządza się ok. 200 g 50% roztworu wodorotlenku sodowego i po wytrąceniu węglanów (zanieczyszczeń) w klarownym roztworze oznacza się zawartość NaOH. Z tego roztworu odważa się ilość równoważną 40 g NaOH i wysyca siarkowodorem wolnym od chlorowodoru tak długo, aż masa roztworu wzrośnie o około 16 g. W celu otrzymania obojętnego siarczku sodowego miesza się utworzony roztwór kwaśnego siarczku sodowego z nową ilością 50% NaOH, która zawiera 40 g NaOH. Stężony roztwór siarczku sodowego (ok. 160 g) przelewa się do litrowej butelki z doszlifowanym korkiem, dodaje

80 g $\left(1\frac{1}{19}\right)$ świeżo przedestylowanego dwusiarczku węgla

i wytrząsa mieszaninę (uchylając kilkakrotnie korek na celu wyrównania ciśnienia). Następnie wytrząsa się na wstrząsarce przez 6 godzin. Po upływie tego czasu cała prawie ilość dwusiarczku węgla wchodzi w reakcję z siarczkiem sodu i na powierzchni roztworu może pływać najwyżej kilkanaście kropelek nieprzereagowanego dwusiarczku węgla. Roztwór utworzonego trójtłowego sodowego zabarwia się na kolor czerwono-pomarańczowy. Roztwór przesącza się przez zwilżony sączek z bibuły celem uwolnienia go od resztek CS₂ i drobnych ilości wytworzonego osadu siarki. Klarowny przesącz rozcieńcza się wodą destylowaną do 1000 ml i przechowuje w szczelnie zakorkowanej ciemnej butelce. Stężony roztwór trójtłowego jest nieograniczenie trwały.

Do roztworu badanej próbki dodać 2nHCl. Powstały osad odsączyć i przemyć wodą destylowaną.

Osad może zawierać: Kationy I gru- py: Ag ⁺ Hg ₂ ²⁺ Pb ²⁺ jako: AgCl — biały Hg ₂ Cl ₂ — „ PbCl ₂ — „	Przesącz może zawierać kationy Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ i As ⁵⁺ . W celu strącenia resztek Pb ²⁺ dodać do przesączu 2n H ₂ SO ₄ oraz równą przesączowi objętość 96% etanolu i całość ogrzać do wrzenia. Wytrącony osad PbSO ₄ odsączyć.														
	Osad PbSO ₄ rozpuścić w gorącym 20%- wym CH ₃ COONH ₄ . Roztwór (CH ₃ COO) ₂ Pb + + K ₂ Cr ₂ O ₇ strąca się żółty osad PbCrO ₄ nieroz- puszczalny w CH ₃ COOH		Przesącz w celu usunięcia etanolu odparować do połowy objętości, poczym nastawić odczyn jego wobec fioletu metylowego na pH = 0,5–0,6 (zabarwienie żółtozielone), następnie do gorącego roztworu na siatce dodawać kroplami 0,1 m roztworu Na ₂ CS ₃ do pH = 1, (niebieskie zabarwienie wobec fioletu metylowego). Mieszaninę zagotować, osad odsączyć i przemyć wodą. Osad może zawierać siarczki: Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ As ³⁺ As ⁵⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Sb ³⁺ Sb ⁵⁺ . Osad przeniesiony do parowniczkę ogrzewać z 2n KOH + H ₂ O ₂ . Część nierozpuszczoną osadu odsączyć i przemyć wodą destylowaną.				Przesącz może zawierać: Na ₃ AsO ₄ , Na ₃ SbO ₄ : Na ₂ SnO ₃ . Przesącz zakwasić 2n HCl: zadać 0,1 m Na ₂ CS ₃ . Przesącz odrzucić. Osad może zawierać As ₂ S ₅ , Sb ₂ S ₅ , SnS ₂ . Ogrzewać w pa- rowniczkę z roztworem (NH ₄) ₂ CO ₃ . Część osadu nieroz- puszczoną odsączyć i przemyć wodą destylowaną.								
	Osad HgS rozpuścić na gorąco w 2nHCl + + H ₂ O ₂ i odparó- wać do objętości ± 1 ml i zadać SnCl ₂ strąca się biały Hg ₂ Cl ₂ lub szara Hg		Przesącz może zawierać Bi(NO ₃) ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂ Do przesączu dodać nadmiar amoniaku. Wytrąco- ny osad odsączyć i przemyć wodą destylowaną:		Przesącz może zawierać: [Cu(NH ₃) ₄] (NO ₃) ₂ i [Cd(NH ₃) ₄] (NO ₃) ₂ Jeżeli przesącz ma zabarwienie nie- bieskie, pochodzą- ce od soli ami- nomiedziowej za- wiera:		W wypadku obec- ności Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ przesącz odbarwić KCN i zadać kil- ku kroplami 0,1 m Na ₂ CS ₃ , strą- ca się żółty osad CdS		Przesącz może zawierać (NH ₄) ₃ AsS ₄ + (NH ₄) ₃ AsO ₄ Przesącz dzielimy na dwie części a i b.		Osad może zawierać Sb ₂ S ₅ i SnS ₂ . Osad rozpuszcza się na gorąco w 15% HCl. Ewentualny osad siarki od- sączyć i odrzucić. Przesącz podzielić na dwie części a) i b).				
			Osad Bi(OH) ₃ zadać na sączku Na ₂ SnO ₂ czar- nieje						Część a) prze- sączu zadana 2nHCl wytrą- ca żółty As ₂ S ₅		Część b) prze- sączu zadana AgNO ₃ wytrą- ca czekolado- wy Ag ₃ AsO ₄		Część a) prze- sączu ogrze- wać 5 minut na wrzącej łaźni wodnej z opilkami że- laza. Odsączyć opil- ki żelaza: roz- twór zadać HgCl ₂ . Wytrą- ca się biały jedwabisty o- sad Hg ₂ Cl ₂ lub szarej Hg		Część b) prze- sączu zadać kawałkiem cy- ny i ogrzać 5 minut na wrzą- cej łaźni wod- nej. Wytrąca się czarny o- sad — Sb na cynie
Kationy I-gru- py wykrywa się w/g znane- go toku.	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	Sn ²⁺	Sb ³⁺						

Przesącz po II gr. kationów odparować do połowy objętości, utlenić na gorąco 2 ml stęż. HNO_3 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), zadać wobec NH_4Cl amoniakiem do reakcji alkalicznej wobec lakmusu (unikając nadmiaru NH_3) i zagotować. Osad odsączyć i przemyć wodą.

Osad

może zawierać w postaci wodorotlenków: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}

Osad rozpuścić w małej ilości 2 n HCl i roztwór przesączyć

Przesącz

może zawierać: FeCl_3 , CrCl_3 i AlCl_3 .

Przesącz zadać 2 n NaOH do reakcji silnie alkalicznej. Wytrącony osad odsączyć i przemyć wodą.

Osad:

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ rozpuścić w 2 n HCl i otrzymamy roztwór podzielić na 2 części:

I część roztworu + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ strąca się niebieski osad: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

II część roztworu + NH_4CNS występuje krwiste czerwone zabarwienie: $\text{Fe}(\text{CNS})_3$

 Fe^{3+} **Przesącz:**

może zawierać $\text{Al}(\text{OH})_3$ i CrO_4^{2-} podzielić na 4 części:

I cz. roztw. zobojętnić wobec fenoltaleiny kw. octowym i dodać $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Strąca się żółty osad PbCrO_4

II cz. roztw. zadać: 1 ml eteru zakwasić rozc. H_2SO_4 i dodać H_2O_2 . Po skłóceniu niebieskie zabarwienie warstwy eterowej

 Cr^{3+}

III cz. roztw. zadać: NH_4Cl wytrącony osad odsączyć; osad na sączku zwilżyć kroplą b. rozcień. roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ osad wraz z sączkiem silnie wyprażony daje szafir Thenarda

 Al^{3+}

IV cz. roztw. zobojętnić wobec fenoltaleiny kw. octowym i dodać 2 krople 0,1% roztw. „aluminonu“ Następnie zalkalizować NH_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Po zagotowaniu ceglasto czerwony osad:

Przesącz

może zawierać: Mn^{2+} , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ i $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

Przesącz zadać równą objętością roztworu buforowego (1 m NH_4Cl + 1 m NH_4OH) ogrzać do wrzenia i zadać 0,1 m Na_2CS_3 . Roztwór z osadem ogrzewać przez 20 minut na wrzącej łaźni wodnej, aż do skoagulowania osadu. Osad odsączyć, przemyć, wodą zawierającą NH_4Cl . Osad na zimno zadać 1 n HCl i po wymieszaniu po 3 minutach odsączyć nie rozpuszczoną część osadu.

Osad

może zawierać: CoS i NiS

Osad rozpuścić w 15% HCl z dodatkiem H_2O_2 i zagotować. Odsączyć siarkę.

Przesącz rozdzielić na 2 cz.

I cz. roztworu zadać 1 ml alkoholu amylogowego i 1 – 2 g stałego NH_4CNS i skłócić. Niebieskie zabarwienie warstwy alkoholowej:

 Co^{2+}

II cz. roztworu zadać paru kroplami 1% alkoholowego roztworu dwumetyloglioksydu i następnie dodać stęż. NH_4OH . Strąca się czerwony osad:

 Ni^{2+} **Przesącz**

może zawierać Mn^{2+} i Zn^{2+}

Przesącz dla całkowitego usunięcia H_2S gotować na siatce, a nieobecność H_2S sprawdzić papierkiem ołowiowym. Roztwór rozdzielić na 3 części.

I cz. roztworu zadać nadmiarem AgNO_3 do całkowitego wytrącenia jonów Cl^- . Osad AgCl odsączyć, a do przesączu dodać 2 ml stęż. HNO_3 , szczyptę Pb_3O_4 lub PbO_2 względnie $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ i zagotować do wrzenia. Następnie próbę rozcieńczyć H_2O dest. i odczekać na opadnięcie osadu. Różowofioletowe zabarwienie roztworu (MnO_4^{2-})

 Mn^{2+}

II część roztworu zadać 0,1 m Na_2CS_3 na gorąco. Strąca się biały osad ZnS

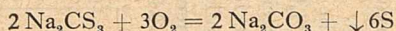
III cz. roztworu zadać 1 kroplą 5% CuSO_4 oraz 50% CH_3COOH i paru kroplami roztworu $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ strąca się powoli fioletowy kryształiczny osad

 Zn^{2+}

2. Synteza trójtłiwęglanu sodowego przeprowadzona z całkowitym wyeliminowaniem siarkowodoru

Stosuje się wówczas jako produkt wyjściowy krystaliczny siarczek sodu; 241 g krystalicznego $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 240 g wody destylowanej. Roztwór w ciemnej butelce dobrze zakorkowanej pozostawia się przez kilka dni w celu osadzenia się drobnych ilości zanieczyszczeń siarczków metali ciężkich. Klarowny roztwór dekantuje się do butli na 1000 ml, dodaje 80 g ($1\frac{1}{19}$ m) dwusiarczku węgla świeżo przedestylowanego i postępuje dalej, jak w metodzie wyżej opisanej.

Rozcieńczone roztwory trójtłiwęglanu są mniej trwałe. W obecności dużej ilości tlenu powietrza rozkładają się na węglan sodowy wydzielając siarkę:



Należy więc przechowywać roztwory stężone (1 molowe) odczynnika, a dla celów analitycznych rozcieńczać je do 0,1 m. Nie zaobserwowano jednak, by roztwory rozcieńczone rozkładały się w ciągu 10 dni, mimo iż często były w użyciu.

Rozdział jakościowy kationów przy pomocy trójtłiwęglanu sodowego, jako odczynnika grupowego, stosowanego zamiast siarkowodoru przeprowadzono w następujący sposób:

Po oddzieleniu I grupy kationów kwasem solnym, niecałkowicie wytrącony ołów usuwa się przed strącaniem siarczków II grupy $2\text{H}_2\text{SO}_4$, zadając próbkę równą objętością 96% alkoholu etylowego. Alkohol po odsączeniu PbSO_4 usuwa się przez odparowanie. Strącanie kationów III grupy trójtłiwęglanem sodowym przeprowadza się, przestrzegając odczynu roztworu analizowanego w celu uniknięcia, względnie przynajmniej zredukowania do minimum, współosadzania się siarczków III grupy kationów na siarczku II grupy.

