P.707/50

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI NR 1 STYCZEŃ 1950 R

druk zbędny
BIBLIOTEKI TECHNICZNEJ
Instytutu Metalurgii Żelaza

TREŚĆ

	Str.
Od Redakcji	1
M. Axt — Przystępujemy do realizacji sześcioletniego planu przemysłu chemicznego	2
K. Raczyńska — Chemizm wirusów	3
J. Michałowska — Dodatki do olejów smarowych, zapobiegających korozji metali	12
W. J. Riedl — Zagadnienie odpylania spalin i gazów odlotowych	20
A. Krause, St. Kotkowski i St. Karolewicz — Wpływ struktury katalizatorów wieloskładnikowych na aktywność katalityczną	25
W. Szybalski — Oznaczanie aminokwasów przy pomocy dwuwymiarowej chromatografii na bibule	32
B. Skarżyński — Krótki zarys biochemii rosyjskiej	38
BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ	
W. Świętosławski — W sprawie klasyfikacji sorbentów i jonitów	41
Z. Błaszkowska — Fizyko - chemiczna metoda oznaczania stopnia utwardzenia tłuszczów	43
Z. Lisicki — Termochemiczna metoda oznaczania pojemności jonitów	45
I. Chmielewska — Budowa patuliny	46
E. Raabe — Przyrządzanie proszku skórzanego do ilościowego oznaczania garbników	49
ZE ŚWIATA	
Aparatura do elektrolitycznego oczyszczania wody — W. R.	52
Katalityczne odwodornianie etanu przez selektywne utlenianie — H. B.	53
BIBLIOGRAFIA.	

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции

М. Акст — Перед реализацией шестилетняго плана химической промышленности

К. Раничская — Химия вирусов

Я. Михаловская — Добавки к машинному маслу средств предупреждающих коррозию металлов

В. Ридль — Вопрос очищения горючих газов

А. Краузе, Ст. Котконский и Ст. Каролевич — Влияние химической структуры многокомпонентных катализаторов на каталитическую активность

В. Шибальский — Определение аминокислот при помощи двумерной хроматографии на пропускной бумаге

Б. Скаржинский — Краткий очерк русской биохимии

Бюллетень Главного Института Промышленной Химии

В. Свентославский — Вопрос классификации сорбирующих веществ и катионитов

З. Блашковская — Физико-химический метод определения степени гидрогенизации жиров

З. Лисицкий — Термохимический метод определения емкости катионитов

И. Хмелевская — Структура патулины

Э. Раабе — Приготовление кожаного порошка для количественного определения дубильных веществ

За рубежом

Австрия

С. Ш. А.

Библиография

CONTENTS

Editorial 1

The Beginning of the Realisation of the 6-Year Plan of the Chemical Industry — by M. Axt . 2

Chemistry of Viruses — by K. Raczyńska . . 3

Anti - Corrosive Additives of Lubricating Oils — by J. Michałowska 12

Cleaning of Industrial Gases — by W. J. Riedl . 20

Relation between the Catalyst Structur and the Catalytic Activity — by A. Krause, St. Kotkowski and St. Karolewicz 25

Determination of Amino - acids by Partition Chromatography — by W. Szybalski . . 32

Summary of Biological Russian Chemistry — by B. Skarżyński 38

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

Contribution to the Classification of sorbents and Ion — Exchangers — by W. Świętosławski 41

Determination of the Degree of Fat Hydrogenation by the Physico - Chemical Method — by Z. Blaszkowska 43

Thermochemical Determination of the Ion - Exchangers Capacity — by Z. Lisicki . . . 45

Structure of Patuline — by I. Chmielewska . 46

Preparation of the Leather Powder for the Determination of Vegetable Tans — by E. Raabe 49

FROM THE WORLD

Austria

U. S. A.

BIBLIOGRAPHY.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK (29) VI STYCZEŃ 1950 Nr 1

P. 707/50

2352

Od Redakcji

Pismo nasze rozpoczyna piąty rok istnienia w Polsce Odrodzonej. Po raz pierwszy ukazał się „Przemysł Chemiczny" jeszcze w roku 1916, jako organ ówczesnego Instytutu Badań Naukowych i Technicznych „Metan" we Lwowie. Po przekształceniu „Metanu" w Chemiczny Instytut Badawczy, z siedzibą w Warszawie, „Przemysł Chemiczny" staje się organem Instytutu oraz Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Tematyka miesięcznika była niemal wyłącznie czysto naukowa, jego zaś autorzy rekrutowali się głównie spośród profesorów wyższych uczelni. Technicy i inżynierowie — ludzie związani bezpośrednio z przemysłem — rzadko zabierają głos na łamach tego miesięcznika. Pismem bliższym produkcji był powstały w r. 1937 na terenie Lwowa „Przegląd Chemiczny" — organ Stowarzyszenia Inżynierów - Chemików. Zmiany jakie zaszły w strukturze naszego gospodarstwa narodowego, zmieniły też oblicze „Przemysłu Chemicznego". W myśl założeń planu 6-letniego, produkcja chemiczna ma się stać przemysłem czołowym, zajmującym drugie po węglu miejsce. Przemysł chemiczny nie jest już teraz, jak był w 80% przed wojną, własnością prywatną, lecz stał się przemysłem państwowym. Zagadnienia tego przemysłu nie mogą być przeto rozwiązywane w ramach gospodarki jednego tylko przedsiębiorstwa, jednej gałęzi produkcji, lecz w ramach ogólnej gospodarki planowej. Odbiciem takiego przemysłu chemicznego Odrodzonej Polski jest jego prasa, która staje się ważnym narzędziem walki o postęp i organizację szerokich rzesz technicznych. Nauka nie może być oderwana od życia i techniki. Zbudowanie pomostu ścisłej współpracy między ludźmi nauki i ludźmi przemysłu — oto cele, jakie przyświecały zawsze redakcji naszego pisma. W dotychczasowej pracy udało się na łamach „Przemysłu Chemicznego" obok naukowców zmobilizować pokaźną już liczbę autorów (około 300 osób) z terenów przemysłowych, którzy umieszczają w naszym piśmie swe prace i dzielą się spostrzeżeniami i doświadczeniami życia praktycznego. Nie wszystko zostało dokonane. Wychować i kształcić nowe pokolenia techników i inżynierów, wolne od pozostałości i nawyków ustroju kapitalistycznego, zdolne natomiast do trwałego wysiłku i wytężonej pracy — oto jedno z podstawowych zadań naszego pisma. Celem ułatwienia i przyśpieszenia realizacji zadań i zamierzeń, jakie stoją przed pismem w związku z planem 6-letnim, zwołano w Warszawie konferencję redakcji z czytelnikami. Przeprowadzono dyskusję nad osiągnięciami naszego pisma, podkreślając również jego braki, zapoznano się z potrzebami czytelnika, co pozwoliło redakcji na wyciągnięcie właściwych wniosków i nakreślenie planu tematycznego działalności na rok 1950. Plan ten sprowadza się w ogólnych zarysach do następujących zagadnień:

1. Walka o jakość produkcji.
2. Masy plastyczne.
3. Barwniki szlachetne.
4. Synteza paliw płynnych.
5. Zagadnienie katalizy i katalizatorów.
6. Antykorozja.
7. Inżynieria chemiczna.
8. Kongres NOT.
9. Racjonalizacja i usprawnienia.

Redakcja postanowiła kontynuować wydawanie numerów branżowych, jeżeli tylko będą te-

go wymagały bieżące potrzeby naszego życia przemysłowego. Celem nawiązania jeszcze bliższego kontaktu z czytelnikami naszego pisma, załączamy do Nr 1 roku 1950 specjalny kwestionariusz, którego wypełnienie i zwrot do Redakcji pozwoli zorientować się lepiej w zawodowo technicznych i naukowych zainteresowaniach i potrzebach pracowników przemysłu chemicznego. Szersze rzesze naszych czytelników należy poinformować, iż w myśl postulatów P. K. P. G. nastąpiła fuzja wydawnictw: „Przemysł Chemiczny" i „Przegląd Chemiczny". Redakcja podaje również do wiadomości ogółu czytelników, iż począwszy od bieżącego numeru ukazywać się będzie, jako wkładka „Biuletyn Instytutu Chemii Przemysłowej", w którym zamieszczone będą oryginalne prace naukowe oraz dział bibliograficzny.

Przystępujemy do realizacji sześcioletniego planu przemysłu chemicznego

M. Axt

Rok 1950 jest pierwszym rokiem planu sześcioletniego. Bogaci w doświadczenia przedterminowo zrealizowanego planu odbudowy, ufni w siły twórcze polskiej klasy robotniczej i kadr technicznych, uzbrojeni w nowe metody socjalistyczne — współzawodnictwo i racjonalizatorstwo — wierzymy, że zobowiązania nasze wykonamy.

Zobowiązania te — przypominamy — zostały podjęte na wielu konferencjach, w których udział brali przedstawiciele przemysłu, instytutów naukowo - badawczych i wyższych uczelni, na naradach zaś zorganizowanych przez KC PZPR wszyscy ci, którzy mieli coś do wniesienia do tego historycznego dzieła.

Dzieło wykonano kolektywnie, kolektywną więc ponosimy w konsekwencji odpowiedzialność.

Baza surowcowa planu oparta jest na realnych podstawach, w pierwszym rzędzie na węglu, wapnie, soli, powietrzu i wodzie. Z tych elementarnych surowców wyprodukują nasze kadry najbardziej skomplikowane substancje. Czy kadry nasze są już w pełni zmobilizowane do wykonania jednego z najszlachetniejszych zadań, do jakich kiedykolwiek były powołane w dziejach Polski?

Czy kadry nasze żyją już dzisiaj treścią Wielkiego Planu Rozbudowy przemysłu polskiego? Czy kadry nasze w pełni uświadamiają sobie, jakie trudności mogą się okazać przy uruchomieniu dziesiątków nowych produkcji, w których nie ma ani tradycji ani doświadczenia w Polsce? Jeszcze dzisiaj są wyższe uczelnie, które nie interesują się tym, co się dzieje w przemyśle.

Jeszcze jest taki uniwersytet, który nie bardzo interesuje się przemysłem sodowym, znajdującym się tuż pod jego bokiem. A przecież wiadomo, że wkrótce staniemy się jednym z bardzo poważnych producentów sody.

Musimy więc nietylko przygotować kadry do obsługi tego przemysłu, ale polski uczony będzie musiał również wnieść coś oryginalnego do technologii klasycznego procesu.

Nasze fabryki kwasu siarkowego nie należą do najlepiej funkcjonujących. Przy wielkiej produkcji — a produkcja kwasu siarkowego poważnie wzrośnie w okresie najbliższych sześciu lat — musimy nauczyć się walczyć o każdy ułamek procentu siarki przy prażeniu pirytów, przy konwersji kontaktowej.

Technologię procesów wielkich naszych przedsięwzięć muszą przyswoić sobie kadry uniwersyteckie, techniczne i robotnicze.

O ile w dziedzinie chemii nieorganicznej dysponujemy pewnym zasobem doświadczenia — dorobek nasz w syntezie azotu jest nawet pokaźny — w chemii organicznej, poza chemią opartą na smole węglowej stawiamy pierwsze kroki.

Mimo to planujemy w przeciągu najbliższych lat zbudować w Polsce podstawy przemysłu opartego na wielkiej syntezie, na chemii acetylenu, rozwiniemy przemysł włókien syntetycznych, barwników szlachetnych, mas plastycznych, antybiotyków itd.

Nie będziemy tu wyliczali szczegółów wielkiego planu chemii, znane one są dobrze ogółowi przyszłych realizatorów planu.

Co nas skłoniło — przy szczupłych naszych kadrach — do przedsięwzięcia tak śmiałych zamierzeń?

Oprócz czynników wspomnianych na wstępie niniejszego artykułu należy tu przede wszystkim dodać nowy i bardzo ważny element — nieznany w państwach o ustroju kapitalistycznym: współpraca z państwami demokracji ludowej, a przede wszystkim ze Związkiem Radzieckim.

Ostatni rok wzmożonej współpracy na odcinku Przemysłu między państwami demokracji ludowej a Związkiem Radzieckim rokuje nadzieje, że czynnk ten odgrywać będzie bardzo poważną rolę w realizacji planu uprzemysłowienia Polski.

Pomoc Związku Radzieckiego wyraża się nietylko w bezinteresownym przekazywaniu nam swego dorobku w dziedzinie najbardziej nowoczesnej technologii procesów chemicznych, ale ZSRR działa na nas swoim przykładem i daje nam prawo do optymizmu.

Skąd czerpał swe siły Związek Radziecki dla realizacji swych wielkich planów? W jaki sposób w tak krótkim czasie, sąsiedzi nasi potrafili nietylko opanować, ale w wielu dziedzinach wyprzedzić kapitalistyczne państwa zachodnie?

Na te pytania dali odpowiedź delegaci radzieccy, którzy brali udział w międzynarodowym kongresie poświęconym historii nauki i techniki w Londynie w 1931 r.

Rewelacją dla uczestników kongresu były referaty wygłoszone przez uczonych radzieckich, z których dowiedziano się i uświadomiono sobie, jakie bogactwo myśli dla zrozumienia funkcji społecznej nauki można zaczerpnąć z filozofii Marksa, Engelsa, Lenina i Stalina.

W Wielkiej Brytanii, w Stanach Zjednoczonych A. P., we Francji, a nawet w Japonii zaczęto studiować Anti - Dühringa i Dialektykę w Przyrodzie Engelsa i Materializm i Empiriokrytycyzm Lenina.

Rezultatem tych studiów był cały szereg dzieł z dziedziny społecznej funkcji nauki ogłoszonych przez Bernela, Crowthera, Haldane'a, Prenanta i innych.

Echa kongresu zaledwie docierały do Polski w tym okresie. Konsekwencje kongresu przeszły bez wpływu na masy inteligencji technicznej, dla której filozofia marksistowska pozostała prawie obcą.

Przyswojenie sobie zasad teorii marksizmu-leninizmu przez nasze kadry inżynieryjno-techniczne pomoże im w zrozumieniu epokowych założeń planu sześcioletniego, tego wielkiego programu gospodarczego, społecznego i politycznego, który stawia sobie za cel wysunięcie Polski do rzędu przodujących krajów w walce o dobrobyt ludzki i w walce o pokój.

Brać udział jak najbardziej aktywny w tej pionierskiej pracy — oto zaszczytne zadanie dla naszych inżynierów i techników.

Chemizm wirusów

K. Raczyńska

Wirusami zostały nazwane czynniki chorobotwórcze, które nie mogły być wyizolowane i badane sposobami, stosowanymi w bakteriologii.

Pierwsi Iwanowski w r. 1892, a niezależnie w 6 lat później Beijerinck zauważyli, że czynnik wywołujący plamistość liści tytoniu czyli tzw. mozaikę tytoniową przechodzi przez filtry, zatrzymujące wszystkie dotąd znane organizmy żywe.

Od tego czasu powiększała się lista chorób roślinnych i zwierzęcych, wywoływanych przez nieznane przesączalne zarazki. Spośród chorób człowieka do chorób wirusowych należą m. in. żółta febra, influenza, odra i katar nosa.

W r. 1918 d'Herelle wykrył bakteriofagi, tj. czynniki, powodujące lizę, czyli rozpuszczanie bakterii. Wreszcie zaobserwowano, że pewna charakterystyczna choroba owadów, powodująca rozkład komórek krwi również wywołana jest przez zarazek podobnego typu.

Sądzono jednak, że te tak szeroko rozpowszechnione przesączalne zarazki są komórkami uorganizowanymi w podobny sposób, jak inne znane organizmy żywe. Nie rozmnażały się one jednak na pożywkach sztucznych, a jedynie w żywych komórkach, wykazując bardzo daleko posuniętą specyficzność w stosunku do gospodarza, a nawet w stosunku do pewnego typu tkanek. Ponadto stwierdzono, że wirusy ulegają

pewnym trwałym zmianom dziedzicznym, wchodząc tym samym w ewolucyjny system organizmów żywych.

Dlatego też zupełny przewrót spowodowało wyizolowanie wirusa mozaiki tytoniowej przez Stanleya w 1935 r. Wyizolowany przez niego wirus miał postać krystaliczną i okazał się nukleoproteidem. Jednorodność kryształów, jedna tylko granica sedymentacyjna w ultrawirówce a także zgodność jej z teoretycznym wyliczeniem na zasadzie stałych dyfuzji — pozwoliły na stwierdzenie, że wirus jest makrocząsteczką. Nie można jednak oceniać czystości preparatów wirusowych według zwykłych kryteriów chemicznych, nie wiadomo bowiem, czy wszystkie jednostki wirusowe mają ten sam rozmiar i skład chemiczny, i czy wszystkie mają własności infekujące.

Wirusy, jako molekularne związki chemiczne, wykazujące zarazem cechy organizmów żywych, stoją jakgdyby na pograniczu materii żywej i martwej. Otworzyła się więc możliwość zaatakowania i badania metodami chemicznymi zjawisk, które nazywamy życiem. Dlatego też od roku 1935 wirusy stają się zagadnieniem interesującym nie tylko patologów, ale także fizyków i chemików.

Izolowanie wirusów z komórek gospodarza można przeprowadzać różnymi sposobami. Mogą one być, podobnie jak enzymy, wysalane przy odpowiednim pH przy pomocy nasyconego roztworu siarczanu amonu. Ze względu jednak na częściową inaktywację wirusa i sklejanie się cząsteczek, izolowanych na drodze chemicznej, Stanley dał pierwszeństwo mechanicznej metodzie frakcjonowania białek komórki na ultrawirówce w punkcie izoelektrycznym. Wirus otrzymany w ten sposób był czynny, jednak w wielu wypadkach powstały zastrzeżenia co do czystości preparatu, który mógł być zanieczyszczony białkami o tej samej stałej sedymentacyjnej.

Dlatego też dopiero frakcjonowana adsorpcja, ultrafiltrowanie przez błony kollodionowe i frakcjonowane odwirowywanie stanowią metodę izolowania wirusa, zapewniającą dostateczną czystość i jednorodność preparatu.

Przy izolowaniu wirusów zwierzęcych stosowana jest także selektywna adsorpcja na krwinkach.

Ostatnio została podana przez Cohena metoda krystalizacji wirusów przy pomocy kolloidów hydrofilnych—heparyny, albuminy surowiczej, a nawet skrobi. Metoda ta pozwala na wyodrębnianie wirusa spośród białek komórkowych, a także na oddzielanie dwóch różnych wirusów.

Wytrącenie wirusa zachodzi na skutek odpychania się jednoimiennie naładowanych cząsteczek wirusa i dodanego kolloidu, mającego duże powinowactwo do wody. Ponieważ siły odpychania między cząsteczkami wirusa a cząsteczkami albuminy są większe, niż siły odpychania pomiędzy cząsteczkami wirusa, ten ostatni wypada z roztworu.

W trakcie oczyszczania wirusa jedynym sposobem sprawdzenia stopnia czystości i czynności preparatu jest zakażenie wrażliwych organizmów roślinnych lub zwierzęcych i badanie skutków zakażenia.

Na zasadzie danych, dotyczących lepkości, stałej sedymentacyjnej, stałej dyfuzji, możliwe było obliczenie rozmiaru i określenie kształtu cząsteczki wirusa. Zastosowanie mikroskopu elektronowego pozwoliło na sprawdzenie wyników tych obliczeń, a także przez porównanie dostarczyło danych co do stopnia hydratacji. Preparaty bowiem, stosowane przy badaniach za pomocą mikroskopu elektronowego są uprzednio suszone na błonkach z kollodium — dane więc dotyczą odwodnionych cząsteczek.

Wreszcie badania zapomocą mikroskopu elektronowego wraz z badaniami rentgenologicznymi umożliwiły poznanie wewnętrznej struktury wirusa.

W wyniku tych badań wirusy okazały się grupą bardzo różnorodną. Wielkość cząsteczki poszczególnych wirusów waha się od 10 do 300 milimikronów.

Istnieją białka o cząsteczce większej niż 10 milimikronów, a także bakterie o wymiarach mniejszych niż 300 milimikronów.

Różnicom rozmiarów odpowiadają różne stopnie uorganizowania, począwszy od najmniejszego wirusa zarazy pyska i racic, skończywszy na największym wirusie ospy, przypominającym morfologicznie bakterię.

W wirusie ospy, podobnym do prostopadłościanu o sześciu płaszczyznach, można dojrzeć przy pomocy mikroskopu elektronowego pięć ciemnych zagęszczeń, przy czym centralnie umieszczone zagęszczenie jest największe. To zróżnicowanie wewnętrznej struktury wirusa przypomina pewne ukształtowania, obserwowane wewnątrz komórek bakterii. Bakteriofagi — wirusy bakterii, — mają postać bardziej złożoną, kształtem przypominającą kijankę.

Wirusy o mniejszych rozmiarach okazały się prostymi nukleoproteidami, których szereg otrzymano w postaci krystalicznej.

Wirusy o większych rozmiarach są związkami, złożonymi z części białkowej, lipidowej i węglowodanowej. Dla bakteriofaga bakterii Escherichia coli podawany jest następujący skład:

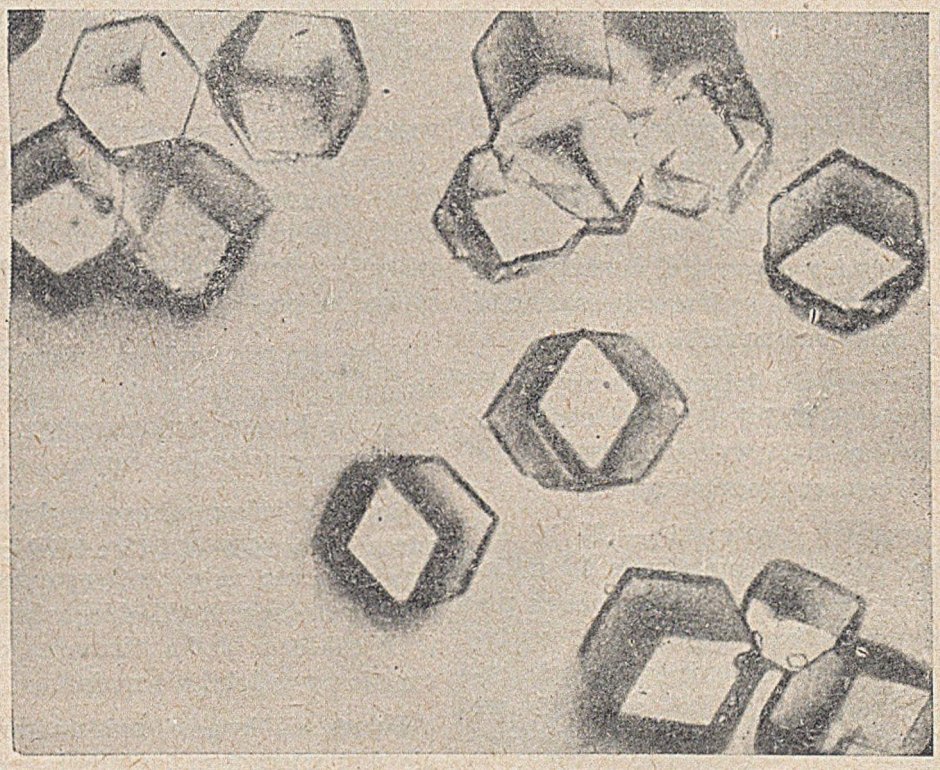
białko	50,6%
lipidy	5—6 %
kwasy nukleinowe	40 %

przy czym część węglowodanów, prawdopodobnie w postaci heksozy, dobudowana jest do cząsteczki białka. Podobnie wykazana analitycznie ilość fosforu zdaniem wielu badaczy obejmuje nie tylko fosfór kwasów nukleinowych, ale i część dodatkowo związaną z białkiem. Wydaje się również, że część lipidowa jest integralną częścią wirusa.

Drugim ważnym zmiennym czynnikiem jest charakter kwasu nukleinowego. U prostych form wirusów jest to wyłącznie kwas rybonukleinowy, podczas gdy u wirusa ospy w skład kwasu nukleinowego wchodzi prawie wyłącznie dezoksyryboza. Prawdopodobnie i kwas nukleinowy wirusa influenzy jest również kwasem dezoksyrybonukleinowym.

Badania struktury chemicznej oraz zależności między budową chemiczną a działaniem biologicznym przeprowadzono na jednym z najprostszych wirusów — wirusie mozaiki tytoniowej. Wirus ten można bowiem otrzymać w stosunkowo łatwy sposób w czystej, jednorodnej postaci, która się przy tym odznacza znaczną trwałością in vitro.

Badanie chemiczne wykazało, że wirus ten jest nukleoproteidem. Powtarzana frakcjono-



Kryształy wirusa kędzierzawki ziemniaczanej (224-krotne powiększenie zdjęcia mikroskopu elektronowego). Stanley, Chem. Eng. News, 25 (1947).

Przy przeglądzie chemicznej budowy wirusów od form najprostszych do bardziej złożonych charakterystyczny jest wzrost części nukleinowej w stosunku do białkowej. U wirusa np. mozaiki tytoniowej kwas nukleinowy stanowi 5—6% całej cząsteczki, a u bakteriofaga E.coli dochodzi do 40%.

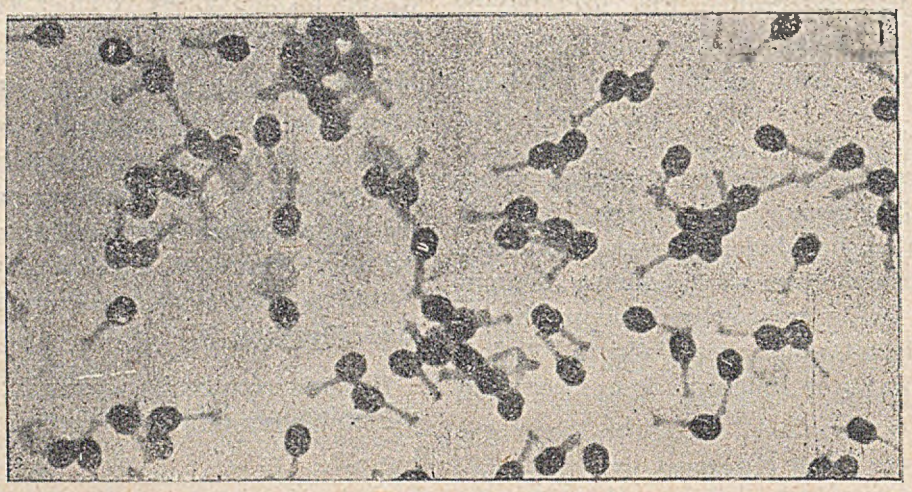
wana krystalizacja nie zmieniła czystości preparatu wirusa. Również frakcjonowane filtrowanie, odwirowywanie przy różnych pH, a wreszcie elektroforeza nie wykazały obecności domieszek ciał obcych.

Skład cząsteczki wirusa nie zmieniał się w poszczególnych fazach rozwoju rośliny - go-

spodarza, ani też po przeniesieniu do innego gospodarza.

Na tej zasadzie można było przyjąć, że wyizolowany nukleoproteid jest rzeczywiście zarazkiem mozaiki tytoniowej.

jednostki, które już nie są zdolne do powtórnej agregacji tłumaczy się odłamaniem zewnętrznej warstwy nukleinowej i pozostawieniem tzw. „tępego", białkowego końca. Dla całokształtu obrazu ułożenia kryształów wirusa w komórce



Bakteriofag E. coli. J. Biol. Chem. 165 (1946).

Wirus wykazuje charakterystyczne podwójne załamanie światła w prądzie, z czego wywnioskowano, że ma kształt wydłużonej pałeczki. Badania Lauffera nad sedymentacją wirusa w roztworze albuminy surowiczej doprowadziły do stwierdzenia stopnia hydratacji cząsteczki wirusa, który określono na 65% wody.

Na podstawie danych, dotyczących asymetrii i stopnia hydratacji, stałej dyfuzji i stałej sedymentacji możliwe było wyliczenie rozmiarów cząsteczki i ciężaru cząsteczkowego.

Obliczone wymiary cząsteczki — 15 × 280 milimikronów i ciężar cząsteczkowy 40 milionów potwierdzone zostały przez badania za pomocą mikroskopu elektronowego. Wirus występuje w roślinie prawdopodobnie w postaci kryształów rzeczywistych, tj. o symetrii we wszystkich trzech płaszczyznach. Wyizolowany jednak i wytrącony z roztworu tworzy tzw. para - kryształy o dokładnej heksagonalnej symetrii w płaszczyźnie poprzecznej, w płaszczyźnie podłużnej symetria ta nie jest zachowana.

Charakterystyczne też dla mozaiki tytoniu jest tworzenie się długich łańcuchów, powstałych z agregacji pałeczek wirusa.

Poszczególne pałeczki wirusa zachowują się jak dipole. Właściwości te przypisuje się części nukleinowej, gdyż rozpad długich łańcuchów na

wspomnieć należy wykryte przez Bernala silne „długodystansowe" — jak je nazywa — siły, które sprawiają, że nie tylko w dużych stężeniach, ale również w słabych, o odległości 80 milimikronów między cząsteczkami, układają się one równolegle do siebie.

Nukleoproteid wirusa mozaiki tytoniowej składa się w przeważającej części z białka — 94%, i z kwasu nukleinowego, stanowiącego 6% masy cząsteczki wirusa.

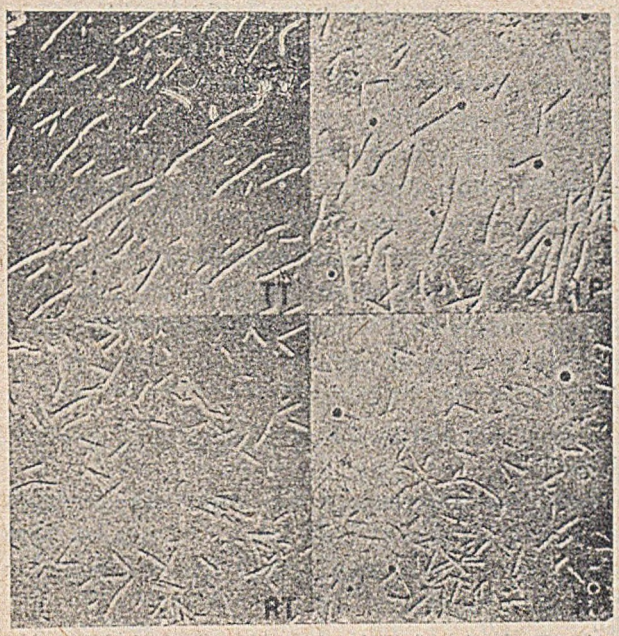
Badania widma wirusa wykazały maximum adsorpcji w 2650 Å, które bliskie jest bardzo maximum charakteryzującego puryny i pirymidyny wchodzące w skład kwasów nukleinowych. O charakterze białka wirusa na podstawie widma nic powiedzieć nie można.

Połączenie kwasu nukleinowego z białkiem nie jest wiązaniem typu soli, ponieważ nawet przy dużej rozpiętości pH nie można rozdzielić obu składników za pomocą elektroforezy.

Typ wiązania między białkiem a kwasem nukleinowym nie jest znany.

Łatwość, z jaką kwas nukleinowy może być oddzielony metodami chemicznymi od cząsteczki wirusa, jak też badania rentgenologiczne wskazują na to, że części nukleinowe stanowią zewnętrzną, okalającą warstwę cząsteczki wirusa.

Charakterystyczną właściwością wirusa jest odporność na dzia'anie enzymów zarówno proteolitycznych, jak też rybonukleazy i nukleofosfatazy. Właściwość ta wykorzystywana jest



Wirus mozaiki tytoniowej. Stanley and Anderson: Electron microscopy of viruses.

przy izolowaniu i oczyszczaniu preparatów wirusowych, enzymy bowiem hydrolizują białka, stanowiące domieszki, nie naruszając samego wirusa.

Trypsyna i rybonukleaza inaktywują wprawdzie wirus, lecz nie jest to właściwe działanie hydrolityczne lecz chwilowe zablokowanie wirusa, który później znów staje się czynny. Jedynie pepsyna może spowodować nieodwracalną inaktywację, ale tylko w optymalnych warunkach działania, przy czym hydroliza wirusa przebiega znacznie wolniej, niż hydroliza innych białek.

Niewrażliwość wirusa na działanie rybonukleazy, a także niewytwarzanie się związku kompleksowego z grupami gwanidynowymi streptomycyny przemawiałyby za tym, że grupy kwasowe kwasu nukleinowego skierowane są do środka cząsteczki i związane są wiązaniami kowalentnymi z białkiem.

Hydrolizowanie kwasu nukleinowego wirusa doprowadziło do wyodrębnienia kwasu adenilowego, gwanilowego, i cytydylowego. Stwierdzono również obecność uracylu. Pentozą, wchodzącą w skład kwasu nukleinowego jest wyłącznie ryboza.

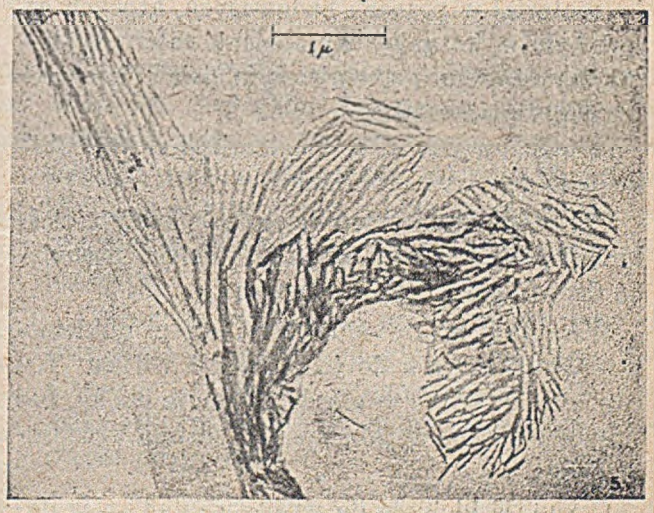
Na podstawie tych danych przyjęto, że kwas rybonukleinowy wirusa mozaiki tytoniowej jest identyczny z kwasem nukleinowym drożdży. Ostatnio jednak coraz więcej pojawia się głosów, przestrzegających przed taką zbyt pośpiesznie wysuwaną analogią.

Kwas nukleinowy wirusa wykazuje niższe ciśnienie osmotyczne i niższą stałą dyfuzji, niż kwas nukleinowy drożdży, stała sedymentacyjna jest natomiast odpowiednio wyższa. Dane te wskazywałyby na wyższy ciężar cząsteczkowy i bardziej złożoną budowę kwasu nukleinowego wirusa.

Dane analityczne, dotyczące stosunku puryn do pirymidyn, jak też stosunku fosforu do azotu, przemawiają przeciw koncepcji czteronukleotydowego układu w kwasie nukleinowym.