Odczyn próbki badanej nastawia się wobec 0,1% wodnego roztworu fioletu metylowego, jako wskaźnika ⁷⁾.

Kropla rozcieńczonego kwasu solnego w zależności od jego stężenia zadana na płytce porcelanowej kroplą indykatora daje następujące zabarwienia:

Stężenie kwasu	pH roztworu	Zabarwienie fioletu metylowego po dodaniu kwasu
Obojętny lub alkaliczny	7	fioletowe
0,1n HCl	1	niebieskie
0,25n HCl	0,6	niebieskozielone
0,33n HCl	0,5	żółtozielone
0,5n HCl	0,3	żółte

Odczyn badany próbki na II grupę kationów nastawia się przez dodanie kwasu solnego lub ługu sodowego na pH = 0,5 — 0,6 co odpowiada stężeniu ok. 0,25 — 0,3 n HCl. Wskaźnika nie należy dodawać do całości roztworu analitycznego, jedynie odczyn badać w pobieranych na płytkę porcelanową pojedynczych kroplach. Jeżeli roztwór jest zbyt zakwaszony (kropla analizowanego roztworu z kroplą wskaźnika zabarwia się żółto) wówczas ołów, kadmi i cyna strącają się tylko częściowo. Przy zbyt słabym zakwaszeniu (zabarwienie wobec wskaźnika niebieskie lub fioletowe) bizmut i antymon nie wytrącają się, pozostają w roztworze, natomiast wytrącają się częściowo siarczki cynku, niklu i kobaltu.

Zupełne wytrącenie siarczków II grupy kationów osiąga się przez powolne wkraplanie 0,1 m roztworu Na_2CS_3 przy równoczesnym stałym badaniu odczynu cieczy nad osadem po każdorazowym dodaniu trójtłiwęglanu sodowego. Wkraplanie odczynnika przerywa się z chwilą osiągnięcia przez próbę analizowaną odczynu pH = 1, co odpowiada stężeniu 0,1 n HCl (zabarwienie roztworu wobec fioletu metylowego — niebieskie).

Takie postępowanie pozwala uniknąć wydzielania się siarkowodoru, tworzącego się z hydrolizy nadmiaru odczynnika oraz chroni przed strącaniem III grupy razem z siarczkiem II grupy kationów. Siarczki II grupy kationów należy sączyć na

gorąco, natychmiast po skoagulowaniu, co również przeciwdziała współosadzaniu się siarczków III grupy.

Aby uniknąć stosowania wielosiarczku amonu, pierwszą podgrupę siarczków od drugiej rozdzielono na zasadzie rozpuszczalności siarczków arsenu, antymonu i cyny w gorącym 2n KOH z dodatkiem wody utlenionej (siarczek cynawy nie rozpuszcza się w KOH i dlatego utlenia się go do cynowego).

Zastosowano KOH, a nie NaOH do rozdziału podgrup III grupy kationów ze względu na możliwość tworzenia się nierozpuszczalnego piroantymonianu sodowego.

Przesącz po siarczku III grupy kationów należy odparować do połowy objętości, po czym roztwór zadaje się parą kroplami stęż. HNO_3 i ogrzewa w celu utlenienia $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Następnie wytrąca się niewielkim nadmiarem amoniaku wobec chlorku amonowego ilościowo wodorotlenki glinu, żelaza i chromu. Przesącz po wodorotlenkach tych trzech metali zadaje się równą objętością roztworu buforowego, złożonego z 1 m roztworów chlorku i wodorotlenku amonowego, zagrzewa do wrzenia i gorący zadaje kroplami 0,1 m roztworu trójtłiwęglanu sodowego oraz bada w roztworze nad osadem całkowitą strącania kationów. Roztwór wraz z osadem siarczków III grupy kationów ogrzewa się ok. 20 minut na wrzącej łaźni wodnej w celu skoagulowania siarczków a zwłaszcza niklowego. Obie podgrupy III grupy kationów rozdziela się w dalszym ciągu według normalnego toku analitycznego.

Poniżej załącza się przebieg rozdziału kationów II i III grupy analitycznej.

Strącanie kationów II i III grupy analitycznej trójtłiwęglanem sodowym przy przestrzeganiu podanych w pracy łatwych do skontrolowania odczynów prób analitycznych zapobiega prawie całkowicie wydzielaniu H_2S w stopniu równym, jak przy stosowaniu tioacetamidu. Siarkowodor wydziela się jedynie w drobnych ilościach w czasie rozpuszczania strąconych siarczków w kwasach. Ilości jego można wybitnie zmniejszyć, pracując w skali półmikro.

Rozcieńczone roztwory trójtłiwęglanu sodowego są znacznie trwalsze od roztworów tioacetamidu, które bardzo szybko hydrolizują, wytrącając siarkę.

W toku dłuższych badań stwierdzono, że 0,1 m roztwory trójtłiwęglanu sodowego przechowane w ciemnej butelce z szlifem pozostały niezmiennione i klarowne po trzech miesiącach. Synteza odczynnika, jak już zaznaczyłam na początku pracy jest szybka, prosta i niekosztowna.

Otrzymano 3.I.55

Краткое изложение

Разработан простой метод получения 1-молярного водного раствора натриевой соли тритиоугольной кислоты. Этот десятикратно разбавленный раствор, устойчивый в течение долгого времени и почти без запаха, применялся в качестве группового реактива вместо сероводорода для осаждения сульфидов второй и третьей группы катионов.

Summary

A simple method of preparing aqueous solutions of sodium trithiocarbonate of concentration of ca 1 M has been described. The tenfold diluted solution is almost odourless and can be preserved during a considerable time; it has been applied as a group reagent replacing hydrogen sulphide in precipitating the sulphides of the second and the third group of cations.

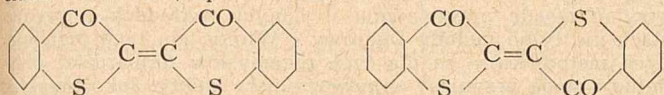
Literatura

1. T. Lipiec, M. Pryszczewska, *Przem. Chem.*, **VII(30)**, 349 (1951)
2. St. Raszejowa, Z. Grotowa, I. Piotrowska — *Analiza Jakościowa*, Warszawa 1955
3. E. Gagliardi, W. Pilz, *Mh. Chem.* **83**, 54 (1952)
Mh. Chem. **83**, 171 (1952)
4. Beilstein, *Handbuch der Organischen Chemie*, Hamburg — Leipzig 1899
5. Ernest Wickham Yeoman — *J. Chem. Soc.*, **119**, 38, (1921)
6. G. Brauer, *Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie*, Stuttgart 1954
7. A. J. Vogel, *Qualitative Chemical Analysis*, London, New York 1948

BARWNIKI FOTOTROPOWE

Fibres, 15, 258 (1954)

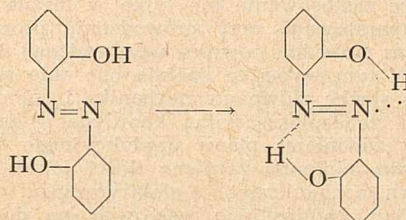
Płowiecie barwionych wyrobów pod wpływem naświetlania, a więc zmiana intensywności i głębokości zabarwienia, jest zjawiskiem ogólnie znanym. Zmiany te uzewnętrzniają się między innymi zmianą postaci krzywej absorpcji danego barwnika. Jest to dowodem, że płowiecie musi w konsekwencji powodować zmiany budowy lub stanu agregacji poszczególnych cząsteczek barwnika. Zmiany zachodzące w budowie cząsteczki barwnika na skutek płowiecia mogą być odwracalne lub nieodwracalne, w zależności od charakteru oddziaływania. Te barwniki, które pod wpływem naświetlania promieniami widzialnymi lub nadfioletowymi ulegają odwracalnym zmianom, nazywają się fototropowymi. Badanie barwników fototropowych jest wycinkiem bardziej ogólnego kierunku badań wpływu różnych czynników na widma absorpcyjne barwników. Pierwsze badania przeprowadzono na szeregu barwników tioindygoidowych rozpuszczalnych w benzynie lub chloroformie. Widmo absorpcyjne takiego roztworu ulega zmianie pod wpływem naświetlania. Jeżeli długość fali promienia padającego leży w obszarze długości fali pierwszego prążka absorpcyjnego (żółtego lub czerwonego, w zależności od rodzaju użytego barwnika), powoduje to zmniejszenie intensywności tego prążka oraz pojawienie się nowego prążka w zakresie fal o nieco mniejszej długości. Zmiana ta staje się odwracalną pod wpływem naświetlania roztworu barwnika promieniami o „barwie” dopełniającej do „barwy” nowego prążka absorpcyjnego. Budowa chemiczna cząsteczki barwnika tioindygoidowego może być przedstawiona w dwu postaciach: *cis* i *trans*, np.:



Izomer *trans* posiadając środek symetrii ma cząsteczki o charakterze niepolarnym, natomiast izomer *cis* charakteryzuje się pewnym momentem dipolowym. Należy przypuszczać, że zmiany zachodzące w roztworze tioindyga pod wpływem naświetlania mogą być przypisane naruszeniu stanu równowagi pomiędzy jednym a drugim izomerem, czyli innymi słowy częściową fotochemiczną przemianą jednego izomeru w drugi. Potwierdzeniem tego przypuszczenia byłoby wyodrębnienie obu izomerów tioindyga drogą absorpcji chromatograficznej i zbadanie widm absorpcyjnych obu odmian.

W opisanym doświadczeniu benzenowy roztwór tioindyga naświetla się przez 20 minut światłem żółtym o długości fali około 520 mμ wzbogacając go tym samym w odmianę *cis*. Następnie roztwór ten wlewa się do kolumny absorpcyjnej wypełnionej żelazem kwasu krzemowego. Ponieważ odmiana *cis* posiadająca cząsteczki o bardziej polarnym charakterze jest silniej absorbowana, izomer *trans* można łatwo usunąć wypłukując go benzenem. Po takim rozdzieleniu bada się widma absorpcyjne obu odmian. Należy zaznaczyć, że całą tę analizę wykonuje się w pomieszczeniu oświetlonym jedynie ciemnoczerwoną żarówką, której światło nie działa na żaden z izomerów. Roztwór benzenowy izomeru *cis*-tioindyga posiada zabarwienie pomarańczowe, *trans*-tioindyga natomiast — różowe. Ich krzywe absorpcji są oczywiście odpowiednio różne. Jednakże pod wpływem naświetlania światłem dziennym roztwór zawierający odmianę *cis* nabiera stopniowo zabarwienia różowego, wykazując tym samym samorazną przemianę w odmianę *trans*. Po półgodzinnym naświetlaniu światłem dziennym obydwa roztwory posiadają identyczne zabarwienie, jak również identyczne widma absorpcyjne, co dowodzi, że między obu izomerami nastąpiła ponownie równowaga. Podobne wyniki uzyskano również badając inne barwniki, pochodne tioindyga. Dalsze badania prowadzone były nad barwnikami monoazowymi, które posiadając w cząsteczce jedno podwójne wiązanie, również występują w dwu odmianach izomerycznych: *cis* i *trans*. Zauważono, że benzenowy roztwór dwumetyloaminoazobenzenu wykazuje pod wpływem intensywnego naświetlania gwałtowną zmianę zabarwienia, która jednak nawet w ciemności szybko cofa się. Również benzenowy roztwór czteroaminoazobenzenu wykazuje w tych warunkach zmianę zabarwienia. Cofanie się tych zmian jest jednak tak szybkie, że nie mogły one być uchwycone przy zastosowaniu zwykłych spektrofotometrów, wymagających przynajmniej trzech do pięciu minut dla dokonania pomiaru. Dopiero skonstruowanie

specjalnego pomysłowego wyłącznika regulującego automatycznie naświetlanie i pomiary pozwoliło uzyskać porównywalne krzywe absorpcji naświetlanych roztworów. Okazało się, że zmiany fototropowe u barwników azowych przebiegają podobnie jak i u tioindygoidowych. Pod wpływem naświetlania promieniami o „barwie” dopełniającej do „barwy” zasadniczego prążka absorpcyjnego, nasilenie tego prążka stopniowo maleje, przy czym występuje nowy prążek o mniejszej długości fali. Jednak bezpośrednio po ustaniu naświetlania zmiany w wyglądzie krzywej absorpcji cofają się szybko, nawet jeśli roztwór przechowywać w ciemności. Ta szybka odwracalna zmiana w nieobecności światła stanowi zasadniczą różnicę w zachowaniu się barwników monoazowych i tioindygoidowych. Należy sądzić, że roztwory barwników monoazowych zawierają przy zwykłym oświetleniu oba izomery: *cis* i *trans* w równowadze, przy czym pod wpływem naświetlania promieniami o długości fali absorbowanej przez drugi z tych izomerów zwiększa się ilość pierwszego izomeru, tzn. *cis*. Izomery *cis* barwników monoazowych są prawdopodobnie mniej trwałe (w stosunku do swoich odmian izomerycznych *trans*), niż w przypadku barwników tioindygoidowych. Stąd wielkie trudności w wyodrębnieniu izomerów geometrycznych barwników monoazowych. Jest jedynie możliwe przybliżone wyliczenie krzywych absorpcji obu odmian z krzywych uzyskanych w różnych warunkach naświetlania. Zauważono, że barwniki monoazowe zawierające grupy hydroksylowe w pozycji orto w stosunku do grupy azowej, przejawiają małą tendencję do zmian fototropowych. Jest to prawdopodobnie uwarunkowane powstawaniem mostka wodorowego stabilizującego odmianę *trans*:



Rozumowanie takie jest słuszne również w stosunku do barwników tioindygoidowych rozpuszczalnych w kwasie siarkowym, który to rozpuszczalnik łatwo oddaje jon wodorowy do roztworu, jak również w stosunku do barwników tioindygoidowych rozpuszczonych w rozpuszczalnikach organicznych. We wszystkich tych przypadkach jest wysoce prawdopodobne, że mostek wodorowy stabilizuje odmianę *trans*. Jako wniosek z opisanych badań nasuwa się przypuszczenie, że barwniki o większej odporności na działanie światła można uzyskać przez wprowadzenie do ich cząsteczki grup hydroksylowych lub innych zawierających wodor, przy czym grupy te należy wprowadzić w takiej pozycji, aby dzięki utworzeniu mostków wodorowych uzyskać trwalszą budowę cząsteczki. Rozszerzenie tych badań na barwione włókna oraz na odwracalne płowiecie ich powinno dostarczyć ciekawych i cennych informacji o bardziej ogólnego zagadnienia trwałości na światło wszystkich barwionych wyrobów.

M. Graliński

Kronika

POSIEDZENIE KOLEGIUM MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W ZAKŁADACH AZOTOWYCH W TARNOWIE

W dniu 26 marca br odbyło się w Zakładach Azotowych w Tarnowie posiedzenie Kolegium Ministerstwa Przemysłu Chemicznego poświęcone omówieniu nowych metod pracy, a w szczególności produkcyjnej metody pracy młodych nowatorów ZA Tarnów: Dąbrowy i Wrony. Posiedzeniu Kolegium przewodniczył Ob. Minister Rumiński, a wzięli w nim udział liczni przedstawiciele aktywu zawodowego i przodownicy pracy ZA Tarnów i innych zakładów przemysłu syntezy chemicznej, a także delegaci poszczególnych przemysłów podległych MPChem, w szczególności CZP Nieorganicznego, CZP Kwasu Siarkowego, CZP Barwników i Półproduktów i CZP Farmaceutycznego. Na posiedzeniu byli również obecni przedstawiciele Komitetu Centralnego PZPR, Zarządu Głównego Zw. Prac. Przem. Chem. i Zarządu Głównego SITPChem. Celem omawianego posiedzenia Kolegium MPChem było przeanalizowanie wyników stosowania metody Dąbrowy i Wrony w ZA Tarnów, zdecydowanie o wprowadzeniu tej metody w dalszych zakładach podległych CZP Syntezy Chem.

oraz przygotowanie odpowiednich warunków do jej wprowadzenia w przyszłości w pozostałych zakładach resortu.

Zasadniczymi punktami obrad Kolegium były: referat gł. inżyniera ZA Tarnów mgr inż. Z. Wojnarskiego charakteryzujący powstawanie, wprowadzanie i osiągnięcia metody Dąbrowy i Wrony w ZA Tarnów; koreferat dyrektora CZP Synt. Chemicznej mgr inż. Radlińskiego w sprawie planowanych przygotowań oraz możliwości i sposobu upowszechnienia metody Dąbrowy i Wrony w przemyśle syntezy chemicznej.

W referacie inż. Wojnarskiego zobrazowany został wpływ metody Dąbrowy i Wrony na wykonanie zadań produkcyjnych i zadań obniżki kosztów ZA Tarnów i zostało stwierdzone, że metoda Dąbrowy i Wrony była jedną z ważnych dróg, jakie doprowadziły zakłady w Tarnowie do pełnego przełamania trwałych niepowodzeń produkcyjnych i ekonomicznych z okresu lat 1952 i 1953. Wpływ ten charakteryzuje fakt, że dotychczasowa produkcja (do 40% II gatunku) po wprowadzeniu metody wynosiła 95% I gatunku przy stopniowej eliminacji produkcji II gatunku. Referent zwrócił uwagę na szczególne znaczenie planów i wykresów stanowiących wizualną podstawę inicjatywy Dąbrowy i Wrony.

Kolorowe plany przedstawiające przekroje aparatów, narzucają aparatowemu wyraźnie zasadnicze parametry prowadzonego przezeń procesu i utrwalają w jego pamięci zasady technologiczne procesu.

Wywieszane na stanowisku pracy — stanowią one pierwszorzędną czynnik szkolenia, które z inicjatywą Dąbrowy i Wrony jest nierozdzielnie związane.

Bardzo istotnym momentem rozszerzania metody Dąbrowy i Wrony wskazanym przez inż. Wojnarskiego jest to, że może ona znaleźć zastosowanie nie tylko w formie współpracy laboranta i aparatowego przy prowadzeniu procesu technologicznego, lecz może być również wprowadzona do prac warsztatowych. W tym wypadku spełnia ona rolę czynnika ściśle wiążącego służbę głównego mechanika i energetyka z ruchem zakładu, zabezpiecza pełną koordynację zagadnień remontowych z zadaniami planu produkcyjnego i umożliwia ograniczenie do minimum zarówno ilości jak i szkodliwych skutków awarii mechanicznych i elektrycznych.

Koreferat Dyr. Radlińskiego wskazując na dotychczasowe niedostateczne zajęcie się CZ sprawami współzawodnictwa i upowszechnienia produkcyjnych metod pracy, a w szczególności wyrosłą z przemysłu syntezy metodą Dąbrowy i Wrony — podawał równocześnie środki i sposoby, przy pomocy których CZ pragnie poprawić tę sytuację i doprowadzić do przyswojenia metody Dąbrowy i Wrony przez zakłady swego przemysłu. Niesłuszną tendencją koreferatu było planowanie nadmiernych ilości komisji, które miałyby współdziałać przy adaptowaniu i wprowadzaniu metody Dąbrowy i Wrony do poszczególnych zakładów. Ta teza koreferatu została następnie skorygowana w trakcie dyskusji, przy czym przyjęto jako zasadę, że pracami przy przenoszeniu metody Dąbrowy i Wrony winni kierować główni inżynierowie zakładów, którzy organizują, decydują i ponoszą odpowiedzialność za wprowadzanie nowych metod pracy.

Dyskusja, w której zabierali głos przedstawiciele poszczególnych zakładów i przemysłów, wykazała, że z inicjatywy tych zakładów, a przede wszystkim z inicjatywy kół zakładowych SITPChem, w szeregu z nich, poczyniono poważne przygotowania, mające na celu przeniesienie metody Dąbrowy i Wrony i jej odpowiednie dostosowanie do specyficznych warunków tych zakładów. Do takich zakładów należą: ZA Kędzierzyn, Zakłady Chem. Oświęcim, ZA Chorzów, a poza przemysłem syntezy chemicznej Krakowskie Zakł. Farmaceutyczne.

W dyskusji podkreślono we wszystkich prawie wypowiedziach, że zarówno metoda Dąbrowy i Wrony jak i inne produkcyjne metody pracy nie mogą być przenoszone z jednego zakładu na dalsze zakłady w takiej postaci, w jakiej przyjęły się w danym zakładzie. Tego rodzaju przenoszenie nowych metod może nie dać pozytywnych rezultatów, a czasem nawet doprowadzić do zakłócenia procesu technologicznego. Przy przenoszeniu nowych metod należy je twórczo adaptować, przystosowywać do warunków miejscowych, uzupełniać i rozwijać.

W dyskusji i podsumowaniu poruszone zostały między innymi następujące tezy i zagadnienia

a) Metoda Dąbrowy i Wrony nie jest czymś nowym. Można ją krótko charakteryzować jako prostą formę współzawodnictwa dotyczącego prawidłowego prowadzenia procesów technologicznych. Jej ogromną wartość stanowi fakt, że jest ona metodą bardzo dobrze przystosowaną do potrzeb przemysłu chemicznego, przy czym przez wprowadzenie zaostrożonej kon-

troli prowadzenia procesów metoda ta pobudza robotników i pracowników inżynieryjno technicznych do aktywności w dziedzinie technologii, do szkolenia i coraz lepszego rozumienia procesów. Wielką zasługą metody Dąbrowy i Wrony jest akcentowanie konieczności podniesienia poziomu technicznego.

b) Podstawowym efektem zastosowania metody Dąbrowy i Wrony winno być poprawienie wskaźników techniczno ekonomicznych, w których nasz przemysł chemiczny posiada poważne zaległości. Dopóki metoda Dąbrowy i Wrony, nie tylko w wypadku Tarnowa, nie wpłynie wyraźnie na te wskaźniki, masowe jej upowszechnienie będzie problematyczne. Stąd wniosek, że najbliższym etapem upowszechnienia metody Dąbrowy i Wrony winny się stać zakłady przemysłu syntezy chemicznej, w których metoda powstała, przede wszystkim Kędzierzyn, Chorzów i Oświęcim. Doświadczenia tych zakładów staną się podstawą dalszego już masowego przenoszenia metody Dąbrowy i Wrony.

c) Nowe produkcyjne metody pracy, a w tej liczbie metoda Dąbrowy i Wrony, należy powiązać z planami postępu technicznego. Prace nad wprowadzaniem tych metod należy uwzględnić w zamierzeniach planu technicznego oraz w zakresie działalności głównych inżynierów w zakładach, pionu technicznego w centralnych zarządach i Departamencie Techniki w MPChem.

d) W planowej pracy organizacyjnej mającej na celu przenoszenie nowych metod należy szeroko uwzględnić sprawę szkolenia i nie dopuszczać do żywiołowości w upowszechnianiu tych metod. Podstawowymi elementami szkolenia winny być m.in. konsultacje, dyskusje inżynierów z robotnikami, przystępne i przekonujące broszury, szkoły lub kursy przodownictwa pracy.

e) Należy usystematyzować nowe metody pracy i ustalić pogląd w sprawie możliwości i zakresu ich stosowania. Należy przyjąć zasadę przyswajania w danych zakładach i przemysłach nie tylko metody Dąbrowy i Wrony, ale tych produkcyjnych metod, które są dla tych przemysłów najbardziej przydatne i mogą przynieść najpoważniejsze efekty. Jako przykład należy tu podać metodę Piekelnego rozpowszechnianą w przemyśle kwasu siarkowego. Trzeba również w dalszym ciągu szeroko wprowadzać i rozwijać produkcyjne metody wypróbowane przez radzieckich przodowników i nowatorów.