Hydroliza kwasu nukleinowego dokonana przez Stanleya drogą denaturacji cieplnej białka doprowadziła do wyodrębnienia długich spolimeryzowanych kwasów rybonukleinowych o ciężarze drobinowym 300.000, które rozpadają się samorzutnie na mniejsze jednostki o ciężarze drobinowym 61.000. Hydroliza przy pomocy alkalii prowadzi do mniejszych jeszcze jednostek o ciężarze drobinowym 15.000, odpowiadających w przybliżeniu wielkości kwasu rybonukleinowego drożdży.

Stanley i Cohen przypuszczają, że najmniejsze wyodrębnione jednostki o ciężarze cząsteczkowym 15.000 składają się na jednostki większe, o ciężarze cząsteczkowym 61.000, a te z kolei spolimeryzowane są w łańcuchy o ciężarze cząsteczkowym 300.000.



Zlepione paleczki wirusa mozaiki tytoniowej. Stanley and Anderson: Electron microscopy of viruses.

Według obliczeń 8 takich spolimeryzowanych łańcuchów przypadałoby na jedną cząsteczkę wirusa.

Badania rentgenowskie i teoretyczne wskazują na poprzeczne ścisłe bardzo ułożenie poszczególnych nukleotydów w kwasie nukleinowym.

Białko wirusa mozaiki tytoniowej stanowi wielką cząsteczkę, większą od białek typu protein czy histonów.

Analiza aminokwasów wykazuje nie dużą zawartość aminokwasów zasadowych. Obojętny charakter białka wirusa wyróżnia go wśród innych nukleoproteidów komórkowych.

Badania rentgenologiczne wskazują na istnienie pewnej wewnętrznej struktury również części białkowej wirusa. Nie wiadomo jednak, czy elementy składowe białka są identyczne, czy też różne pod względem chemicznym. Astbury przyjmuje jednolity charakter chemiczny elementarnych jednostek i na zasadzie obliczeń przypisuje im ciężar cząsteczkowy 17.800. Dokładne badania rentgenowskie wskazują, że elementarne jednostki białka mają postać sześcianów o boku 11 Å. Z tych jednostek składałyby się jednostki większe, płytkowate, o wymiarach 11 × 22 × 44 Å, a składające się z 8 jednostek elementarnych.

Jednak w tak pomyślanym układzie na jednostkę elementarną składałoby się nie więcej niż 18 aminokwasów, stąd przyjąć by należało różny skład chemiczny poszczególnych jednostek.

* * *

Wirus mozaiki tytoniowej służył również jako materiał w pracach badawczych, których celem było wykazanie i wyjaśnienie zależności pomiędzy strukturą chemiczną a działaniem biologicznym wirusów.

Należy uważać całą cząsteczkę nukleoproteidu jako czynną biologicznie.

Czynniki silnie utleniające, sole metali ciężkich, kwasy i zasady, powodują daleko posuniętą destrukcję cząsteczki wirusa.

Wszystkie próby oddzielenia części nukleinowej doprowadzały do inaktywacji wirusa. Ten sam skutek wywoływała denaturacja białka, bez względu na to, w jaki sposób została przeprowadzona.

Czynność biologiczna wirusa zanika — w danej temperaturze — przy takim pH, przy którym następuje koagulacja białka.

Przy krótkim jednak ogrzewaniu preparatu wirusa w temperaturze 65° C zanik czynności biologicznej wirusa następuje wcześniej, niż koagulacja białka. Również przy denaturacji, wywołanej ciśnieniem 7500 kg/cm² inaktywacja biologiczna poprzedza koagulację białka.

Odpowiednio dobrana dawka promieni Rentgena może spowodować inaktywację biologiczną wirusa, nie zmieniając jego fizycznych, chemicznych i serologicznych własności. Najsilniej działają w kierunku inaktywacji wirusa te fale, które są najsilniej absorbowane.

Także szereg związków chemicznych, jak np. kwas jodooctowy, jodek metylu i siarczan dwumetylu inaktywują wirus. Charakter tych zmian nie daje się jednak uchwycić przy pomocy analizy chemicznej i fizycznej.

Nieczynny wirus ma również postać krystaliczną.

Badania zmierzające do wykrycia związku pomiędzy budową chemiczną wirusa a jego czynnością biologiczną poszły dwiema zupełnie różnymi drogami:

1) Badanie chemiczne różnych ras tego samego wirusa, powstałych na drodze mutacji,
2) Blokowanie różnych grup w cząsteczce wirusa, połączone ze sprawdzaniem stopnia czynności.

Symptomy chorobowe wywołane przez poszczególne rasy tego samego wirusa są różne, wyizolowane jednak wirusy tych wszystkich ras są takimi samymi pałeczkami o tych samych wymiarach i tym samym ciężarze cząsteczkowym. Chodziło o zbadanie typu zmian, które zachodzą w strukturze chemicznej wirusa przy powstaniu nowej rasy o innych własnościach chorobotwórczych.

Działanie biologiczne poszczególnych ras wirusa, powstałych na drodze mutacji z jednej i tej samej formy macierzystej może być bardzo różne: jedna nie wywołuje żadnych zewnętrznych objawów chorobowych — lub bardzo słabe, — inna powoduje szybką śmierć organizmu roślinnego lub zwierzęcego.

Pojawianiem się takich zjadliwych ras tłumaczy się nagłe wybuchy epidemiczne grypy i innych chorób. Z drugiej strony mogą łagodne rasy wirusa danej choroby służyć jako szczepionki przeciwko zjadliwym rasom tego samego wirusa. Dwie bowiem rasy tego samego gatunku nie mogą równocześnie istnieć w jednym i tym samym organizmie.

Z początku przypuszczano, że specyficzność działania biologicznego wirusa zależy od części nukleinowej. Pfankuch znalazł różnice w ilości fosforu w kwasach nukleinowych, otrzymanych z różnych ras, natomiast części białkowe wykazały tę samą stałą sedymentacji.

Stanley, Knight i współpracownicy wykazali jednak, że argumenty Pfankucha są nieistotne. Wiele białek o zupełnie różnym składzie wykazuje tę samą stałą sedymentacji. Poddając analizie część białkową rozmaitych ras wirusa mozaiki tytoniowej znaleźli ci uczeni wyraźne różnice w składzie aminokwasów (tablica). Tak naprzykład rasa „I 1401", najbardziej zjadliwa, różni się zawartością kwasu glutaminowego i lizyny. Rasa HR mozaiki tytoniowej, wyizolowana z babki (plantago lanceolata), dość już odległa od macierzystego wirusa, z którego powstała (badanie serologiczne), różni się składem procentowym kilku aminokwasów. Analiza wykazała obecność histydyny i metioniny, tj. aminokwasów, których nie ma w cząsteczce białkowej wirusa macierzystego. U ras CV_3 i CV_4, wyizolowanych z roślin, siarka występuje w nieznanej formie, innej niż w cystynie, cysteinie czy metioninie.

Zawartość poszczególnych aminokwasów u różnych ras wirusa mozaiki tytoniowej C. A. Kinght. J. Biol. Chem. 171,301 (1947)

AMINOKWASY	RASY								
	TMV	M	J_{14} D_1	GA	YA	HR	CV_3	CV_4	m. d.
Alanina	5.1	5.2	4.8	5.1	5.1	6.4		6.1	0.2
Arginina	9.8	9.9	10.0	11.1	11.2	9.9	9.3	9.3	0.2
Kwas asparaginowy	13.5	13.5	13.4	13.7	13.8	12.6		13.1	0.2
Cysteina	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0	0	
Cystyna	0		0		0	0		0	
Kwas glutaminowy	11.3	11.5	10.4	11.5	11.3	15.5	6 4	6.5	0.2
Glicyna	1.9	1.7	1.9	1.9	1.8	1.3	1.2	1.5	0.1
Histydyna	0	0	0	0	0	0.7	0	0	0
Izoleucyna	6,6	6.7	6.6	5.7	5.7	5.9	5.4	4.6	0.2
Leucyna	9.3	9.3	9.4	9.2	9.4	9.0	9.3	9.4	0.2
Lizyna	1.5	1.5	1.9	1.4	1.5	1.5	2.5	2.4	0.4
Metionina	0	0	0	0	0	2.2	0	0	0.1
Fenylalanina	8.4	8.4	8.4	8.3	8 4	5.4	9.9	9.8	0.2
Prolina	5.8	5.9	5.5	5.8	5.7	5.5		5.7	0 2
Seryna	7.2	7.0	6.8	7.0	7.1	5.7	9.3	9.4	0.3
Treonina	9.9	10 1	10.0	10.4	10.1	8.2	6 9	7.0	0.1
Tryptofan	2.1	2 2	2 2	2.1	2.1	1.4	0.5	0.5	0.1
Tyrozyna	3.8	3.8	3 9	3.7	3.7	6.8	3.8	3.7	0.1
Walina	9.2	9.0	8.9	8.8	9.1	6.2	8.8	8.9	0.2

W świetle tych prac zmiana biologicznego charakteru wirusa związana jest z bardzo znacznymi zmianami w budowie składnika białka.

Nie jest to bowiem tylko przegrupowanie tych samych aminokwasów, lecz zmiana ich składu ilościowego, a nawet jakościowego.

Ponieważ zmiany tego typu są bardzo zasadnicze, a niewielkie nawet zmiany ilościowe muszą być zmianami tysięcy drobin aminokwasów, należy przypuścić, że mutacje nie zachodzą w uformowanej już cząsteczce wirusa, lecz w trakcie jej tworzenia się. Obserwacje nad mutacjami, wywołanymi promieniami Rentgena, potwierdzają te przypuszczenia.

Drugim, innym zupełnie sposobem badania zależności pomiędzy działaniem biologicznym wirusa a jego budową chemiczną była synteza szeregu pochodnych wirusa. W pochodnych takich pewne grupy były zablokowane, dzięki czemu można było zbadać, czy są one czynne biologicznie.

Utlenienie wiązań SH przy pomocy jodu nie powodowało inaktywacji wirusa. Jednakże utlenianie w ten sposób przeprowadzone nie było całkowite, ponieważ nie doprowadzało do powstania grupy HSO'_3.

Acetylowanie przy pomocy ketenu, a także wytworzenie pochodnych fenyloureidowych przez działanie izocjanianu fenylu, prowadzi do

zablokowania grup aminowych, a także fenylowych i indolowych.

Stanley stwierdził, że przy zablokowaniu 70% grup aminowych i około 30% grup fenolowych i indolowych nie nachodzi jeszcze utrata aktywności biologicznej. Zablokowanie dalszych grup powoduje już inaktywację, jednak trudno stwierdzić, czy jest ono bezpośrednią przyczyną inaktywacji. Istnieje bowiem przypuszczenie, że przyczyną mogą być bardziej drastyczne warunki, które są stosowane z konieczności przy blokowaniu pozostałych grup aminowych, fenolowych i indolowych.

Synteza pochodnych karbobenzoksy - benzoilowych, para - chlorobenzoilowych i benzenosulfonowych dowiodła, że charakter zablokowania grup wirusa nie wpływa na stopień inaktywacji.

Ciekawą obserwację uczyniono, porównując stopień inaktywacji pochodnych wirusa po zaszczepieniu nimi różnych roślin. Okazało się, że wirus o tej samej liczbie związanych grup aminowych wykazuje sześć razy słabsze działanie biologiczne u grochu, niż u tytoniu. Podobne różnice stwierdzono także w odniesieniu do innych roślin.

Stanley i współpracownicy przypuszczali, że acetylowe lub fenyloureidowe pochodne wirusów mogą być sztucznymi, stworzonymi na drodze chemicznej mutantami, które po wprowadzeniu do rośliny wywołałyby nieco inne objawy chorobowe, niż właściwy wirus. Okazało się jednak, że roślina tytoniu, do której wprowadzono pochodną wirusa mozaiki tytoniowej, wykazuje objawy typowej mozaiki, nie dające się odróżnić od objawów, wywołanych przez zwykłego wirusa.

Analiza roślin, zakażonych pochodnymi wirusa wykazała, że nie ma w nich pochodnych wirusa, lecz zwykły wirus mozaiki.

Wprawdzie organizmy roślinne i zwierzęce dysponują enzymami, hydrolizującymi wiązanie acetylowe. Wiązanie fenyloureidowe jednak odznacza się znaczną trwałością zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym i jest tak obce ustrojowi, że hydroliza enzymatyczna pochodnej fenyloureidowej jest mało prawdopodobna.

Z drugiej strony bardzo staranne badania wykazały, że wraz z pochodnymi wirusa nie wprowadzano jako zanieczyszczenia zwykłej formy wirusa, która mogłaby rozmnożyć się w komórkach rośliny - gospodarza.

Doświadczenia te wskazują, że zablokowanie pewnej liczby grup wirusa nie wpływa na jego reprodukowanie się w komórkach gospodarza.

Wniosek ten jest bardzo ważny, bowiem obala hipotezę, że kryształy wirusa rosną w roztworze komórkowym podobnie jak wykrystalizowują np. kryształy $CuSO_4$ w przesyconych roztworach wodnych.

Zagadnienie reprodukcji wirusa łączy się ściśle z zagadnieniem stosunku między wirusem a gospodarzem. Badania prowadzone są głównie na bakteriofagach typu T, E.coli. Rozmnażanie się bowiem wirusów w kulturach bakterii jest łatwe do obserwowania, i otrzymać można powtarzalne wyniki. Z badań tych wynika, że zależność między wirusem a gospodarzem jest bardzo złożona. Obecność wirusa wpływa na pewne tylko przemiany u bakterii: rozmnażanie się komórek gospodarza jest zatrzymane, podczas gdy ogólne zużycie tlenu przez bakterię zaatakowaną przez wirus nie ulega zmianie.

Z drugiej strony wirusy łatwiej i w większej ilości rozmnażają się w bardziej aktywnych bakteriach, jednak zdolne są również do rozmnażania się w bakteriach, które zostały naświetlone śmiertelną dla nich dawką promieni Rentgena.

Cykl rozwojowy wirusa składa się z trzech zasadniczych etapów:

1) Adsorpcja fizjologiczna wirusa i wniknięcie do komórki bakteryjnej.
2) Ukryty okres pobytu wirusa w komórce bakteryjnej.
3) Pojawienie się nowych cząsteczek wirusa, rozpuszczenie komórki bakteryjnej i uwolnienie wytworzonych wirusów.

Sam proces adsorpcji przebiega również dwuetapowo.

Po początkowym związaniu wirusa z bakterią, które jest słabe i odwracalne, następuje właściwa i nie odwracalna adsorpcja. Przy wstrząsaniu bowiem wirusów z komórkami bakteryjnymi prawdopodobieństwo zderzeń cząsteczek jest większe, a w związku z tym większa powinna być adsorpcja. Wynik jednak wstrząsania jest odwrotny, co tłumaczy się ciągłym zrywaniem słabych połączeń wirusa z bakterią.

Analizy stwierdziły, że wiązanie pewnych wirusów z komórkami bakteryjnymi jest możliwe tylko w obecności *l*-tryptofanu, tyrozyny lub fenyloalaniny. Niezbędna ilość tryptofanu wynosi 0,002 mg/ml. Jeżeli jednak molowe stę-

żenie tryptofanu jest nieco mniejsze od podanej wielkości, wirus nie jest już w stanie zaatakować bakterii. Istnieje więc przypuszczenie, że poszczególne drobiny tryptofanu biorą udział w kolejnych następujących po sobie przemianach, które składają się na zjawisko adsorpcji. Działanie antagonistyczne w stosunku do tryptofanu wykazuje indol, który bakteria „broniąc się" może sama wytworzyć z tryptofanu. Nie wszystkie wirusy wymagają do związania z komórką bakteryjną obecności ko-czynników.

Ścisłe przystosowanie wirusa do atakowania określonych gatunków bakterii można tłumaczyć wzajemnym dopasowaniem zewnętrznej struktury wirusa i bakterii. Zwykle używa się tu porównania do zamku i klucza. Analizy chemiczne wykryły, że miejscami „przyczepu" wirusa do bakterii są różnego typu polisacharydy. Wyizolowane z przesączy bakteryjnych, mają zdolność blokowania i inaktywowania wirusów. Przyjmuje się przy tym, że każdemu typowi wirusa zdolnemu do zaatakowania bakterii odpowiada innego typu polisacharydowy „uchwyt".

Związanie jednego wirusa z bakterią wyklucza równocześnie adsorpcję innego wirusa. Różne wirusy wykazują różną zdolność do tworzenia połączenia z komórką bakteryjną. Przy zakażeniu mieszaniną dwóch wirusów zostaje związany jeden tylko typ wirusa, jednakże obecność drugiego wpływa hamująco na adsorpcję pierwszego. Fakt ten świadczy o tym, że mimo specyficzności i selektywności zjawisk adsorpcji istnieją wspólne przemiany, w których współzawodniczą między sobą wirusy wprowadzone w mieszaninie.

Okres pobytu wirusa w komórce bakterii do momentu wytworzenia nowych cząsteczek wirusa badany był przy pomocy mikroskopu elektronowego. Wirus po dostaniu się do komórki ulega rozproszeniu wśród plazmy komórkowej, traci wówczas zdolność infekcyjną. O różnego typu przemianach, jakie dokonują się w tym okresie, świadczy różna i zmieniająca się wrażliwość wirusa na naświetlanie promieniami Rentgena.

Pojawienie się nowych cząstek wirusa jest nagłe i po bardzo krótkim czasie następuje rozpuszczenie bakterii.

Skład chemiczny wirusa pozostaje niezmieniony, niezależny od typu białek komórkowych gospodarzy. U bardziej złożonych wirusów zwierzęcych przyjmuje się, że tylko część wirusa jest stałą i niezmienną (antygen), podczas gdy część nie specyficzna przechodzi z plazmy gospodarza w czasie tworzenia się cząsteczki wirusa. Fakt istnienia części wirusa o składzie niezależnym od składu plazmy komórkowej gospodarza wskazuje na niezależność przemian wirusa. Wirusy jednak nie zawierają enzymów. Enzymy, które stwierdzono u niektórych wirusów (ospa, influenza) są najprawdopodobniej zanieczyszczeniami preparatów wirusowych enzymami tkanek, z których wirusy były ekstrahowane. Wirusy mogą również posiadać zdolność adsorpcji pewnych enzymów na swej powierzchni. Do syntezy nowego wirusa służy więc nietylko materiał plazmatyczny komórki gospodarza, ale również jego aparat enzymatyczny, odpowiednio tylko kierowany przez wirus. Pewnego typu przemiany enzymatyczne charakterystyczne dla gospodarza mogą w ogóle nie wystąpić na skutek działania wirusa, E. coli np. wykorzystywać może laktozę jako źródło węgla, lecz po zaatakowaniu przez wirus potrzebne w tym celu enzymy nie są syntetyzowane.

Enzymy w komórce są skupione w charakterystycznych ciałkach, tzw. chromidiach, zawierających kwas rybonukleinowy, Ca, Mg, lipidy, fosfatydy, enzymy. Chromidia połączone są łańcuchami polipeptydowymi, tj. interchromidiami. Badania wskazują, że rozproszone cząsteczki wirusa przekształcają materiał plazmatyczny komórki gospodarza. Przekształcenie to odbywa się w zetknięciu z chromidiami i skupionymi w nich enzymami. Istniałyby więc centra powstawania nowych cząsteczek wirusa, odpowiadające rozłożeniu chromidii w komórce.

Najnowsze więc prace wskazują, że metabolizm wirusa nie jest niezależny od metabolizmu gospodarza. W takim jednak razie chemoterapia i leczenie antybiotykami byłoby nie skuteczne przy wszystkich chorobach wirusowych. Grupa jednak wirusów Psitacosis wrażliwa jest na działanie penicyliny i sulfamidów. Zagadnienie więc reprodukcji wirusa jest skomplikowane i pozostaje dotąd nie wyjaśnione.

Summary

Recent studies on the chemistry of viruses are reviewed, including isolation methods, physical measurements, chemical composition and structure of the virus molecules. The evidence is given for stating that the changes in chemical structure are correlated with biological activity. The problem of the virus multiplication is considered.

Dodatki do olejów smarowych, zapobiegające korozji metali

J. Michałowska

Rdzewienie żelaznych i stalowych części maszyn oraz urządzeń przysparza państwom wiele strat ekonomicznych. Nic więc dziwnego, że podjęto energiczną walkę z korozją, szukając możliwości i sposobów ochrony powierzchni metali przed niszczącymi wpływami atmosferycznymi. Sprawa ta stała się szczególnie paląca w czasie trwania II Wojny Światowej, kiedy wyłonił się problem nadmiernego rdzewienia maszyn, broni palnej, narzędzi i instrumentów, używanych przez wojsko, operujące w wyjątkowo wilgotnym klimacie, jak np. na Południowym Pacyfiku.

Jedną ze znanych i od dawna stosowanych metod zabezpieczenia metali przed korozją było tworzenie powłok ochronnych na ich powierzchni. Powłoki te mogły być dwóch typów: 1) trwałe (np. lakiery, emalie), 2) nietrwałe, czasowe (np. oleje, smary).

Jakkolwiek powłoki typu olejów bardzo dobrze nadawały się do wielu celów ze względu na łatwość ich usuwania, nie zabezpieczały one jednak dostatecznie metali przed korozją. Rozpoczęto więc poszukiwania nad znalezieniem takich środków, które posiadałyby właściwości zapobiegania w jak najwyższym stopniu korozji i jednocześnie dałyby się stosować, jako dodatki do olejów.

W miarę prowadzenia prac badawczych okazało się, że cały szereg związków chemicznych odpowiada stawianym wymaganiom. Udało się też wkrótce wyodrębnić wiele substancji, które dodane do olejów w niewielkiej ilości zdolne są ulepszyć ich własności w sensie zapobiegania powstawaniu zjawiska korozji.

Obszerną grupę tych dodatków stanowią różne typy polarnych związków organicznych, które spełniają głównie rolę środków, zabezpieczających przed rdzewieniem. Należy bowiem zaznaczyć, że nie wszystkie dodatki do olejów, które posiadają własności zabezpieczania pewnych metali przed korozją, wykazują równocześnie zdolność ochrony żelaza i stali przed rdzewieniem. Tak samo środki, zabezpieczające przed rdzewieniem nie zawsze będą zapobiegać korozji innych metali. Dlatego też w dalszym toku artykułu omówimy najpierw te dodatki, które wykazują własności zabezpieczania przed rdzewieniem, w drugiej części mówić zaś będziemy o innych typach dodatków antykorozyjnych.

Dodatki do olejów smarowych, zapobiegające rdzewieniu.

Pierwsze zastosowanie tych dodatków odnosiło się do olejów, używanych wyłącznie jako warstwa ochronna w postaci filmu. Następnie zaczęto je stosować do olejów turbinowych ([13], [23]), oraz do innych typów olejów smarowych, jak np. do olejów hydraulicznych, lotniczych i narzędziowych ([6], [3], [24]).

Sprawa praktycznego zastosowania omawianych dodatków *) do różnych typów olejów jest kwestją ubiegłych kilku lat. Również i wzmianki w literaturze naukowej o sposobie działania tych inhibitorów, zależności między ich aktywnością, a chemiczną budową, oraz o teoretycznej i praktycznej granicy ich działania spotykamy dopiero w ostatnich latach.

Literatura fachowa z tej dziedziny zawiera tylko pomocnicze wiadomości o składzie olejów, ulepszonych inhibitorami, o ich podziale i sposobie stosowania. Dosyć liczne patenty są niestety niejasne, nie opierają się na podstawach naukowych i mało mówią o istocie zachodzących zjawisk.

Teoria zabezpieczania przed rdzewieniem

Jedną z ciekawszych naukowych prac doświadczalnych na ten temat jest praca Pilza i Farleya ([20]), opublikowana w roku 1946. Autorzy starają się w niej udowodnić istnienie zależności między zdolnością oleju, ulepszonego inhibitorem, zabezpieczania metalu przed rdzewieniem i kątem, jaki tworzy się między warstwą omawianego oleju, rozpostartą na użytej do doświadczeń poziomej płytce stalowej, a kroplą wody.

Spostrzeżenia Pilza i Farleya, jak stwierdzają sami autorzy, zgodne są z wcześniej wygłoszonymi poglądami, przy pomocy których zdolność olejów zabezpieczania metali przed rdzewieniem starano się wytłumaczyć zjawiskami,

*) Omawiane dodatki do olejów, posiadające własność zabezpieczania metali przed rdzewieniem, nazywać będziemy dla uproszczenia zgodnie z terminologią angielską inhibitorami rdzewienia, lub poprostu inhibitorami.

zachodzącymi w warstwie granicznej metalu i oleju.

Według Karplusa ([17]) i Trillata ([21]) gdy homogeniczny roztwór związku polarnego **) w oleju zetknie się z żelazem, lub stalą, wtedy zaczyna zachodzić orientacja cząstek związku polarnego na powierzchni metalu. Zjawisko to obejmuje: 1) skupianie się związku polarnego w warstwie granicznej oleju i metalu 2) regularne, liniowe ułożenie się cząsteczek. Polarna grupa każdej cząsteczki (np. COOH) układa sie liniowo na powierzchni metalu na skutek działających sił adsorpcji, niepolarna reszta rozciąga się natomiast po za powierzchnią metalu.

Istnienie takiej zaadsorbowanej warstwy stwierdzone zostało również przez Bulkleya i Snydera ([9]) na podstawie doświadczeń z kwasem olejowym.

Langmuir ([18]), oraz Clark, Sterrett i Leppla ([12]) podali, że siły które wywołują orientację cząsteczek polarnych, rozciągają się na powierzchni czterdziestu kilku Å i powodują ułożenie wielocząsteczkowych zorientowanych przestrzeni.

Hardy i współpracownicy wykazali ([16]), że te siły przyciągania emanują z powierzchni granicznych, których obszary są przeciętnie zbliżone do grubości warstwy filmu olejowego.

Późniejsze odkrycie Trillata ([22]), głoszące, że takie związki polarne, na które metale wywierają specjalnie silny wpływ przyciągający, tworzą blaszkowe struktury o warstwach złożonych z 400 — 500 cząsteczek, zupełnie zgodne jest z postulatem, podanym przez Hardy'ego ([16]). Reasumując wszystkie wyżej przytoczone poglądy stwierdzić można, że polarne związki organiczne, dodane do oleju, zapobiegają rdzewieniu metali dzięki temu, że cząstki polarne tworzą na powierzchni metalu zaadsorbowane warstwy, które nie dopuszczają do normalnego przedostawania się wody i tlenu.

O wpływie budowy cząsteczkowej związków na adsorpcję dowiadujemy się z ogłoszonej rok później pracy Bigelowa, Glassa i Zismana ([7]).

Autorzy ci stwierdzają, że kwasy, aminy bardziej zasadowe i inne polarne związki zdolne do tworzenia jonów na powierzchni granicznej metalu i oleju, są około 1000 razy silniej adsorbowane, niż alkohole, estry, ketony i fenole, lub inne polarne związki niezdolne do jonizacji w warstwie granicznej. Te różnice spowodowane są zdolnością wodoru w kwasie i azotu w aminie do współdziałania z elektronami na powierzchni metalu.

Również i związki o długich łańcuchach silniej będą adsorbowane, niż te, które mają łańcuchy krótkie, gdyż siły van der Waalsa, działające pomiędzy łańcuchami węglowodorów powodują w związkach o długich łańcuchach znaczny wzrost całkowitej energii adsorpcji.

Jeżeli chodzi o zależność między rozpuszczalnością inhibitorów w oleju, a adsorpcją w warstwie granicznej, to według zdania tych samych autorów, te polarne cząstki, które mniej są rozpuszczalne w oleju, wykazują większą tendencję do zbierania się w warstwie granicznej.

Przytoczone wyżej teoretyczne zasady zachowywania się związku polarnego rozpuszczonego w oleju, którym zwilżona jest metalowa płytka, w sensie zabezpieczania tej płytki przed rdzewieniem, stały się cennym drogowskazem do dalszych badań nad przeciwrdzewnymi własnościami rozmaitych związków.

W roku 1948 opublikowana zostaje bardzo ciekawa praca Bakera i Zismana ([4]), w której autorzy, na podstawie licznie przeprowadzonych doświadczeń z różnymi inhibitorami, omawiają w sposób dosyć wyczerpujący zmianę zdolności zapobiegania rdzewieniu w zależności od ilości użytego inhibitora, jego budowy cząsteczkowej, od rodzaju stosowanego w roli rozpuszczalnika oleju i temperatury pomiaru.

Ze względu na nowość tematu i możliwość praktycznego wykorzystania pewnych wiadomości pracę tę omówimy trochę szerzej.

Wpływ zmiennej ilości inhibitorów rdzewienia na skuteczność ich działania.

W wyniku badań, przeprowadzonych nad własnościami przeciwrdzewnymi (własności te badano, stosując metodę A.S.T.M.) ([1]) rozmaitych organicznych związków typu: amin. kwasów, alkoholi, estrów i mydeł, stwierdzono, co następuje:

1) wszystkie te związki mają własności zabezpieczania metali przed rdzewieniem. przy czym im wyższy jest ciężar cząsteczkowy związku, tym mniejszą jego ilość można stosować, aby uzyskać skuteczne działanie,
2) gdy ciężar cząsteczkowy inhibitora zwięk-

**) Ten związek polarny jest właśnie inhibitorem rdzewienia.

sza się, jego rozpuszczalność w oleju w niskiej temperaturze maleje,

3) gdy temperatura wzrasta, trzeba stosować większą ilość inhibitora, aby zapewnić odpowiednie zabezpieczenie przed rdzewieniem,

4) tak samo należy stosować większą ilość inhibitora, jeśli jest on łatwo rozpuszczalny w oleju,

5) jeśli inhibitorami są związki nienasycone o długich łańcuchach, to ilość tych inhibitorów dodanych do oleju musi być większa, niż w przypadku długołańcuchowych związków o charakterze nasyconym.

Wpływ budowy chemicznej inhibitorów rdzewienia na skuteczność ich działania.

Przechodząc do omówienia poszczególnych typów polarnych związków organicznych z punktu widzenia ich wartości, jako inhibitorów rdzewienia, w pierwszym rzędzie zajmiemy się aminami.

A m i n y

Badano cały szereg amin alifatycznych, naftenowych i aromatycznych, pierwszo, drugo i trzeciorzędowych np. aminy alifatyczne od oktylowej do oktadecylowej, cykloheksyloaminę, dwucykloheksyloaminę, akrydynę oraz grupę pierwszo, drugo i trzeciorzędowych amin aromatycznych.

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1) alifatyczne aminy nasycone, lub nienasycone nie są skutecznymi inhibitorami przeciwrdzewnymi w temperaturze 60 — 88° C, chyba, że stosuje się je w ilości 1,5 — 2,0% (odpowiednie kwasy działają skutecznie użyte w ilości 10 razy mniejszej),

2) spośród badanych amin największą aktywność w roli inhibitorów wykazują aminy pierwszorzędowe,

3) z dwóch badanych amin naftenowych cykloheksyloamina posiada większą wartość, jako inhibitor rdzewienia, niż dwucykloheksyloamina,

4) żadna z amin aromatycznych nie jest dostatecznie skutecznym inhibitorem rdzewienia w temperaturze 33°C, nawet, gdy stosuje się ją w ilości 2%.

K w a s y o r g a n i c z n e.

Badaniom poddano dużą liczbę kwasów specjalnie dokładnie oczyszczonych. Badano kwasy nasycone o długich łańcuchach od C_6 do C_{20}, kwasy alifatyczne o łańcuchach rozgałęzionych, jak kwas 2-etyloheksanowy, 5-etylo—2-metylononylowy, grupę podstawionych alifatycznymi łańcuchami kwasów octowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym, nienasycone alifatyczne kwasy takie, jak olejowy, elaidynowy, linolenowy, stearolowy, rycynolowy (hydroksykwas), grupę podstawionych kwasów naftalenokarboksylowych, jak np. naftalenopropionowy i grupę kwasów naftenowych o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym od 188 do 440.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1) najwięcej efektywnie działają kwasy o długich łańcuchach, posiadające wysoki ciężar cząsteczkowy. Kwasy takie użyte w ilości 0,001%, wykazują wybitne działanie przeciwrdzewne w temperaturze 33°C.,

2) badane hydroksykwasy są również skutecznymi inhibitorami rdzewienia, tworzą one jednak na powierzchni stali miękkie jasnozielone powłoki.

A l k o h o l e.

Badano cały szereg alkoholi o łańcuchach prostych i rozgałęzionych, jak np. butylowy, 9, 10-dwuhydroksyoktadecylowy, następnie alkohole takie, jak 1-etylocykloheksanol, 2-amylocykloheksanol, 4-cykloheksylocykloheksanol i cholesterol.

Z badań wyprowadzono następujące wnioski:

1) alkohole alifatyczne są mniej efektywne pod względem działania zapobiegającego rdzewieniu, niż homologiczne pierwszorzędowe aminy i dużo mniej efektywne, niż odpowiednie kwasy,

2) alkohol dwuhydroksyoktadecylowy i długołańcuchowe eteroalkohole są złymi inhibitorami rdzewienia, możliwe, że skutkiem swej nierozpuszczalności w oleju,

3) cholesterol, mimo, że w wyższej temperaturze rozpuszcza się częściowo w oleju, jest również nieskutecznym środkiem przeciw rdzewnym.

E s t r y.

Badania przeprowadzone nad estrami, które poddawano przedtym dokładnemu oczyszczeniu dla usunięcia z nich resztek kwasu, pozwalają ustalić, co następuje:

1) alifatyczne estry kwasów karboksylowych takie, jak stearynian etylu, laurynian amylu, laurynian oktadecylu, ester etylowy

kwasu rycynolowego nie są dostatecznie skutecznymi inhibitorami rdzewienia w temperaturze 33°C, chyba, że stosuje się je w ilości, przewyższającej 0,5%. Przy wyższej temperaturze ilość dodawanego eteru musi być dużo większa,

2) różne trójestry kwasu fosforowego również nie są dostatecznie dobrymi inhibitorami chyba, że stosuje się je w ilości dużo przewyższającej 1%,
3) z wielu badanych estrów kwasów tłuszczowych i polihydroksyalkoholi jedynie efektywnymi inhibitorami (przy stosowaniu w ilości mniejszej niż 0,5%) okazały się te, które mają dwie, lub więcej polarnych grup na cząsteczkę.

Można stąd wnioskować, że dodanie innych polarnych grup do estrów powiększa ich adsorpcję.

M y d ł a .

Badano wiele różnych mydeł kwasów karboksylowych i sulfonowych, następujących metali: Na, Ca, Mg, Cu, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ti, Sn, Pb, Cr, Mn, Ni.