Należy pamiętać, że nowe metody pracy to tylko jedna z form współzawodnictwa. Należy więc również stosować i rozwijać jak najbardziej inne formy współzawodnictwa, wykorzystując do tego celu tak podstawowy czynnik mobilizujący załogi naszych zakładów, jakim są zakładowe umowy zbiorowe.

Kolegium stwierdziło, że posiedzenie w ZA Tarnów — pierwsze posiedzenie Kolegium odbyte w zakładzie produkcyjnym — stanie się początkiem poprawy sytuacji w zakresie aktywizacji całego resortu na odcinku socjalistycznego współzawodnictwa pracy i upowszechniania produkcyjnych metod pracy. Posiedzenie to jest wstępnym etapem konkretnej i zorganizowanej pracy, jaka zostanie na tym odcinku podjęta przez resort. Kolegium podkreśliło, że zadania na najbliższy okres, a mianowicie upowszechnienie metody Dąbrowy i Wrony przez główne zakłady CZP Syntezy Chemicznej i przedsięwzięcie prac przygotowawczych w innych centralnych zarządach są skromne lecz bardzo ważne na drodze do dalszego masowego rozpowszechniania tej metody.

Kolegium podjęło następujące uchwały:

- 1) Zatwierdzić metodę Dąbrowy i Wrony jako nadającą się do rozpowszechnienia w przemyśle chemicznym.
- 2) Zobowiązać Dyrektora CZP Syntezy Chemicznej do rozpowszechnienia w całym przemyśle syntezy chemicznej, a przede wszystkim w zakładach azotowych i podstawowych produkcjach Zakładów Chemicznych Oświęcim — metody Dąbrowy i Wrony oraz przedłożyć w terminie do 25 kwietnia br. szczegółowy plan działania zabezpieczający wykonanie tego zadania, CZP Syntezy Chemicznej pod kierunkiem naczelnego inżyniera CZ określi również formy organizacyjne prac dotyczących przenoszenia metody Dąbrowy i Wrony.
- 3) Zobowiązać Dyrektora CZP Syntezy Chem. do organizowania narad i pokazów z udziałem przedstawicieli zakładów pracy, na których wymieniane będą doświadczenia i poglądy dotyczące możliwości i wyników stosowania produkcyjnych metod pracy.
- 4) Zobowiązać ZA Tarnów do opracowania w terminie do dnia 25 kwietnia br. ramowej instrukcji jako źródła informacji i praktycznych wskazówek dotyczących wprowadzenia i stosowania metody Dąbrowy i Wrony. Instrukcja ta winna w pierwszym etapie wprowadzania metody Dąbrowy i Wr-

ny w innych zakładach i przemysłach stanowić poważną pomoc dla pracujących w tych zakładach zespołów.

5) Zobowiązać Instytut Syntezy Chemicznej do wzięcia aktywnego udziału w pracach zespołów zakładowych i do efektywnego włączenia się do całości prac mających na celu wprowadzenie nowych metod pracy.

6) Zobowiązać Dyrektorów CZP Nieorganicznego, Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych, Farmaceutycznego oraz Barwników i Półproduktów do rozpoczęcia prac przygotowawczych mających na celu adaptację metody Dąbrowy i Wrony w podległych im zakładach produkcyjnych. W pierwszej fazie tych prac w/w dyrektorzy spowodują opracowanie przy

współpracy z ZA Tarnów planu upowszechnienia metody Dąbrowy i Wrony na możliwie szeroki asortyment produkcji. Plan powyższy przedłożą Ministerstwu Dyrektorzy CZ w terminie do dnia 16 maja 1955 r.

Kolegium oceniło pozytywnie wkład załogi ZA Tarnów oraz oddziału SITPCHEM w Tarnowie w dziedzinie opracowywania i wprowadzania nowych metod pracy i wyraziło uznanie inicjatorom nowej metody pracy towarzyszom Dąbrowie i Wronie.

Za aktywną pomoc w opracowaniu i wprowadzeniu metody do produkcji Kolegium przyznało nagrody pieniężne w kwocie po 5000.— zł towarzyszom Dąbrowie i Wronie i również naczelnemu inżynierowi ZA Tarnów tow. Wojnarskiemu.

ANALIZA WYKONANIA ZADAŃ W ZAKRESIE WYNALAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W STOSUNKU DO PLANU ZA ROK 1954

Ustalone zadania dla aktywu wynalazczości pracowniczej na rok 1954 w podstawowych wskaźnikach wyrażają się następującymi wartościami:

Ilość projektów zgłoszonych — 12.666 (120% w stosunku do roku 1953)

Ilość projektów realnych — 8.520 (134% w stosunku do roku 1953)

Przewidywane oszczędności — średnia z projektu przyjętego do realizacji — 15.468

Przewidywane oszczędności w stosunku rocznym ogółem — 131.786. 190 (108% w stosunku do roku 1953)

Wskaźnik zaległości — 1,3 (tzn. na 100 projektów zgłoszonych w ciągu miesiąca dopuszczona ilość pozostających w załatwieniu 130).

Bilans wynalazczości wszystkich zakładów podległych nadzorowi Ministra Przemysłu Chemicznego wykazuje znaczną dynamikę w stosunku do lat ubiegłych postępującą także progresywnie w kwartałach 1954.

Tablica 1

Nazwa zakładu	Wskaźnik umasowie- nia		Zgłoszenia projektów		% wykonania planu	Projekty realne		Przewidywane oszcz. roczne			Zaległości			Przeciętna war- tość projektu
	plan.	uzysk.	Ilość			Ilość przyj. do wyk.	% uzysk.	suma w zł.		% wyk. plan.	Ilość proj. niezał.	wskaźnik		
			plan.	uzysk.				plan	uzysk.			plan.	uzysk.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CZP Nieorganicz.	9	7	715	893	138	656	71	4 800 000	9 178 571	191	133	1,4	1,6	
CZP Kw. Siarkowego	7,6	4,9	689	1061	154	644	60	12 690 000	19 023 765	149	138	1,4	0,84	29 540
CZP Farmaceutycz.	8,8	8,2	837	863	103,7	496	57	28 500 000	20 796 647	73	329	1,2	0,3	41 928
CZP Barw. i Półpr.	6,7	5,7	1063	1207	113,5	896	75,3	14 614 400	15 275 107	104,5	148	1,4	1,5	
CZP Synt. Chemicz.	11,1	10,3	2022	2161	106	1 388	67	16 474 590	17 658 431	114	357	1,4	1,9	11 050
CZP Gumowego	8,1	7,5	1843	2061	112	996	56	8 500 000	9 580 000	113	686	1,3	4	9 610
CZP Wł. Sztucznych	10	10	2000	2223	111	1 365	65	20 512 000	22 037 831	109	353	1,4	1,9	
CZ Bud. Zakł. Chem.	12	11	240	255	106,4	178	74	4 590 000	3 352 800	73	24	1	0,6	18 172
ZP Farb i Lakierów	5,4	5,5	296	290	98	194	70	2 480 742	4 375 029	176	75	1,2	0,8	
ZP Gazów Techn.	8,2	12,3	170	105	61,8	52	50	1 743 248	309 879	17,8	24	1,2	1,7	
ZP Tworzyw Sztucz.	5,2	5,3	720	736	102	423	59	6 173 800	6 974 759	113	203	1,2	4,6	9 312
CZP Mat. Górn.	7	14	783	335	43	241	72	5 700 000	3 621 723	60	50	1,4	0,1	
Inne przemysły	—	—	845	1173	140	855	92	6 300 000	8 343 863	132,5	229	1,4		
Ogółem			12 223	13 363	109,4	8 289	62	133 078 780	140 528 405	105,6	2 741			

Zestawienie wykazuje ogółem, że na 12.223 zgłoszeń planowanych wpłynęło 13.363, tj. 109,4% planu. Spośród zgłoszonych przyjęto do realizacji 8.289, co stanowi 62% projektów realnych.

Przewidywane oszczędności wynikające ze stosowania projektów w okresie 12 miesięcy planowano w sumie 133 milionów, osiągnięto: 140 mln, co stanowi 105% planu.

Z okresu sprawozdawczego (r. 1954) pozostaje ogółem projektów niezrealizowanych 2.741.

Analiza wykazała, że poważne i ambitne zadania jakie wziął na siebie aktyw wynalazczości w roku 1954 zostały nie tylko wykonane, lecz w znacznym stopniu przekroczone; świadczy to o doskonaleniu form i metod pracy i przestawieniu ruchu żywiołowego na tematycznie kierowany.

Z drugiej strony jednak analiza ta wykazała, że plan wynalazczości na rok 1954 nie był dokładnie przemysłany, nie wzięto pod rozwagę bardzo różnych możliwości ze względu na specyfikę branżową zakładów podległych poszczególnym centralnym zarządom.

Nienotowany postęp w dziedzinie wynalazczości obserwujemy w przemyśle gumowym:

rok 1952 —	878 zgłoszeń	417 realnych	6.435.000	oszczęd.	221 zal.
rok 1953 —	1372	590	8.683.000	„	396 „
rok 1954 —	2061	996	9.580.000	„	686 „

Jednakże w przemyśle tym zaległości w załatwieniu wniosków są najwyższe wśród wszystkich branż resortu MPCChem.

Z zakładami przemysłu gumowego rywalizują obecnie zakłady podległe CZP Włókien Sztucznych które, je nawet ostatnio zdystansowały osiągając wyniki:

rok 1952 —	1115 zgłoszeń	449 realnych	9.622.000	oszcz.	310 zal.
rok 1953 —	1693	955	16.427.000	„	255 „
rok 1954 —	2223	1365	22.037.000	„	353 „

Najbardziej równomiernie ruch wynalazczości pracowniczej rozwija się w zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Syntezy Chemicznej oraz Barwników i Półproduktów.

W przemyśle syntezy chemicznej zakłady osiągnęły ogółem:

rok 1952 —	1453 zgłoszeń	757 realnych	13.250.000	oszcz.	339 zal.
rok 1953 —	1559	1075	13.789.000	„	287 „
rok 1954 —	2022	1388	17.658.000	„	357 „

W przemyśle barwników i półproduktów:

rok 1952 —	431 zgłoszeń	211 realnych	5.573.000	oszcz.	119 zal.
rok 1953 —	988	670	16.459.000	„	154 „
rok 1954 —	1207	896	15.275.000	„	148 „

Przemysły: nieorganiczny, kwasu siarkowego i nawozów fosforowych, farmaceutyczny, budowy zakładów chemicznych i tworzyw sztucznych nie opanowały ruchu wynalazczości pracowniczej w tym stopniu co poprzednio wymienione i mimo poważnych wyników z r. 1954 trzeba, aby ruch wynalazczości pracowniczej w tych przemysłach był w najbliższych okresach otoczony szczególną opieką administracji technicznej, jak również Zarządu Głównego Związku Zawodowego oraz Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Najgorzej stan się przedstawia w przemysłach farb i lakierów i materiałów górniczych, gdzie mimo możliwości rozwojowych ruch ten nie ma właściwego zrozumienia ze strony kierownictwa centralnych zarządów i zakładów.

Ogólnie należy jednak stwierdzić zanik dysproporcji, które występowały w latach ubiegłych, i mimo różnic jakie występują między poszczególnymi zakładami sumaryczne wyniki wyrażają znaczną poprawę, co pozwala sądzić, że zadania postawione w planie na r. 1955 zostaną wykonane.

Analiza wyników poszczególnych kwartałów jest podstawą do ustalenia wpływu jaki może wywierać wynalazczość na obniżkę kosztów własnych (tablica 2)

Tablica 2

1954	Zgłoszono projektów		Przyjęto do realizacji	Oszczędności	
	plano-	wyko-		planowano	wykonano
I kwartał	2.962	2.982	1.758	38.780.610	41.273.660
II „	2.897	3.190	1.882	29.034.807	37.955.837
III „	3.136	3.920	2.129	28.687.778	34.900.777
IV „	3.408	3.370	2.324	36.575.585	38.130.150

Opierając się na tych wynikach Departament Techniki w porozumieniu z Zarządem Głównym opracował plan wynalazczości na rok 1955, który pozwoli na ujęcie w większym jak dotychczas stopniu efektów techniczno-ekonomicznych ruchu wynalazczości, które mają wpływ na obniżkę kosztów własnych.