Przed badaniem własności przeciwrdzewnych, mydła oczyszczano jaknajdokładniej z zanieczyszczeń kwasami tłuszczowymi. Po oznaczeniu zdolności mydeł zabezpieczania przed rdzewieniem, otrzymane dane porównano z tymi, jakie uzyskano dla odpowiednich kwasów, użytych w tej samej ilości, co pozwoliło wyciągnąć następujące wnioski:

1) stearynian magnezu jest lepszym inhibitorem rdzewienia od kwasu stearowego (próby przeprowadzano, używając inhibitora w ilości 0,001 — 0,1%),
2) olejany: magnezu i ołowiu są bardziej skutecznymi inhibitorami od kwasu olejowego,
3) mono, dwu i trójstearyniany glinu są bardziej efektywne od kwasu stearowego w 88°C, natomiast w temperaturze 33°C wykazują mniejszą skuteczność działania, niż kwasy,
4) tak samo stearyniany cynku i ołowiu są skuteczniejszymi inhibitorami, niż kwas stearowy w temperaturze 88°C, a działają mniej skutecznie od kwasu w temperaturze 33°C,
5) mydła stosowane w ilościach 0,01—0,001% są bardziej efektywnymi inhibitorami, niż używane w tej samej ilości kwasy.

Powyższe świadczy o tym, że na działanie przeciwrdzewne mydeł nie wpływają wyłącznie znajdujące się w nich kwasy, gdyż kwasy te obecne w ilości nie większej, niż 5% w stosunku do użytego mydła, nie byłyby zdolne utworzyć na powierzchni metalu jednocząsteczkowej zaadsorbowanej warstwy. Stwierdzenie faktu, że mydła są lepszymi inhibitorami, niż użyte w tej samej ilości kwasy, których są one pochodnymi, nasunęło na początku przypuszczenie, że pomiędzy atomami metalu w mydle i atomami metalu na powierzchni płytki zachodzi wymiana elektronów, co powoduje silniejszą adsorpcję.

Po tym jednak zaobserwowano, że przeciętny okres trwania adsorpcji dla cząstek mydła da się, co do wielkości, porównać z otrzymaną wartością dla kwasów. A więc jest prawdopodobne, że różnica w działaniu przeciwrdzewnym pochodzi z niejednakowej rozpuszczalności mydeł i kwasów. Nie można jednak nic pewnego stwierdzić z braku dokładnej znajomości budowy cząsteczkowej wielowartościowych mydeł, ich związków kompleksowych z kwasami i warunków rozpuszczania się, czy dyspersji w niepolarnych rozpuszczalnikach.

Mimo przytoczonych trudności w badaniu wielowartościowych mydeł, można wyprowadzić pewne ogólne wnioski, dotyczące ich działania, jako inhibitorów:

1) wiele mydeł stanowi bardzo dobre inhibitory w rzędzie badanych temperatur 33 — 88°C, przy czym wystarczy, gdy stosuje się je w ilości 0,1%, lub mniejszej,
2) skuteczność działania mydeł zwiększa sie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego reszty kwasowej,
3) mydła całkowicie podstawione metali trój i czterowartościowych są mniej efektowne. niż metali dwuwartościowych, lub częściowo podstawione metali więcej wartościowych,
4) ponieważ wiele metali wykazuje własność przyspieszania zjawiska utleniania olejów. więc zastosowanie mydeł, jako inhibitorów rdzewienia jest ograniczone,
5) spośród mydeł najlepiej nadają się jako inhibitory mydła: Cu, Zn, Al i pierwiastków ziem alkalicznych. Stosuje się je też w praktyce jako dodatki do różnych typów olejów smarowych.

Poza wyżej podanymi klasami związków or-

ganicznych badano również różne inne typy związków dla oceny ich własności zapobiegania rdzewieniu.

Okazało się np., że długołańcuchowe amidy są za mało rozpuszczalne w olejach, aby mogły mieć zastosowanie jako inhibitory rdzewienia, niemniej jednak dane o ich własnościach są bardzo interesujące i zachęcają do dalszych badań.

Odpowiednio oczyszczone nitryle kwasów: decylowego, dodecylowego i oktadecylowego mają również własności zabezpieczania przed rdzewieniem w niskich temperaturach, lecz trzeba je stosować w ilościach większych, niż 0,5%.

Sole amin, otrzymane w wyniku reakcji równorzędnych ilości alifatycznych, aromatycznych lub naftenowych amin z kwasami tłuszczowymi są doskonałymi inhibitorami, które w granicach temperatur 33 — 88°C, działają skutecznie stosowane w tak małej ilości, jak np. 0,05 — 0,1%. Jako przykłady tych inhibitorów można przytoczyć następujące związki: laurynian dwucykloheksyloaminy, stearynian cykloheksyloksylyloaminy, olejan dwucykloheksyloaminy,

Badano również dużo dwualkilopodstawionych kwasów ortofosforowych np. dwuoktyloortofosforan, laurylometylortofosforan, cetylometyloortofosforan i okazało się, że związki te są dobrymi inhibitorami w temperaturze 60°C, przy czym wymagana ich ilość wynosi 0,2%. Stwierdzono jednak, że przy stosowaniu tych kwasów na próbkach stali powstaje jasnoszara, przylegająca warstwa, co dowodzi, że między stalą i kwasem zachodzi chemiczna reakcja. Dlatego też wymienione kwasy nie mogą być ogólnie stosowane jako inhibitory rdzewienia.

Poddane badaniom związki fenolowe, jak np. trójoktylofenol, p-cykloheksylofenol nie wykazały własności przeciwrdzewnych nawet w stężeniu 0,5% i przy niskiej temperaturze 33°C.

Taki sam brak zdolności zapobiegania rdzewieniu stwierdzono dla tio-2-naftolu.

* * *

Przytoczone na początku tego artykułu teoretyczne podstawy mechanizmu procesu zabezpieczania żelaza i stali przed rdzewieniem przy pomocy polarnych związków organicznych wyjaśniają, że związki te mogą działać jako skuteczne inhibitory w roztworach niepolarnych cieczy np. typu olejów mineralnych.

Jednak i polarne ciecze, używane w roli rozpuszczalników można zabezpieczać przed wywoływaniem rdzewienia pod warunkiem, że cząsteczki rozpuszczalnika nie będą tak łatwo adsorbowane przez żelazo, czy stal, jak cząstki inhibitora.

Na podstawie doświadczeń ustalono, że opisane wyżej inhibitory mogą skutecznie działać w roztworach następujących cieczy:

1) solvent-nafty o niskiej temperaturze wrzenia,
2) w olejach hydraulicznych o niskiej temperaturze wrzenia i wysokim indeksie wiskozowym,
3) w olejach do silników lotniczych,
4) w różnych czystych alifatycznych dwuestrach, stosowanych do smarowania instrumentów (2),
5) w eterach poliglikolu,
6) w poliorganosiloksanach,
7) w chlorowanych cieczach typu chlorowanych dwufenylów i heksachlorobutadienu,
8) w węglowodorach takich, jak np. n-heksadekan, mieszane monoamylonaftaleny, decylonaftalen i dodecylobenzen.

* * *

Dokonany wyżej przegląd związków, mogących służyć jako inhibitory rdzewienia, wskazuje, jak wielki nakład pracy włożono przy prowadzeniu badań w tej dziedzinie.

O znaczeniu i skuteczności tych badań może świadczyć fakt, że już w czasie ostatniej wojny Niemcy przystąpili do produkcji przeciwrdzewnych inhibitorów na skalę techniczną.

Z raportów C. I. O. S. (10) dowiadujemy się, że w Leunie produkowano kilka specjalnych dodatków do olejów smarowych, które nadawały im własności zabezpieczania broni przed rdzewieniem.

Jednym z tych dodatków był produkt, nazwany K.S.E. o następującym wzorze:

$$R.CH_2SO_2NHCOOR^1 \quad (11)$$

przyczym $R = C_{12}$ do C_{15} $R^1 = C_4$ do C_{10}.

Produkt ten otrzymywano na drodze następujących reakcji:

$$RCH_3 + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RCH_2SO_2Cl + HCl$$

$$RCH_2SO_2Cl + NH_3 \rightarrow RCH_2SO_2NH_2 + HCl$$

$$RCH_2SO_2NH_2 + ClCH_2COOH \rightarrow RCH_2SO_2NHCH_2COOH + HCl$$

$$RCH_2SO_2NHCH_2COOH + R^1OH \rightarrow RCH_2SO_2NHCH_2COOR^1 + H_2O$$

Surowcem do syntezy podanego związku były normalne parafiny od C_{12} do C_{18}, otrzymywane przez selektywne frakcjonowanie ciekłej frakcji Fischera i Tropscha.

Reakcję parafin z SO_2 i Cl_2 katalizowano przy pomocy światła ultrafioletowego. Reakcję estryfikacji prowadzono wobec kwasu β—naftalenosulfonowego, jako katalizatora, dodawano również eteru propylowego w roli stabilizatora, aby łatwiej usunąć powstającą w czasie estryfikacji wodę.

W Leunie produkowano również specjalny syntetyczny olej smarowy do broni palnej. Olej ten nazywany Waffenöl Blau 44 miał własności zabezpieczania broni przed rdzewieniem i składał się między innymi z estru E - 455 (ester ten otrzymywano z kwasu adypinowego i mieszaniny alkoholi o temp. wrzenia 140 — 180°C, które były produktem ubocznym przy syntezie izobutanolu) i ze związku, nazwanego „Mesulfol 2" o następującym wzorze:

$$RO-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-CH_2-CH_2-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}OR$$

$R = C_5$, lub C_6

Inne typy dodatków, zapobiegających korozji metali.

Zgodnie z tym, co zostało zastrzeżone we wstępie tego artykułu, mówiliśmy dotąd wyłącznie o dodatkach do olejów smarowych, zapobiegających rdzewieniu żelaza i stali. Zrozumiałe jest, że te dodatki zaliczyć można do większej rodziny, obejmującej wszystkie środki zdolne do zapobiegania zjawisku korozji.

Teraz z kolei przejdziemy do krótkiego omówienia pewnych typów związków, które są stosowane, jako inhibitory korozji, ale nie wykazują jednocześnie własności zabezpieczania żelaza i stali przed rdzewieniem.

Podobnie, jak w przypadku omawiania inhibitorów przeciwrdzewnych tak i tu zaczniemy od teorii.

W roku 1944 G. H. Denison ([14]) opublikował pracę, zatytułowaną „Utlenianie olejów smarowych". W czasie badań nad własnościami nadtlenków autorowi udało się dokonać ciekawego spostrzeżenia, odnoszącego się do związku między ilością powstających w roztworze oleju - nadtlenków, a wywoływaną przez te utlenione oleje korozją łożysk.

Istniało dotąd ogólne przeświadczenie, że zjawisko korozji występuje na skutek tworzenia się w olejach kwaśnych produktów utleniania. Wszyscy autorzy próbowali w swych publikacjach połączyć pojęcie korozji z całkowitą kwasowością roztworów, lub mocą tworzących się kwasów. Ciekawe, że nikt nie zwrócił uwagi na pracę Englera i Kneisa ([15]). Autorzy ci bowiem zauważyli, że pewne metale, zwłaszcza Pb, gdy znajdą się w zetknięciu z utlenioną terpentyną tworzą tlenki, które następnie przez reakcję z powstającymi w roztworze kwasami przechodzą w rozpuszczalne mydła.

Znamienne jest również i to, że Pb nie ulega korozji w 160°C w obecności kwasów naftenowych, które nie zawierają tlenu, ani nadtlenków. Denison ([14]) przeprowadził cały szereg doświadczeń, badając korozję metali, jako funkcję ilości nadtlenków i kwasowości roztworu.

Z badań tych okazało się, że krzywa stopnia korozji, obliczonego w gramach na godzinę jest równoległa do krzywej liczby nadtlenków i niezależna od krzywej kwasowości. Z tego można już napewno wnioskować, że nadtlenki mają wpływ na korozję.

Porównanie krzywych kwasowości i korozji nasuwa przypuszczenie, że ilości powstającego kwasu są również zależne od ilości, tworzących się nadtlenków. Naprzykład na podstawie doświadczenia z czystym kawałkiem Pb ustalono, że zanim roztwór oleju stanie się kwaśny, płytka Pb pokrywa się najpierw tlenkiem Pb koloru łososiowego. Następnie, gdy utlenianie dalej się posuwa i zwiększa się kwasowość oleju — warstwa tlenku ulega rozpuszczeniu i wtedy następuje korozja.

To wskazuje, że przynajmniej przy użyciu wysokorafinowanego oleju korozja zachodzi na skutek następujących reakcji:

$$M + AO_2 = AO + MO$$
$$MO + 2HA = MA_2 + H_2O$$

M— metal, HA— kwas organiczny,
AO_2— nadtlenek.

Chociaż krzywe ilości nadtlenków i stopnia korozji nie są idealnie równoległe, jednak kierunki ich wyraźnie wskazują, że w granicach dokładności pomiarów stopień korozji proporcjonalny jest do ilości nadtlenków i niezależny od kwasowości oleju, naturalnie jednak

z tym zastrzeżeniem, że mało jest kwasów w oleju.

Nie może więc być wątpliwości, że nadtlenki stanowią ważny czynnik przy korozji łożysk.

Na tym można się oprzeć przy poszukiwaniu związków, które mogłyby służyć, jako dodatki antykorozyjne do olejów smarowych.

Należy bowiem przypuszczać, że związki posiadające własności redukowania nadtlenków, będą skutecznymi inhibitorami korozji.

Przykładami takich związków mogą być pochodne kwasu fosforowego, kwasu fosforawego, aryloaminy, pochodne fenolowe i t. p.

Praktyka wykazała, że przypuszczenia, wysunięte przez Denisona są słuszne. W ciągu ostatnich kilku lat ogłoszono więcej, niż 100 patentów na otrzymywanie dodatków do olejów smarowych przez współdziałanie P_2S_5 z różnymi związkami organicznymi.

W wielu przypadkach takie dodatki do olejów smarowych działają wielostronnie i po za własnością zapobiegania korozji, działają również, jako inhibitory utleniania, jako środki ulepszające indeksy wiskozowe olejów i obniżające ich temperaturę krzepnięcia.

Jednym z przykładów tego rodzaju dodatków jest produkt Nr 1461, otrzymany w laboratorium w Ohio przez Bartlesona i Sunday'a [5].

Produkt ten, który jest pochodną amidu kwasu trójfosforowego, stanowi jedną z ostatnich zdobyczy w tej dziedzinie, gdyż otrzymany został w roku 1949. Omówimy więc go trochę szerzej.

Otrzymywanie i budowa chemiczna produktu 1461.

Po zbadaniu wielu amin okazało się, że najlepszym surowcem do otrzymywania produktu, o którym mowa, zarówno ze względu na koszty, jak i na korzyści, jest amina, która składa się głównie z dwuoktadecyloaminy z małą domieszką (5—15%) trójoktadecyloaminy i z pewną domieszką węglowodorów, nieprzekraczającą 5%.

Aminę tę ogrzewa się przez kilka godzin z P_2S_5. Aminę można stosować samą, lub rozpuszczoną w rozpuszczalniku takim jak olej mineralny. Przy ogrzewaniu z P_2S_5 mogą zachodzić dwa rodzaje procesów zależnie od temperatury. Gdy reakcję prowadzi się poniżej 205°C, wtedy przebiega ona z małym wydzielaniem ciepła, a P_2S_5 rozpuszcza się całkowicie w mieszaninie amino-olejowej. Po skończonej reakcji z roztworu wytrąca się substancja o charakterze parafiny.

Gdy natomiast reakcję prowadzi się w temperaturze od 205 — 260°C, lub wyższej, wtedy jest ona o wiele bardziej egzotermiczna i zachodzi z wydzielaniem dużej ilości H_2S.

Produkt tej reakcji jest ciekły nawet w temperaturze pokojowej i miesza się z olejami smarowymi w dowolnym stosunku.

Reakcja, zachodząca między aminą, a P_2S_5 pozwala osiągnąć wydajność równą 95%, lub większą, w stosunku do całej ilości użytych składników. Straty w wydajności mogą być spowodowane jedynie wydzielaniem się H_2S w wyższej temperaturze.

Produkty reakcji aminy z P_2S_5 dają sole z zasadami nieorganicznymi, takimi, jak wodorotlenki Ba, Na, K, tlenki Zn i Ca.

Te sole są to właśnie produkty, które działają efektywnie, jako uniwersalne dodatki do olejów smarowych.

Dodatki te są cieczami oleistymi, mieszaja się one z olejami smarowymi w każdym stosunku.

Jeżeli chodzi o budowę chemiczną otrzymywanych produktów, to określić ją można jedynie metodą dedukcyjną ze składu procentowego i ciężaru cząsteczkowego.

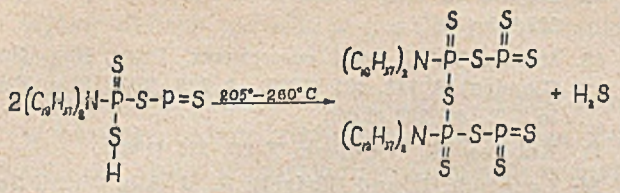
Nie udało się bowiem dotąd otrzymać indywidualnych substancji, które możnaby oddzielić, oczyścić i zidentyfikować, niemniej jednak prace nad rozwiązaniem tegoż zagadnienia nadal są prowadzone i możliwe, że już niedługo przyniosą jakieś pozytywne wyniki.

Przypuszczalny przebieg procesów, wiodących do otrzymywania produktu 1461, odtworzony na podstawie oznaczeń analitycznych i pomiaru ciężaru cząsteczkowego związków metodą krioskopową z benzenem, przedstawia się, jak następuje:

$$4\,(C_{18}H_{37})_2NH + 4\,P_2S_5 \rightarrow [\,(C_{18}H_{37})_2NH\,]_4\,(P_4S_{10})_2$$

$$[(C_{18}H_{37})_2NH]_4(P_4S_{10})_2 \xrightarrow{150°-205°C} 4(C_{18}H_{37})_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{\underset{\underset{H}{|}}{P}}-S-\overset{\overset{S}{\|}}{P}=S$$

Wzór I



Wzór II.

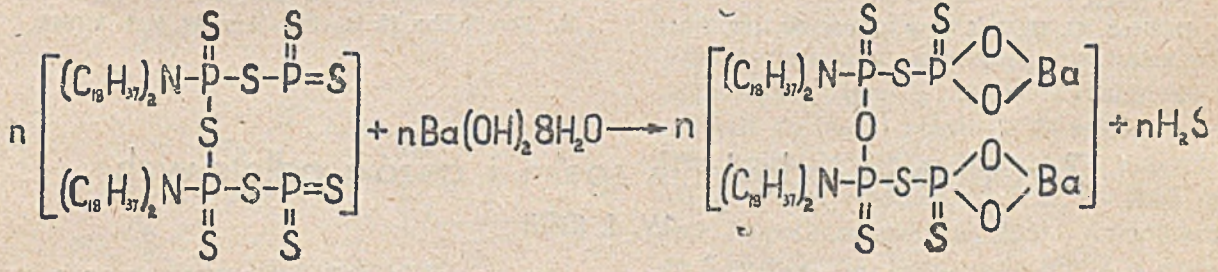
Wzór I ilustruje przebieg reakcji w temperaturze 150 — 205°C. Jak widać, reakcja zachodzi bez strat siarki i fosforu.

Wzór II daje obraz przebiegu reakcji w temperaturze wyższej 205 — 260°C. Można przypuszczać, że produkt reakcji pierwszej nie zostaje wyodrębniony, lecz przy ogrzewaniu w wyższej temperaturze traci H_2S, tworząc produkt II.

Doświadczalnie obliczony ciężar cząsteczkowy produktu II, zgodny jest z wyliczonym teoretycznie (1452), co odpowiadałoby podanej wyżej budowie związku II, zwłaszcza jeśli weźmie się pod uwagę, że dane z analizy ilościowej siarki i fosforu również są w zgodzie z przytoczonym wzorem.

Ta interpretacja zgodna jest zresztą z tym co już podano na ten temat w literaturze ([8]).

Dalsze utworzenie soli baru można sobie tak wyobrazić:



produkt 1461. wzór III

W czasie reakcji z $Ba(OH)_2$ niema strat fosforu, traci się natomiast znaczne ilości siarki na skutek powstawania H_2S.

Analiza chemiczna produktu III wykazała, że stosunek atomów Ba:P:S wyraża się wzorem BaP_2S_3. Te dane tłumaczą budowę związku III, w którym trzy atomy siarki zostały zastąpione przez atomy tlenu.

Jeżeli weźmie się pod uwagę wysoki ciężar cząsteczkowy produktu III (obliczony doświadczalnie = 3750 w porównaniu z wyliczonym teoretycznie 1710 dla n = 1), jak również i jego zdolność do podwyższania indeksu wiskozowego olejów smarowych, należy sądzić, że produkt ten musi mieć budowę polimeru.

Opisany produkt 1461 jest, jak już wspomniano, uniwersalnym środkiem zdolnym do ulepszania całego szeregu najważniejszych własności olejów smarowych.

Dodany w ilości 2 — 3% do olejów rafinowanych tylko przy pomocy H_2SO_4, działa jako inhibitor utleniania, inhibitor korozji, obniża temperaturę krzepnięcia olejów i podnosi jednocześnie ich indeks wiskozowy.

* * *

Na produkcie 1461 zakończyliśmy przegląd antykorozyjnych dodatków, dokonany na łamach tego artykułu.

Biorąc pod uwagę olbrzymie straty, na jakie narażony jest Skarb Państwa w związku z tak ogólnie rozpowszechnionym zjawiskiem korozji metali, należałoby poważnie się zastanowić nad koniecznością podjęcia w Polsce odpowiednich badań, zmierzających do opracowania metod otrzymywania antykorozyjnych dodatków do olejów smarowych.

Może zebrane w tym artykule dane z zagranicznej literatury wzbudzą żywsze zainteresowanie do pracy w tej dziedzinie, tym więcej interesującej, że dotyczącej zupełnie nowych zagadnień, które mogą dostarczyć każdemu chemikowi duże pole do działania i otworzyć drogę do szeregu ciekawych i pożytecznych odkryć.

Summary

The addition of some organic substances to the lubricating oils is discussed. These additives prevent corrosion of metals and the covering with rust the iron and steel materials.

Literatura

1. A. S. T. M. D 665 — 42 T.
2. Atk ns, D. C., Baker, Jr, H. C., Murphy, C. M. and Zisman, W. A., Ind. Eng. Chem. 39, 491 (1947).

3. Baker, H. R. and Zisman, W. A. Naval Research Laboratory, Rept. P — 2474 (Febr. 1944).
4. Baker, H. R. and Zisman, W. A. Ind. Eng. Chem. 40, 2338 (1948).
5. Bartleson, J. D. and Sunday, M. L. Ind. Eng. Chem. 41, 948 (1949).
6. Bishkin, S. L., Natl. Petroleum News 35 R — 225 (1943).
7. Bigelow, W. C., Glass, E. and Zisman. W. A., J. Colloid Sci. 2, 567 (1947).
8. Buck, A. C., Westerne Reserve University (1947).
9. Bulkley, R. and Snyder, H. S., J. Am. Chem. Soc., 55, 194 (1933).
10. C. I. O. S. XXX — II 107.
11. C. I. O. S. XXXII — 68.
12. Clark, G. L., Sterret, R. R., Leppla, P. W., J. Am. Chem. Soc. 57, 330 (1935).
13. Dantsizen, C., Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 63, 491 (1941).
14. Denison, G. H., Ind. Eng. Chem. 36, 477. (1944).
15. Engler, C. and Kneis, E., Dingler's Polytechn, J. 263,193 (1887).
16. Hardy, W. B., and co-workers, Proc. Roy, Soc. (London) A 112, 621 (1922). A 118, 209 (1928), Kolloid Z., 46, 268 (1928).
17. Karplus, H., Petroleum Z.,25, 375 (1929).
18. Langmuir, I., and Blodgett, K., J. Am. Chem. Soc. 56, 495 (1934), 57, 1007 (1935).
19. Mair, B. J., and Schicktanz, S. T., J. Research Natl. Bur. Standards 17, 909 (1936).
20. Pilz, G. P., and Farley, F. F., Ind. Eng. Chem. 38, 601, (1946).
21. Trillat, J. J., Comp. rend. 182, 843 (1926). 187, 168, (1928).
22. Trillat, J. J., „La difraction des électrons dans ses applications" 269, Paris, Herman & Cie (1935).
23. Von Fuchs, G. H., Wilson, W. B. and Ellund, K. R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 306, (1941).
24. Von Fuchs, G. H., Iron Age, 46, (oct. 3 1946).

Zagadnienie odpylania spalin i gazów odlotowych

W. J. Riedl

Przy dzisiejszym, zawrotnym tempie rozbudowy przemysłu, coraz częściej wprowadza się w życie przepisy i zakazy, dotyczące wypuszczania na zewnątrz odpadkowych produktów, zanieczyszczających wodę lub powietrze okolicy. Na podstawie przeprowadzonych badań, radzieckie i amerykańskie instytuty badawcze potwierdziły w pełni szkodliwy wpływ pyłu i dymu na wegetację roślin, nie mówiąc już o ich oddziaływaniu na zdrowie ludzi i zwierząt. Z tych względów, koniecznością staje się odpylanie i oczyszczanie spalin i gazów wydalanych nazewnątrz.

Zanieczyszczać atmosferę mogą ciała stałe, ciecze i gazy. Pierwsze z nich można podzielić na pyły (utworzone w czasie procesów mechanicznych) i dymy (utworzone w czasie kondensacji par, lub reakcji chemicznych).

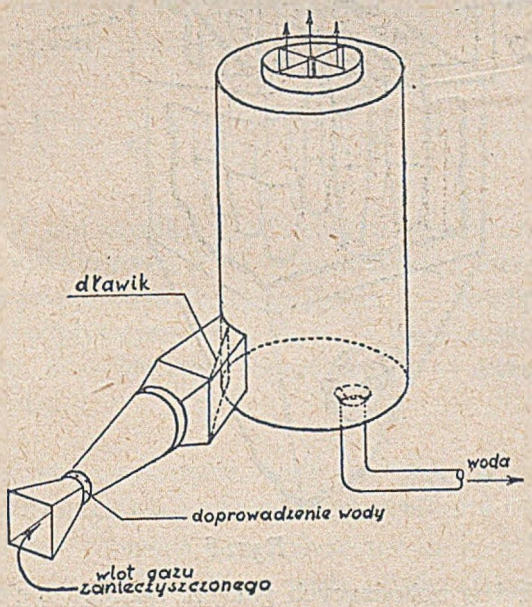
Cząstki o wymiarach poniżej 1 mikrona są najbardziej aktywne w rozpraszaniu światła i dlatego przede wszystkim one obniżają tzw. widzialność. Nie osiadają na ogół samorzutnie, wymyte zostają z atmosfery przy pomocy opadów i częściowo również przez nie usuwane. Klimat i charakter terenu odgrywają też niepoślednią rolę w zjawisku osiadania zanieczyszczeń stałych.

Z biegiem czasu wyłonił się problem odpylania spalin i odpadkowych gazów. Przeciętna sprawność urządzeń, usuwających cząstki stałe z płynących gazów, waha się od 80 do 90%. Celem zbadania rodzaju i ilości nadmiernego pyłu opadającego z powietrza w stanie Pensylwania, zainstalowano w ośmiu punktach puszki zbiorcze, do których zbierano w ciągu dwóch tygodni wpadające do nich cząstki stałe. Stwierdzono, że składały się one w 43% z popiołu, a w 57% z substancji palnych, rozmiary ich dochodziły do 1000 mikronów. Przy sposobności obliczono, że w ciągu miesiąca na kilometr kwadratowy pada 8,4 tonn cząstek stałych. Dane liczbowe dla centrów przemysłowych są niejednokrotnie wyższe i wahają się od 9-ciu do 60-ciu tonn pyłu na kilometr kwadratowy terenu. Zawartość w metrze sześciennym powietrza wynosiła od 28 do 266 tys. cząstek pyłu.

Zasadniczo metody prowadzące do wydzielania cząstek stałych ze spalin i gazów odlotowych można podzielić na: mechaniczne, elektrostatyczne i ultradźwiękowe. Starsze metody mechaniczne polegały z reguły na zmuszaniu gazu do częstej zmiany kierunku, wskutek czego ciała stałe w nim zawieszone osadzały się tracąc energię kinetyczną. Nowszą metodą jest wymywanie gazu przy pomocy warstw drobnorozpylonej cieczy, utworzonych przez jej odwirowywanie. Dla siły odśrodkowej stukrotnie większej od siły grawitacji uzyskuje się maksymalną wydajność osadzania przy średnicy kropel około 100 mikronów. Efekt uderzenia maleje

gwałtownie dla cząstek poniżej 2 mikronów, wpływ dyfuzji wchodzi w grę dla jeszcze mniejszych.

Powyższa zasada znalazła zastosowanie w niedawno skonstruowanym skruberze Venturiego, który wykorzystuje doskonałe rozpylenie cieczy przez strumień gazu o dużej szybkości.



Rys. 1

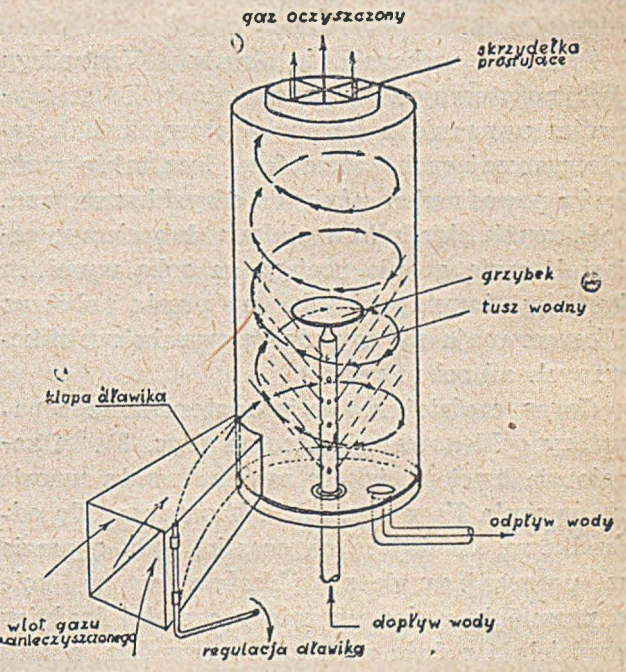
Rys. 1 przedstawia schemat instalacji. Ciecz myjąca zostaje pod niskim ciśnieniem doprowadzona do przewężenia szeregiem przewodów w sposób, umożliwiający utworzenie cienkiej tafli wpoprzek dyszy. Gaz przeciągany jest przez urządzenie przy pomocy wentylatora. Ostateczne rozdzielenie następuje w separatorze opartym na zasadzie cyklonu. Szybkość gazu, natrafiającego w przewężeniu dyszy na taflę cieczy, która jest gwałtownie przyspieszana i rozrywana, wynosi 60 do 120 metrów na sekundę. W części rozbieżnej zachodzi opóźnienie, a cząstki zostają zwilżone przez drobniutkie kropelki, łączące się następnie w większe agregaty, wystarczająco duże, aby mogły być usunięte przy pomocy siły odśrodkowej. W zależności od zamierzonych zadań aparatura pokazana na rysunku ulega pewnym modyfikacjom.

Trzy czynniki wywierają decydujący wpływ na przebieg procesu: rozdzielenie cieczy, szybkość gazu w przewężeniu, oraz stosunek cieczy do gazu. Od pierwszego i ostatniego zależy spadek ciśnienia w dyszy, z którego jest czerpana energia. Wymagane ilości cieczy, wtryskiwanej pod niskim ciśnieniem są stosunkowo niewielkie.

Duże instalacje tego typu pracują z wydajnością 92 do 99%, która jest funkcją stosunku sumarycznej powierzchni wytworzonych kropli do jednostki objętości przepuszczonego gazu, oraz rodzaju gazu, dymu i pyłu.

Skrubery Venturiego zainstalowano przed kilku laty w hutach radzieckich i amerykańskich w celu osadzenia aerozoli tlenków żelaza. Na każdy z pieców do świeżenia stali przypadały dwa takie aparaty. W Stanach Zjednoczonych dysze miały średnice 475 i 300 mm, przepływ gazu wynosił 1960 do 2240 metrów sześciennych na minutę, w temperaturze 370°C.

Często stosuje się skrubery, w których ciecz jest wtryskiwana częściowo z zewnątrz prostopadle do osi dyszy, a częściowo siedmioma przewodami do części zbieżnej. Okazało się, iż pośród wydzielonych w ten sposób cząstek najwięcej miało średnicę od 0,25 do 0,33 mikronów. Napotkano pokaźną ilość o średnicach 0,05 do 0,10 mikrona. Sprawność leżała w granicach między 97 a 99,7%.



Rys. 2

Rys. 2 przedstawia schemat skrubera-cyklonu. Zanieczyszczony gaz dopływa dołem wieży po stycznej do jej pobocznicy i wznosi się po torze spiralnym w górę, przecinając kilka warstw drobnorozpylonej cieczy, której kropelki są od-

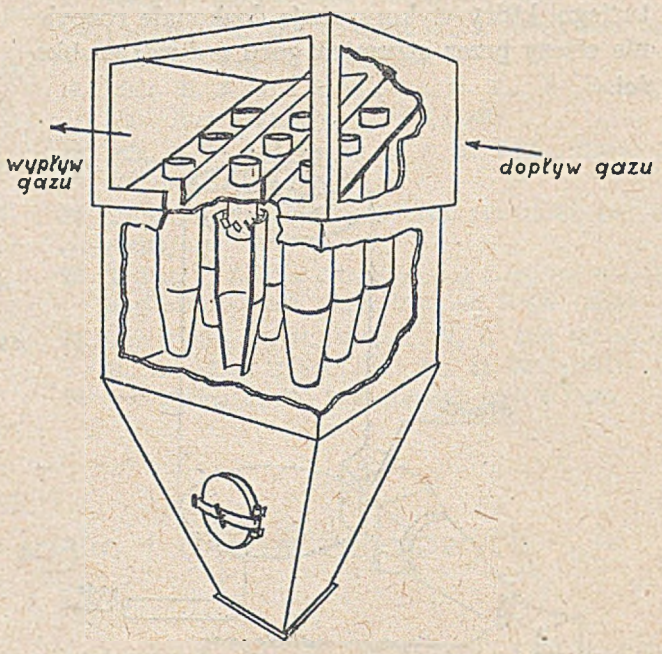
rzucane w kierunku ścian przez siłę odśrodkową. Zawieszone cząstki stałe są zwilżane, co sprzyja ich zlepianiu się i osadzaniu. Urządzenie to stosuje się do usuwania zawiesin do 1 mikrona.

Ponieważ w każdym nowym problemie osadzania dymu, lub pyłu tkwi wiele parametrów trudnych do oznaczenia, skonstruowano przenośny aparat, pozwalający na ich oszacowanie na drodze doświadczalnej i rozstrzygnięcie, jak duże i o jakiej szybkości przepływu powinny być zainstalowane dysze, w celu oczyszczenia gazu do żądanego stopnia. W zasadzie jest on kombinacją skrubera-cyklonu i skrubera Venturiego, pozwalającą włączać je w dowolnej kolejności, lub całkiem oddzielnie. Do wyposażenia należą: wentylator ssący, pompa, silniki, startery, fleometry i manometry. Przelotność 28 do 42 metrów sześciennych na minutę.

Otrzymano dość dobre wydajności stosując skrubery Venturiego do pochłaniania mgły kwasu siarkowego, przyczym zaobserwowano, że zastosowanie jako cieczy myjącej rozcieńczonego kwasu nie poprawia w sposób widoczny wydajności, w odróżnieniu od procesów, przebiegających w zwyczajnych wieżach absorpcyjnych.

Praktyka wykazała, że skruber Venturiego jest pożytecznym aparatem nie tylko w wypadku usuwania z gazów odlotowych ciał, zanieczyszczających atmosferę, lecz także może być z powodzeniem użyty do odzyskiwania wartościowych składników stałych, lub cieczy; zainstalowanie go nie pociąga za sobą wysokich kosztów inwestycyjnych, a prosta obsługa i konserwacja nie wymagają wysokokwalifikowanych sił roboczych.

Coraz częściej znajdują zastosowanie separatory cyklonowe wielokrotne (rys. 3). Okazało się bowiem, jak to można zresztą wnosić z równania $F = mv^2/r$, gdzie F oznacza siłę odśrodkową, działającą na cząstkę pyłu o masie m, poruszającą się z szybkością v po kole o promieniu r, że separatory o małej średnicy rozdzielają z dużo większą sprawnością, aniżeli duże. Opłaca się dlatego zastąpić jedną dużą komorę cyklonową, kilkoma małymi. Bardzo komplikuje rozważania na temat selektywności rozdziału cząstek dużych i małych (poniżej pewnej granicy wielkości są unoszone z gazami) fakt występowania w komorze dwóch, przeciwnie skierowanych prądów wirowych; wewnętrznego wstępującego i zewnętrznego zstępującego. Przy większych stężeniach pyłu dochodzi do głosu czynnik oporu, powodujący częściowe zbieranie się materiału drobnoziarnistego z gruboziarnistym, zarówno w osadzie



Rys. 3

jak i w uchodzących gazach. Dlatego nie rzadko można znaleźć w drobnym pyle większe aglomeraty.

Ponieważ sprawność urządzenia maleje ze wzrostem stopnia rozdrobnienia, przyjęto jako zasadę wyznaczanie jej na podstawie 10-mikronowej frakcji, zawartej w dopływającym pyle *).

Formuła określająca najmniejszą średnicę cząstek, które zostają zatrzymane w separatorze cyklonowym

$$D = \sqrt{\frac{9\,\eta\,b}{\pi\,N\,V\,(\rho_s - \rho)}}$$

D wyrażone w metrach, η lepkość gazu w kg/metr. sek. b — szerokość strumienia gazu w metrach (otrzymana przez odjęcie promienia rury odpływowej od promienia rury zbierającej) N- liczba obrotów wykonanych przez strumień gazu wewnątrz komory, V- styczna szybkość cząstek w metrach na sekundę (zakładając, że jest ona stała w kierunku poprzecznym do osi b) ρ_s gęstość cząstek w kg/m³, ρ — gęstość gazu w kg/m³.

Rosin, Rammler i Intelmann zastąpili V przez V_i tj. wlotową szybkość gazu, zakładając,

*) Ind. Eng. Chem. 41 2433 (1949).

że w obrębie zewnętrznego wiru panują warunki identyczne, jak w przewodzie doplywowym. Lapple i Shepherd zastąpili b przez promień rury wylotowej, a Lissman przez połowę promienia rury zbierającej. Ponieważ Shepherd i Lapple mierzyli szybkość gazu wewnątrz cyklonu i stwierdzili, że zmienia się ona odwrotnie proporcjonalnie do kwadratowego pierwiastka promienia, Gardiner spróbował uprościć teorię i podał zależność:

$$F = B \left(\frac{e}{a}\right)^{\alpha} \left(\frac{b\,h}{a^2}\right)^{\beta} R^{\gamma}$$

gdzie F jest spadkiem ciśnienia w separatorze bezskrzydełkowym, h i b — wysokością i szerokością przewodu doprowadzającego, e — średnicą rury odplywowej, B, α, β, γ — wielkościami stałymi, a — średnicą separatora, R — liczbą Reynoldsa.

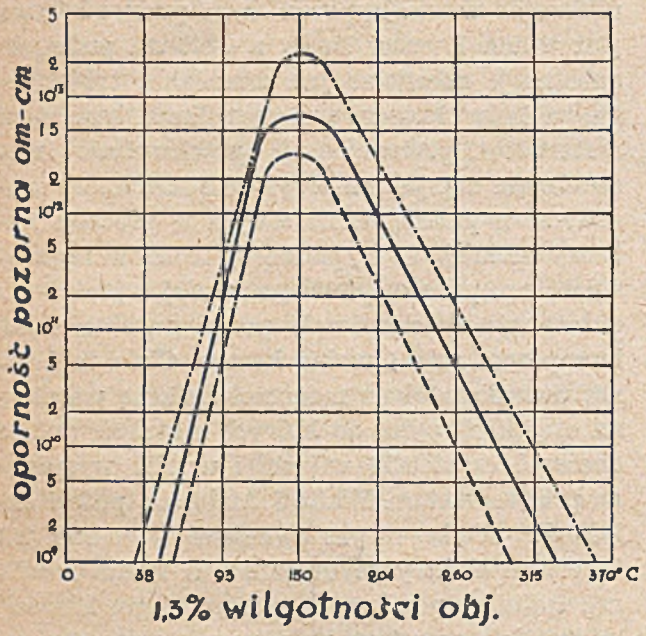
Inne teorie cyklonów, podobnie jak wyżej przedstawiona, mają charakter przybliżony i są wprawdzie pomocne przy oszacowaniu niektórych parametrów, lecz na wiele interesujących pytań nie udzielają odpowiedzi.

Proces elektrycznego odpylania przepływającego gazu, zwany procesem Cottrela, jest ogólnie dobrze znany. Od dawna też znany był fakt, że stopień usunięcia pyłu i dymu, jest zależny od jego rodzaju, lecz nie wyjaśniono tego dotychczas w sposób w pełni zadowalający. Anderson i Horne podali zależność, która w najprostszej postaci brzmi: $1 - E = K^t$. E oznacza sprawność, t — czas trwania procesu, K — stałą charakteryzującą mieszaninę pyłu i gazu w warunkach, panujących w czasie trwania procesu. Równanie to można wyprowadzić matematycznie, zakładając, że w aparacie Cottrella stężenie pyłu maleje proporcjonalnie do panującego w każdej chwili stężenia, co zostało w pełni potwierdzone doświadczalnie. Stała w równaniu Andersona i Horna przyjmuje wartości od 0 do 1; dla aparatu o sprawności równej zeru K = 1, o sprawności równej jedności K = O. I tak np. mieszanina gazu i dymu, której K = 0,7 wymaga aparatu dwa razy większego, aniżeli mieszanina posiadająca K = 0,48, o tej samej sprawności.

Wpływ na przebieg odpylania wywiera jeszcze skład gazu, ze względu na elektryczną oporność ośrodka, która powinna być utrzymywana poniżej pewnej krytycznej wartości, w celu uniknięcia iskrzenia i zaistnienia warunków tworzenia łuku, tzw. wyładowań wstecznych. Wolcott (1918) pokazał, że doskonałym czynnikiem do ustalenia potrzebnego przewodnictwa jest wilgoć i wolny kwas, a Chittum podał, że substancje zasadowe jak amoniak i trójetyloamina były skuteczne w wypadkach kwaśnych materiałów, posiadających powierzchnie niezwilżające się, jak na przykład katalizatory stosowane w przemyśle naftowym w procesie katalizy mokrej. W wypadku materiałów zasadowych, np. pyłu wapiennego, wyżej wymienione substancje nie wywierały pożądanego skutku, lecz pewne sole i wolne kwasy. Ciała te tworzą prawdopodobnie monomolekularną warstwę na cząstkach pyłu, do których mogą się potem doczepić cząsteczki wilgoci i ustalić wymagane przewodnictwo. White i Anderson podali zależność między wyładowaniami wstecznymi i oporem elektrycznym osadu, a White rozwinął technikę pomiaru tego ostatniego. Strącał, mianowicie warstwy pyłu na okrągłą tarczę. Elektrodę zastąpił tarczą nieco mniejszą od poprzedniej i obniżał ją do momentu, kiedy spoczęła na górnej powierzchni strąconego pyłu. Znając powierzchnię tarcz, nałożone napięcie, grubość warstwy i natężenie płynącego prądu, obliczał oporność rozpylonego materiału, przedstawiającego medium nieciągłe. Zależna ona była od przestrzeni zawartych między poszczególnymi ziarnami, a więc pośrednio od stopnia rozdrobnienia i dlatego została określona jako tzw. oporność pozorna. White na podstawie przeprowadzonych pomiarów doszedł do wniosku, że gdy przekroczy ona wartość 2,10 om/cm, mogą zajść wyładowania wsteczne i w tym wypadku normalne równanie elektrostatycznego strącania nie może być stosowane.

Sproull i Nakada udowodnili, że parametr oporności pozornej jest ściśle związany ze stopniem normalnego strącenia i jest zależny od wielu czynników, a przede wszystkim od temperatury i wilgotności. Wykres przedstawiony na rys. 4 podaje zależność między opornością właściwą trzech różnych cementów i temperaturą. Krzywe osiągają maximum około 120—150°C, a następnie raptownie spadają, lecz nie wykazują ostrego załamania. Jak widać z wykresu, nie jest rzeczą obojętną, czy się odpyla gorące gazy przed, czy za podgrzewaczem wody i powietrza. Przy uwalnianiu gazu od py-

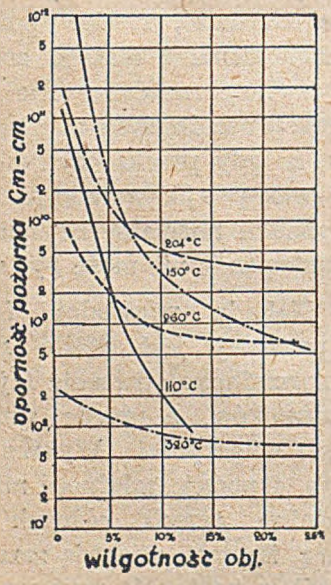
łu dolomitowego sprawność urządzenia spada z 95% przy 370°C na 75% przy 205°C. Materiały w rodzaju pyłu cementowego, lub wapiennego strąca się łatwo już w temperaturze pokojowej.



Rys. 4

Brak danych cyfrowych jest spowodowany faktem odpylania gazów z pieców wapiennych z reguły w temperaturze wyższej.

Wykres podany na rys. 5 obrazuje wpływ wilgotności na oporność pozorną pyłu, pochodzącego z pieca do wypalania cementu. Jak widać, jest on dużo wyższy w niższych temperaturach, co łatwo daje się wytłumaczyć, przyjmując, że zaadsorbowana wilgoć podnosi przewodność pyłu, adsorpcja maleje ze wzrostem temperatury. W każdym razie jest wskazanym, aby warunki w czasie strącania były tak dobrane, by oporność nie była zbyt wysoka.



Rys. 5

Zamieszczona poniżej tabela podaje kilka danych, dość charakterystycznych.

Materiał	Pozorna oporność (om/cm)	Strącanie
Sproszkowany popiół węglowy	8.10^8	zadowalające
Pył cementowy	2.10^9	„
Dym ołowiany trudnozwilżalny	3.10^9	„
Dym ołowiany łatwozwilżalny	2.10^{10}	dość dobre
Dym ołowiany niezwilżalny	1.10^{12}	trudne
Gips kalcynowany rzutowo	9.10^{12}	bardzo trudne

Często przy pracy z elektrofiltrami bywa przeoczony czynnik erozji, polegający na tym, że przy nagromadzeniu dostatecznej ilości osadu na elektrodach, zostaje on porywany przez strumień przepływającego gazu. Zjawisko to zachodzi po przekroczeniu szybkości krytycznej strumienia tym łatwiej, im bardziej sypki jest materiał, a wzajemna kohezja poszczególnych ziarn niższa. W wypadku prostych elektrod szybkość ta waha się w dość szerokich granicach. Np. sadza bywa wymywana przy szybkości mniejszej aniżeli 0,6 m/sek. Lotny popiół z paleniska na pył węglowy przy 2,5 m/sek, pył cementowy dopiero przy 3,0 do 3,7 m/sek, a film cieczy jak np. kwasu siarkowego przy 6 m/sek. Wynika stąd, że poszczególne szybkości w różnych miejscach komory odpylającej należy utrzymać w możliwie wąskich granicach, aby ułatwić kontrolę i regulację przepływu. Zadanie zatem sprowadza się do dokładnego rozdzielenia gazu. Wprawdzie elektrofiltry stawiają bardzo niski opór jego strumieniowi i przy niskich szybkościach, trudnym staje się ustalenie jednostajnego przepływu, szczególnie, gdy elektrody i pręty zbiorcze wykazują tendencję do wzniecania prądów wirowych, lecz okazało się, że zadaniu temu mogą sprostać, do pewnego stopnia, skrzydełka prowadzące, oraz perforowane płytki, lub wreszcie rolety łańcuszkowe.

Innym sposobem zabezpieczenia się przed porywaniem osadu jest jego spłukiwanie, usuwanie do martwych przestrzeni i zastosowanie tzw. elektrod kieszonkowych.

Summary

Different methods of gas cleaning are discussed. The gases can be rid of suspended solids in a mechanical way in the devices like scrubbers and cyclones. Cleaning on the electro-filters makes possible an electrical precipitation of the suspended matter.

Literatura

1. Kopantsew M. M. Bumaz. Prom. 22, Nr 3, 6-16 (1947).
2. Ginodman G. M. Bumaz. Prom. 22, Nr 7, 16-22 (1947).
3. Szybalski W. Przem. Chem. 4, 61-3 (1948).
4. Prace zbiorowe. Ind. Eng. Chem. 41, Nr 11, 2383 — 2434 (1949).

Wpływ struktury katalizatorów wieloskładnikowych na aktywność kalalityczną

Katalityczne własności żelazinu miedziowego

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniw. Poznańskiego. Komunikat 74[1]).

A. Krause, St. Kotkowski i St. Karolewicz

Dość często było można się spotkać z zarzutami o badawczo - naukowych pracowniach chemicznych typu uniwersyteckiego, że nie spełniają w pełni swego zadania w sensie rozwiązywania zagadnień mających pełne zastosowanie praktyczne. Mówi się też o jednokierunkowości badań naukowych, które wydają się oderwane od życia. Poco więc wykonuje się takie a nie inne prace, które pożytku nie przynoszą? Mimo ogromnych zniszczeń zakładów naukowych i braku najniezbędniejszego sprzętu laboratoryjnego i przyrządów pomiarowych, wykonuje się w bardzo trudnych warunkach prace badawcze, które poza wartością teoretyczną mają lub mogą mieć w przyszłości ogromne znaczenie dla odbudowującego się przemysłu chemicznego w Polsce. W zrozumieniu właśnie tych potrzeb Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego postawił sobie poza innymi zagadnieniami zadanie opracowania i wyjaśnienia procesów katalitycznych w jak najobszerniejszym tego słowa znaczeniu. W tym celu znaczna część dyplomantów i personel naukowy wykonują w naszym Zakładzie prace, które w oparciu o badania empiryczne są bogatym materiałem do opracowania całego szeregu zagadnień, mających zastosowanie nie tylko w abstrakcji naukowej, ale które można wykorzystać również w przemyśle i podciągnąć pod popularne określenie „chemia w życiu codziennym".

Poszczególne prace są często niepozornymi cegiełkami, z których jednak buduje się gmach wiedzy, będący źródłem niewyczerpanych pomysłów technicznych.

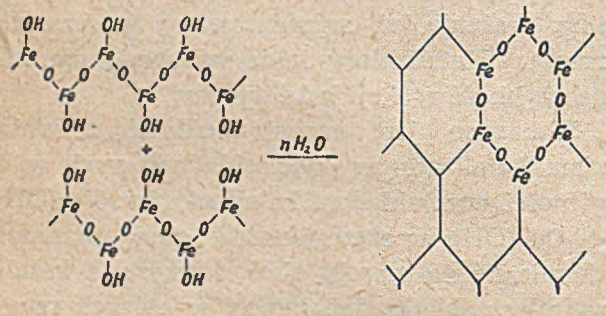
Podobne refleksje nasuwają się podczas przeglądania prac dyplomowych, gdy wyciągnąć z nich trzeba pewne pożyteczne konkluzje. Niewątpliwie z jednej lub z kilku takich prac niepodobna często dojść do pewnych ogólniejszych wyników. Niemniej sprawozdanie z pewnych frapujących zagadnień może zainteresować czytelników „Przemysłu Chemicznego".

Takim zagadnieniem jest chemizm działania aktywatorów w peroksydatywnym działaniu katalitycznym, w zależności zwłaszcza od preparowania katalizatorów mieszanych. Dotyczy to przypadków, gdy aktywatory nie są chemicznie bierne wobec katalizatora podstawowego i w końcu mogą z nim tworzyć połączenia o trwałej strukturze. Zaobserwowano mianowicie na podstawie szeregu doświadczeń pewne zmiany w działaniu katalitycznym z racji przejściowo tworzącego się w określonych warunkach związku pośredniego (fazy przejściowej) między aktywatorem a samym katalizatorem. Skonstatowano następnie osłabienie aktywności katalitycznej, gdy między aktywatorem a podstawowym katalizatorem mogą zaistnieć związki chemiczne. Trwały związek zaistnieje wtedy, gdy będą ku temu sprzyjające warunki jak np. wysoka temperatura prażenia lub zaawansowany proces starzenia. Katalizatory takie wpływają ujemnie na szybkość reakcji katalitycznej.

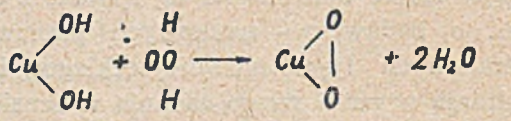
Wskazane jest zaznajomienie się z działaniem katalizatorów wieloskładnikowych w ogólności oraz układem katalizatorów: $Fe(OH)_3$ + $Cu(OH)_2$ w szczególności, gdyż przemysł chemiczny na szeroką skalę korzysta z katalizatorów wieloskładnikowych, w których często występują wodorotlenki lub tlenki żelaza i miedzi. Chemizm tych procesów został wyjaśniony wielokrotnie w różnych czasopismach chemicznych [2-5]), gdzie aktywne działanie katalizatora tłumaczy się tworzeniem „wiązań

pośrednich" czyli rodników, powstałych na skutek deformacji siatki krystalograficznej substancji katalizującej. Świeżo spreparowany orto-wodorotlenek żelazowy jest wybitnym katalizatorem i posiada własności katalityczne i peroksydatywne. Jednak wskutek różnych czynników, jak np. ogrzewanie ortowodorotlenku w wyższych temperaturach, nie da się utrzymać jego aktywności katalitycznej na dłuższy okres czasu. Działanie to maleje w końcu z postępem procesu starzenia spowodowanego zanikiem czynnych grup wodorotlenowych, będących przyczyną aktywności katalitycznej.

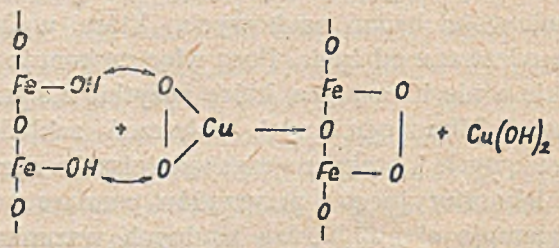
Stwierdzone zostało, że sprawność katalityczna wodorotlenków często nie zależy od atomu metalu, lecz od czynnych grup OH związanych z metalem. Wodór w takich grupach wodorotlenowych jest bardzo aktywny i zajmuje pod względem energetycznym stanowisko pośrednie pomiędzy H—atomem a H — jonem[6]). Mówimy, że taki atom wodoru w strukturze wodorotlenku jest zdeformowany (rodnikopodobny). Dzięki tym własnościom atomu wodoru sąsiednie grupy OH w siatce przestrzennej wodorotlenku mogą ulegać izolowaniu przez wiązania wodorowe, co ma miejsce w procesach starzenia takich geli. W wyniku tych zmian może się wyodrębnić cząsteczka H_2O, czego końcowym wynikiem jest powstanie trwałego wiązania tlenowego, które sprzyja tworzeniu się fragmentów krystalicznych. Jest to końcowy etap starzenia, w którym aktywność katalityczna wodorotlenku zbliża się do zera. Tworzyć się wtedy mogą wodziany lub tlenki. Tego rodzaju procesy można wyrazić za pomocą następującego fragmentu struktury:



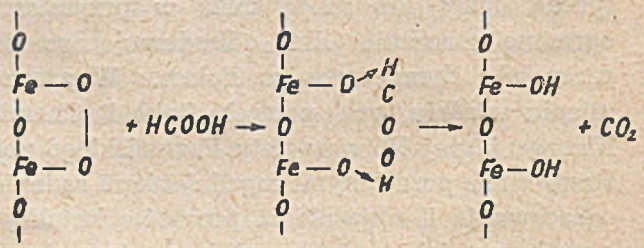
Jak więc widzimy z powyższego fragmentu, aktywne wodory zanikają na skutek tworzenia się cząsteczek wody i w końcu, jak stwierdzono, działanie katalityczne ustaje i wodorotlenek zamienia się w tlenek lub wodzian. Chcąc zapobiedz zanikowi aktywności katalizatora wprowadza się do wspomnianego układu [7]) w minimalnej ilości wodorotlenek miedziowy. Wodorotlenek miedziowy odgrywa w tym wypadku rolę gelu ochronnego, uodporniającego przed starzeniem się, ale także rolę aktywatora, względnie promotora aktywującego własności katalityczne wodorotlenku żelazowego. Aktywujące działanie wodorotlenku miedziowego w katalizatorze dwuskładnikowym tłumaczy się powstawaniem w łatwiejszym stopniu pod wpływem wody utlenionej przejściowego nadtlenku miedziowego aniżeli nadtlenku żelazowego. Chemizm tej reakcji możnaby przedstawić w następujących etapach[8]):



(1)



(2)



(3)

Powyższe równania można również przedstawić za pomocą równań rodnikowych z udziałem rodnika HO.

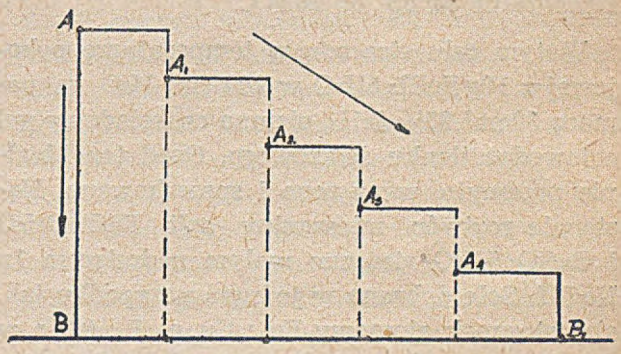
W ten sposób przedstawiony chemizm reakcji znajduje swoje uzasadnienie w badaniach eksperymentalnych. Woda utleniona nie jest w stanie utlenić kwasu mrówkowego do CO_2 w 37° C bez współdziałania katalizatorów. Obecność jednego tylko katalizatora wpływa na reakcję przyśpieszającą, lecz nie w tym stopniu co katalizator zespołowy. Można więc przypuszczać, że potencjał tlenowy $Cu(OH)_2$ wywołuje rezonans do potencjału tlenowego H_2O_2 i wywołuje tworzenie się nadtlenku miedzi. Nadtlenek miedzi skolei jest zdolny wywołać

podobne zmiany w strukturze wodorotlenku żelazowego, którego potencjał tlenowy wywołuje znowu rezonans w cząsteczce kwasu mrówkowego, w wyniku czego powstaje rozbicie (odwodorowanie) cząsteczki HCOOH na CO_2 i H_2 jedna o niższym, a druga o wyższym potencjale tlenowym. Wodór ten zostaje pobrany przez akceptor jakim jest nadtlenek miedziowy (wzór 1). Tego rodzaju tłumaczenie znajduje również uzasadnienie w mechanice kwantowej. Przez potencjał tlenowy należy rozumieć pewien stan energetyczny, wywołany zmianami układu atomów w cząsteczce dzięki zwiększeniu lub zmniejszeniu odległości międzyatomowej, co powoduje skolei zmiany pola grawitacyjnego lub magnetycznego i tym samym zmianę wartości liczby kwantowej ostatniej powłoczki (smugi) elektronowej Na podstawie rozumowania Schrödingera (1944) podanego już w „Przemyśle Chemicznym" w odniesieniu do substancji rakotwórczych [9]) można pogląd ten odnieść do procesów katalitycznych. Każdy, nawet najmniejszy układ atomów posiada pewną ilość energii. Przejście jednego układu w drugi jest kwantowane. Skoro energia układu drugiego jest wyższa, to przy przemianie układ musi pobrać energię z zewnątrz. Do stanu niższego może przechodzić spontanicznie emitując nadmiar energii. Pierwszy wypadek ma miejsce podczas procesów indukowanych np. spalanie papieru, lub korozja metali; drugi, podczas wybuchowego rozkładu stężonej wody utlenionej w obecności np. rdzy. Skoro jednak dwa układy nie są odpowiednio zbliżone czyli nie są „dostrojone" wtedy przejście układu o wyższym potencjale do układu o niższym, nie zachodzi samorzutnie lecz może zajść tylko przez układy pośrednie o potencjale energetycznie większym, niż układ pierwszy lub drugi. Zadanie to spełnia energia aktywatora, która jest czynnikiem pośrednim, zdolnym do wywołania reakcji w pożądanym kierunku. Tego rodzaju tłumaczenie procesów katalitycznych pozwala wyciągnąć pewne ogólne wnioski:

1) Skoro w układzie katalizującym jest *n* aktywnych składników, to na podstawie rozważań geometrycznych, prawdopodobieństwo kierunkowości reakcji wynosi *(n—1)!* Należy to rozumieć w następujący sposób. Jeżeli dobrany jest tylko jeden składnik katalizujący, wtedy reakcja może przebiegać samorzutnie w zależności od stanu energetycznego dobranego składnika. Przy doborze dwóch składników katalizujących, reakcja przebiegać będzie tylko w jednym określonym kierunku. Zestawiając trzy składniki katalizujące otrzymuje się możliwość dwu kierunków (produktów) reakcji. Układ złożony z czterech aktywnych składników stwarza możliwości sześciu kierunków reakcji katalitycznej.

Jednak przy odpowiednim doborze jakościowym i ilościowym składników, proces katalityczny przebiegać może w jednym ściśle określonym kierunku, przy czym zmiany stanu energetycznego układu są stopniowane.

Spadek stanu energetycznego układu katalizującego, z potencjału wyższego A (rys. 1) do



Rys. 1.

niższego B może przebiegać po drodze AB lub stopniowo w kierunku AB_1 przy czym przechodzi przez różne stadia pośrednie o coraz to mniejszym potencjale (np. tlenowym) A_1, A_2, A_3, A_4,... Tego rodzaju zjawisko zachodzi w procesach spalania w organizmach zwierzęcych, pod wpływem katalizatorów wieloskładnikowych, przy czym unika się gwałtownych zmian temperatur. Przejście stanu energetycznego o potencjale niższym B do stanu wyższego A odbywa się kosztem mniejszego wysiłku, w wypadku gdy proces ten odbywać się będzie przez stadia pośrednie A_4, A_3, A_2, A_1, A, a w przypadku procesów katalitycznych, dzięki użyciu odpowiednio dobranych aktywatorów.

2) Z dalszych teoretycznych rozważań, będzie można w przyszłości określić taki dobór składników katalizujących, aby spełniały swoje specyficzne zadanie.

3) Mechanizm działania układu katalizującego uzależniony jest od właściwego doboru aktywatorów, od sposobu ich spreparowania i od umiejętnego „zakonserwowania". Układ katalizujący podczas pracy nie powinien ulegać za

daleko idącym (niepożądanym) zmianom, wykonywać określone zadanie i zachować pierwotną sprawność.

W przypadku wodorotlenków żelazowego i miedziowego jest możliwość tworzenia się żelazinu miedziowego początkowo o strukturze bezpostaciowej. Pod wpływem wyższych temperatur zachodzi poprzez różne stany pośrednie proces krystalizacji. Właśnie w stanach poprzedzających krystalizację, zachodzi wzmożona aktywność katalityczna żelazinu miedziowego.

Tematem niniejszej pracy było badanie własności katalitycznych wodorotlenków żelazowego i miedziowego, ogrzewanych w granicach temperatur od 25° do 900° C.

W tym celu strącono w temperaturze pokojowej z 10g $FeCl_3.6H_2O$ w 200 cm^3 H_2O za pomocą 30cm^3 25% NH_3, ciemno czekoladowy gel ortowodorotlenku żelazowego. Osad ten idealnie przemyto, wysuszono i sproszkowano. Następnie roztwór mieszaniny soli $FeCl_3.6H_2O$ i $CuSO_4.5H_2O$ strącono małym nadmiarem 1n NaOH. Sole dobrano w jednym przypadku tak, aby stosunek atomowy Fe : Cu = 1 : 0,5 a w drugim przypadku uzyskano w mieszaninie stosunek atomowy Fe : Cu = 1 : 1. Preparaty te, suszono w temperaturach od 50° do 900° C w odstępach co 50° C. W ten sposób przygotowane preparaty powodowały rozmaity peroksydatywny rozkład (utlenienie) kwasu mrówkowego, gdzie akceptorem końcowym była 0,6% woda utleniona.

Metodyka badań polega na peroksydatywnym utlenieniu kwasu mrówkowego zapomocą H_2O_2 w stałej temperaturze 37° C. W tym celu przygotowano każdorazowo trzy próby:

1°) Na peroksydatywne utlenienie kwasu mrówkowego,

2°) na sorpcję,

3°) próba ślepa.

Próba 1°) Do kolbki Erlenmayera na 500 cm^3 wlewa się kolejno 150 cm^3 0,1n HCOOH i 150 cm^3 0,6% H_2O_2 i wstawia do termostatu o temperaturze 37° C.

Po upływie 30 minut odpipetowuje się 10 cm^3 roztworu i zapomocą 0,2 n NaOH wobec fenoloftaleiny określa się przez miareczkowanie początkowe stężenie kwasu mrówkowego (a_0). Następnie dosypuje się określoną ilość katalizatora i po pewnym określonym czasie bada się jak poprzednio bieżące stężenie kwasu mrówkowego, które w zależności od aktywności katalizatora stopniowo się zmniejsza.

W próbie 2°) bada się sorpcję kwasu mrówkowego przez katalizator. Zawiera 150 cm^3 0,1n HCOOH + 150 cm^3 H_2O + katalizator w tej samej ilości jak w próbie 1°).

Próba 3°) — „ślepa" służy do kontrolowania nie katalitycznego rozkładu H_2O_2 i zawiera 150 cm^3 0,1 n HCOOH + 150 cm^3 0,6% H_2O_2 bez udziału katalizatora.

Próbę 2°) i 3°) bada się równolegle z próbą 1°) biorąc te same ilości cm^3 w tych samych warunkach i odstępach czasu do miareczkowania, analogicznie jak poprzednio.

Liczby podane w tabelach określają ilość cm^3 zużytego 0,02n NaOH i wykazują tym samym zmianę stężenia kwasu mrówkowego.

Okazało się w niniejszych badaniach, że zmiany stężenia kwasu mrówkowego w próbie ślepej i w próbie na sorpcję były nieznaczne w stosunku do zmian w peroksydatywnym utlenieniu i wynosiły w czasie 1200 minut od 0,15 cm^3 do 0,50 cm^3. Dlatego, celem przejrzystości i ograniczonego miejsca statystykę tych pomiarów w tabelach pominięto.

Tabela II.

Peroksydatywne utlenianie kwasu mrówkowego.

0,4g ortowodorotlenku żelazowego + 150 cm^3 0,1n HCOOH + 150 cm^3 0,6% H_2O_2. Temperatura termostatu: 37° C. Miareczkowano 0,02n NaOH.10 cm^3 roztworu = a_0 cm^3 0,02n NaOH.

Czas w min.	Suchy ortowodorotlenek żelazowy prażony w temperaturach							
	25° C	50° C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350° C
a_0 =	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
50′	13,70	15,80	20,50	22,30	23,40	23,90	24,90	24,95
100′	7,90	10,15	17,00	19,20	21,55	22,60	24,70	24,90
150′	4,30	6,50	14,05	16,35	19,55	21,20	24,45	24,80
200′	2,33	4,25	11,70	14,10	17,40	19,70	24,20	24,70
250′	—	3,00	10,05	12,20	15,55	18,35	24,05	24,70
300′	—	—	8,80	10,85	14,20	17,40	24,00	24,60
350′	—	—	7,95	10,05	13,35	16,65	23,95	24,60

Jak wynika z tabeli I, ortowodorotlenek żelazowy suszony w temperaturach: 25° C, 50° C, 100° C,... 350° C traci stopniowo na aktywności katalitycznej. Działanie peroksydatywne najle-

piej uwidacznia się do temperatury suszenia 50° C, a następnie katalizator suszony od 100° C do 250° C ma aktywność katalityczną znacznie osłabioną i powyżej 250° C zanika.

Równocześnie gdy zawartość wody w temperaturze 25° C wynosi 32,50% i spada w temperaturze 350° C do 5,21%, zmienia się także rozpuszczalność w 32,5% HNO_3 jak to wskazuje tabela II.

Tabela II.

Procentowa zawartość Fe_2O_3 i H_2O preparatów ortowodorotlenku żelazowego, suszonego w różnych temperaturach i poddanych „trawieniu" w 32,5% HNO_3.