Przed wszystkim ustalono wykorzystywanie tych efektów operatywnie w planach zakładów w zakresie zmniejszenia zużycia surowców i oszczędności na robociznie (roboczo-godzinach).

Zaostrzenie dyscypliny finansowej jest konieczne i wynika z wytycznych Partii, Rządu i władz związków zawodowych, bowiem warunkuje ono utrzymanie dyscypliny w zakresie kosztów własnych. Szczególnie musi mieć to na uwadze aktyw wynalazczości pracowniczej, którego głównym zadaniem jest obniżka kosztów własnych produkcji.

Ograniczanie wydatków jest słuszne, ale w wielu zakładach i centralnych zarządach bywa źle pojęte i mylnie interpretowane.

Formalistycznie i biurokratycznie stawiana jest przez kierownictwo centralnych zarządów, zakładów oraz przez inżynierów i techników do spraw wynalazczości sprawa środków potrzebnych na opracowanie i realizację prac racjonalizatorskich. Dla prac tych nie mogą i nie powinny być wydawane oddzielne przepisy finansowe, mogłoby to bowiem być podstawą do różnego rodzaju nadużyć i niewłaściwego wykorzystywania bezosobowego funduszu płac pod pretekstem opracowywania i realizacji projektów.

Aktyw wynalazczości przy realizacji projektów musi przyjąć jako zasadę aby wszystkie projekty były realizowane własnymi środkami w ramach zakładu i to zawsze na terenie zakładu, którego projekt dotyczy.

Kierownictwa zakładów powinny wykazać większe niż dotychczas zainteresowanie projektami, sporządzaniem dla nich harmonogramów pracy i włączeniem ich realizacji do planów zakładowych.

Przepisy o utworzeniu brygad robotniczo-inżynierskich racjonalizatorskich są dużym ułatwieniem dla kierownictwa zakładów i przyczynią się do przyspieszenia wdrażania projektów do produkcji.

Analiza wykazała, że zasadniczym zadaniem tak administracji jak ogólni terenowych Związków Zawodowych i Stowarzyszenia Naukowo-Technicznego Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego winno być szybkie załatwianie i realizacja projektów. Szczególnie odnosi się to do przemysłu gumowego, w którym zaległości wyrażają się ilością 686 projektów, przemysłu farmaceutycznego (329 projektów) i przemysłu tworzyw sztucznych (203 projektów). W stosunku do zgłoszeń projektów w tych przemysłach jest to objaw nie tylko niepokojący lecz nawet alarmujący.

Rok 1954 dał nie tylko poważne wyniki w zakresie umasowienia i realności zgłaszanych projektów, ale przede wszystkim zgłoszone w tym roku projekty przedstawiają poważną wartość techniczno-ekonomiczną.

OŚWIADCZENIE

W „Przemyśle Chemicznym” nr 3/55, w dziale „Głosy Czytelników”, została umieszczona notatka o Konferencji Leków w Sopocie podpisana kryptonimem. Nazwisko, imię i adres autora są znane Redaktorowi Naczelnemu. Forma ta została słusznie skrytykowana przez niektórych Członków Komitetu Redakcyjnego.

W związku z powyższym oświadczam, że autor wymienionej notatki zabierze głos w otwartej dyskusji na łamach naszego czasopisma.

inż. Franciszka Wajnóg
Redaktor Naczelny

Z półki księgarskiej

Nawiązując do krytyki książki A. Basińskiego, która ukazała się w marcowym numerze „Przemysłu Chemicznego”, a której autorem jest M. Axt, prosimy o umieszczenie w naszym piśmie następujących uwag.

Autor krytyki stwierdza — naszym zdaniem słusznie, że ośrodek uniwersytecki w Toruniu interesuje się żywo naszym budownictwem przemysłowym, zwłaszcza w zakresie chemii.

Jeśli tak jest, to nie będzie od rzeczy jeżeli autorzy niniejszej notatki, znający to zagadnienie budownictwa przemysłu chemicznego z własnej praktyki, wskażą na przyczyny i ludzi, którzy na Uniwersytecie M. Kopernika w głównej mierze przyczynili się do tego właściwie pojętego powiązania nauki z praktyką.

Gdy w r. 1945 powstawał Uniwersytet w Toruniu, Antoni Basiński był organizatorem kierunku chemicznego. Zadanie jego nie było łatwe, należało stworzyć w krótkim czasie pracownie chemiczne, zaopatrzyć je w sprzęt i aparaturę naukowo-badawczą, wychować kadrę przyszłych pracowników nauki, wykształcić rzese napływających studentów dla potrzeb planu 6-letniego.

Już w roku 1946 Antoni Basiński nawiązuje kontakty z najpoważniejszymi ośrodkami przemysłu chemicznego tutejszego okręgu. Zaczęło się od miesięcznych spotkań na posiedzeniach oddziału pomorskiego P.T.Ch., którego prezesem był A. Basiński. Później, kiedy w nowowytworzonych pracowniach można było podjąć prace naukowe, pierwszą tematyką tych prac, kierowanych przez A. Basińskiego, były zagadnienia przemysłu sodowego, solnego, fotochemicznego i garbarskiego, jak o tym świadczą publikacje w „Przemysle Chemicznym”.

A. Basiński organizował wspólnie z autorami niniejszej notatki narady pracowników nauki i przemysłu w zakładach przemysłowych, w czasie których omawiane były między innymi warunki przeprowadzanych na naszym Uniwersytecie badań. W naradach tych brali udział oprócz pracowników nauki także studenci ostatniego roku.

A. Basiński był inicjatorem zaproszenia na Uniwersytet Toruński autorów niniejszej notatki.

Przeważną część wychowanków A. Basińskiego pracuje w naszym przemyśle chemicznym, wielu z nich na kierowniczych stanowiskach.

W wykładach swoich z zakresu chemii fizycznej A. Basiński kładzie szczególny nacisk na umiejętność wykorzystania teoretycznych wiadomości dla celów praktyki przemysłowej.

Bliskość nowobudujących się ośrodków przemysłowych, zrozumienie roli młodego chemika w rozwoju przemysłu chemicznego, wreszcie bezpośrednie kontakty z przemysłem, ustalenie pewnych form kształcenia studentów w nawiązaniu do ich przyszłej roli w przemyśle, oto przyczyny słusznej opinii M. Axta o Uniwersytecie Toruńskim.

A. Basiński, motor tych poczyną, doczekał się natomiasz krzywdzącej opinii w końcowym zdaniu krytyki M. Axta, że nie docenia roli kształcenia kadr dla budowy przemysłu chemicznego.

Pragnęlibyśmy, aby autor krytyki po przeczytaniu tych uwag i zapoznaniu się bliżej z pracami naszego ośrodka dojrzał nie tylko problemy ale i ludzi, którzy je realizują.

Odnosnie merytorycznej krytyki książki, to niewątpliwie znajdują się osoby bardziej kompetentne do dyskusji nad postawionymi zarzutami. Z naszej strony pragniemy tylko zwrócić uwagę na nieścisłość niektórych zarzutów stawianych A. Basińskiemu w odniesieniu do powiązania zagadnień technologicznych z materiałem chemii ogólnej i nieorganicznej.

Z ostrą krytyką spotkało się umieszczenie w książce metody Mościckiego otrzymywania cyjanowodoru. Faktem natomiast jest, że według tej metody produkowały cyjanowodor Zakłady „Azot” w Jaworznie w latach przedwojennych. W „Chemische Technologie” Winnackera z r. 1950 metoda Mościckiego uważana jest za klasyczną. Słusznie więc autor książki o tej metodzie wspominał, podkreślając także udział Polaka w rozwoju technologii chemicznej. Mamy także zastrzeżenia co do krytyki recenzenta odnośnie stosowania wanadianu srebra jako składnika masy kontaktowej. Owszem, szerzej stosowane są kontakty wanadowe z tlenkami alkalicznymi, jednakże większość podreczników technologii podkreśla wyższą wydajność, jaką osiągnąć można przez stosowanie wanadianu srebra.

Przy ocenie książki pamiętać także trzeba dla kogo jest ona przeznaczona. Jej podtytuł mówi wyraźnie, że jest to podręcznik dla studentów. Jak wynika z programów wykładowych, z chemią nieorganiczną i ogólną studenci zapoznają się na

I roku studiów. Książka ułożona jest tak, że omawia się kolejno wodor, tlen i wodę, a przy tym nadtlenek wodoru. Metoda otrzymywania wody utlenionej z nadtlenku baru jest metodą najprostszą i w tym miejscu jedynie dla studenta zrozumiałą. Dlatego omówienie, obecnie ogólnie stosowanej, metody produkcji wody utlenionej przez rozkład kwasu dwunadsiarkowego nie mogło się w tym miejscu podręcznika znaleźć i musiało być umieszczone dopiero po ogólnym omówieniu kwasów tlenowych siarki.

Również zbyt ostra wydaje się być krytyka omówienia w książce A. Basińskiego zagadnienia produkcji kwasu siarkowego. W podręczniku chemii nieorganicznej nie ma miejsca i być go nie powinno na szczegółowe omówienie metod technologicznych. Wyjaśnienie procesu nitrozowego w jego najogólniejszych zarysach jest w wypadku systemu komorowego znacznie jaśniejsze i bardziej zrozumiałe na skutek wyraźnego rozgraniczenia strefy produkcyjnej i absorpcyjnej. W systemie wieżowym obydwie te strefy się wzajemnie nakładają, powodując zaciemnienie obrazu chemizmu procesów tam zachodzących. Wypowiedź nasza przerosła pierwotny nasz zamiar ustosunkowania się wyłącznie do zarzutu, który przez autora krytyki oceniany był jako najpoważniejszy: niedoceniając roli profesora w kształceniu nowych kadr dla przemysłu chemicznego.

Podane przez nas niektóre przykłady pozwalają, naszym zdaniem, bardziej uzasadnić słuszność naszego stanowiska.

E. Pischninger

A. Swinarski

KRZYWDZĄCA „RECENZJA”

Niedawno powzięta uchwała Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego wskazuje na konieczność zerwania z dotychczasowym stanem bądź przemilczania nowych pozycji książkowych z zakresu chemii, bądź ograniczania się do zdawkowych recenzji.

Niewątpliwą zasługą redakcji „Przemysłu Chemicznego” jest chęć zwalczania niezdrowej atmosfery wzajemnej adoracji w środowisku chemików. Z zadowoleniem należy powitać krytyczne recenzje. Nie jest jednak dobrze, gdy przesadza się w przeciwną stronę.

Recenzja książki powinna omówić jej treść, formę, przydatność, wskazać zalety i wytknąć niedociągnięcia. Niestety, zupełnie nie spełnia tych warunków to, co ukazało się w „Przemysle Chemicznym” (nr 3 z br., str. 157) jako recenzja akademickiego podręcznika chemii nieorganicznej i ogólnej prof. dra Antoniego Basińskiego.

Na „recenzję” tę składa się notatka dyr. inż. Mariana Axta, krytykująca recenzowany podręcznik z punktu widzenia technologicznego i notatka adiunkta magistra Andrzeja Houwalta omawiająca fizykochemiczną stronę książki.

Gdybyśmy zupełnie nie znał chemii, nie znał naszych stosunków wydawniczych, nie znał Autora książki i samej książki, odniosłbym z tych notatek recenzyjnych wrażenie: 1) że Państwowe Wydawnictwo Naukowe pracuje bezplanowo, 2) że prof. Basiński jest złym wychowawcą chemików, 3) że jest oderwany od przemysłu i 4) że jego książka jest wręcz zła i bodaj szkodliwa. Ponieważ jednak mam pewne wiadomości z chemii i pewne doświadczenie dydaktyczne, ponieważ znam dość dobrze nasze stosunki wydawnicze w zakresie chemii, ponieważ znam nieco działalność naukową i dydaktyczną prof. Basińskiego i ponieważ przerzuciłem (na dokładne przeczytanie brakło mi czasu) jego książkę, doszedłem do nieco odmiennych wniosków niż Recenzenci. Skłoniło mnie to do zabrania głosu w tej sprawie.