$Fe(OH)_3$ suszony w temperaturach	Ilość % Fe_2O_3 nierozp. w HNO_3	Ilość % Fe_2O_3 rozpuszcz. w HNO_3	Zawartość % H_2O
20° C	0,0	67,5	32,5
150°	0,1	84,8	15,1
200°	3,5	83,9	12,6
300°	46,0	45,5	8,5
350°	78,8	15,0	6,2
400°	93,4	4,3	2,3

Ze zmianą omówionych własności zmienia się również barwa ortowodorotlenku żelazowego, który w temp. 25° C jest jasno brunatnym proszkiem i ciemnieje do temperatury 250° C. Powyżej 300° C preparat przybiera barwę ceglasto czerwoną α — Fe_2O_3. W tej temperaturze nie powtarza się już tzw. „efekt dziedziczny" [10]), polegający na uwodnieniu preparatu w roztworze reakcyjnym. Jeszcze w temperaturze 200° C wysuszony ortowodorotlenek żelazowy w roztworze wodnym regeneruje się do pierwotnego stopnia uwodnienia $(Fe_2O_3.2,5H_2O)_2$

Również zdjęcia rentgenograficzne wykazują w temperaturze 300° C wyraźne kształtowanie się siatki krystalograficznej α — Fe_2O_3. Tego rodzaju przemiana sprzyja zanikaniu struktury rodnikowej substancji katalizującej i powoduje zanik aktywności katalitycznej. Innymi słowami, energia objawiająca się w sprawności katalitycznej przemienia się w stan napięcia międzyatomowego utrwalającego strukturę krystaliczną. Taką przemianę można zahamować przez dodanie do ortowodorotlenku żelazowego nieco wodorotlenku miedziowego, który równocześnie spełnia rolę aktywatora w procesach katalitycznych. Tabela III wykazuje usprawnienie peroksydatywnego działania wspólnie wytrąconych wodorotlenków żelazowego i miedziowego gdzie stosunek atomowy Fe:Cu = 1 : 0,5. Przy porównaniu z tabelą I można dostrzec pewne różnice charakterystyczne dla katalizatorów wieloskładnikowych.

Tabela III.

Peroksydatywny rozkład kwasu mrówkowego. 0,05 g katalizatora + 150 cm^3 0,1 n HCOOH + 150 cm^3 0,6% H_2O_2 Katalizator: ortowodorotlenek żelazowy i wodorotlenek miedziowy o stosunku atomowym Fe : Cu = 1 : 0,5. Temperatura w termostacie : 37° C; pobierano próby: a_0 = 10 cm^3 roztworu; miareczkowano: 0,02n NaOH.

Czas w minut.	25° C	50° C	100° C	150° C	200° C	250° C	300° C	350° C	400° C	450° C	500° C	900°C
a_0	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
10′	20,20	20,50	21,50	22,10	22,10	23,30	23,80	24,00	23,70	22,60	24,80	
20′	12,30	13,50	15,50	16,40	19,80	21,30	21,80	21,25	18,30	21,80		24,80
30′	5,80	7,50	9,40	9,80	14,50	17,80	18,50	17,60	12,20	18,80	24,40	
40′	3,30	4,10	5,60	5,85	9,00	12,80	14,20	12,70	6,60	15,00		24,80
50′	2,20	2,40	3,40	3,75	5,60	8,15	9,70	8,50	3,90	11,40	24,10	
60′	1,60	1,70	2,00	2,50	3,35	5,50	6,40	5,50	2,55	7,00		24,70
70′	1,30	1,35	1,50	1,75	2,15	3,90	4,40	3,60	1,70	4,80	23,80	
80′	—	—	1,25	1,40	1,55	2,70	3,10	2,50	1,30	3,35		24,70

Przy użyciu 0,4 g katalizatora mieszanego zamiast 0,05g jak w powyższym wypadku rozkład kwasu mrówkowego odbywać się będzie niewątpliwie szybciej. Porównując wyniki tabeli I z tabelą III dojdziemy do wniosku o niewspółmiernym wzroście aktywności peroksydatywnej mimo użycia ośmiokrotnie mniejszej ilości katalizatora mieszanego w stosunku do

samego ortowodorotlenku żelazowego. Z obliczeń stałej szybkości reakcji dla pomiarów w tabeli I oraz z wykresów można mniej więcej ustalić, że są to reakcje pierwszego rzędu, gdy tymczasem pomiary podane w tabeli III można podporządkować do typu złożonych procesów autokatalitycznych. (Krzywe wykreślone na podstawie tab. II mają kształt zbliżony do litery S). Niewątpliwie zachodzi wzajemne oddziaływanie ortowodorotlenku żelazowego na wodorotlenek miedziowy, przy czym tworzy się żelazin miedziowy, początkowo o strukturach przejściowych, rodnikowych, tworzących się specjalnie w temperaturach niezbyt niskich, jak to wynika z przemian katalitycznych (tab. III).

Można przypuszczać że tego rodzaju oddziaływanie zachodzi już między suchymi składnikami w temperaturach niższych, lecz w mniejszym stopniu. Dopiero w temperaturze powyżej 450° C tworzy się trwała struktura krystaliczna żelazinu miedziowego. W temperaturze zbliżonej do 400° C występuje jego stosunkowo wysoka wrażliwość katalityczna (tab. III) i w tym wypadku należy się dopatrywać stanu przejściowego nieukonstytuowanej jeszcze struktury krystalicznej, najbardziej korzystnego w działaniu katalitycznym.

Debeyogramy żelazinu miedziowego suszonego w temperaturach 450° C, 500° C,700° C, wykazują występowanie charakterystycznych prążków widmowych, lecz dopiero u preparatów suszonych powyżej 450° C wykazują widmo bardziej wyraźne, o definitywnym ukonstytuowaniu się siatki krystalicznej żelazinu miedzi. Preparaty żelazinu miedziowego suszone poniżej 200° C nie wykazują na debeyogramach prążków widmowych, a suszone w 400° C do 450° C ujawniają na zdjęciach niewyraźne smugi, nieco przesunięte i rozszerzone w stosunku do zdjęć rentgenograficznych preparatów suszonych powyżej 500° C. Badania rentgenograficzne doskonale pokrywają się z obserwacją zmian procesów katalitycznych. Również barwa żelazinu miedziowego (Fe : Cu = 1 : 0,5) zmienia się w skali temperatur od 25° C do 900° C z ciemnej ochry, poprzez ochrę o odcieniu brunatnym do czekoladowej w 450° C, by w temperaturze 700° C przybrać barwę ciemno czekoladową, a w temperaturze 900° C — czarno szarą. Zmiana barwy uzależniona jest również od stosunku atomowego Fe : Cu.

Pomiary objętości pozornej [11], [12]) mieszaniny suchych i wspólnie strąconych $Fe(OH)_3$ + $Cu(OH)_2$ w której stosunek atomowy Fe : Cu = 1 : 0,5 wykazują (w zależności od temperatur suszenia) zmniejszanie się objętości pozornej ze wzrostem temperatur suszenia. Zachodzi przy tym przejściowe, choć nieznaczne pęcznienie żelazinu miedzi w temperaturze od 350°C do 450° C, a więc w tych samych warunkach, które sprzyjają przejściowej strukturze rodnikowej i uczuleniu aktywności katalitycznej. Objętość pozorna żelazinu miedzi suszonego w 500° C jest już blisko o 50% mniejsza od objętości pozornej pierwotnej mieszaniny.

Rozpuszczalność żelazinów miedzi w 32,5% HNO_3, suszonych w różnych temperaturach jest większa aniżeli ortowodorotlenku żelazowego suszonego w tych samych temperaturach. Dopiero powyżej temperatury 450° C, w której zachodzi tworzenie się struktury krystalicznej, „trawienie" kwasami jest znacznie powolniejsze.

Bardzo charakterystyczne jest występowanie ferromagnetyczności żelazinu miedziowego suszonego w temperaturze 450° C. Wskazuje to również na stan przejściowy, na co zwrócono już uwagę w jednym z artykułów „Przemysłu Chemicznego" ([5]), gdzie ferromagnetyczność jest związana z fazami przejściowymi. Przy stosowaniu niższych temperatur suszenia ferromagnetyczność nie zaznacza się. Preparaty żelazinu miedzi o stosunku atomowym Fe : Cu = 1 : 1 suszone lub prażone w wyższych temperaturach, wykazują mniejszą wrażliwość magnetyczną, aniżeli podobnie otrzymane preparaty żelazinu miedzi, lecz o stosunku atomowym Fe : Cu = 1 : 0,5. Prawdopodobnie przy mniejszej zawartości miedzi w strukturze żelazinu miedziowego zachodzą w większym stopniu deformacje i zaburzenia charakteryzujące strukturę rodnikową. Niewątpliwie zmiany strukturowe żelazinów powodują zmiany nasilenia działania magnetycznego. Zagadnieniem tym w odniesieniu do żelazinów innych metali zajmowali się między innymi Forestier[13]), S. Holgersson[14]) i S. Hilpert [15]).

Pomijając dalsze badania w tym kierunku można tylko dodać, że mieszanina ortowodorotlenku żelazowego i wodorotlenku miedziowego, zawierająca atomowe ilości w stosunku Fe : Cu = 1 : 1 wykazuje mniej więcej podobne własności. Sprawność katalityczna takiej mie-

szaniny jest jednak znacznie większa od sprawności mieszaniny wodorotlenków żelazowego i miedziowego, spreparowanej według stosunku Fe : Cu = 1 : 0,5. Uczulenie własności katalitycznej zachodzi przytym w temperaturze suszenia 350° C, a nie jak w poprzednim wypadku, gdy mowa była o katalizatorze zawierającym wodorotlenki żelazowe i miedziowe w stosunku Fe : Cu = 1 : 0,5 w temperaturze 450° C.

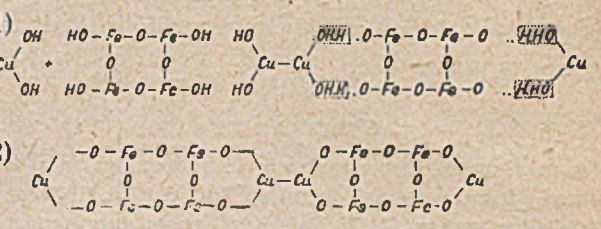
Tabela IV.

0,05g katalizatora + 150 cm³ 0,1n HCOOH + 150 cm³ 0,6% H_2O_2. Katalizator: wodorotlenki i tlenki żelaza i miedzi (Fe : Cu = 1 : 1). Temperatura roztworu: 37° C, a_0 = 10 cm³ roztworu. Miareczkowano 0,02n NaOH.

Czas w min	25° C	100°C	200°C	300°C	350° C	400° C	450° C	500° C
a_0	24,85	24,85	24,85	24,85	24,85	24,85	24,85	24,85
10′	18,10	20,20	21,85	23,30	22,80	23,05	23,60	24,70
20′	9,28	11,90	15,30	20,05	18,25	19,00	20,95	24,30
30′	4,60	6,00	8,50	14,65	11,90	13,15	16,80	23,75
40′	2,65	3.50	4,60	9,20	6,85	8,00	11,70	23,10
50′	2,12	2,50	3,10	5,50	4,00	4,60	7,75	22,30
60′	1,80	1,95	2,15	3,35	2,45	2,70	5,00	21,50
70′	—	—	1,75	2,20	1,85	2,00	3,40	20,60

Jeżeli chodzi o strukturalne przedstawienie poszczególnych faz tworzenia się żelazinów, to w pierwszej fazie tworzenia (przez strącenie ze soli żelazowych i miedziowych gelów wodorotlenków) przedstawić można, jako mieszaninę wodorotlenków żelazowych i miedziowych lub też jako luźny związek adsorpcyjny. Następnie zachodzą procesy starzenia połączone z zolowaniem się czynnych grup OH i zanikiem ich z powodu odwodnienia. To nie jest jednak jedyna reakcja. Tworząca się woda może być także kompleksowo związana. W trakcie tych przemian zaczyna się kształtować przyszły żelazin miedzi. W wyższych temperaturach powstaje częściowo struktura tlenkowa żelaza i miedzi, a równocześnie żelazin miedzi $Cu(FeO_2)_2$. Ze wzrostem temperatury tworzenie się żelazinu miedzi jest coraz wyraźniejsze chociaż mogą też w wyniku odwodnienia, powstawać pojedyńcze tlenki a z nich dopiero, lecz znacznie później żelaziny. Pierwotne sieci przestrzenne ulegają destrukcji, podczas gdy nowa zaczyna się tworzyć, mimo, że na razie nie jest należycie zorganizowana i z tych powodów kataliza zachodzi bardzo sprawnie.

Fragmenty tych przeobrażeń można sobie wyobrazić w następujący sposób:



W przypadku 1) następuje zolowanie wolnych grup wodorotlenowych i wskutek ruchliwości atomów wodoru może się wydzielić cząstka H_2O, która wydzielając się na zewnątrz, stwarza lukę międzyatomową zapoczątkowując strukturę przejściową, rodnikową.

W przypadku 2) powstały przejściowo luki między atomami Cu a wiązaniem tlenowym żelaza, na skutek „dezorientacji elektronowej" spowodowanej w wyższych temperaturach zbyt szybkim procesem odwodnienia. Z tego powodu wytwarza się struktura rodnikowa ujawniająca się ferromagnetycznością oraz wzmożoną aktywnością katalityczną. Nie od razu tworzy się struktura spinelowa jak to jest przedstawione końcowym wzorem 2), lecz następuje kolejne zbliżenie atomu Cu najpierw do jednego atomu tlenu, potym do następnego.

Z omówionego zagadnienia wyłania się szereg problemów natury technicznej. Zaznajomienie się ze sposobami powstawania, zwłaszcza w procesach topochemicznych, z przejściowymi strukturami rodnikowymi ma ogromne znaczenie zwłaszcza w metalurgii, ceramice i produkcji katalizatorów przemysłowych. Produkty wymienionych rodzajów przemysłu. otrzymane z tych samych surowców, przetworzonych prawie w identyczny sposób, różnią się często w odniesieniu do swych pierwowzorów, powodując obniżenie wartości produktu. Przyczyny tych zmian należy doszukiwać się w powstawaniu zdeformowanej sieci przestrzennej, która w pewnych wypadkach może być korzystna, a w innych szkodliwa i obniżać wartość produktu. Powyższe zagadnienie ze względu na swoje znaczenie przemysłowe opracowywane jest w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego i podane będzie wkrótce do wiadomości.

Na marginesie tych uwag, można dodać, że koncepcje naukowe często ściśle wiążą się z zagadnieniami przemysłowymi. Pracownie nau-

kowe, zaopatrzone we właściwy sprzęt, pozwolą pracownikom naukowym poza pracą pedagogiczną zająć się rozwiązywaniem koncepcji naukowych, które znajdą niewątpliwie zastosowanie w przemyśle.

Summary

A mixture of ferric and cupric hydroxides was obtained from a mixed solution of $FeCl_3 . 6H_2O$ and $CuSO_4$ by means of 1N NaOH at room temperature. The corresponding atomic relations were: in one case Fe : Cu = I : 0,5 and in anoter one Fe : Cu = I :I. The mixture was heated from 25°C to 900°C and samples were taken at every 50°C increase of the temperature. With the increasing temperature the substances showed a decreasing catalytic activity which was investigated by means of the peroxidative oxidation of formic acid with 0,6% hydrogen peroxide at 37°C. It was observed that at a certain, not very high, temperature there appears a certain sensitization and activation of the peroxidative properties as a result of the beginning formation of cupric ferrite. The most active transitory phases of cupric ferrites are obtained at 350°C — 400°C. At these temperatures there appears ferromagnetism and a certain increase of the apparent volume of the samples. X-Ray diagrams of the samples heated above 400°C show the formation of the spinel structure of cupric ferrite: the spinel structure does not form itself at once from the mixture of hydroxides but through different transitory phases which possess at a time the radical structure characteristic for the deformed space lattice at 400°C. Radical structure disappear at too high temperatures and along with them the catalytic properties.

Literatura

1. A. Krause — Fermenty, superfermenty i pierwiastki śladowe jako katalizatory. Farmacja Polska. W druku.
2. A. Krause — Teorja katalitycznego rozkładu wody utlenionej. Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk. Seria A, Tom V, Zeszyt 3, str. 163 (1948).
3. A. Krause — Katalizatory redukcyjno-oksydacyjne. Przegląd Chemiczny. Rok VI, nr 5 — 6, str. 129 (1948).
4. A. Krause — Chemia katalizatorów — Przemysł Chemiczny nr 5 — 6, str. 267 (1949).
5. A. Krause, K. Appelt, St. Kołkowski — Reakcja benzydynowa w zastosowaniu do badania katalizatorów. — Przemysł Chemiczny nr 7, str. 351 (1949).
6. A. Krause i A. Lewandowski — Ztsch. anorg. Chem. **197**, 301 (1931).
7. A. Krause, A. Turowska, L. Kwintkiewiczówna — Berichte **72**, 637 (1939).
8. A. Krause — Rocznik Chemii, **Tom XIX**, 129—134 (1939).
9. S. Janiszewska-Brożek — Substancje rakotwórcze. — Przemysł Chemiczny nr 7, 370 (1949).
10. O. Hahn i V. Senfter — Z. physik. Chem. A. **170**, 191 (1934).
11. A. Krause, K. Moroniówna, E. Przybylski — Z. anorg. allg. Chem. **219**, 203 (1934).
12. St. Gawrych — Rozprawa doktorska. Poznań 1937.
13. H. Forestier — Compt. rend. Acad. Sciences 192, 842 (1931).
14. S. Holgerson i A. Seres — Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 35 (1930).
15. S. Hilpert — Z. phys. Chem. **31**, 1 (1936).

Oznaczanie aminokwasów przy pomocy dwuwymiarowej chromatografii na bibule

W. Szybalski

Proces chromatografii, przeprowadzany na kolumnach wypełnionych stałym adsorbentem jak np. tlenek glinu, jest wielokrotnie powtarzanym procesem adsorpcji i elucji zupełnie analogicznie jak destylacja frakcjonowana z użyciem kolumny rektyfikacyjnej jest wielokrotnie powtarzaną destylacją i skraplaniem (Martin).

Każdy chromatogram składa się z dwóch faz: fazy nieruchomej utworzonej np. ze słupa sproszkowanego adsorbenta i z fazy ruchomej, będącej roztworem danych substancji poddawanych analizie chromatograficznej. Zwykle roztwór spływa zgóry do dołu („spływy zstępujące"), gdzie faza ruchoma wznosi się do góry kolumny, której spód zanurzony jest do analizowanego roztworu.

Substancje adsorbowane silniej tworzą pasma położone bliżej punktu wyjściowego, a substancje adsorbowane słabiej tworzą pasma położone bliżej frontu poruszającego się rozpuszczalnika. Stosunek drogi przebytej przez pasmo danej substancji do drogi przebytej przez front używanego rozpuszczalnika nazywa się spółczynnikiem rozszczepienia R_F.

Chromatografia aminokwasów przeprowadzana na bibule różni się znacznie od klasycznej chromatografii. Fazą nieruchomą jest tu woda zaadsorbowana na włóknach celulozy — bibuła jest tu tylko nośnikiem fazy nieruchomej, a nie

adsorbentem. Fazą ruchomą jest roztwór aminokwasów w rozpuszczalnikach organicznych tylko częściowo mieszających się z wodą. Rozszczepienie aminokwasów na poszczególne pasma polega na ich różnych współczynnikach rozdziału pomiędzy fazą wodną (nieruchomą) i fazą rozpuszczalnika organicznego (ruchomą), zupełnie analogicznie jak różnice w współczynniku adsorpcji powodują rozdzielenie się odpowiednich substancji w adsorpcyjnej chromatografii na kolumnach adsorbenta.

Consden, Gordon i Martin, którzy pierwsi opracowali metodykę dwuwymiarowej chromatografii na bibule, jako rozpuszczalników używali fenolu i kollidyny. Drobną ilość aminokwasów umieszczali, w postaci wyschniętej plamy, w rogu arkusza bibuły i przy pomocy spływu fenolowego rozwijali chromatogram w formie wąskiego pasa wzdłuż jednego boku arkusza. Aminokwasy rozdzielały się na szereg pasm, ale każde pasmo odpowiadało zwykle kilku aminokwasom. Dopiero drugi spływ w kierunku prostopadłym do pierwszego przeprowadzony przy pomocy innego rozpuszczalnika (różne R_F rozszczepiał poszczególne pasma na szereg plam, widocznych w świetle ultrafioletowym lub po wywołaniu ninhydryną, przy czym każda plama odpowiadała jednemu aminokwasowi (przy odpowiednio dobranych warunkach przeprowadzania analizy). Możliwość przeprowadzenia dwóch prostopadłych spływów przy pomocy różnych rozpuszczalników na jednym arkuszu jest jedną z głównych zalet dwuwymiarowej chromatografii na bibule, poza stosunkową prostotą metody, jej uniwersalnością, (można oznaczyć np. przeszło 60 aminokwasów i substancji pokrewnych — Dent) itd.

Oznaczenie chromatograficzne jest oznaczeniem jakościowym, a z wielkości i natężenia barwy plamy można tylko w b. grubym przybliżeniu zorientować się w ilości aminokwasów. Próby połączenia chromatografii z analizą ilościową idą w kierunku ekstrakcji poszczególnych wyciętych z bibuły plam (po uwidocznieniu ich (I) w świetle ultrafioletowym (II) przez wywołanie 10-krotnie rozcieńczonym roztworem ninhydryny lub (III) przez porównanie z równolegle przeprowadzonym wywołanym chromatogramem) i oznaczeniu w ekstraktach aminokwasów na drodze kolorymetrycznej, polarograficznej mikrobiologicznej lub innej.

Dwuwymiarowa chromatografia na bibule daje możność rozdzielenia związków o bardzo podobnych własnościach chemicznych i znalazła też zastosowanie dla analizy cukrów (Partridge), witamin, kwasów tłuszczowych, puryn, penicylin, tanin, barwników flawonowych, antocjanów, pochodnych fenolowych itp., oraz dla rozdziału jonów soli nieorganicznych. Obszerne zestawienie literatury wszystkich zastosowań podaje Consden oraz monografia „Partition Chromatography".

Metodą pośrednią pomiędzy chromatografią adsorpcyjną na kolumnach, a pomiędzy chromatografią na bibule opartą na różnicy rozpuszczalności aminokwasów i ich różnego podziału między fazę wodną i fazę rozpuszczalnika organicznego, jest chromatografia adsorpcyjna na bibule impregnowanej np. tlenkiem glinu, ziemią okrzemkową, skrobią itp. Metodykę tę opisują Flood, Hopf, Datta.

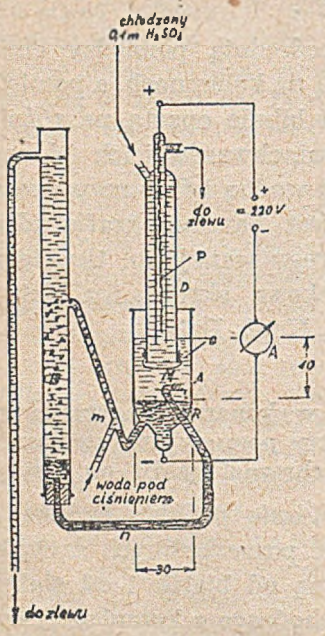
Praktyczne wykonanie oznaczenia aminokwasów przy pomocy dwuwymiarowej chromatografii na bibule

Przygotowanie próbki: Próbka analizowana na obecność poszczególnych aminokwasów musi być wolną od białek i od słabych kwasów. Próbka pochodząca z kompletnej hydrolizy białek nie zawiera tych ostatnich. Jeśli oznacza się aminokwasy w obecności białek, to te ostatnie należy oddzielić np. przez dializę lub przez strącenie 10% kwasem trójchloro-octowym. Kwas trójchloro-octowy usuwa się wtedy przez wyekstrahowanie wodnego roztworu aminokwasów przy pomocy eteru.

Ważnym jest, aby przy operacjach przygotowawczych nie wprowadzić do próbki kwasu octowego, ani żadnych innych słabych kwasów, które nie dają się następnie oddzielić przy pomocy elektrolizy. Kwas octowy można wprawdzie oddzielić przez destylację z parą wodną, ale takowa trwać musi zwykle nie mniej jak cały dzień.

Roztwór zawierający aminokwasy odparowuje się w próżni w temp. 50° do odpowiedniej objętości (np. ca 50 ml). W 2 ml tego zagęszczonego roztworu oznacza się azot za pomocą metody Mikro-Kjeldahla. (Wynik nie powinien być większy jak 1,4 mg N/ml, bo inaczej oznaczenie jest mało dokładne. W wypadku, gdyby ilość azotu była wyższą, analizę należy przeprowadzić jeszcze raz z tym, że roztwór, przed pobraniem próbki 2 ml do oznaczania azotu, należy rozcieńczyć np. 10-krotnie).

Elektrolityczne oddzielenie soli: Analizowany roztwór aminokwasów zawiera zwykle znaczne ilości soli, uniemożliwiające wykonanie poprawnego chromatogramu, ponieważ poszczególne jony adsorbowane w różnych miejscach arkusza przesuwają lub deformują plamy aminokwasów. Sól oddziela się za pomocą elektrolizy w aparacie przedstawionym na rys. 1. Roz-



Rys. 1

twór znajduje się w naczyniu szklanym „A" pomiędzy elektrodą rtęciową „R" i platynową „P". Elektroda platynowa „P" nie styka się bezpośrednio z roztworem aminokwasów. Zanurzona jest ona w 1/10 m kwasie siarkowym oddzielonym od roztworu aminokwasów przy pomocy membrany z celofanu „M". W czasie elektrolizy jony Na wydzielają się na rtęciowej katodzie i rozpuszczają się w niej tworząc amalgamat. Rtęć stale krąży porywana strumieniem wody w rurce „m". Rozbita na drobne kuleczki rtęć styka się na dużej powierzchni z wodą i zawarty w niej amalgamat sodowy ulega rozkładowi. Rtęć oczyszczona wraca do aparatu odnogą „n" i wytryskując rurką „r", chłodzi i miesza roztwór. Aniony Cl (i aniony innych mocnych kwasów) wędrują przez membranę do anody platynowej. W ten sposób roztwór aminokwasów zostaje uwolniony od soli. Aniony aminokwasów, jako kwasów słabych nie przechodzą przez membranę celofanową, szczególnie, że z drugiej jej strony znajduje się roztwór silnego kwasu. Jako silnego kwasu używa się 1/10 m kwasu siarkowego, przy czym kwas ten znajduje się w ciągłym przepływie dla szybszego odprowadzenia przechodzących przez membranę anionów soli oraz dla odprowadzenia wydzielających się znacznych ilości ciepła. Dla efektywniejszego chłodzenia aparatury kwas oziębiany jest za pomocą mieszaniny soli i lodu w spiralnej rurce szklanej. Różnica poziomów rtęci w naczyniach „A" i „B" utrzymywana jest przy pomocy słupa wody w rurze „B".

Aparat do elektrolitycznego oddzielania soli wykonany jest ze szkła. Przed użyciem musi być on dokładnie oczyszczony. Używana rtęć musi być również całkowicie czystą. Powierzchnię rtęci w naczyniu „A" oczyszcza się dodatkowo przez zalanie jej cienką warstwą wody i zebranie zanieczyszczeń przy pomocy pasków czystej bibuły, aż do momentu osuszenia powierzchniowej warstwy rtęci. Membrana „M" wykonana jest z arkusika grubego celofanu, założona w zwilżonym stanie na obudowę anody „D" i umocowana na niej przy pomocy pierścienia gumowego „G". W razie nieużywania aparatu dolny koniec obudowy anody „D" powinien być włożony do naczynia z wodą destylowaną, w celu niedopuszczenia do wyschnięcia membrany.

Po oczyszczeniu aparatury wprowadza się do naczynia „A" roztwór aminokwasów w ilości odpowiadającej 10 mg azotu. Roztwór dopełnia się wodą destylowaną tak, aby poziom cieczy sięgał do połowy wysokości naczynia „A".

Przez włączenie strumienia wody wodociągowej wprowadza się w krążenie rtęć oraz otwiera się przepływ 1/10 m H_2SO_4 (ca 10 l/godz.) Obudowę anody zanurza się do roztworu aminokwasów, tak, aby odstęp od membrany do powierzchni rtęci wynosił ca 30 mm i natychmiast włącza się prąd stały 220 V. Amperomierz winien wykazywać ca 1 A. W czasie elektrolizy roztwór należy uzupełniać wodą destylowaną do stałej początkowej objętości. Mimo silnego „gazowania" roztwór nie powinien się pienić; — pienienie wskazuje na złe oddzielenie białek — taki roztwór nie nadaje się do analizy. Koniec elektrolizy poznaje się po zmniejszeniu się natężenia prądu, który dla opisanej aparatury spada do ca. 0,2 — 0,3 A. Czas odsalania wynosi jedną do kilku godzin, w zależności od ilości soli. Jeśli natężenie prądu nie opada przy końcu elektrolizy, wskazuje to na jakiś błąd wykonania jak np. złe krążenie rtęci, obecność kwasu octowego lub innych słabych kwasów w roztworze, uszkodzenie membrany itp.

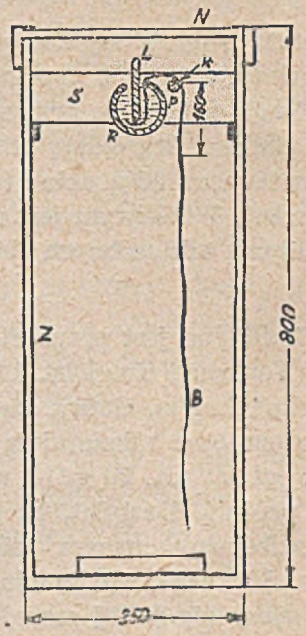
Dla ułatwienia obsługi aparatury, aparat może posiadać urządzenie alarmowe świetlne lub akustyczne, sygnalizujące koniec elektrolizy. Impulsem dla takiego urządzenia jest spadek natężenia prądu.

Po skończeniu odsalania wyłącza się prąd i natychmiast (aby uniknąć wstecznej dyfuzji kwasu siarkowego do roztworu) wyjmuje obudowę anody „D". Roztwór przenosi się ilościowo do kolby destylacyjnej (za pomocą pipety i wody destylowanej) i odparowuje w próżni do suchości w temperaturze poniżej 50°C. Suchą pozostałość rozpuszcza się w 1 ml wody destylowanej i roztwór ten (zawierający 10 mg N/ml), albo natychmiast używa się do chromatografii, albo zabezpiecza się od mikrobiologicznego rozkładu przez dodanie paru kropli toluenu i przechowywanie w lodówce.

Wykonanie chromatogramu: Do wykonania chromatogramu używa się arkusza bibuły filtracyjnej 570 mm × 465 mm firmy Whatman Nr 1 (gęsta) lub Nr 4 (szybko sącząca). W jednym narożu po 6 cm od krawędzi naznacza się ołówkiem delikatny krzyżyk. To miejsce zwilża się 0,05 ml odsolonego roztworu aminokwasów (= 0,5 mg N). Roztwór wkrapla się bardzo powoli z mikropipety przy jednoczesnym podmuchu ciepłego powietrza (foen fryzjerski). Powstała sucha plamka powinna mieć średnicę ca 0,5 cm. Na krawędzi arkusza można ołówkiem wpisać numer próbki.

Następnie arkusz wkłada się krótszą krawędzią, bliższą krzyżyka, do rynienki napełnionej fenolem i przyciska listewką szklaną. Opuszczony wolno arkusz, przegina się na pręcie szklanym przyległym do krawędzi wanienki i wolno zwisa na dół. Górny poziomy pas arkusza (ca 15 cm w dół od krzyżyka) zwilża się fenolem przy pomocy rozpylacza. Ma to na celu odsunięcie barwnego frontu tworzących się polifenolów na sam dolny brzeg arkusza. Następnie rynienkę wstawia się do prostopadłościennego zbiornika, na dno którego wprowadza się 1 ml stężonego amoniaku. Zbiornik zamyka się hermetycznie i pozostawia w możliwie stałej temperaturze pokojowej na 16—20 godzin.

Zbiornik wraz z rynienką przedstawiony jest w schematycznym przekroju na rysunku 2. Zbiornik „Z" i nakrywa „N" wykonane mogą być z drzewa lub szkła. Zamykane powinny być możliwie szczelnie dla uniknięcia strat rozpuszczalników i dla niezatruwania atmosfery. Wysokość zbiornika ca 80 cm; podstawa ca 250× 750 cm. Rynienka „R" wykonana jest z rury ze



Rys. 2

stali nierdzewnej, średnicy ca 35 mm i posiadającej u góry szczelinę szerokości ca 7 mm. Rynienka i pręt szklany „p", na którym przegina się zwisający arkusz bibuły „B", zamocowane są w ramie drewnianej „S" i wraz z nią mogą być wkładane do zbiornika i wyjmowane.

Używany fenol przygotowuje się z fenolu handlowego przez przedestylowanie go w próżni, nasycenie wodą (wytrząsanie w rozdzielaczu) i dodatnie 0,003% 8-hydroksychinoliny (zabarwia fenol na żółto) w celu przeciwdziałania szkodliwym domieszkom miedzi w bibule.

Arkusz bibuły po ukończonym „spływie" fenolowym wyjmuje się ostrożnie wraz z rynienką. Dolną jego krawędź osusza się delikatnie skrawkami bibuły i zakłada na nią uchwyt aluminiowy o szczękach szerokości ca 50 cm. Arkusz podnosi się przy pomocy trzymanego lewą ręką uchwytu do góry i wyjmuje z rynienki po usunięciu przytrzymującej listewki szklanej „L". Zwisający, krzyżykiem do dołu, arkusz chwyta się trzymanym w prawym ręku podobnym uchwytem aluminiowym za krawędź boczną, bardziej odległą od krzyżyka; arkusz obraca się o 90 stopni i usuwa trzymany w lewej ręce uchwyt. Przy pomocy uchwytu arkusz zawiesza się w suszarce z podmuchem gorącego powietrza (temp. 40° C) aż do zupełnego wyschnięcia (ca 1—2 godz.).

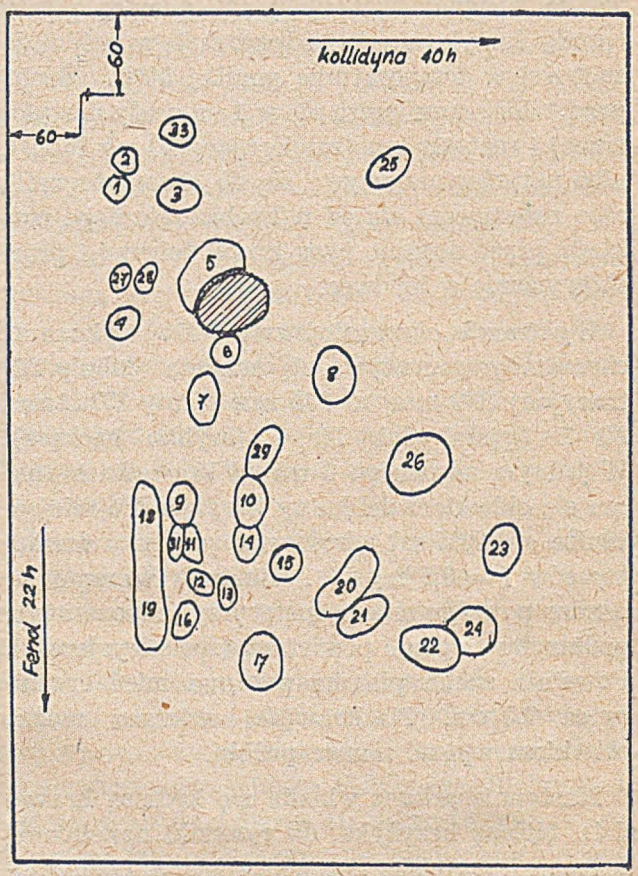
Gdyby na brzegu (dolnym w czasie spływu fenolowego) utworzyły się żółte plamy polifenolowe, wówczas obcina się wąski pas arkusza.

Suchy arkusz poddaje się następnie spływowi kollidynowemu w sposób zupełnie analogiczny jak dla fenolu z tym, że arkusz wkłada się do rynienki dłuższą krawędzią bliższą krzyżyka i że spływ trwa ca 40 godzin (czasem wystarcza 24 godz.). Właściwym jest używanie dla fenolu i kollidyny, tak osobnych zbiorników jak i rynienek.

Używana kollidyna jest preparatem handlowym firmy: Yorkshire Tar Dist. Ltd. — Cleckheaton (Yorks) Anglia. Gotuje się ją 8 godzin pod chłodnicą zwrotną z dodatkiem stałego nadmanganianu potasu (ca. 20 g/l) i następnie destyluje pod próżnią. Destylat, który musi być całkowicie bezbarwny nasyca się następnie wodą. Arkusz bibuły po ukończeniu spływu kollidynowego suszy się w tej samej pozycji i w tych samych warunkach, co po spływie fenolowym, jedynie czas suszenia może być krótszy. Następnie arkusz spryskuje się butanolowym roztworem ninhydryny (0,1% roztwór ninhydryny w czystym butanolu nasyconym wodą + 1% kw. octowego), po czym suszy się w suszarce w strumieniu nieogrzewanego powietrza. Suchą bibułę wkłada się do suszarki o temperaturze 80—100° C na 3—5 min. dla wywołania kolorów. Następnie poszczególne plamy barwne obrysowuje się ołówkiem i oznacza numerami wg sporządzonej uprzednio „mapy aminokwasów". Kolory plam określa się w dziennym świetle opierając najlepiej arkusz o szybę okienną, natychmiast po całkowitym ostygnięciu papieru. Typowa „mapa aminokwasów" przedstawiona jest na rysunku 3. Poszczególne numery oznaczają:

1) sól kwasu hydroksylizyno fosforowego, 2) glutation, 3) kwas asparaginowy, 4) kwas etanoloaminofosforowy, 5) kwas glutaminowy, 6) seryna, 7) glikokol, 8) tauryna, 9) glutamina, 10) alfa-alanina, 11) beta-alanina, 12 kwas gama-aminomasłowy, 13) tlenek sulfometioniny, 14) hydroksyprolina, 15) kwas alfa-aminomasłowy, 16) karnozyna, 17) prolina, 18) lizyna, 19) arginina, 20) walina, 21) etanoloamina, 22) leucyna, 23) tyrozyna, 24) fenyloalanina, 25—27) nieokreślone, 28) lantionina, 29) treonina, 30—31) nieokreślone, 32) metylohistydyna.

Barwa plam wywołanych ninhydryną jest zwykle niebiesko-purpurowa. Tylko prolina jest żółta, hydroksyprolina brązowo-żółta, a metylohistydyna zielonawo-szara. Plamy czasami o kształcie półksiężyca spowodowane są zachodzącymi na nie niewidocznymi plamami substancji nie reagujących z ninhydryną co poglądowo przedstawione jest na rys. 3 — plama 5.



Rys. 3

Uwagi ogólne: Przy wykonywaniu chromatogramu trzeba mieć zawsze na uwadze, że położenie plam na arkuszu bibuły jest funkcją wielu parametrów. Dlatego warunki wykonywania tak „mapy aminokwasów" (przy pomocy syntetycznych mieszanin aminokwasów o znanych składach) jak i właściwych oznaczeń muszą być zawsze takie same. Szczególnie ważny jest ten sam gatunek bibuły i rozpuszczalników, ich jednakowe wysycenie wodą, te same temperatury i czasy spływów oraz stałe ilości aminokwasów i substancji obcych. Odległość od poziomu rozpuszczalnika w rynience do pierwotnego śladu aminokwasów (krzyżyka) musi też być stałą.

Bibuła: Do wykonania chromatogramu nadaje się nietylko bibuła firmy Whatman Nr 1 i 4, ale również każda inna bibuła odpowiadająca następującym warunkom: 1) grubość, gęstość i inne własności bibuły muszą być równomierne w danym arkuszu i w całej danej partii używanej do analizy, 2) bibuła nie może posiadać znaczniejszych zanieczyszczeń metali ciężkich i ligniny, 3) gęstość bibuły powinna warunkować odpowiednią szybkość poruszania się frontu cieczy. Aagren i Nilsson stosuje np. bibułę szwedzką (Munktell/OB), wycinając arkusze 37 × 28 cm, zawsze w tym samym kierunku papieru. Bibuła nawet najlepszego gatunku posiada szereg wad: papier działa nie tylko jako nośnik fazy wodnej, ale jest też częściowo adsorbentem powodując przez to rozmywanie konturów plam. Papier zawiera też pewne ilości nierównomiernie rozłożonych substancji reagujących z ninhydryną i interferujących też w innych oznaczeniach co *a priori* uniemożliwia dokładną analizę ilościową. Jest również częściowo rozpuszczalnym w wodzie, którą to własność można tylko chwilowo usunąć przez długotrwałą ekstrakcję bibuły wodą, — wysuszenie takiej bibuły powoduje ponowne powstanie składników rozpuszczalnych, prawdopodobnie produktów degradacji końcówek łańcuchów celulozowych (Ottesen).

Fenol: Używany fenol musi być wolny od barwnych zanieczyszczeń i produktów utlenienia. Aagren i Nilsson stosowali też jako substancję przeciwdziałającą szkodliwym domieszkom miedzi w bibule, 0,1% dodatek kupronu do fenolu przy jednoczesnym 12 godz. „spływie" wstępującym. „Spływy" wstępujące i zstępujące porównywali Williams i Kirkby.

Dla otrzymania ostrzejszego rozdziału aminokwasów spływ fenolowy przeprowadzano w atmosferze amoniaku lub etyloamin.

Kollidyna: Ponieważ czysta 2,4,6 kollidyna (trójmetylopirydyna) jest trudną do otrzymania, Dent poleca stosować frakcję zasad pirydynowych, destylującą w ca 160° C (kollidyny i lutydyny).

Zamiast kollidyny de Verdier i Aagren stosowali spływ 9 godz. mieszaniną 35% obj. pirydyny, 35% obj. alkoholu amylowego i 30% wody.

Z innych rozpuszczalników stosowano też lutydyny, butanol, niższe kwasy tłuszczowe itp.

Roztwór ninhydryny: Ninhydryna (triketohydrindene hydrate) musi pochodzić z pewnego źródła. Dodatek kwasu octowego stosuje się w celu zakwaszenia „alkalicznych pól" powstałych na bibule wskutek rozdziału jonów soli. Plamy barwne źle wychodzą przy reakcji alkalicznej. Przegrzanie arkusza w czasie jego wywoływania również powoduje zniknięcie zabarwienia. Dlatego niektórzy (Dent) radzą pozostawienie arkusza na kilkanaście godzin w temperaturze pokojowej, zamiast kilkuminutowego ogrzewania w suszarce.

Podziękowanie: Autor wyraża podziękowanie Kierownikowi Carlsbergfondets Biologisk Institut w Kopenhadze dr A. Fischerowi za pozwolenie pracy i gościnność w Instytucie, dr. T. Astrup za zezwolenie zapoznania się z techniką oznaczania aminokwasów i inż. A. Stage za bezpośrednie wprowadzenie w ten dział analityki biochemicznej.

Summary

Some practical principles of partition chromatography on filter paper are reviewed with special consideration of the aminoacid analysis.

Literatura

1. Consden R., Gordon A. H., Martin A. J. P. — Biochem. J. 38 (1944) 224; 41 (1947) 590; 42 (1948) 443.
2. Consden R. — Nature 162 (1948) 359.
3. Gordon A. H. — Z. angew. Ch. 61 (1949) 367.
4. Martin A. J. P. — Endeavour 6 (1947) 21.
5. Dent C. E. — Biochem. J. 41 (1947) 240; 43 (1948) 169.
6. Aagren G., Nilsson T. — A. Ch. Scand. 3 (1949) 525.
7. de Verdier C. H., Aagren G. — A. Ch. Scand. 2 1948 (783).
8. Williams R. J., Kirkby H. — Sience 107 (1948) 481.
9. Partridge S. M. — Bochem. J. 42)1948) 238, 251.
10. Flood H. — Z. anal. Ch. 120 (1930) 327.
11. Hopf P. P. J. — J. Ch. Soc. — (1946) 785.
12. Datta S. P. i współprac. — Nature 164 (1949) 673.
13. „Partition Chromatography" — Biochem. Symp. Nr 3. Cambridge 1949.

Krótki zarys biochemii rosyjskiej

B. Skarżyński

Biochemia jest młodszą siostrą fizjologii i produktem stosowania chemicznych pojęć i chemicznych metod badawczych do wyjaśnienia zjawisk życiowych. Oczywistym jest więc, że naród, który w dziedzinie fizjologii wywarł niezatarte piętno na głównych etapach rozwoju tej nauki i że kultura, która wydała Sieczenowa, Pawłowa, Wwiedeńskiego i Uchtomskiego, nie mogły pominąć chemicznego punktu widzenia w rozpatrywaniu zjawisk życiowych. Jakkolwiek biochemia, jako odrębna gałąź nauki o życiu rozwinęła się w Rosji dopiero w ostatnich dziesiątkach lat, ściśle mówiąc od chwili rozpoczęcia się ery socjalizmu, rosyjscy fizjologowie roślin i zwierząt już w ubiegłym wieku wnieśli cenny wkład do poznania chemizmu zjawisk życiowych.

Michał Łomonosow (1711 — 1765) słusznie czczony w Rosji jako zasłużony pionier nauk przyrodniczych, wykazujący rozległą działalność w różnych dziedzinach tych nauk, był również pierwszym, który w Rosji odważył się zastosować chemiczne pojęcia do nauk biologicznych. W r. 1747, na 19 lat przed Lavoisierem, wypowiedział twierdzenie, że oddychanie zwierząt jest w zasadzie procesem chemicznym, identycznym ze spalaniem się substancji organicznych. W kilkadziesiąt lat później akademik K. Kirchner (1764 — 1833) opisał po raz pierwszy rozpad skrobi na maltozę w ziarnach kiełkującego jęczmienia. Miało to miejsce na 20 lat przed odkryciem diastazy słodu we Francji przez Payena i Persoza.

Znamiennym jest fakt, że w ciągu całego XIX wieku rozwinęła się w Rosji zaledwie tylko jedna gałąź biochemii, mianowicie chemia procesów życiowych roślin. W zakresie biochemii zwierzęcej dokonano w tym czasie szeregu ważnych odkryć, ale nie było większego nacisku, by potraktować ją jako poszczególną gałąź nauki o życiu zwierząt. Pionierem biochemii roślin w Rosji był genialny botanik K. A. Timiriaziew (1843 — 1920), który znaczną część swego pracowitego twórczego życia poświęcił zagadnieniom przyswajania CO_2 przez rośliny. Położył on wielkie zasługi w dziedzinie charakteryzowania własności chemicznych i fizycznych zieleni roślinnej — chlorofilu i szczególnie sumiennie opracował zagadnienie bilansu energetycznego fotosyntezy w roślinach. W tym zakresie stworzył Timiriaziew szkołę biochemików roślinnych, z których szczególnie wymienić należy I. P. Borodina i W. N. Liubiemieńkę (1873 — 1937). Badacze ci po raz pierwszy otrzymali w postaci krystalicznej jedną z pochodnych chlorofilu, która stała się punktem wyjścia dla większości późniejszych badań nad strukturą chemiczną tego jednego z najważniejszych związków organicznych w przyrodzie ożywionej. Zasłużonym badaczem chemii składników ciał zieleni był długoletni profesor botaniki na rosyjskim uniwersytecie w Warszawie, M. S. Cwiet (1872 — 1919). Największą zasługą Cwieta było opracowanie metody, tzw. *chromatografii,* umożliwiającej rozdzielanie od siebie pokrewnych związków chemicznych, na zasadzie ich różnej zdolności do adsorbowania się na powierzchniach. Przez długie lata metoda ta pozostawała w zupełnym zapomnieniu, do czego w niemałej mierze przyczynił się pełen temperamentu, najpoważniejszy przeciwnik naukowy Cwieta, nasz znakomity badacz chlorofilu, L. Marchlewski. Wprowadzona ponownie do nauki przed 20 laty chromatografia stała się dziś jedną z najcenniejszych metod analitycznych i preparatywnych, a dzisiejszy stan biochemii bez chromatografii byłby wprost nie do pomyślenia.

Wybitna i bogata indywidualność Timiriaziewa wywarła bardzo silny wpływ na dalszy rozwój fizjologii roślin w Rosji, nadając jej zdecydowanie chemiczny kierunek. Najwybitniejszym z uczni Timiriaziewa był D. N. Prianisznikow (1865 — 1947), twórca współczesnej nauki o przemianie azotowej w organiźmie wyższych roślin, niezmiernie zasłużony dla chemii roślinnej dzięki temu, że dał nowoczesne podstawy naukowe dla stosowania nawozów azotowych.

S. P. Kostyczew (1877 — 1931) rozbudował współczesną naukę o oddychaniu roślin i przeprowadził szereg podstawowych badań w zakresie chemii procesów fermentacyjnych. W związku z tym zaznaczyć należy, że L. A. Iwanow w r. 1905 był jednym z pierwszych, którzy zwrócili uwagę na decydującą rolę jaką odgrywają fosforany i ich organiczne połączenia w fermentacji alkoholowej, tworząc tym samym podwaliny dla późniejszych epokowych

badań *Hardena, Robisona, Meyerhoffa i Parnasa.*

Na czysto chemiczne tory wprowadzili fizjologię roślin właściwy twórca nowoczesnej biochemii w Związku Radzieckim, A. N. Bach oraz uczeń Timiriaziewa W. J. Palladin (1859 — 1922). Przedmiotem dociekań obu tych znakomitych uczonych był mechanizm procesów utleniania w tkankach roślinych. Na podstawie wcześniejszych badań Bacha rozwinął Palladin teorię dominującą przez długie lata w biochemii roślinnej, która przypisywała decydującą rolę w oddychaniu roślin powstawaniu związków typu nadtlenków i dostosowanym do nich enzymom — peroksydazom. Jakkolwiek dziś wiadomo, że poglądy W. J. Palladina mogą znaleźć zastosowanie tylko w pewnych określonych przypadkach procesów utleniania w organiźmie roślinnym, to jednak podkreślić należy, że Palladin był jednym z pierwszych, który odważył się wytłumaczyć oddychanie roślin łańcuchem konkretnych reakcji enzymatycznych, zadając w ten sposób ostateczny cios witalistycznym poglądom w tej dziedzinie. Dziś czołowym biochemikiem roślin w ZSRR jest uczeń i następca Bacha, A. I. Oparin, znany szczególnie w świecie naukowym dzięki swym interesującym koncepcjom dotyczącym pochodzenia życia na kuli ziemskiej. Spośród współczesnych radzieckich biochemików pracujących w dziedzinie chemii roślin wymienić jeszcze należy A. L. Kursanowa, zajmującego się szczególnie enzymologią roślinną oraz W. W. Lepieszkina i A. R. Kizela, zasłużonych badaczy na polu fizykochemii protoplazmy.

Szczególne zasługi należy przypisać nauce rosyjskiej w dziedzinie biochemii drobnoustrojów. Odkrycie bakterii przyswajających atmosferyczny azot, zbadanie w ogólnych zarysach warunków, w jakich zachodzi ten podstawowy dla życia na ziemi proces, oraz wyjaśnienie jego roli w rozwoju świata roślinnego, będzie zawsze związane z nazwiskiem S. N. Winogradzkiego (r. 1856). Uczeń jego W. L. Omeliański (1867 — 1928) stał się twórcą nauki o zawiłych procesach chemicznych, stanowiących istotę fermentacji błonnika przez bakterie gleby. N. G. Chołodny rozbudował szeroko wiadomości o tzw. bakteriach żelazistych i o przemianie żelaza w przyrodzie pod wpływem tych drobnoustrojów. Wspomnieć na tym miejscu należy, że D. O. Iwanowski (1864 — 1920) pierwszy wykazał, że tzw. choroba mozaikowa tytoniu i innych roślin przenosi się z jednej rośliny na drugą za pośrednictwem wolnych od komórek soków zakażonej rośliny. Był on więc nie tylko odkrywcą wirusów, ale już wtedy zaryzykował twierdzenie, że zarazek choroby mozaikowej nie jest żadnym biologicznie zorganizowanym tworem. Dopiero w 30 lat później przypuszczenia Iwanowskiego znalazły w nauce doświadczalne potwierdzenia sprowadzając tym samym dziedzinę zarazków przesączalnych w zakres chemii.

Wspominaliśmy już o tym, że w ubiegłym stuleciu zagadnienia z zakresu biochemii zwierząt traktowane były raczej ubocznie, niemniej jednak fizjologowie rosyjscy posługując się metodami chemicznymi dokonali w tej dziedzinie wielu ważnych odkryć. Danilewski w 1862 r. po raz pierwszy zdołał oddzielić od siebie dwa odrębne enzymy występujące w jednym i tym samym soku trawiennym, mianowicie oddzielił amylazę od trypsyny zawartej w soku trzustkowym. Osiągnął wynik ten stosując metodę wybiórczej adsorpcji, a więc metodę, która w 60 lat potem w rękach Willstätera stała się podstawowym sposobem postępowania w preparatyce enzymów. Danilewski był również pierwszym, który w 1881 r. przeprowadził systematyczne badania chemiczne nad białkami mięśni, charakteryzując bliżej najważniejsze białko włókienek mięsnych — myozyn. W roku 1896 fizjolog Czagowiec w Kijowie sformułował hipotezę tłumaczącą istotę procesów pobudzenia mięśni i nerwów przemieszczeniem jonów w żywej tkance. W 2 lata później hipoteza ta opracowana matematycznie przez Nernsta stała się podstawową zdobyczą elektrofizjologii.

Szczególne znaczenie dla rozwoju badań nad problemami biochemii zwierząt w Rosji posiadało powstanie Instytutu Medycyny Doświadczalnej w Petersburgu w r. 1891, w którym stanowisko kierownika oddziału chemicznego objął powołany ze Szwajcarii, najwybitniejszy biochemik polski Marceli Nencki. Ścisła współpraca Nenckiego z genialnym Pawłowem, który w tym czasie w instytucie przeprowadzał swe epokowe badania nad fizjologią trawienia, doprowadziła do rozbudowania na wielką skalę chemii soków trawiennych i do stworzenia kadry młodych fizjologów rosyjskich, o gruntownym wykształceniu chemicznym. Było to zapoczątkowanie pierwszych systematycznych, obliczonych na dalszą metę badań z zakresu biochemii zwierząt w Rosji. Kontynuatorem współpra-

cy chemii z fizjologią, zainicjowanej przez Nenckiego w pracowni Pawłowa, był E. S. London (1868 — 1936), twórca metody angiostomii, umożliwiającej analizę krwi przepływającej przez poszczególne narządy wewnętrzne zwierząt bez naruszenia normalnych warunków bytowania zwierzęcia.

Najwybitniejszym reprezentantem tego okresu biochemii rosyjskiej był W. S. Gulewicz, zmarły bezpośrednio przed wybuchem II Wojny Światowej, znakomity badacz chemii mięśni, odkrywca charakterystycznych składników tej tkanki — anzeryny i karnozyny.

Imponujący i szybki rozwój biochemii zwierząt w Rosji datuje się jednak właściwie dopiero od czasów Rewolucji Październikowej i wiąże się nierozerwalnie z nazwiskiem wspomnianego już A. N. Bacha. Znakomity ten badacz, który znaczną część swego życia za czasów carskich spędził poza granicami Rosji jako uchodźca polityczny, korzystając z wydatnego poparcia władz radzieckich rozpoczął bardzo ożywioną organizacyjną działalność. Powstał szereg instytutów badawczych, poświęconych wyłącznie problemom biochemicznym. Dokoła siebie zgromadził Bach grono wybitnie uzdolnionych uczni, którzy kierowani przez swego mistrza otwierali dla nauki radzieckiej coraz nowe dziedziny biochemii. I. B. Zbarski rozbudował szeroko badania chemiczne nad złośliwymi nowotworami oraz wyczerpująco opracował zagadnienie przenoszenia aminokwasów w ustroju zwierzęcym przez czerwone ciałka krwi. W. N. Orechowicz zorganizował rozległe badania nad składnikami chemicznymi białek z różnych narządów zwierzęcych i roślinnych. A. W. Palladin, znakomity przedstawiciel biochemii ukraińskiej rozwinął w Moskwie i Charkowie bardzo ożywnioną działalność naukową w różnych gałęziach biochemii, rozszerzając szczególnie zasób naszych wiadomości o składzie chemicznym mózgu, o zmianach chemicznych, występujących w mięśniach podczas pracy oraz z zakresu fizjologii witaminy *C*. Szczególnie jednak podkreślić należy badania małżonków W. A. Engelhardta i N. Liubimowej, którzy stworzyli nową epokę w biochemii mięśni, wykazując ścisły związek między zmianami jakim ulega kurczliwe białko — myozyn, a rozkładem kwasu adezynotrójfosforowego, zasadniczego składnika mięśni i źródła ich energii.

Na szczególną uwagę zasługuje kierunek badań, stworzony i rozwinięty przez A. E. Braunsteina i M. G. Kricmana w Moskwie. Badacze ci opisali po raz pierwszy proces tzw. transaminacji, podstawowej reakcji biochemicznej zachodzącej w żywych ustrojach w toku przemiany białek. Badania Braunsteina i jego współpracowników z tego okresu stanowią przełomowy moment dla rozwoju nauki o przemianie białek i otwierają zupełnie nowe aspekty w zakresie gospodarki azotem w ustroju zwierzęcym, stanowiąc jedno z najwspanialszych osiągnięć biochemii w ostatnich kilkunastu latach. Z badań chemicznych bezpośrednio wiążących się z problemami lekarskimi zwrócić należy uwagę na pracę L. Stern (1878) i jej współpracowników nad przenikaniem różnych związków chemicznych z krwi do płynu mózgordzeniowego oraz L. Szabada o substancjach rakotwórczych, powstających w organiźmie zwierzęcym.

Wymienić należy jeszcze ciekawe badania z zakresu biochemii porównawczej prowadzone przez Ch. S. Kosztojanca i bardzo ciekawe oryginalne badania z zakresu chemii białek prowadzone przez znakomitego organika N. D. Zielińskiego.

Związek Radziecki jest ojczyzną zupełnie nowej i ważnej gałęzi biochemii, mianowicie tzw. *biogeochemii*. Twórca tego kierunku badań W. I. Wiernadzki (1863 — 1945) w ciągu wieloletnich badań opracował gruntownie zagadnienie wędrówki poszczególnych pierwiastków chemicznych pomiędzy martwym otoczeniem świata żyjącego, a zbiorowiskiem istot żyjących na powierzchni ziemi, czyli tzw. biosferą. W badaniach swych Wiernadzki zwrócił szczególną uwagę na tzw. mikropierwiastki, tzn. pierwiastki występujące tylko w śladach w ustrojach żywych, niemniej posiadające doniosłe znaczenie dla procesów życiowych. Badania Wiernadzkiego posiadają nie tylko olbrzymią wartość ogólnobiologiczną, jaką nowy sposób rozpatrywania zależności między światem ożywionym, a przyrodą martwą, lecz również jako bardzo cenną teoretyczną podstawę dla różnych gałęzi nauk rolniczych. Kontynuacja prac Wiernadzkiego w Związku Radzieckim jest cechą charakteryzującą rozległość horyzontów biochemii radzieckiej, która dziś rozwijając się w szczególnie dogodnych warunkach, wysuwa się na czołowe miejsce biochemii światowej.

Summary

A summary of the evolution of russian biochemistry is given.

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

W sprawie klasyfikacji sorbentów i jonitów

W. Świętosławski

W chwili obecnej kilka pracowni Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej oraz kilka Zakładów uniwersyteckich opracowuje metody badania i stosowania wymieniaczy jonowych i tzw. chromatograficznego rozdzielania mieszanin. W związku z tym i pod wpływem dokonanych obserwacji własnych powstała myśl o celowości opracowania klasyfikacji, a zarazem słownictwa polskiego dla tej nowej dziedziny wiedzy, która rozwija się obecnie bardzo szybko.

W roku 1949 autor miał na ten temat referat na posiedzeniu pracowników naukowych Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, powtórzył go na konwersatorium prowadzonym wspólnie przez kierowników Zakładów Chemii Nieorganicznej i Fizycznej Uniwersytetu i Politechniki celem wysłuchania opinii Kolegów o racjonalności wprowadzenia pewnych terminów. Użycie niektórych wyrazów omówione było również ze specjalistami w zakresie polonistyki.

Ogłoszenie tej krótkiej notatki wydaje się celowe ze względu na to, że w najnowszych monografiach zagranicznych nie podjęto dotychczas próby klasyfikacji w znaczeniu niżej podanym.

Próba klasyfikacji nie ogranicza się zazwyczaj tylko do formalnego przyjęcia tego lub innego podziału. Sugeruje ona często stosowanie odpowiednich metod badawczych, przestrzega również przed możliwością lekceważenia pewnych przemian wtórnych, które mogą zniekształcić wyniki badań przeprowadzonych w założeniu, że natura zjawiska jest mniej złożona, aniżeli jest w rzeczywistości.

Sorbenty i jonity doskonałe i niedoskonałe. Jest rzeczą wskazaną wydzielić w osobną grupę te *sorbenty* i *jonity doskonałe*, z których pierwsze posiadają wyłączną zdolność adsorbowania cząsteczek elektrooobojętnych, a drugie — wymiany jonowej. Przymiotnik *doskonały* podkreśla, że obok tego nie występują żadne inne przemiany wtórne.

Doświadczenie wskazuje, że liczba doskonałych sorbentów i jonitów (wymieniaczy jonowych) jest ograniczona, a to dlatego, że sorbenty przeważnie posiadają pewną liczbę grup kwasowych lub zasadowych wbudowanych lub też cząsteczki kwasów lub zasad zaadsorbowanych. Dzięki temu sorbenty takie mogą odgrywać częściowo rolę jonitów. Z drugiej strony jonity przeważnie posiadają rozwiniętą powierzchnię tak, że obok wymiany jonowej mogą adsorbować pewne, czasem dość znaczne ilości substancji z roztworu. Proponuje się, aby sorbenty takie i jonity nazywać *niedoskonałymi*. Celem scharakteryzowania, która z wymienionych funkcji przeważa, należy je nazywać *sorbento - jonitami* i *jonito - sorbentami*, przyjmując, że druga część nazwy podkreśla tę cechę substancji, która w niej przeważa. Należy również zachować stosowany za granicą zwyczaj charakteryzowania jonitów, dzieląc je na jedno-dwu-trój- i wielofunkcyjne w zależności od liczby rodzajów posiadanych grup kwasowych lub zasadowych. Tak więc sulfonowany węgiel posiadający grupy sulfonowe, karboksylowe i wodorotlenowe nazwiemy trójfunkcyjnym.

Zagadnienie zastąpienia wyrazu metoda *chromatograficzna*, przez wyrazy *metoda selektywnej adsorpcji* powinno pozostać otwarte, ponieważ historyczna nazwa chromatografii przyjęła się zarówno w kraju, jak też za granicą. Termin selektywna adsorpcja odtwarza jednak lepiej procesy zachodzące na sorbentach, zwłaszcza sorbentach doskonałych.

Zagadnienie klasyfikacji komplikuje się nieco z powodu powszechnie znanego zjawiska pęcznienia jonitów. Występuje ono również w pewnej, dość licznej grupie sorbentów. Gdy-

by więc uznać, że pęcznienie jest zjawiskiem wtórnym, nie związanym organicznie z procesem wymiany jonowej lub z adsorpcją, praktycznie trzebaby było stwierdzić, że właściwie nie ma ani sorbentów, ani jonitów doskonałych lub do nich zbliżonych. Dlatego też wydaje się bardziej wskazane uważać zjawisko pęcznienia, jako cechę ogólną i podstawową wówczas, gdy pęcznienie związane jest z adsorpcją rozpuszczalnika. W przypadku jednak gdy adsorpcja polega na selektywnym pochłanianiu jakiegoś innego składnika z roztworu aniżeli rozpuszczalnik, wskazane jest zaliczyć dany sorbent, czy też jonit, do grupy niedoskonałych.

Procesy wtórne, zachodzące na niedoskonałych sorbentach lub jonitach. Poza głównym procesem zachodzącym na adsorbencie lub jonicie, mogą zachodzić przede wszystkim następujące przemiany wtórne: 1. chemisorpcja, 2. reakcje katalizowane przez sorbent lub jonit, 3. adsorpcja lub absorpcja na jonitach lub wymiana jonowa na sorbentach. Procesy wtórne utrudniają częstokroć wykonanie zamierzonej operacji zwłaszcza, gdy się sorbentów lub jonitów używa do celów badawczych i analitycznych, jednakże zdarza się również, że procesy wtórne są dla operacji technologicznych korzystne. Wówczas dokładne poznanie natury wtórnego procesu może doprowadzić do bardziej racjonalnego wyzyskania tych ciał o powierzchni czynnej. Dotyczy to zwłaszcza kationitów otrzymywanych przez sulfonowanie węgla kamiennego. W wyniku tej reakcji otrzymuje się z reguły kationit, będący również środkiem silnie adsorbującym z roztworu substancje, zwłaszcza organiczne. Wyzyskanie tej własności bywa dla prowadzonego procesu technologicznego korzystne. Dlatego też dążyć należy, aby ogólne metody badania jonitów opracowane zostały tak, aby oceniać zarówno zdolność wymienną jonitu jak też jego zdolność sorpcyjną.

W przypadku stosowania sorbentów lub jonitów do badań roztworów niewodnych lub układów zawierających wodę w mieszaninie z innymi rozpuszczalnikami, należy dążyć do najbardziej dokładnego poznania własności adsorpcyjnych i absorpcyjnych sorbentów, względnie jonitów w stosunku do użytych rozpuszczalników.

Propozycje dotyczące słownictwa. Proponuje się: używanie terminów *kolumna jonitowa i wymiennik jonowy* jako synonimowych; zamiast wyrazów *kationit* i *anionit* używać jako synonimów wymieniacz kationowy i anionowy; kolumnę nazywać *wyczerpaną*, gdy w umieszczonym w niej jonicie zostaną zamienione wszystkie jony zdolne do wymiany.

Kolumna wypełniona jonitem lub sorbentem posiada *doprowadzenie* dla *wcieku*, (cieczy doprowadzonej) i *odprowadzenie dla wycieku* (cieczy opuszczającej kolumnę). Uważać należy, że jonit umieszczony w kolumnie osiągnął stan równowagi *z wciekiem*, jeżeli *skład wycieku równy jest składowi wcieku.*

Notujemy też *przeskok* jonów lub substancji adsorbowanej (sorptywu) gdy pojemność sorbentu lub jonitu została wyczerpana. Nieprawidłowe działanie kolumny uzależnione bywa od przesączania się przez nią jonów lub sorptywów przed jej wyczerpaniem. Usuwając substancje zaadsorbowane używamy desorbentów (eluentów substancji desorbujących).

Pojemnością sorbentu lub jonitu nazywać należy liczbę wskazującą, ile gramo-cząsteczek lub równoważników gramowych pochłania lub wymienia jeden kilogram sorbentu, lub jonitu. Można również podawać liczby, wyrażając je w milimolach lub miligramowych równoważnikach w odniesieniu do jednego grama sorbentu lub jonitu. Wskazać należy, czy sorbent, względnie jonit, był odwodniony, i w jaki sposób to odwodnienie zostało wykonane.

Autor tej notatki zwraca się do Kolegów z prośbą o nadsyłanie uwag krytycznych i propozycji zmian, o ile by sugestie w niej zawarte budziły zastrzeżenia.

Summary

A classification of sorbents and ion exchangers has been suggested. It consists in dividing them into two groups: ideal and non-ideal sorbents and ionites (ion exchangers).

To the first group belong all the sorbents and ionites which are characterized by one function only, i. e. the sorbents possess exclusively the adsorption capacity, and the ionites the abiliy of ion exchange. On the contrary, the non-ideal sorbents are those which either possess acidic or basic groups as their integral part, or have them absorbed or adsorbed. In both cases the sorbents participate in ion exchange process. The ionites may possess the abiliy of adsorption or absorption of molecules from the solution and for this

reason they can act not only as ion-exchangers, but also as sorbents.

A suggestion is made that the common phenomena of swelling of the ionites and some sorbents, associated with the absorption of a relatively large quantity of water, do not interfere with the proposed classification. If, the sorpion however, of other molecules takes place in addition to the solvent, the non-ideality of sorbents and ionites should be stressed.

The term chromatography has to be retained, in spite of the fact that selective adsorption is a more reasonable term. The hisorical background, however, speaks for the retaining of this term.

It is suggested that the ionite is in equilibrium with the solution if the composition of the effluent is the same as that of the influent.

In addition, series of Polish terms for practical use have been proposed.

Fizyko-chemiczna metoda oznaczania stopnia utwardzenia tłuszczów

Z. Błaszkowska

Zasada metody polega na oznaczeniu stopnia utwardzenia tłuszczu za pomocą pomiarów temperatur topnienia w warunkach określonych.

Badania prowadzi się w szklanym termostacie wodnym, pozwalającym na powolne podwyższanie i obniżanie temperatur. Termostat zaopatrzony jest w termometr, mieszadło, grzałkę elektryczną lub palnik oraz wężownicę chłodzącą (rys. 1),

Tłuszcz utwardzony umieszcza się w termostacie obok termometru w małej probóweczce o średn. 9—10 mm, długości około 10 cm, przymocowanej do pręcika szklanego dnem do góry *). Tłuszcz wprowadza się do probówki przez roztopienie większej jego ilości na łaźni wodnej i wlanie około 1 ml pipetką na gorąco. Probówkę oziębia się szybko pod kranem w celu doprowadzenia do równomiernego zakrzepnięcia całej masy. Po zakrzepnięciu zawartości probówkę zatopioną lub zamkniętą szczelnie koreczkiem gumowym umieszcza się dnem do góry w termostacie w sposób opisany wyżej.