Ani jedna, ani druga notatka nie jest recenzją, lecz są one raczej wykazami pomyłek i rzekomych błędów. Ani jeden, ani drugi Recenzent nie uważał za właściwe choćby jednym zdaniem skwitować zalety książki, jakby ich zupełnie nie było. W istocie rzeczy obie notatki recenzyjne stanowią jakgdyby napaść dwustronną, aczkolwiek niewątpliwie nie zamierzoną ani przez Redakcję „Przemysłu Chemicznego”, ani przez Recenzentów.

Tyle, jeżeli chodzi o charakter „recenzji”. Teraz przejdę do rozpatrzenia zarzutów, nie zamierzając oczywiście recenzować samej książki.

1. Dyr. Axt stwierdza nadmiar podręczników chemii nieorganicznej. Otóż pozwolę sobie zwrócić uwagę, iż wręcz odmienny pogląd wypowiedziało powołane przez Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego kolegium redakcji wydawnictw chemicznych przy Państwowym Wydawnictwie Naukowym, zło-

żone z naszych najwybitniejszych chemików. Kolegium, wychodząc z założenia, że chemia nieorganiczna jest podstawowym i pierwszym z dziedziny chemii przedmiotem na studiach chemicznych, uznało, iż celowe było wydanie trzech oryginalnych obszernych podręczników chemii nieorganicznej (prócz podręcznika Basińskiego wydano jeszcze podręcznik W. Trzebiatowskiego oraz podręcznik B. Tołhoczki i W. Kemuli) a także wypowiedziało się za wydaniem jeszcze dwóch podręczników (E. Józefowicza i przekładu rosyjskiego podręcznika B. Niekrasowa) poza podręcznikami chemii dla studiujących chemię jako przedmiot poboczny.

2. Dyr. Axt stwierdza, że podręcznik Basińskiego nie daje przygotowania do „wzięcia udziału w szeregach budowniczych przemysłu chemicznego”, gdyż zbyt lakonicznie i tylko mimochodem wspomina o zastosowaniu związków chemicznych i metodach technologicznych. Istotnie, nie wystarczy przestudiować podręcznik chemii nieorganicznej, aby móc przystąpić do poważnej pracy w przemyśle chemicznym. Ale przecież poza podręcznikami chemii nieorganicznej istnieją podręczniki i wykłady technologii chemicznej, których zadaniem jest właśnie omówienie metod technologicznych i zastosowań praktycznych różnych związków. Podręcznik chemii nieorganicznej nie może i nie powinien zastępować podręcznika technologii chemicznej i o zagadnieniach technologicznych może mówić tylko mimochodem.

3. Nie będąc technologiemi, nie potrafie ocenić, w jakim stopniu słuszne są uwagi merytoryczne M. Axta co do metod produkcji poszczególnych związków chemicznych. Pozwolę sobie jednak zwrócić uwagę, iż sam Krytyk zaznacza, że o większości pominiętych metod Autor jednak wspomina, lecz . . . w innym miejscu swego podręcznika. Autor ma chyba prawo wybrać sobie taką kolejność rozmieszczenia materiału, jaka mu najbardziej odpowiada, byle była konsekwentna i dydaktycznie uzasadniona. Recenzent nie może narzucać Autorowi swojej koncepcji podręcznika.

4. Z omówionych w poprzednim punkcie zarzutów postawionych Autorowi dyr. Axt wyciąga wniosek, że Autor jest oderwany od przemysłu. Z ogłoszonych publikacji prof. Basińskiego wynika wniosek wręcz przeciwny. Prof. Basiński i jego współpracownicy zajmowali się np. zagadnieniami fizykochemicznymi związanymi z garbarstwem i przemysłem solnym.

5. Mgr Houwalt wylicza kilkanaście przykładów omyłek liczbowych, niekonsekwencji w stosowanych jednostkach, nieścisłości w sformułowaniach i zbędnych powtórzeń. Jeżeli nawet, jak stwierdza Krytyk, jest ich znacznie więcej, to nie dyskwalifikuje to jeszcze około 1000-stronicowego podręcznika.

Przyznać trzeba, że Recenzent zadał sobie wiele trudu, by wyłowić te niedociągnięcia, które powinny być usunięte w następnym wydaniu. W niektórych przypadkach Recenzent jest

jednak może aż przesadnie rygorystyczny. Nie uważam np. za bezwzględnie konieczne przy podawaniu temperatury wrzenia cieczy pod normalnym ciśnieniem zaznaczać za każdym razem, że ciśnienie jest normalne. Jeżeli ciśnienie nie jest wskazane, należy domyślać się, że ma wartość normalną.

6. Mgr Houwalt wytyka również Autorowi rzekome błędy terminologiczne, zapominając że w chemii fizycznej w wielu przypadkach nie ma bezspornie ustalonego słownictwa.

„Nazwy soli — pisze mgr Houwalt — podaje autor raz w formie przymiotnikowej (sole sodowe, magnezowe itd.), raz w rzeczownikowej (sole sodu, magnezu itd.)...” Obie formy są równouprawnione i Autor ma prawo obie je stosować.

Mgr Houwalt pisze, że określenie „żywa siła cząsteczek” nic nie mówi, nie wiedząc widocznie, że termin „żywa siła” jest synonimem terminu „energia kinetyczna”.

Mgr Houwalt stwierdza „autorytatywnie”, że: „zależności pomiędzy stężeniem roztworu a temperaturą jego wrzenia i krzepnięcia nie nazywa się drugim i trzecim prawem Raoult’a”. Myli się jednak. Nazw tych używa się wprawdzie rzadko, ale niektórzy autorowie posługują się nimi, np. A. Berthoud w „Précis de chimie physique”. A gdyby nawet nikt tych nazw nie stosował, Autor może je wprowadzić.

Mgr Houwalt stwierdza, że nie używa się nazwy „wiązanie polarne”, lecz „wiązanie atomowe spolaryzowane”. Jest on tu pod jednostronnym wpływem swojej szkoły. Oba terminy są, i to często, przez różnych autorów polskich używane.

Mgr Houwalt stwierdza też „autorytatywnie”, że nazwisko odkrywcy rutenu należy pisać „Klaus”, nie zaś „Claus”. Nie jest to wcale bezsporne. Chemik ten był wprawdzie Rosjaninem, lecz cudzoziemskiego pochodzenia i sam podpisywał się „Claus”. W ten sposób nazwisko to podają np.: J. W. Mellor w XV tomie „A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry”, Heinrich Remy w II tomie „Lehrbuch der anorganischen Chemie” i Włodzimierz Trzebiatowski w II tomie „Chemii nieorganicznej”.

Recenzent nie może narzucać Autorowi swojej pisowni i swojej terminologii, jeżeli również poprawna jest pisownia i terminologia stosowana przez Autora.

Na zakończenie pozwolę sobie przypomnieć, iż wtedy, gdy prof. Basiński pisał swój podręcznik, nasza młodzież akademicka nie miała żadnego podręcznika chemii nieorganicznej. Prof. Basiński dał olbrzymi wkład pracy, aby zapłacić tę dotkliwą lukę. Należy mu się za to duża wdzięczność. Pisał oczywiście w pośpiechu, który tłumaczy niektóre niedociągnięcia. Zazwyczaj podręcznik osiąga właściwą formę dopiero w dalszych wydaniach. Miejmy nadzieję, iż książka Basińskiego doczeka się również następnego, oczywiście lepszego wydania.

Józef Hurwic
Politechnika Warszawska

GŁOSY CZYTELNIKÓW

W numerze marcowym br. „Przemysłu Chemicznego” ukazała się notatka pt. „Wrażenia z Konferencji Naukowej na temat leków syntetycznych”, w której autor, mniemając iż wyraża pogląd większości uczestników, twierdzi, że Konferencja nie spełniła zadania sformułowanego przez Komitet Organizacyjny, a obrady były przeważnie jałowe.

Nie wdając się w polemikę z nieznanym autorem notatki, chciałbym jednak oświadczyć, iż nie podzielam jego zdania co do zasadniczych zarzutów stawianych Konferencji. Należy podkreślić jako moment dodatni, iż po raz pierwszy w Polsce Ludowej została przez Polskie Towarzystwo Chemiczne (Oddział Gdański) zorganizowana konferencja poświęcona określonej grupie leków. Należy przy tym zaznaczyć, że była ona wynikiem konferencji ogólnej w sprawie leków odbytej w roku 1952.

Udział w Konferencji Sopotkiej chemików, farmaceutów i lekarzy stworzył warunki kompleksowej wymiany poglądów. Zaznaczyć przy tym należy, że Konferencja ta zapoczątkowała cykl konferencji poświęconych dalszym grupom leków, co znalazło swój wyraz w rezolucji uchwalonej na zakończenie obrad.

Do bezspornych mankamentów Konferencji należało przeładowanie programu, co uwidoczniło się szczególnie w obradach popołudniowych drugiego dnia. Należałoby sobie życzyć, by wszystkie uwagi zgłoszone na temat Konferencji w Sopocie zostały rozważone a słuszne uwzględnione przez organizatorów następnych konferencji.

Witold Gumułka
również uczestnik Konferencji

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

186 G 533.1 25 — 6,55

Akselrod L. S., Dilman W. W.: **O barbotażu przy małych szybkościach gazu.** „O barbotażu pri małych skorostiach gaza”. Ž. prikl. Chim. t. 27, Nr 5, maj 54, m. 485; B5, 7,5 str., 4 wykr., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Wyprowadzono równania dla barbotażu przy szybkościach gazu $Wo < W$ kr przy danej wysokości słupa cieczy barbotowanej. Równania te dają możliwość obliczenia wysokości emulsji gazowej, czasu przebywania pęcherzyka w warstwie emulsji, względnego ciężaru właściwego i powierzchni właściwej kontaktu faz w zależności od perforacji siatki, własności fizykochemicznych środowisk i szybkości gazu.

187 W 628.38:547.562.1:663.631 25 — 6,55

Heller A. N., Wenger M. E.: **Wkład kierownictwa i inżynierii chemicznej w kontroli ścieków przemysłowych.** „Contribution of management and chemical engineering to process waste control”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 11, list. 54, s. 546; A4, 6 str., 4 fot., 4 rys., 6 tabl., 1 poz. bibl. — Problem ścieków z fabryki syntetycznego fenolu met. sulfonową rozwiązano dzięki ścisłej kontroli gospodarki wodą. Zmniejszono ilość świeżej wody zasilającej o 95,5% stosując w jak największym stopniu zawracanie jej do procesu, podgrzewanie itd. W wyniku tego zmniejszono ogólną ilość ścieków fabrycznych o 97,1%. Dzięki zwiększeniu stężenia cyrkulujących roztworów udaje się odzyskać ze ścieków całkowicie fenol, związki fenolowe i dwutlenek siarki. Powyższa obróbka ścieków kosztuje 100.000 dol., natomiast wartość odzyskanych chemikaliów wynosi 112.000 dol./r. Opisano przebieg procesu po modyfikacji, podano schematy produkcyjne i szczegółowe bilanse wody zasilającej i ścieków.

188 W 621.67 25 — 6,55

Savage H. W., Cobb W. G. (Oak Ridge Nation. Lab. Tennessee): **Odśrodkowe pompy wysokotemperaturowe.** „High-temperature centrifugal pumps”. Chem. Engng. Progr., Nr 9, wrześ. 54, s. 445; 4 str., 3 fot., 2 rys., 2 wykr. — Opis pomp wirowych, pracujących w temperaturach powyżej 540° (stopione metale lub sole). Poruszono zagadnienia materiałów, wyposażenia, przyrządów pomiarowych, dławic. Opisano dwa główne typy pomp: z wirnikiem pionowym i uszczelnieniem wału ochłodzoną cieczą zastaloną, oraz z wirnikiem poziomym i zamknięciem gazowym.

189 W 621.67 25 — 6,55

Mitchell C. J. B. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware): **Ostatnie rozwiązanie zagadnień związanych z pompowaniem.** „Recent solutions to pumping problems”. Chem. Engng. Progr., Nr 9, wrześ. 54, s. 431; A4, 5 str., 10 fot., 6 rys. — Ostatnie rozwiązanie dławic w pompach wirowych oraz pomp bezdławicowych, z których omówiono: membranową, elektromagnetyczną, oraz z silnikiem elektrycznym o wirniku zanurzoną w pompowanej cieczy, a statorze z uzwojeniem w obudowie. Przedyskutowano niektóre trudności; podano niektóre rozwiązania konstrukcyjne poszczególnych firm.

190 W 66.023.3:532.55 25 — 6,55

Leva M. (Pittsburgh, Pa), Lucas J. M., Frahme H. H.) United States Stoneware Co., Akron, Ohio): **Wpływ półki utrzymującej elementy wypełnienia na mechaniczne działanie wieży z wypełnieniem.** „Effect of packing supports on mechanical operation of packed towers”. Industr. Engng., t. 46, Nr 6, czerw. 54, s. 1225; A4, 4 str., 3 rys., 10 wykr., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Podano wyniki badań doświadczalnych nad wpływem półki utrzymującej elementy wypełnienia wieży na granice zalewania, spadek ciśnienia i wydajność przepływu dla zraszających wypełnień. Postulowano się 16-calową więzłą doświadczalną, zaopatrzoną we wzniaki. Jako wypełnienia wieży użyto siodełek „Intalox”. Badano ceramiczne i metalowe płaskie półki sitowe, półkę ze spiekanych pierścieni Raschiga i dwie półki dzwonowe specjalnej konstrukcji. Przekrój wolny

w półkach zmieniał się w granicach 23—92%. Z badań wynika, że niewłaściwy wybór półki może spowodować wzrost straty ciśnienia w kolumnie o przeszło 50%. Może to mieć miejsce w przypadku dużych szybkości zraszania.

191 W 658.27:621.67 25 — 6,55

Litzenberg D. P., White H. T. (Chempump Corp. Phila., Pa.): **Projektowanie i rozwój pomp bezdławicowych.** „Desing and development of seal-less pumps”. Chem. Engng. Progr., Nr 9, wrześ. 54, s. 436; A4, 9 str., 8 fot., 15 rys., 3 wykr. — Opis bezdławicowej pompy wirowej z silnikiem elektrycznym. Rotor umieszczony w cieczy pompowanej, obraca się pod wpływem pola elektrycznego statora, znajdującego się w obudowie i oddzielonego od rotora materiałem nie magnetycznym. Omówiono szereg rozwiązań, różniących się zastosowaniem, warunkami pracy i chłodzeniem rotora (wirnika silnika). Opisano różne typy wirników pompy, związanych bezpośrednio z wirnikiem silnika, oraz ułożyskowania wspólnego wału.

192 W 66.069.8:532.529.7 25 — 6,55

Alves G. E. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware): **Współprądowy przepływ cieczy i gazu przez aparat rurowy.** „Cocurrent liquid-gas flow in a pipeline contactor”. Chem. Engng. Progr., Nr 9, wrześ. 54, s. 449; A4, 8 str., 9 fot., 2 rys., 9 wykr., 2 tabl., 10 poz. bibl. — Badania prowadzono w układzie woda-powietrze i olej (typ SAE 10)-powietrze przepuszczając je przez cztery odcinki rur, położone na różnych poziomach i połączone kolankami. Wyodrębniono siedem typów przepływów, zależnych od szybkości przepływu gazu i cieczy, oraz wyznaczono opory odcinków prostych i kolanek. Oznaczono zawartość cieczy w urządzeniu przy różnych przepływach i stwierdzono niezgodność z równaniem Lockhart-Martinelli.

193 W 66.023.23:66.074.511:533.15 25 — 6,55

Warner N. A. (N. S. W. University of Technology, Broadway): **Charakterystyka przepływu gazu przez tarczową kolumnę absorpcyjną.** „The gas flow characteristics of the disc absorption column”. Chem. Eng. Sci. (London), 2-tyg., t. 3, Nr 3, czerw. 54, s. 77; B5, 10 str., 1 rys., 7 wykr., 6 tabl., 4 poz. bibl. — Oznaczono: opór kolumny pustej, opór kolumny z tarczami bez przepływu cieczy oraz z cieczą (wodą) przepływającą; umożliwiło to oznaczenie oporu pojedynczej tarczy względem przepływającego gazu, przy uwzględnieniu wpływu ścian kolumny i efektów wejściowego i wyjściowego. Wyznaczono zależność pomiędzy charakterystyką przepływu gazu a procesem przenikania masy. Badania prowadzono w kolumnie Stephen-Morrisa, stosując cztery gazy (powietrze, wodór, chlorek winylu, dwuchlorodwufluorometan).

CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

194 W 547.313.09:547.532.09:542.951:542.973 25 — 6,55

Sidorowa N. G., Cukierwanik I. P., Pak E. (Łabor. Organ. Chim. Srednieaz. Gosud. Uniw.): **Alkilowanie aromatycznych węglowodorów olefinami w obecności metalicznego glinu i chlorowcopochodnych.** „Alkilirowanie aromaticzeskich uglewodorodów olefinami w prisustwii mietalliczeskowo aluminja i gałoidoproizwodnych”. Ž. obszcz. Chim., t. 24, Nr 1, styc. 54, s. 94; B5, 2 str., 2 tabl., 5 poz. bibl. — Wykazano możliwość alkilowania aromatycznych węglowodorów olefinami w obecności metalicznego glinu i chlorowcopochodnych. Wydajność reakcji 40 — 71% w odniesieniu do monoalkilowanych pochodnych.

195 W 542.944:542.973:547.539.09 25 — 6,55

Ferguson L., Garner A., Mack J. (Howard University. Washington): **Bromowanie chlorowcobenzenów.** „Bromination of halo-benzenes.” J. amer. chem. Soc., t. 76, Nr 5, marz. 54, s. 1250; A4, 2 str., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Badano katalizowane przez bromek glinowy bromowanie fluorobenzenu, chlorobenzenu i bromobenzenu, oznaczając wzajemny stosunek izomerów or-

to, meta i para w produkcji. Reakcja, katalizowana fotochemicznie, ma inny przebieg. Zagadnienie omówiono od strony teoretycznej.

196 W 547.536.1.07:542.951:542.972 25 — 6,55

Turowa-Polak M. B., Daniłowa N. W., Trieszczowa Je. G. (Mosk. Gosud. Univ.): **Katalityczne alkilowanie benzenu alkoholem butylowym.** „Kataliticeskoje alkilowanie benzola butylowym spirtom.” *Z. obszcz. Chim.*, t. 24, Nr 8, wrzes. 54, s. 1558; B5, 4,5 str., 4 wyk., 4 tabl., 15 poz. bibl. — W wyniku alkilowania benzenu alkoholem n-butylowym i nad katalizatorem glinokrzemianowym, pod ciśnieniem atmosferycznym, otrzymano mieszaninę izomerycznych butylobenzenów, głównie drugorzęd-butylobenzen. Optymalne warunki reakcji są: Temperatura 300°C, stosunek molowy benzenu do alkoholu n-butylowego = 4 : 1, szybkość objętościowa 0,66 — 2,4. Wydajność butylobenzenów do 35% (licząc na alkohol butylowy).

197 W 542.973:542.944:547.532.09 25 — 6,55

Tronow W. W., Pierszina L. A. (Tomskij Politechn. Inst.): **Wpływ różnych katalizatorów na kierunek i szybkość bromowania związków aromatycznych.** „Wlijanje razlicznych katalizatorow na naprawlenie i skorost bromirowanija aromaticzskich sojedinenij.” *Z. obszcz. Chim.*, t. 24, Nr 9, wrzes. 54, s. 1608; B5, 9 str., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Dobrymi katalizatorami reakcji bromowania związków aromatycznych są: żelazo, cynk, bizmut, rtęć, kadm i tellur (przechodzą one w czasie reakcji w odpowiednie bromki). Cynk w postaci pyłu jest najlepszym katalizatorem przy bromowaniu benzenu. Wydzielający się w reakcji bromowodor przyspiesza ją. Zwalniając, ewent. nie przyspieszając, reakcji: woda, kwas octowy i aromatyczne nitrozwiązki. Substancje te (szczególnie H_2O) wpływają także na kierunek reakcji, powodując wzrost zawartości: 1) heksabromocykloheksanu — przy bromowaniu benzenu; 2) bromku benzyłu — przy bromowaniu toluenu. Zachodzą tu przykłady katalizy hemogenicznej (przy użyciu $FeBr_3$, $AlBr_3$, HBr) lub heterogenicznej ($ZnBr_2$).

198 W 542.973:542.941.8:541.127.1 25 — 6,55

Friejdlin L. Ch., Rudniewa K. G. (Inst. organ. chim. im. N. D. Zielinskoko Akad. Nauk SSSR): **Chemiczna metoda badania metalo-wodorowej natury szkieletowego niklowego katalizatora.** „Chimiceskij metod issledowanija mietal-wodorodnoj prirody szkieletnowo nikielewogo katalizatora.” *Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk*, Nr 3, maj-czerw. 54, s. 491; B5, 6 str., 9 wyk., 8 poz. bibl. — Opisano chemiczną metodę odwodornienia szkieletowego niklowego katalizatora przy pomocy benzochinonu, służącą jednocześnie jako sposób oznaczania ilości zawartego w metalu aktywnego chemicznie wodoru. Metoda pozwala na ustalenie związku między aktywnością szkieletowego katalizatora i zawartością w nim wodoru. Badano także wpływ jakości katalizatora i warunków mieszanania na szybkość reakcji uwodornienia.

199 W 547.534/536.07:542.951.547.532.09 25 — 6,55

Dołgow B. N., Czerkasow A. S. (Leningr. Gosud. Univ. im. A. A. Zdanowa): **Alkilowanie benzenu alkoholami i chlorowcopochodnymi parafin nad katalizatorami glinokrzemionowymi.** „Alkilirowanie benzola spirtami i galogienproizwodnymi žirnowe riada nad aluminosilikatnymi katalizatorami.” *Z. obszcz. Chim.*, t. 24, Nr 5, maj 54, s. 825; B5, 8,5 str., 3 wyk., 4 tabl., 15 poz. bibl. — Stwierdzono, że przy stosunku molowym benzenu do czynnika alkilującego = 4 : 1, zasadniczymi produktami reakcji są monoalkilopochodne benzenu. Najwyższe wydajności reakcji uzyskano przy alkilowaniu alkoholami propylowymi i propylochlorowcopochodnymi (optymalne wydajności w granicach 45 — 74%). Przy alkilowaniu alkoholami: etylowym, izobutylowym, trzeciorzędowym butylowym oraz bromkiem etylu, wydajności alkilobenzenów są znikome. Alkilowaniu benzenu alkoholem n-propylowym lub bromkiem n-propylu towarzyszy izomeryzacja grupy alkilowej i produktem reakcji okazuje się izopropylbenzen. Przy alkilowaniu bromkiem izobutyłu produktem reakcji jest trzeciorzęd-butylobenzen. Alkilowanie propylenem prowadzi do szybkiej utraty aktywności katalizatora. Katalizator, zdezaktywowany w ten spo-

sób, nie jest aktywny także w reakcji alkilowania alkoholami, ale zachowuje swą aktywność w reakcji alkilowania chlorowcopochodnymi. Można to tłumaczyć albo tym, że dla reakcji alkilowania chlorowcopochodnymi potrzebna jest mniejsza energia aktywacji, albo tym, że reakcje alkilowania alkoholami i chlorowcopochodnymi zachodzą na różnych miejscach aktywnych.