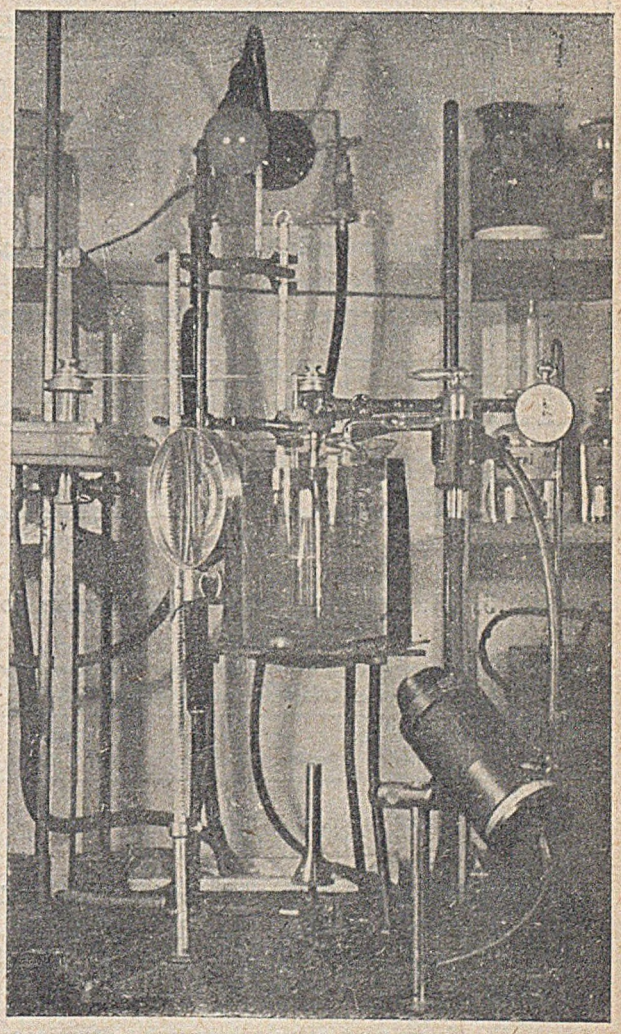
Podwyższanie temperatury w termostacie uskutecznia się bardzo powoli — z prędkością początkową ok. 0,5° na minutę (1° na 2 min.), pod koniec ok. 0,3° na minutę (1° na 3 min.). Obserwacje prowadzi się przez lupę oraz przy naświetleniu obserwowanego obiektu reflektorkiem.

Oznaczeniu podlegają zasadniczo trzy punkty:

a) temperatura nadtapiania brzegów menisku.

b) temperatura spływania po ściance probówki pierwszej kropli (mętnej),

c) temperatura opadnięcia całej masy w dół probówki.



Rys. 1.

*) Sposób umieszczenia podobny do zastosowanego w badaniach Prof. W. Świętosławskiego w Stanach Zjednoczonych.

U w a g a: Po opadnięciu w dół substancja nie jest jeszcze klarowna, lecz oznaczanie temperatury sklarowania jest zbędne, gdyż:

1) trudno jest zdecydowanie uchwycić moment sklarowania,
2) temperatura sklarowania zależy wybitnie od szybkości ogrzewania termostatu i od masy próbki. Temperatura całkowitego sklarowania leży w danych warunkach o około 2 — 3° powyżej temperatury spadku całej masy.

Przykłady pomiarów.

Tłuszcze uwodorniane w Pracowni Zjawisk Powierzchniowych

Próbka 1. Tłuszcz dobrze utwardzony (liczba jodowa 70,0).

Pomiar	Temperatury zaobserwowane (°C)		
	nadtapianie menisku	spływanie pierwszej kropli	spadek całej masy
1	32,0	34,0	35,0
2	32,1	34,1	35,2
3	31,9	33,8	34,8
Średnia	32,0	34,0	35,0

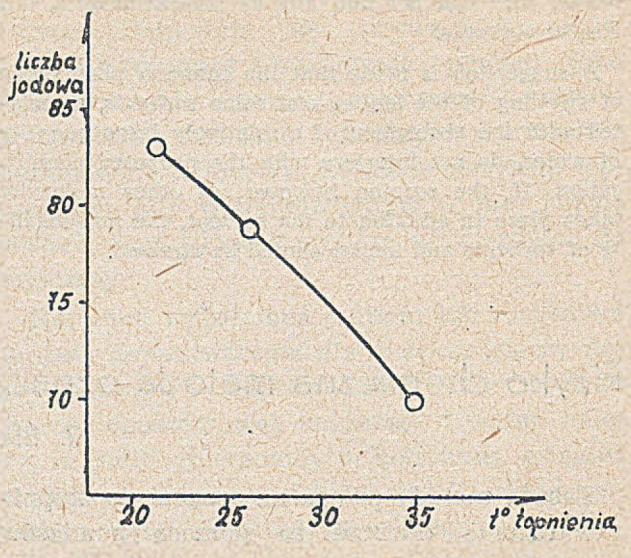
Próbka 2. Tłuszcz średnio utwardzony (liczba jodowa 79,3).

Pomiar	Temperatury zaobserwowane (°C)		
	nadtapianie menisku	spływanie pierwszej kropli	spadek całej masy
1	23,2	25,2	25,8
2	23,2	25,2	25,9
Średnia	23,2	25,2	25,8

Próbka 3. Tłuszcz źle utwardzony (liczba jodowa 83,7).

Pomiar	Temperatury zaobserwowane (°C)		
	nadtapianie menisku	spływanie pierwszej kropli	spadek całej masy
1	18,8	20,0	21,2

Wykres (rys. 2), przedstawiony na podstawie powyższych danych, podaje krzywą zależności między liczbą jodową, a temperaturą topnienia tłuszczów utwardzonych (temperatura spadku całej masy).



Rys. 2.

Zależność między liczbą jodową a temperaturą topnienia tłuszczów utwardzonych.

Metoda ta może być stosowana do szybkich badań kontrolnych w czasie trwania doświadczenia oraz do szybkiego ustalenia końca procesu uwodornienia badanej szarży.

S u m m a r y

The degree of fat hydrogenation is determined on the basis of the melting point measurements under defined conditions. Tests are carried out in the glass water-thermostat provided with thermometer, mechanical stirrer, cooling spirals and electric heating or burner.

The examined, hydrogenated fat is melted and about 1 ml sample is introduced into a small test tube (9—10 mm in diameter, 10 cm long). When rapidly cooled with tap-water the sample is caused to solidify uniformly. The test tube is then stopered or sealed and placed upside down in a thermostat, fastened near the thermometer bulb.

The temperature is raised very slowly by about 0,5 degree per minute (1° per 2 minutes) at the begining and about 0,3 degree per minute (1° per 3 minutes) at the end of the experiment.

The observations are made with the help of a magnifying glass and illumination lamp.

Three different points are determined:

1. The temperature at which the edges of the meniscus begin to melt.
2. The temperature at which the first melted drop comes down the walls of the test tube.
3. The temperature at which the whole melted mass comes down.

Some examples of the application of this method are presented. A diagram illustrating the correlation between the melting point and the iodine number is given.

The method can be used as a quick check of the fat hydrogenation process.

Termochemiczna metoda oznaczania pojemności jonitów

(Komunikat tymczasowy).

Z. Lisicki

W oparciu o metodę pomiarów porównawczych zostało opracowane termochemiczne wyznaczanie pojemności jonitów. Zastosowanie wspomnianej metody pomiarów porównawczych umożliwia eliminowanie całego szeregu poprawek oraz błędów doświadczalnych, płynących np. z tego, że pomiary wykonane były w zwykłym kalorymetrze, nie otoczonym płaszczem adiabatycznym lub izotermicznym.

Metoda może być stosowana w pracowniach fabrycznych, zaopatrzonych w jeden tylko termometr kalorymetryczny o dokładności $\pm$ 0,001 — $\pm$ 0,002°C.

Cechowanie kalorymetru przeprowadzono za pomocą reakcji zobojętnienia kwasu solnego ługiem sodowym. Przyjęto, że ciepło, wydzielane podczas tej reakcji, równe jest 13.700 kalorii. Dalsze doświadczenia wykonywano w tych samych warunkach co cechowanie układu kalorymetrycznego i dla tych samych temperatur początkowych pomiaru kalorymetrycznego.

Zastosowano metodę stopniowego zobojętnienia kationitu, w którym grupy kwasowe związane były elektrostatycznie z jonem wodorowym. Reakcja doprowadzała więc do stopniowego usuwania jonów wodorowych, przede wszystkim w miejscach, gdzie były one połączone z grupami kwasowymi o największej mocy. Proces zobojętnienia zachodzi prędko, wobec czego można było posługiwać się uproszczonym wzorem obliczania poprawki na promieniowanie. Zresztą ten sam wzór stosowano w pomiarach cechowania układu kalorymetrycznego, gdyby więc obliczenia za pomocą tego wzoru były związane z pewnym błędem, popełnialibyśmy taki sam mniej więcej błąd również w pomiarze oznaczania stałej kalorymetrycznej, stąd błędy te znosiłyby się całkowicie lub przynajmniej w takim stopniu, że nie mogłyby wpływać na ostateczny wynik doświadczenia.

Użyto metody kolejnego wprowadzania niewielkich ilości ługu sodowego do kationitu z grupami kwasowymi podstawionymi wodorem, obliczając ilości wziętych substancyj tak, aby ług był na początku w niedomiarze, a na końcu w nadmiarze. Przypuśćmy, że wprowadziliśmy n razy po a milimoli ługu sodowego o znanym stężeniu. Jeżeli wartości ciepła reakcji w dwóch lub kilku kolejnych pomiarach były jednakowe, wnioskowano, że zobojętniane są wciąż te same grupy kwasowe, albo nawet różne, ale o podobnej mocy. Gdy po wprowadzeniu kilku dawek ługu osiągano efekt cieplny równy zeru, lub ciepłu rozcieńczenia ługu wodą, uważano, iż wszystkie czynne grupy kwasowe zostały zobojętnione. Zwracano również uwagę na to, czy proces zobojętniania kończy się szybko, czy też potrzebny jest czas na dyfuzję ługu w głąb wymieniacza. Doświadczenia wskazywały, że dyfuzja jest dostatecznie prędka, gdyż przemiany cieplne trwały krótko.

Zbadano bardziej szczegółowo: sulfonowany węgiel „Escarbo" produkcji krajowej oraz syntetyczny kationit amerykański (nieznanej firmy). Niżej przytoczone są wyniki końcowe tych pomiarów.

Tablica Nr 1.

Nr	Nazwa	m	a	A
1	sulfo-węgiel	24,98	26,68	1,068
2	sulfo-węgiel	25,01	27,00	1,080
3	sulfo-węgiel	24,99	26,47	1,059
			średnia	1,069

Tablica Nr 2.

Nr	Nazwa	m	a	A
4	kationit USA	25,01	50,66	2,026
5	kationit USA	25,00	51,03	2,041
			średnia	2,034

m — ilość jonitu w gramach,

a — ilość związanego ługu sodowego w milimolach,

A — łączna pojemność jonitu w molach po przeliczeniu na 1 kg wymieniacza.

Szczegóły osiągniętych wyników zostaną opublikowane , po ostatecznym opracowaniu stosowania metody termochemicznego badania pojemności jonitów. Wspomnieć należy tylko iż wyniki uzyskane dotychczas zgadzają się z potencjometrycznym oznaczaniem zdolności wymiennej jonitów (Praca Dr Z. Biaszkowskiej i A. Szperla).

Pracę niniejszą wykonano na terenie Uniwersytetu Warszawskiego w pracowni Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego, któremu w tym miejscu składam wyrazy podziękowania.

S u m m a r y

The comparative method of succesive thermochemical measurements has been applied for determining the capacity of H-ion exchangers and the heat developed at the neutralisation of the exchangers.

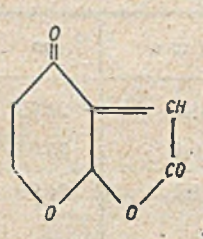
Calibration of the calorimetric system was made by using the neutralisation reaction of hydrochloric acid by sodium hydroxide. The comparative way made possible the elimination of practically all thermometric and calorimetric corrections. For this reason the method can be easily applied in any laboratory without using an adiabatic or isothermic jacket.

It has been shown that the neutralisation of sulfonated coal and one American kationite was a process of short duration. I kilogram of sulfonated coal contained 1.069 gram equivalent of monovalent kation. The exchange capacity of the American product (a resin) was practically doubled.

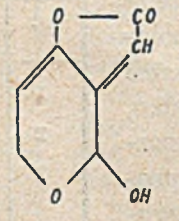
Budowa patuliny

Irena Chmielewska

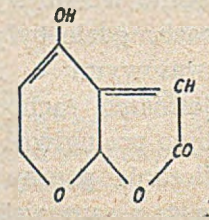
W wyniku danych analitycznych Plattnera i współpracowników [1]), jak również syntezy pewnych produktów degradacji patuliny, przeprowadzonej przez Woodwarda i Singha [2]), stwierdzono, że nie odpowiada ona budowie podanej przez Raistricka i współpracowników [3]), oraz Bergela i współpracowników [4]) i zaproponowano dwa wzory, różniące się miejscem zamknięcia pierścienia laktonowego (wzór I i II)



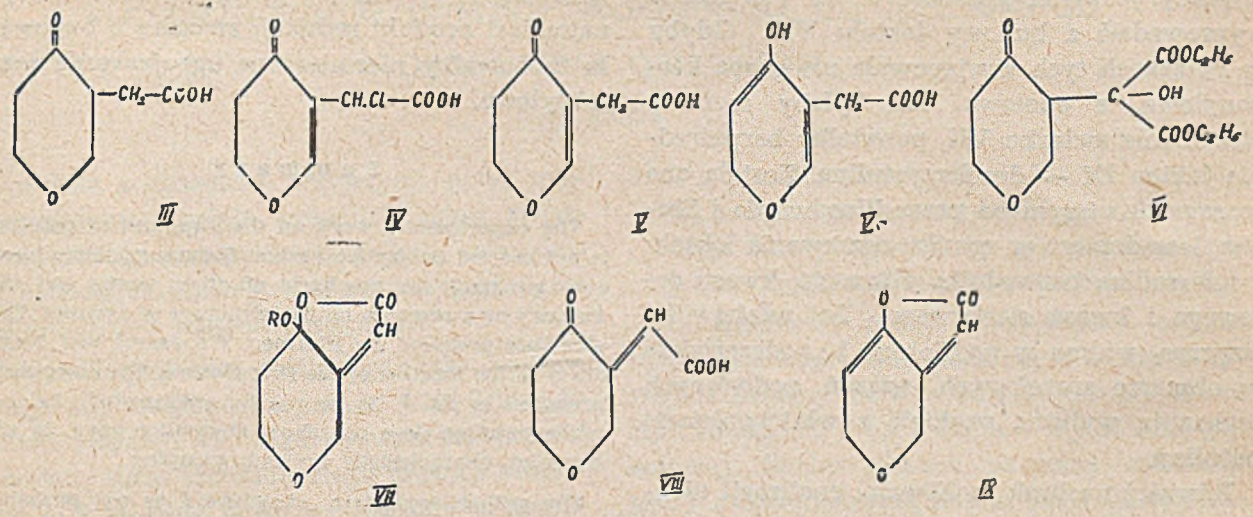
I



II



Ponieważ nie prowadzę prac eksperymentalnych, zmierzających do ustalenia budowy tego antybiotyku, a mogę podać tylko pewne sugestie, wypływające z danych, opisanych przez powyższych autorów i wyniku naszych badań nad budową pyrononów [5]), przyjmę za podstawę dwa wyżej podane wzory, bez opisu doświadczeń, na zasadzie których zostały one zaproponowane. Zaznaczę tylko, że podstawą ich jest stwierdzenie identyczności kwasu dwuhydrodezoksypatulinowego III — produktu degradacji patuliny — z kwasem, otrzymanym w wyniku redukcji związków syntetycznych VII i VIII, otrzymanych przez Woodwarda i Singha, a których budowa wynika z przebiegu ich syntezy.



Według schematu Plattnera i współpracowników (I) w cząsteczce patuliny znajduje sie ugrupowanie β α nienasyconego ketonu, a zatym jak wynika z badań szeregu autorów i naszych, nad różnymi związkami, zawierającymi ten układ, powinna ona posiadać maximum absorpcji przy $\lambda = 220 - 250$ m μ. Ponieważ widmo patuliny nie wykazuje maximum absorpcji w tym obszarze, lecz przy $\lambda = 277$ m μ. zatym wzór I jest mało prawdopodobny. Można go jednak nieco zmodyfikować, przyjmując jego formę enolową — wzór I a — która odpowiadałaby opisanym właściwościom.

Należałoby zatym rozpatrywać nie możliwość budowy I lub II, lecz raczej I a, lub II.

Pod wpływem działania chlorowodoru na roztwór patuliny w wilgotnym eterze powstaje kwas chlorodezoksypatulinowy, któremu obecnie przypisuje się budowę IV. [1]).

Reakcja ta wskazuje, że podwójne wiązanie w cząsteczce patuliny nie znajduje się w pierścieniu pyronowym, oraz że równocześnie z przyłączeniem HCl i z otworzeniem się pierścienia laktonowego następuje odszczepienie cząsteczki wody tak, że podwójne wiązanie, występujące w tym kwasie jest wtórne.

W wyniku wymiany chloru na wodór otrzymano z kwasu IV kwas dezoksypatulinowy, o budowie V, ustalonej przez badaczy szwajcarskich.

Wzór ten zawiera układ α β nienasyconego ketonu, natomiast kwas V wykazuje minimum absorpcji przy $\lambda = 233$ m μ i maximum przy $\lambda = 268$ m μ.

Na podstawie wyżej podanych rozważań, dotyczących budowy związku I, mam wrażenie, że słuszniejsze byłoby przyjęcie formy enolowej V a, która tłumaczyłaby zarówno typ absorpcji w nadfiolecie, jak i zdolność wiązania dwóch równoważników NaOH.

To samo odnosi się do chlorokwasu IV.

Kwas dezoksypatulinowy powstać może zarówno z cząsteczki o budowie I a, jak i II, z tą różnicą, że w pierwszym przypadku, zaszłoby najpierw otworzenie pierścienia laktonowego, a dopiero później odszczepienie H_2O, natomiast w drugim odszczepienie cząsteczki H_2O byłoby reakcją wcześniejszą, niekoniecznie związaną z otworzeniem pierścienia laktonowego.

W analogiczny sposób wytłumaczyć można wytworzenie się kwasu dezoksypatulinowego w wyniku redukcji patuliny, a zatym żadna z tych reakcji nie może rozstrzygnąć słuszności tylko wzoru I lub tylko II. Pewne wskazówki dają jednak prace syntetyczne Woodwarda i Singha.

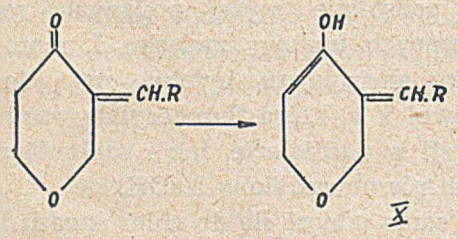
Kondensacja czterohydro-γ-pyronu z estrem etylowym kwasu mezoksalowego doprowadziła do otrzymania ketolu VI.

Wytworzony z niego w wyniku hydrolizy kwas, gotowany z bezwodnikiem octowym dał trzy związki: kwas cis VII, R = H, octan laktolu VII, R = — CO — CH_3 oraz kwas trans VIII.

O ile proponowany wzór VIII jest słuszny, związek ten powinien posiadać w nadfiolecie maximum absorpcji, charakterystyczne dla α β nienasyconego ketonu. Danych absorpcji brak

w pracy, jednakże słuszność wzoru VIII można wyprowadzić z budowy laktolu VII. Gdyby w związkach tych występowała nie grupa karbonylowa, a enolowa, nie byłoby możliwe otrzymanie związku VII, powstałby bezpośrednio lakton IX — dezoksypatulina. Została ona wprawdzie otrzymana przez Woodwarda i Singha, lecz dopiero w wyniku ogrzewania laktolu z mieszaniną bezwodnika octowego, kwasu octowego i kwasu siarkowego. Jej właściwości fizyczne, widmo w nadfiolecie i podczerwieni w obszarze sprzężonych wiązań podwójnych wykazują wybitną analogię z właściwościami patuliny.

Również na brak możliwości enolizacji układu



X

wskazuje podane przez Woodwarda zachowanie się kwasu VII i VIII podczas miareczkowania NaOH. W przeciwieństwie do izomerycznego kwasu V wiążą one tylko jeden równoważnik zasady.

Wobec powyższych faktów wzór I a jest również mniej prawdopodobny, niż wzór II Woodwarda i Singha. Nie ma w schemacie II grupy ketonowej, a raczej enolowej przy węglu γ pierścienia czterohydro - pyronowego, lecz grupa półcetalowa przy węglu α. Jednakże jakakolwiek reakcja, związana z wysyceniem podwójnego wiązania pierścienia laktonowego zmienia natychmiast budowę — następuje odszczepienie się H_2O i wytworzenie wtórnego podwójnego wiązania w pierścieniu czterohydropyronowym, przyczym być może, że otworzenie się pierścienia laktonowego jest automatycznie związane z tym przegrupowaniem.

Hipoteza moja oparta jest tylko na rozważaniach, mam wrażenie, że sprawdzenie jej byłoby możliwe w wyniku zbadania produktu redukcji octanu patuliny. W przypadku słuszności wzoru Woodwarda i Singha produkt redukcji nie zawierałby podstawnika w grupie hydroksylowej (ani tej grupy hydroksylowej). natomiast produkt redukcji związku o budowie Ia zachowałby niezmienione ugrupowanie acetoksylowe.

Summary

The experimental work on the structure of patuline is not carried out byt he author. Some suggestions however are made on the basis of other works and the author's own research on the structure of pyrones. The structure proposed by Plattner, Woodward and Singh differ in the location of the ring closure. The compound proposed in fig. I is an $\alpha\beta$ unsaturated ketone, while patuline does not show absorption max. in ultraviolet, characteristic for this grouping.

The author considers structure I as not probable and suggests the enol form (fig. I-a).

The discussion deals with the acception of structure I-a or II. Plattner and co-workers have obtained chlorodesoxypatulinic III and desoxypatulinic IV acid as a result of the degradation of patuline. The absorption curve of the desoxypatulinic acid in ultraviolet and the addition of 2 moles of NaOH by the acid, could be explained better when structure IV-a is accepted.

The analysis of the degradation products does not allow to decide between structure I-a and II. Some information, however, can be gained through the study of the synthetic compouds obtained by Woodward and Singh.

The acid VIII to which trans structure is assigned should possess an absorption maximum between 220 — 250 m μ. No information is given concerning the absorption max. in Woodward's report. The following facts, however, prove ketone rather than enol structure:

I Formation of lactol VII instead of lactone IX.

II Addition of only one mole of the base.

Lack of the ability to undergo keto-enol transformation of both acids VII and VIII shows that structure I is rather improbable.

According to the author the reduction of the patuline acetate may confirm Woodward's hypothesis. The reduction product of compound I would maintain OAc grouping which could not remain in the reduction of compound II.

Literatura

1) B. G. Engel, W. Brzeski, Pl. A. Plattner Helv. Chim. Acta 32, 1166, 1752 (1949).

2) R. B. Woodward, G. Singh Quart. Reviews Chem. Soc. 2, 53 (1948) J. Am. Chem. Soc. 71, 758 (1949).

3) H. Raistrick i wsp. Lancet 245. 625 (1943).

4) F. Bergel i wsp. Soc. 1944, 415

5) Z. Macierewicz, I. Chmielewska i J. Ścisłowska. Roczniki Chemii (w druku).

Przyrządzanie proszku skórzanego do ilościowego oznaczania garbników

E. Raabe

Zgodnie z zasadami przyjętymi przez międzynarodowe komisje wyłonione przez związki chemików garbarskich [1]), jedyną miarodajną metodą ilościowego oznaczania garbników roślinnych jest metoda następująca:

Roztwór garbnika roślinnego, tak przyrządzony, aby stężenie wyniosło 4 ± 0,25 g na 1 litr, poddaje się odgarbowaniu za pomocą nadmiaru słabo chromowanego proszku skórzanego (6,5 g), bądź przez wytrząsanie w aparacie darmsztadzkim [2]), bądź też przez sączenie przez filtr Proctera [3]). Z różnicy wagi suchej pozostałości po odparowaniu roztworu, przed i po odgarbowaniu otrzymujemy zawartość garbnika.

Dane w literaturze ograniczają się jedynie do podania ogólnych zasad, jakimi należy kierować się przy przyrządzaniu proszku skórzanego, nie podają jednak sposobów zniknięcia trudności, które napotykamy przy przyrządzaniu preparatu nadającego się do celów analitycznych.

Według przepisu G. Grassera [4]), świeżą skórę bydlęcą należy po moczeniu i po ośmiodniowym wapnieniu w roztworze $Ca(OH)_2$ wypłukać zimną wodą i pokrajać na kawałki o powierzchni około 1 cm^2. Tak otrzymane kawałki „golca" odwapnia się za pomocą roztworu kwasu solnego 1:100 aż do wystąpienia słabego spęcznienia. Następnie płucze się je wodą z wodociągu i wreszcie wodą destylowaną. Wypłukany golec należy suszyć w strumieniu powietrza w temperaturze pokojowej, a następnie w 40° C. Wysuszony materiał zostaje zmielony na mączkę.

Proszek skórzany powinien odpowiadać następującym warunkom technicznym:

1. 6 — 8 g proszku skórzanego umieszcza się w filtrze dzwonowym Proctera i ługuje wodą destylowaną. Pierwsze 30 cm^3 przesączu odrzuca się.

Następnie 50 cm^3 odparowuje się na łaźni wodnej i suszy w 100° C do stałej wagi. Waga ta nie powinna przekraczać 0,005 g.

2. Zawartość popiołu w proszku nie powinna być większa niż 0,3%.

3. 7 g proszku miesza się z 100 cm^3 roztworu 0,1 n KCl i pozostawia na 24 godz. Następnego dnia przesącza się. pH przesączu powinno znajdować się w granicach 5,0—5,4.

A. Küntzel [5]) podaje następujący przepis chromowania proszku skórzanego: należy przyrządzić świeży roztwór krystalicznego ałunu chromowego 30 g na 1 litr w temperaturze pokojowej. Suchy proszek skórzany mieszany jest z dziesięciokrotną ilością wody destylowanej i przetrząsany w ciągu 1 godziny. Do otrzymanej brzeczki dodajemy roztworu ałunu chromowego w stosunku 1 cm^3 na 1 g proszku i przetrząsamy w ciągu paru godzin, po czym pozostawiamy do następnego dnia. Następnego dnia wykładamy masę na czyste płótno i wyciskamy. Proszek wraz z płótnem umieszczamy w zlewce, zalewamy 15-krotną ilością wody destylowanej (w stosunku do suchego proszku) i po 15 minutach wyciskamy ponownie. Operację tę powtarzamy czterokrotnie. Wreszcie wykładamy proszek na płótno i suszymy do zawartości H_2O nie przekraczającej 12%. Proszek skórzany powinien być przechowywany w szczelnych naczyniach.

Według W. Grassmana [6]), proszek skórzany otrzymuje się z suchego szpaltu środkowego przez rozdrobnienie za pomocą dezintegratora.

W celu otrzymania czystego kollagenu skórnego stosują Küntzel i Buchheimer [7]) metodę następującą:

Środkowy szpalt ze świeżej skóry bydlęcej zostaje po wstępnym rozdrobnieniu rozerwany na włókna za pomocą holendra papierniczego w środowisku wodnym. Otrzymaną miazgę odwadnia się na wirówce, wytrawia trypsyną i wytrząsa w ciągu kilku godzin z roztworem wodorotlenku wapniowego. Następnie odwadnia się za pomocą kwasu octowego, wypłukuje wodą, alkoholem i eterem i wreszcie suszy się na powietrzu.

Oddział Pochodnych Zwierzęcych Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie podjął w kwietniu 1949 r. pracę nad ustaleniem

metodyki przyrządzania proszku skórzanego, którego brak dawał się dotkliwie odczuwać przemysłowi garbarskiemu i zakładom syntezy garbników.

Wprawdzie proszek skórzany jest wytwarzany przez Zakład Technologii Rolnej Uniwersytetu Poznańskiego, ale ilość jego nie może absolutnie pokryć zapotrzebowania.

Dzięki cennej pomocy Kierownika Garbarni Nr 2 w Warszawie, Ob. Romana Dobosza zapewniony został należyty dobór surowca i prawidłowe przygotowanie wstępne materiału do doświadczeń.

Do pierwszych prób użyto warstwę licową, otrzymaną przez rozdwojenie skóry bydlęcej lekkiej wagi, którą moczono w wodzie i wapniono roztworem $Ca(OH)_2$ w garbarni, przy użyciu wody z miejskiej sieci wodociągowej. Okazało się jednak, że pomimo wielokrotnego płukania szpaltu wodą destylowaną, popiół otrzymany z materiału odwapnionego kwasem chemicznie czystym, zawierał znaczną ilość żelaza.

Rys. 1.
Proszek skórzany. Wyrób Stacji Doświadcz. Przemysłu Skórzanego we Freibergu.

Wobec powyższego następne próby przeprowadzano na skórze moczonej i wapnionej w garbarni przy zastosowaniu wyłącznie wody pochodzącej z kondensacji pary, wolnej (jak stwierdzono analitycznie) od $Fe^{\cdots}$.

Proszek skórzany, przyrządzony ze szpaltu licowego, przy zachowaniu opisanych powyżej przepisów Grassera, odpowiadał wprawdzie warunkom technicznym pod względem kwasowości i składu chemicznego, nie posiadał jednak zdolności szybkiego namakania, wskutek czego roztwór garbnika przeciekał przez filtr dzwonowy napełniony tym proszkiem, nie ulegając całkowitemu odgarbowaniu.

Należy zaznaczyć, że proszek wzorcowy, pochodzący ze Stacji Doświadczalnej Przemysłu Skórzanego we Freibergu (Saksonia), wykazuje przy 80-krotnym powiększeniu mikroskopowym budowę włóknistą, podczas gdy otrzymany przez nas materiał przedstawiał bezpostaciowe grudki.

Do następnej serii prób użyto szpalt środkowy, otrzymany z łebków bydlęcych, które przygotowano w garbarni w taki sam sposób, jak próbę poprzednią. Już podczas płukania i odwapniania stwierdzono, że materiał ten nie nadaje się do przyrządzania proszku, gdyż nader łatwo ulega daleko idącej peptyzacji.

Dalsze badania przeprowadzono na szpalcie środkowym skóry bydlęcej średniej grubości. przygotowanej w garbarni jak wyżej.

Rys. 2.
Proszek skórzany. Pierwsza próba wykonana w Gł. Inst. Chemii Przem. w Warszawie.

Jako punkt wyjścia, wzięto metodę otrzymywania kollagenu ogłoszoną przez Küntzla i Buchheimera (patrz wyżej).

Przede wszystkim szpalt został pokrajany ręcznie na drobne kawałki i po przepłukaniu wodą destylowaną, dwukrotnie zmielony w młynku do mięsa.

Otrzymaną miazgę wypłukano ponownie, odwirowano i rozerwano na włókna za pomocą holendra papierniczego użyczonego nam

uprzejmie przez Prof. Dra T. Urbańskiego (Zakład Technologii Organicznej Politechniki Warszawskiej).

Tak przygotowany materiał poddano wielokrotnemu plukaniu wodą destylowaną z każdorazowym odwirowaniem, aż pH przesączu spadło do 8,5 (słabo różowe zabarwienie wobec fenoloftaleiny).

Następnie przeprowadzono odwapnienie za pomocą roztworu kwasu solnego 1:100, który dawano małymi porcjami co 30 minut. Zużycie kwasu wyniosło 1 cm^3 na 30 g suchej substancji golca. pH przesączu wynosiło 6,0 a brzeczki 5,5. Włókno skórne po skończonym odwapnieniu wykazywało słabe spęcznienie.

Miazgę po odwapnieniu płukano pięciokrotnie wodą destylowaną z każdorazowym odwirowaniem. Końcowy przesącz zawierał ślady Cl. pH brzeczki wynosiło 6,0. Zawartość popiołu w przeliczeniu na suchą substancję równała się 0,3%. W tym stanie materiał nadawał się do wysuszenia i zmielenia na proszek.

Należy nadmienić, że wszystkie operacje płukania i kwaszenia wykonano w słoju umieszczonym w wytrząsarce. Do pomiarów kwasowości używano pH-metru Beckmana, Model G. Szczególną uwagę zwrócono na właściwe dozowanie kwasu solnego, usuwające niebezpieczeństwo nadmiernego spęcznienia włókien. Dla zabezpieczenia przed peptyzacją materiał pozostawiano na noc w chłodni.

Aby uniknąć suszenia i ponownego zwilżania miazgi przed chromowaniem, ustalono w niej zawartość wody (metodą ksylenową) i dodano tyle wody destylowanej, aby brzeczka zawierała 10% suchej substancji.

Chromowanie zostało przeprowadzone poza tym ściśle według metody opisanej przez Küntzla, poczym masę przepłukano 4-krotnie wodą destylowaną, dwukrotnie etanolem i raz jeden mieszaniną etanolu i eteru 1:1, każdorazowo poddając ją odwirowaniu.

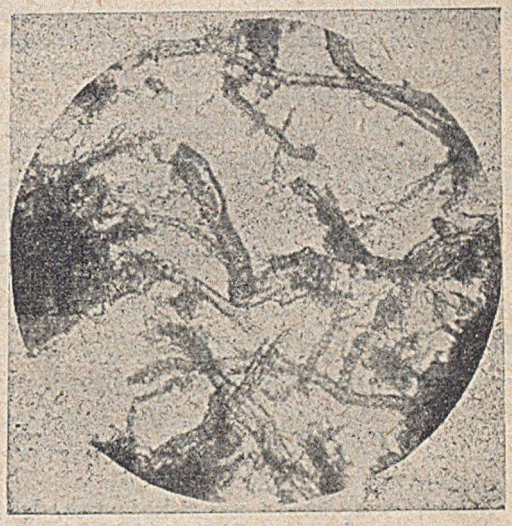
Następnie masę podsuszono na wolnym powietrzu w 20° po czym wysuszono ją w suszarce próżniowej w temperaturze 36° do zawartości 10% wody.