200 W 542.943.7:547.313.3.09:542.973 25 — 6,55

Andrianowa T. I., Roginskij S. Z. (Inst. fiz. Chim. A. N. SSSR): **O przyczynach przeszkadzających otrzymywaniu aldehydów i kwasów karboksylowych na drodze katalitycznego utleniania węglowodorów nienasyconych.** „K woprosu o priczinach priepiatstwujuszczich połuczenju aldiegidow i karbonowych kislot kataliticeskim okisleniem niepriedielných uglewodorow.” *Z. obszcz. Chim.*, t. 24, Nr 4, kw. 54, s. 605; B5, 5 str., 5 tabl., 4 poz. bibl. — Utlenianie propylenu tlenem powietrza w obecności srebra zachodzi praktycznie do końca (produkt reakcji — CO_2). Utlenienie propylenu na V_2O_5 prowadzi do otrzymywania CO i CO_2 obok nieznacznych ilości aldehydów i kwasów karboksylowych. Zachodzi tu przypadek niekorzystnego (dla powstających produktów częściowego utlenienia) stosunku szybkości utlenienia propylenu do szybkości utleniania aldehydów i kwasu octowego.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

201 W 546.831.04:547.588.11.09:545—1 25 — 6,55

Belcher R., Sykes A., Tatlow J. C. (Department of Chemistry, The University Edgbaston, Birmingham): **Kwas migdałowy i chlorowcopodstawione kwasy migdałowe jako odczynniki do oznaczania cyrkonu.** „Mandelic acid and halogen-substituted mandelic acids as reagents for the determination of zirconium.” *Anal. chim. Acta* (Amsterdam), t. 10, Nr 1, styc. 54, s. 34; B5, 13,5 str., 1 wyk., 6 tabl., 20 poz. bibl. — Strącono cyrkon kwasem migdałowym, kwasami fluoromigdałowymi, trójfluorometylomigdałowymi i p-bromomigdałowymi. Soli nie można ważyć po wysuszeniu jako takich, gdyż ich skład odbiega nieco od stechiometrycznego. Sam kwas migdałowy daje związek mało odbiegający od stechiometrycznego. Osady należy wyprażać do tlenku cyrkonu lub stosować odpowiednie množniki empiryczne.

202 W 545.81:546.284.04:616.24—003 25 — 6,55

Martin M. L. H. (Syndicat général des Fondateurs de France): **Oznaczanie w badaniach krzemicy, zawartości krzemionki wolnej w pyłach, wdychanych efektywnie przez robotników.** „Détermination dans l'étude de la silicose, de la teneur en silice libre des poussières effectivement inhalées par les ouvriers.” *Chimie et Ind.*, t. 71, Nr 1, styc. 54, s. 91; A4, 4 str., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Opracowano metodę mikroanalityczną oznaczania krzemionki wolnej w pyłach, stosowaną przy badaniach krzemicy (pylicy krzemowej). Oznacza się krzemionkę całkowitą (kolorymetrycznie jako H_2Si (Mo_2O_7)₆ (oraz pośrednio krzemionkę związaną przez kolorymetryczne oznaczanie Fe (ortofenantrolina) i Al (aurynotrójkarboksylan amonowy), przy założeniu, że całe Fe i Al są związane w postaci krzemianów. Odjęcie krzemionki związanej od całkowitej daje krzemionkę wolną. Jest to metoda pośrednia, dająca wyniki w przypadku pyłów pochodzących z glin.

203 W 547.28.04:547.421.52—262:545.23 25 — 6,55

Siegel H., Weiss F. T. (Shell Development Co., Emeryville, Calif.): **Oznaczanie aldehydów w obecności ketonów oraz metoda dla acetalu.** „Determination of aldehydes in the presence of ketones and procedure for acetals.” *Anal. Chem.*, t. 26, Nr 5, maj 54, s. 917; A4, 2 str., 4 tabl., 9 poz. bibl. — Oznaczanie polega na zadaniu roztworu próbki nadmiarem mianowanego roztworu azotanu srebrowego i zalkalizowaniu roztworu. Nadmiar niezredukowanego srebra rozpuszcza się w kwasie i oznacza przez miareczkowanie rodnikiem. Alkohole, ketony, kwasy, acetale nie przeszkadzają. Same acetale można oznaczyć po uprzedniej hydrolizie do aldehydu. Możliwość oznaczania w próbkach, zawierających od 5 do 9% wag. aldehydów z błędem poniżej 3%.

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.



Komunikat

Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Nowy Zarząd w celu ożywienia działalności Towarzystwa zamierza przedsięwziąć następujące kroki:

1. Ustanowienie nagród za działalność badawczą i publikacyjną w zakresie chemii.
2. Zorganizowanie koleżeńskej wymiany myśli chemicznej na aktualne tematy na posiedzeniach naukowych Towarzystwa. W celu zwiększenia zainteresowania dla działalności odczytowej należałoby zmienić charakter odczytów naukowych w ten sposób, by każdy przyczynek referowany był na tle omówienia ogólnego stanu postępów wiedzy w danej dziedzinie, co byłoby interesujące dla ogółu chemików.
3. Zorganizowanie krytycznej dyskusji nad piśmiennictwem chemicznym, która zerwałaby z dotychczasowym stanem bądź przemilczania nowych pozycji książkowych, bądź ograniczania się do zdawkowych recenzji.
4. Rozszerzenie objętości i ożywienie „Wiadomości Chemicznych”.
5. Rozpoczęcie starań o uzyskanie własnego lokalu i zorganizowanie dostępnej dla członków dobrze wyposażonej biblioteki chemicznej oraz obsługi bibliograficznej.
6. Dalsze planowe rozszerzenie akcji popularyzacyjnej.
7. Organizowanie wycieczek o charakterze turystyczno-wypoczynkowym w celu zacieśnienia wzajemnych kontaktów.

Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego apeluje do wszystkich członków, a w pierwszym rzędzie do starszych chemików, aby swym przykładem współpracy z Towarzystwem przyciągnęli do czynnego udziału w pracach Towarzystwa młodzież naukową. W ten sposób Polskie Towarzystwo Chemiczne odegra znacznie większą niż dotychczas rolę w życiu polskiej społeczności chemicznej.

„Plaste und Kautschuk” — czasopismo wydawane przez VEB Verlag Technik w NRD

Miesięcznik „Plaste u. Kautschuk” od chwili ukazania się wzbudził u naszych czytelników duże zainteresowanie. Na podstawie ilości wypożyczanych egzemplarzy w bibliotekach można go zaliczyć do najpoczytniejszych czasopism. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że wydawnictwo stara się dostarczyć czytelnikom wszechstronnych informacji z dziedziny tworzyw sztucznych i kauczuku.

Możemy tam znaleźć artykuły na tematy ekonomiczne, artykuły naukowe oryginalne i referatowe, nowości techniczne, komunikaty z prac instytutów naukowo-badawczych, artykuły z dziedziny normalizacji, organizacji pracy, przegląd wydawniczy, opinie o nowych książkach.

Rzuca się w oczy znaczna ilość przedruków i streszczeń z fachowej prasy ZSRR i państw demokracji ludowej. Niestety przedruki te są dobierane zupełnie przypadkowo i nie zawsze są na poziomie.

W każdym numerze jest interesujący przegląd informacyjny (Plaste und Kautschuk-Rundschau), w którym zamieszcza się informacje zaczerpnięte z literatury obcej dotyczące zastosowania, przerobu, otrzymywania, badania, zagadnień naukowych i gospodarczych interesujących przemysł tworzyw i gumy. Informacje te są bardzo aktualne, podawane z bardzo nieznacznym opóźnieniem.

Ciekawa i godna naśladowania jest forma drukowania biuletynu bibliograficznego na kartonie w ten sposób, że poszczególne analizy mogą być oddzierane i umieszczane wprost w kartotece bez potrzeby przepisywania.

Nowością również jest zamieszczanie na drugiej okładce wykazu ciekawszych prac, które będą drukowane w zeszycie następnym.

Redakcja wprowadziła także kącik na komunikaty Instytutu Chemii i Technologii w Lipsku, których celem jest zwalczanie brakoróbstwa.

Na ogół pismo jest bardzo ciekawe.

W. Z.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

W związku z Uchwałą Prezydium Rządu o rozwoju spawalnictwa, Państwowe Wydawnictwa Techniczne podają niżej wykaz książek z tej dziedziny. Spis ten obejmuje zestawienia zarówno książek znajdujących się w obrocie księgarskim, jak również wyczerpanych; te ostatnie znaleźć można i korzystać z nich w bibliotekach.

Błęszyński T.: **Spawanie szyn ferromitem**. 1950, s. 64, zł 3.10

Błęszyński T.: **Spawanie szyn termitem**. 1953, s. 44, zł 3.—

Bryś S.: **Spawanie i lutowanie przewodów aluminiowych**.
Wyd. 2. 1954, s. 128, zł 9.—

Bryś S., Pufal Z.: **Spawanie cynku i jego stopów**. 1953, s. 84,
zł 5.70

Bujok A.: **Lutowanie twarde**. 1953, s. 124, zł 8.20

Czyrski W.: **Spawanie stali stopowych**. 1953, s. 225, zł 26.—
(opraw.)

Ćwiek Z.: **Cięcie i spawanie metali pod wodą**. 1953, s. 191,
zł 11.50

Dobrowolski Z.: **Podręcznik spawalnictwa**. 1955, s. 248, zł 22.—

Dobrowolski Z.: **Spawalnictwo**. Wyd. 2. 1953, s. 404, zł 22.—
(opraw.)

Grabiec A., Markiewicz E.: **Metalizacja natryskowa**. 1954,
s. 196, zł 14.—

Hoare W. E.: **Cynowanie na gorąco**. Tłum. z ang. K. Tarnowski.
1951, s. 152, zł 9.70

Juffy E.: **Materiały, urządzenia i sprzęt spawalniczy**. 1953,
s. 192, zł 8.50

Kuśakowa G. N.: **Nalutowywanie płytek z węglików spiekanych na narzędzia skrawające**. Tłum. z ros. R. Kolman.
1954, s. 54, zł 3.—

Lewis W. R.: **Lutowanie miękkie**. Tłum. z ang. K. Tarnowski.
1951, s. 128, zł 7.30

Łapiński J.: **Metalizacja natryskowa**. Wyd. 2 uzup. 1953, s. 143,
zł 13.40 (opraw.)

Mechanik. **Poradnik techniczny**. Praca zbiorowa pod red.
A. T. Troskoleńskiego. Tom. 3. Cz. 1—1. Metalurgia, odlewnictwo i spawalnictwo. Wyd. 3 całkowicie przerob. 1954,
s. 518, zł 46.— (opraw.)

Mistur L.: **Spawanie żeliwa**. 1953, s. 132, zł 8.30

Pac W.: **Próby mechaniczne w spawalnictwie**. 1954, s. 168,
zł 14.— (opraw.)

Pilarczyk J.: **Kurs spawania elektrycznego w pytaniach i odpowiedziach**. Wyd. 4. 1954, s. 91, zł 2.50

Pufal Z.: **Spawania miedzi, mosiądzu i brązu**. 1951, s. 90, z. 4.50

Rzęcki M.: **Elektryczne spawanie i cięcie metali**. Technika bezpieczeństwa i ochrony pracy. Bibl. Ochrony Pracy. 1952,
s. 99, zł 4.60

Sjergiejew N. P., Fejgenson M. S.: **Elektryczne zgrzewanie oporowe**. Tłum. z ros. S. Tomaszewski. 1955, s. 288, zł 16.—

Słownik spawalniczy polsko-rosyjsko-angielsko-francusko-niemiecki. Komisja Słownictwa Technicznego PKN. 1952, s. 111,
zł 15.—

Szupp B.: **Kurs spawania acetylenowego w pytaniach i odpowiedziach**. Wyd. 5 niezmienione. 1955, s. 108, zł 4.—

Szupp B.: **Podręcznik spawania acetylenowego**. Wyd. 3 uzup. i popraw. 1954, s. 293, zł 22.— (opraw.)

Słedziewski E.: **Projektowanie konstrukcji spawanych**. 1952,
s. 156, zł 18.— (opraw.)

Święcicki T.: **Cynkowanie żelaza w ciekłym cynku**. 1952,
s. 128, zł 10.60

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