Suchy materiał zmielono na proszek i sprawdzono jego zdolność pochłaniania garbnika przez porównanie wyników ilościowego oznaczania zawartości garbnika z wynikami otrzymanymi przy użyciu proszku wzorcowego (pochodzącego ze Stacji Doświadczalnej Przemysłu Skórzanego we Freibergu).

Do badania użyto roztworu analitycznego (4 g garbnika na 1 litr) sulfitowanego ekstraktu z drzewa quebracho.

Powyższy ekstrakt zbadany proszkiem otrzymanym w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej wykazał zawartość 73,55% garbnika, a proszkiem wzorcowym — 73,50% garbnika.

Badanie mikroskopowe proszku wykazało budowę włóknistą.



Rys. 3.

Proszek skórzany przyrządzony w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie

Próby mielenia proszku przy różnej zawartości wilgoci wykazały, że najlepsze wyniki uzyskuje się przy mieleniu masy jak najdokładniej odwodnionej.

Pracę, która została ukończona we wrześniu 1949 r., sprawdzono przez trzykrotne powtórzenie jej w tych samych warunkach i w końcu października tegoż roku powiadomiono Centralny Zarząd Przemysłu Skórzanego o osiągnięciu pozytywnych wyników.

Na zakończenie należy podkreślić sumienną i pełną inicjatywy pracę Ob. J. Dzierżawskiego, asystenta Oddziału, który przyczynił się w znacznej mierze do pomyślnego opracowania tematu.

S u m m a r y

A detailed method for the preparation of leather powder has been worked out at the Warsaw Central Institute of Chemical Industrial Research in 1949.

A middle split of the cow hide is used, the grain split and the split from the heads being unsuitable.

The hide is first soaked in iron-free water, treated with pure lime, rinsed with water and split into fibres.

Rinsing is carried out until pH 8.5, followed by neutralisation with HCl to pH 6 of the filtrate, and 5.5 of the berwing mass. Hydrochloric acid (conc. 1 : 100) is added slowly at a rate, that prevents rapid changes in pH. The leather powder is slightly swollen at this stage of the process. The mass is rinsed several times with distilled water and centrifugated out each time until the ash content does not exceed 0,5%, calculated on dry substance, and only traces of chlorine are detectable.

On the basis of the water content determination (xylen method) the brewing mass is diluted to form a 10% solution. The brewage is treated with 3% chromium alum solution (1ml of the solution per 1 grm of dry leather powder), and rinsed 4 times with distilled water, 2 times with alcohol and once with alcohol-ether (1 : 1).

The mass is dried in a vacuum at 36°C, so as to contain not more than 10% of water and is ground to form a powder.

The results of the analysis of the known vegetable tan solution with the produced leather powder is in agreement with the results obtained with the standard leather powder from the Experimental Station of the Leather Industry, Freiberg, Germany. Under the microscope (80) the produced leather powder shows a fibrous structure.

Literatura

1) L.T.C.A., A.L.C.A. i I.V.L.I.C.
2) Collegium, 1939, 399.
3) Collegium, 1930, 480.
4) Handbuch für gerbereichemische Laboratorien.
5) Gerbereichemisches Taschenbuch. 1943, 160.
6) Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation I/1 1944, 432.
7) Collegium, 1930, 205.

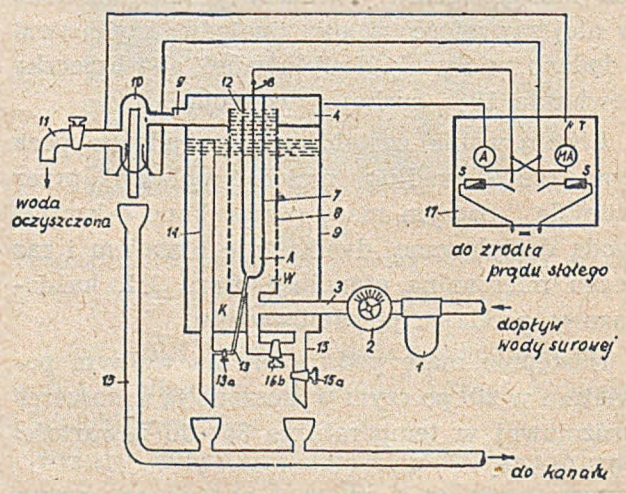
ZE ŚWIATA

Aparatura do elektrolitycznego oczyszczania wody

W Austrii rozpoczęto produkcję urządzeń do usuwania obcych jonów z wody na drodze elektrolizy. Składają się one z wentyla redukcyjnego, przez który dopływa woda wodociągowa, jednej lub kilku komór elektrolitycznych, przyrządu kontrolującego na zasadzie przewodnictwa czystość produktu i tablicy rozdzielczej. Twarda woda dopływa przez przestrzeń W, gdzie poddana jest działaniu prądu elektrycznego, płynącego przez diafragmę anodową (7) i katodową (8) między anodą (6) i katodą (9).

W razie potrzeby, stosuje się filtr mechaniczny do zatrzymywania ewentualnych zawiesin. Pożądanym jest przepompowywanie wody do zbiorników, gdzie pozostaje ona w ciągu 12 do 24 godzin, aby umożliwić ujście zawartych w niej gazów. Polecenia godne są do tego celu zbiorniki dwudziałowe; podczas opróżniania jednego napełnia się drugi.

Aparatura pracuje w sposób ciągły. Woda surowa dopływa przez rurę (3) do komory, po przejściu przez wentyl redukcyjny (2), przy pomocy którego reguluje się szybkość przepływu. W wypadku obecności zanieczyszczeń mechanicznych, włącza się filtr (1). Część wody zostaje zużyta do spłókiwania powstającego osadu, zbierającego się w przestrzeniach: anodowej (A) i katodowej (K) i dlatego zbędnym staje się wyłączanie aparatu w celu jego usuwania. Zanieczyszczenia są wydalane przez krany (16a) i (16b); część ich zostaje unoszona do góry i odpuszczana przewodem (14). Analogiczne zadanie w przestrzeni anodowej spełnia przewód 13.



Przez włączenie i obserwację miliamperomierza na tablicy rozdzielczej, kontroluje się przewodnictwo wody, a co za tym idzie jej stopień czystości. Jeżeli nie jest on zadowalający, zamyka się kran (11) i czeka, aż górna warstwa

wody z komory (W), która nie zdążyła osiągnąć wymaganego stopnia czystości, odpłynie do rury (15). Ma to miejsce zawsze przy uruchamianiu aparatury.

Zazwyczaj jedną dużą komorę zastępuje się baterią mniejszych, w celu zmniejszenia zużycia energii i grzania się przestrzeni elektrolitycznych.

W Austrii buduje się obecnie aparaty o wydajności od 25 do 200 litrów na godzinę. Zużycie energii jest niewielkie i zależy przede wszystkim od całkowitej zawartości soli w wodzie. 1000 litrów wody o zawartości soli 150 mg w litrze wymaga 25 kilowatgodzin, podczas gdy ta sama ilość wody o zawartości soli 450 mg w litrze — 45 kilowatgodzin.

Przewodnictwo wody opuszczającej aparaturę wynosi 1/20 do 1/30 jego pierwotnej wartości. W wypadku destylacji, w normalnym trybie postępowania, nie osiąga się takich rezultatów.

Porównanie zużycia energii potrzebnej do oczyszczenia 1000 litrów wody zawierającej 200 mg soli w litrze

	kWh	kcal	KMh (kontogodz.)
destylacja termiczna	745	650000	1013
metoda elektrolityczna	33	28000	45

J. R.

Katalityczne odwornianie etanu przez selektywne utlenianie

(Industrial and Engineering Chemistry, lipiec 1949).

Dzięki katalitycznemu odwodornianiu, z węglowodorów nasyconych możemy otrzymywać bardziej zdolne do reakcji olefiny i dwuolefiny. Od czasu pracy Freya i Huppke'go, jednej z pierwszych na ten temat, technika odwodorniania została znacznie ulepszona i obecnie otrzymujemy tą metodą wiele cennych surowców do tak ważnych przemysłów, jak np. przemysł tworzyw sztucznych. Poniższy artykuł przedstawia rezultaty badań nad selektywnym utlenianiem etanu, którego do tej pory nie udało się w sposób ekonomiczny przeprowadzić metodą katalityczną w etylen.

W reakcji, której schemat możemy przedstawić w sposób następujący:

$$C_n H_{2n} + {}_2 \rightarrow C_n H_{2n} + H_2,$$

usuwanie wodoru ze środowiska reakcyjnego w znacznym stopniu wpływa na tworzenie się produktów nienasyconych. Wyodrębnienie jednego ze składników z mieszaniny gazowej w obecności katalizatora nie jest rzeczą łatwą. Niemniej jednak jest wiele patentów dotyczących tego zagadnienia.

Większość procesów polega na przepuszczaniu poprzez reagujące węglowodory gazu zawierającego tlen w celu związania wydzielającego się wodoru. W innych procesach równowagę reakcji przesuwa się, wiążąc wodór z chlorowcem lub dwutlenkiem węgla. W każdym razie przy użyciu wolnego tlenu należy przedsięwziąć pewne ostrożności, mające na celu zapobieżenie utlenieniu węglowodorów. Wszystkie pomiary i obliczenia są oparte na zwykłym mechanizmie reakcji, znanym dla utleniania parafin. Istnieje jednak przypuszczenie, że spalanie węglowodorów w procesie katalitycznym nie zależy od zwykłych granic eksplozji i temperatur zapłonu. Znając kinetykę utleniania w tych warunkach, można wyciągnąć wnioski co do reakcji selektywnego utleniania.

Spalanie się węglowodorów parafinowych następuje dzięki zespołowi reakcji łańcuchowych. Podczas, gdy całokształt przebiegu reakcji jest ciągle jeszcze przedmiotem różnych przypuszczeń, wyniki doświadczeń pozwalają na jakościową interpretację niektórych jej faz. Pease, badając spalanie propanu zauważył, że zachodzi ono kompletnie w pustej rurze w temperaturze 375°, w komorze wypełnionej odłamkami szkła zaczyna się dopiero w chwili osiągnięcia temperatury 500°, reakcja zaś przebiega całkowicie po przekroczeniu temperatury 625°. Norris i Reagh wykazali teoretycznie i doświadczalnie, że wydajność reakcji zmniejsza się wraz ze średnicą naczynia, w którym ją prowadzimy, przyczym w reaktorze o średnicy wynoszącej 5 mm nie przebiega zupełnie. Pease podaje następnie, że dysocjacja zaczyna się przed utlenianiem, jednak utlenianie tak wpływa na dysocjację, że w rezultacie wzrasta ilość produktów nienasyconych, podczas gdy produkty utlenienia znajdują się w ilościach znikomych, nie dających się oszacować. Pease wyraża przypuszczenie, że tlen bezpośrednio reaguje z propanem tworząc propylen (propen) i wodę.

Podajemy poniżej ogólnie przyjęte tłumaczenie przebiegu reakcji powierzchniowej.

Pierwszym stopniem procesu utleniania węglowodoru jest utworzenie aldehydu. Po krótkim okresie indukcji, podczas którego ta reakcja przebiega wolno, aldehyd może reagować powierzchniowo, tworząc kwas nadtlenowy.

$$RCHO + O_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OOH$$

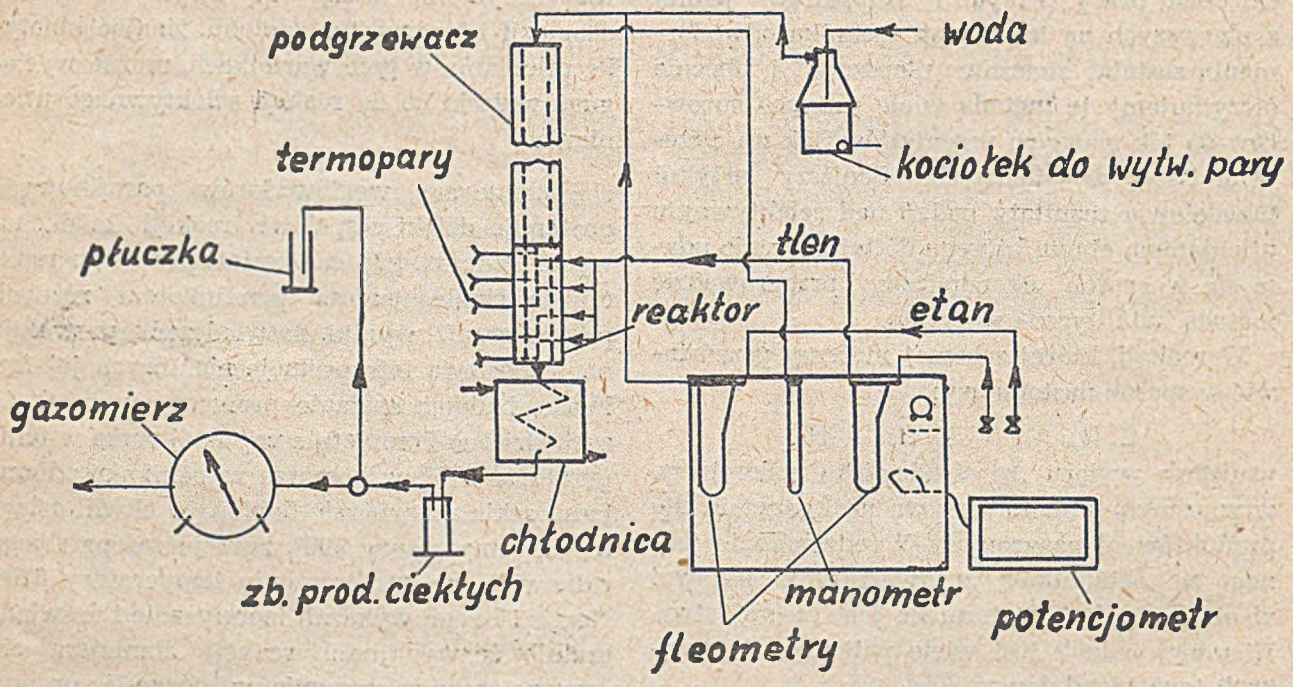
Kwas nadtlenowy może się rozłożyć w dwóch kierunkach: 1) tworząc rodniki RCOO i OH, 2) tworząc cząsteczkę R.CHO, wodę i dwutlenek węgla. Rodniki powstające na drodze pierwszej mogą reagować dalej z cząsteczką węglowodoru, zapoczątkowując w ten sposób łańcuch reakcji, prowadzący do całkowitego utlenienia. W drugim przypadku, jeżeli utworzą się cząsteczki stabilne, reakcje łańcuchowe nie mogą przebiegać.

Uważa się, że duża i czynna powierzchnia sprzyja reakcjom drugiego typu, tym samym wpływając na zmniejszenie stopnia utlenienia. Poza tym wiele czynnych składników reakcji łańcuchowych może być rozłożonych i zdezaktywowanych na powierzchni. Jest rzeczą jasną, że zjawisko to jest także powodem hamowania procesu.

Reasumując powyższe rozważania, wydaje się prawdopodobnym, że w zależności od warunków, w jakich przebiega proces katalityczny, powstrzymywane są procesy utleniania węglowodorów parafinowych. Odwrotnie, spalanie wodoru nie podlega silnie wpływowi warunków panujących w reaktorze odwodorniającym. Tak więc selektywne utlenianie jest reakcją możliwą do przeprowadzenia, opartą na podstawach teoretycznych.

Poniżej przedstawiamy wyniki doświadczeń badaczy amerykańskich, J. P. Mc Cullougha i J. S. Waltona, które zostały wykonane w Oregon State College.

Schemat aparatury wyglądał następująco:



Techniczny 92% etan przechodził przez fleometr do podgrzewacza, który stanowiła rura żelazna, wypełniona porcelanowymi pierścieniami Raschiga. Ponieważ żelazo metaliczne jest czynnym katalizatorem odwodorniającym, wewnętrzne ściany podgrzewacza i reaktora pokryto cienką warstwą krzemianu sodu, by przeciwdziałać osadzaniu się na nich sadzy, która tworzyłaby się naskutek katalitycznego działania ścianek. Ogrzewanie było elektryczne, za pomocą dwóch spiral chromoniklowych, oddzielnie regulowane za pomocą opornic. Na szczycie podgrzewacza mieszano węglowodór z parą, wytwarzaną w specjalnym kociołku. Jednocześnie w tym miejscu mierzono ciśnienie manometrem rtęciowym. Po opuszczeniu podgrzewacza mieszanina reakcyjna, już o odpowiedniej temperaturze, dostawała się do reaktora. Temperaturę w reaktorze mierzono za pomocą czterech termopar żelazo - konstantano-

wych. Reaktor posiadał pozatem cztery dopływy dla tlenu, idącego przez fleometr. Ogrzewanie reaktora również było elektryczne, przy użyciu spirali chromoniklowej. Reaktor był całkowicie wypełniony katalizatorem. Po przejściu reaktora produkty reakcji ochładzano gwałtownie w chłodnicy. Produkty ciekłe zbierano w specjalnym zbiorniku. Produkty gazowe za pomocą trójdrożnego kranu prowadzono albo do gazomierza, albo do płuczki z roztworem amoniakalnym chlorku miedzi, lub też do butli probierczej. Przyrządy do pomiarów kontrolnych umieszczone były razem i przy jednej tablicy kontrolnej można było obserwować prawie cały bieg procesu. Jedynie temperatura z pięciu termopar była osobno rejestrowana przez potencjometry Tagliabue'go. Tempo przepływu gazu regulowano za pomocą wentyli umieszczonych przy cylindrach, ilość pary można było zmieniać w zależności od ogrzewania, przyczym jej ilość oznaczono każdorazowo mierząc pojemność kondensatu.

Wyniki doświadczeń podano w tablicach dla większej przejrzystości. Są one wybrane raczej przypadkowo z różnych prób.

Analizy produktów wykonywano zmodyfikowanym przyrządem typu Bureau of Mines, który pozwalał na oznaczenie CO_2, etylenu, O_2, H_2, CO, etanu, oraz metanu, przy założeniu, że inne węglowodory nie są obecne w uchwytnych ilościach. Przez cały czas reakcji prowadzono kontrolę obecności acetylenu (amoniakalny roztwór chlorku miedzi), jednak nie wykryto go. Co do produktów ciekłych, to badano je na obecność aldehydów odczynnikiem Schiffa. Produktów utlenionych znaleziono jedynie ślady metodą miareczkową, przy użyciu roztworów kwaśnego siarczynu sodowego i jodu.

Z oznaczeniem etanu i metanu były pewne trudności a mianowicie, chociaż suma zawartości obu tych gazów była zgodna z rzeczywistością, jednak liczby wyrażające zawartość każdego z nich dopiero po pewnej przeróbce i obliczeniach odpowiadały istotnemu stanowi rzeczy.

Etan używany do reakcji miał następujący skład:

C_2H_6	92% (objętościowe)
CH_4	2,3%
Nienasycone	2,7%
O_2	2,3%
N_2	0,7%

Przybliżony skład katalizatora:

Fe_2O_3	70%
Cr_2O_3	30%
$CuSO_4$	1%
KNO_3	0,5%

Wymiary ziaren były ściśle określone. Katalizator ten dawał doskonałe wyniki przy odwodornianiu butylenu i etylobenzenu.

Wyniki dokładne doświadczeń będą poniżej omówione w punktach.

Wpływ tlenu. Stopień konwersji przewyższa dane dla procesu zwykłego odwodornienia w nieobecności tlenu. Utlenienie węglowodorów minimalne. Małe ilości CO_2, najwyżej do 6% produktów, przeciętnie 1%. Zawartość tlenu w produktach ciekłych tak znikoma, że można ją pominąć. Maximum wytworzonego aldehydu: 0,03% w stosunku do ilości użytego etanu. Jest wątpliwą rzeczą, aby inne produkty utlenienia, jak metanol i etanol były obecne w znacznych ilościach, gdyż głównymi produktami utlenienia będą tu aldehydy.

Przykład danych liczbowych:

Tlen dodany (w %-ach)	0,0	4,7
Obj. przepływowa etanu cm^3/min.	713	713
Obj. pary cm^3/min.	1150	1150
Szybkość przestrzenna, obj/obj./min.	9,5	9,5
Objętość produktu, cm^3/min.	1050	1080
Temperatura, °C (przeciętna w reaktorze)	540	540
Analiza produktu, % obj.		
CO_2	0,1	0,3
C_2H_4	11,4	12,4
O_2	1,3	3,0
H_2	11,6	11,8
C_2H_6	70,0	65,1
CH_4	5,8	7,4
Konwersja na etylen %	15,3	17,5
Selektywność, %	78,8	73,5

Wpływ szybkości przestrzennej. Wykres konwersji na etylen w zależności od szybkości posiada wyraźne maximum dla pewnych danych, np.:

szybkość, obj./obj./min.	9,5	10,4	18,7
konwersja, %	20,4	41,7	12,4

Wpływ ciśnienia. Zgodnie z regułą przekory, mamy większy stopień konwersji przy mniejszych stężeniach etanu, ponieważ reakcja przebiega ze zwiększeniem objętości (ciśnienie cząstkowe etanu zmieniano, stosując mieszaniny etan-para o różnym składzie ilościowym).

Wpływ temperatury. Konwersja wzrastała wraz z temperaturą, jednak w pobliżu 600° efekt ten był już bardzo mało wyraźnie zaznaczony.

Deaktywacja katalizatora. Chociaż katalizator ten przy innych reakcjach posiadał podobno dość długi okres stałej aktywności, badania nad selektywnym utlenianiem nie potwierdziły tego.

Selektywność. Ilość metanu i etanu oznaczano w produkcie gazowym przez katalityczne utlenienie. Okazało się jednak, że wartości dla etanu są za małe. Założono więc, że główną reakcją uboczną jest reakcja wg schematu:

$$C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C + H_2$$

Na podstawie ilości wodoru można było dane dla poszczególnych węglowodorów poprawić.

Niektóre krzywe selektywności są jeszcze trudne do wytłumaczenia. Inne wyniki wskazują naogół na normalną zmianę selektywności. Przy zmianie szybkości znaleziono maximum dla wartości średnich.

Rozpatrując krzywe niezwykłego kształtu, o których mowa była na początku, spostrzeżono możliwość występowania w procesie okresu indukcji lub też wpływu autokatalizy.

Wnioski. Reasumując wszystkie powyższe wyniki, możemy stwierdzić, że proces odwodorniania za pomocą selektywnego utleniania jest fizycznie możliwy do zrealizowania. Da nam on zwiększone znacznie ilości produktów nienasyconych. Przy odpowiednio dobranych warunkach możliwe jest otrzymanie wysokiej konwersji przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej selektywności. Np. w temp. 600 do 650°C, szybkości 10 obj./obj./min, przy 7 do 10% dodanego tlenu, 2 do 5 moli pary na mol etanu, możemy oczekiwać konwersji wyższej o 50% od wartości w stanie równowagi, przy selektywności 50% lub większej.

Są dwie jednak zasadnicze trudności przy stosowaniu tego procesu:

1) zmniejszanie się selektywności wraz ze wzrostem ilości dodawanego tlenu,
2) zmniejszanie się selektywności przy wyższych wartościach szybkości.

Jak dotąd nie ma na razie widoków na wyeliminowanie tych dwóch niekorzystnych zjawisk.

Proces, który omówiliśmy możnaby oczywiście zastosować i zbadać w zastosowaniu do tak ważnych pod względem przemysłowym reakcji jak otrzymywanie butadienu z butylenu i styrenu z etylobenzenu.

H. B.

Przegląd literatury chemicznej

Kataliza

Zastosowanie O^{18} w charakterze indykatora w katalizie niejednorodnej. S. M. Karpaczowa i A. M. Rozen. Dokł. Ak. N. Z. S. R. R. 6, 8, 6, 1057 (1949) s. 4, t. 1, b. 8.

Zastosowanie O^{18} pozwoliło wykazać istnienie związków pośrednich i wyjaśnić mechanizm szeregu reakcji utleniania i wymiany tlenu. Badano reakcję utleniania wodoru na katalizatorach tzw. „reakcję powierzchniowego spalania", utlenianie CO na dwutlenku manganu i odwodnianie alkoholu w obecności chromowo-glinowego katalizatora i kaolinu.

E. T.

Rola powierzchniowej ruchliwości atomów metali w procesie przygotowywania kontaktów nanoszonych. A. B. Szechter, A. I. Eczeistowa i I. I. Tretiakow. Dokł. AK. N. Z. S. R. R. 68, 6, 1069 (1949) s. 4, t. 1, rys. 4, b. 1:

E. T.

W sprawie zagadnienia powodów małej trwałości katalizatorów palladowych w warunkach katalitycznego odwodorniania. S. S. Nowikow, A. M. Rubinstein, N. I. Szuikin i Z. Ja. Melnikowa. Dokł. AK. N. Z. S. R. R. 68, 6, 1049 (1949), s. 3, r. 2, b. 6.

E. T.

Uwodornianie tłuszczów przy użyciu wodoru pochodzącego z dysocjacji amoniaku.

A van de Erve, W. A. Jacob, R. W. Bates. J. Am. Oil. Chem. Soc., 25, 60-63 (1948). Fats, Oils, Detergents, Vol. 5, 3 (1948).

E. T.

Uwodornianie estrów do odpowiednich alkoholi nad niklem Raney'a. I. H. Adkins i A. A. Pawlic. J. Am. Chem. Soc. 69, 3039 (1947).

Opisano sposób uwodornian'a estrów aminokwasów w temp. 50° i pod ciśn. 150 — 200 atm. Otrzymuje się odpowiednie aminoalkohole.

E. T.

Katalityczne uwodornianie wielowodorotlenowych fenoli.

Synteza mezo — inositolu, scylitolu i nowego izo-

mer. cytelitonu. J. Amer. Chem. Soc., 70, 2931-5 (1948) R. Christian Anderson i Everett S. Wallis.

E. T.

Uwodornianie związków nitrowych aromatycznych. Pat. ang. 60 2 880 (1948). Przepuszczając związek nitrowy razem z parą wodną i wodorem przez katalizator (siarczki Mo, W lub Cr) i utrzymując temp. poniżej 360°F w wąskich granicach, otrzymuje się odpowiednią aminę.

E. T.

Uwodornianie chlorowodorków zasad pirydynowych i ich mieszanin w obecności czerni platynowej. M. J. Uszakow i M. Sz. Promysłow. Ż. Obszcz. Chim. 5, 939 (1949).

Charakter uwodorniania alkoholi trzeciorzędowych szeregu pirydynowego zależy od tego, w jakim położeniu znajduje się grupa oksy w stosunku do pierścienia. Jeżeli grupa oksy znajduje się w położeniu α w stosunku do pierścienia, to uwodornianie rdzenia pirydynowego zachodzi jednocześnie z grupą oksy. Jeżeli zaś grupa oksy znajduje się przy bardziej oddalonym atomie węgla, to uwodornieniu ulega tylko pierścień. Stwierdzono, że uwodornianie mieszanin chlorowodorków pirydyny z chlorowodorkami jednopodstawionych zasad nie zawsze zachodzi selektywnie. Z drugiej strony mieszaniny chlorowodorków jednopodstawionych zasad mogą ulegać uwodornieniu nie jednocześnie, lecz b. selektywnie. Zależy to od budowy cząsteczek uwodornianych substancyj i od grup funkcjonalnych, znajdujących się w bocznym podstawniku w pierścieniu pirydynowym.

E. T.

O przyczynach bierności miedzi i żelaza w reakcji uwodorniania benzenu.

U. Ja. Kagan i S. D. Fridman.

Dokł. AK. N. Z. S. R. R., 68, 4, 697 (1949).

Opisano wpływ budowy cząsteczki uwodornianej i możliwości powstawania przejściowego związku adsorpcyjnego o zlokalizowanych wiązaniach podwójnych. Utworzenie tego związku adsorpcyjnego warunkuje przyłączenie pierwszej cząsteczki wodoru np. do benzenu. Stąd niektóre katalizatory jak Cu i Fe chociaż nadają się do uwodorniania olefin, okazują się niezdolne do aktywowania przy adsorpcji cząsteczek benzenu i nie sprzyjają ich uwodornieniu. Różne katalizatory są w różnym stopniu zdolne do pokonywania bariery energetycznej, związanej ze stratą rezonansu cząsteczki.

Autorzy wykazali, że w obecności Cu lub Se (osadzonych) na Al_2O_3, benzen nie ulega uwodornieniu. Podczas gdy w obecności tych samych katalizatorów częściowo uwodorniony benzen - cykloheksen, którego cząsteczka już nie posiada struktury rezonansowej, łatwo ulega uwodornieniu, odwornieniu i przemieszczeniu wodorowemu.

E. T.

Badania unieszkodliwiania trucizn kontaktów. E. B. Maxtod i A. G. Walker J. Chem. Soc. (London) 1093 — 97 (1948).

Uwodornienie pirydyny zachodzi 12 razy wolniej niż benzenu, a 65 razy wolniej niż cykloheksenu. Dlatego pirydyna zatruwa katalizator przy uwodornianiu cykloheksenu do cykloheksanu, podobnie jak tiofen, choć w mniejszym stopniu.

Zjawisko powolnego uwodorniania pirydyny tłomaczy się jej samo-zatruwaniem się. Reakcję uwodorniania pirydyny przyśpiesza dodatek HCl lub H_2SO_4 nawet aż do lekkiego zakwaszenia.

E. T.

Badania nad unieszkodliwianiem trucizn kontaktów. Zastosowanie kolumny filtracyjnej, dającej się regenerować. E. B. Maxted.

Dla odtruwania benzolu, zawierającego tiofen, autor zaleca sączenie przez czerń platynową. Odtruwanie prowadzi się aż do wyczerpania chłonności Pt. 10 g. Pt pochłania 0,5 m mola S jako tiofenu. Filtr można regenerować wodnym roztworem molibdenianu sodu. Metoda ta nadaje się dla odtruwania fenolu i pirydyny.

E. T.

Polimorfizm i własności katalityczne dwutlenku tytanu. A. M. Rubinsztein i S. G. Kulikow. Dokł. Ak. N. Z. S. S. R. R. 67, 6 1053 (1949).

Zbadano własności katalityczne i rentgenogramy 12 katalizatorów. Określono współczynniki selektywnego działania dla anatazu 0,38 t. j. działa on głównie odwadniająco, oraz dla rutylu 0,85 t. j. wykazuje on wyraźnie własności odwodorniające. Zgodnie z obserwacjami innych autorów stwierdzono, że szereg katalizatorów, w których obecne są obie fazy (anataz i rutyl) wykazuje większą aktywność niż katalizator, składający się tylko z anatazu, co świadczy o dużym znaczeniu granicy faz, gdzie znajdują się najbardziej aktywne punkty powierzchni. W rezultacie ustalono, że różnice w aktywności i selektywności działania katalizatora jednoskładnikowego uwarunkowane są przemianą fazową anataz-rutyl, jej stopniem, t. j. ilościowym stosunkiem faz, jak też deformacją siatek, związaną prawdopodobnie z przebiegającą przemianą faz. W ten sposób rola przemian faz występuje bardzo wyraźnie.

E. T.

Własności adsorpcyjne i struktura geli krzemionkowych i geli glinowych. M. M. Dubinin i A. G. Żujew. Dokł. Ak. N. Z. S. R. R. 69, 2, 209 (1949).

Katalityczna redukcja grup nitrowych w związkach, zawierających siarkę. I. Ch. Feldman. Dokł. Ak. N. Z. S. R. R. 65, 6, 857 (1949)

Otrzymano 18 aminozwiązków z odpowiednich nitrosulfonów i nitrosiarczków tłuszczowo-aromatycznych i aromatyczno-heterocyklicznych drogą redukcji wodorem w obecności katalizatora niklowego Raney'a w temp. pokojowej pod ciśn. normalnym. Potwierdza się, że dwu- i sześcio- wartościowa siarka w związkach organicznych jest częściowo antykatalizatorem reakcji grupy nitrowej wodorem w obecności katalizatora niklowego Raney'a. Stwierdzono, że dla redukcji wodorem cząsteczkowym nitrosiarczków i nitrosulfonów należy brać od 1— 3 g. katalizatora na 1 g substancji redukowanej. Najbardziej trujące własności wykazały merkaptany.

E. T.

Otrzymywanie moncalkylobenzenów drogą alkylowania w fazie pary w obecności katalizatora krzemowo-glinowego.

O'Kelly, J. Keller i J. Plucker. Eng. Chem. 39, No 2, 154 (1947).

E. T.

Przygotwanie niklu Rancy'a dla katalizy. A. Pawlica, H. Adkins J. Am. Chem. Soc. 68, No 8, 1471 (1946).

100 g stopu Ni — Al Ranney'a dodawano małemi porcjami do 128 g NaOH w 500 ml wody w temp. 50°, przy energicznym mieszaniu w ciągu 30 min. Następnie mieszaninę pozostawiono na 50 min. przy 50°, katalizator przemywano kilkakrotnie wodą i dalej płukano w wodzie bieżącej (ok. 150, do uzyskania reakcji obojętnej wobec lakmusu). Osad katalizatora po zlaniu wody i odwirowaniu przemywano alkoholem. Gotowy katalizator przechowywano pod alkholem.

E. T.

Katalizator krakujący — montmorilonit. Stwierdzenie obecności jonu wodorowego w wygrzewanych katalizatorach-glinach bielących. A. Grenall. Ind. and Eng. Chem. 41, 1485 (1949) S 5, t 7, w 5.

Podczas termicznego rozkładu pewnych glin bielących powstaje w nich jon wodorowy. Podano metodę miareczkową określenia stężenia tego jonu. Dane, uzyskane tą drogą zgadzają się z danymi, osiągniętymi przez pomiary promieniami Röntgena. Stężenie jonu H^+ jest rzędu 0,1 mola/Kg.

S. C.

Uwodornianie furfuralu do alkoholu furfurylowego w fazie gazowej H. D. Brown, R. M. Hixon.

Ind. and. Eng. Chem. 41 1382, (1949). s. 3, t1, w1, r1.

Reakcję powyższą zbadano w skali laboratoryjnej. Opisano aparaturę, metodykę pracy, sposób przygotowywania katalizatora. W temp. 100° do 140° C pod ciśnieniem atmosferycznym wydajność alkoholu furfurylowego wynosi 95% przy jednokrotnym przejściu przez warstwę katalizatora.

S. C.

Katalityczne odwodornianie etanu drogą selektywnego utleniania. J. P. Mc Cullough i J. S. Walton.

Ind. and Eng. Chem. 41, 1455 (1949).
S 4, t 3, r 1, w 3.

Wyniki doświadczeń przeprowadzonych w skali laboratoryjnej wskazują, iż drogą selektywnego utleniania można osiągnąć większe wydajności etylenu z etanu, niż przy użyciu innych, stosowanych obecnie metod. Opisano aparaturę, metodykę pracy i analizy.

S. C.

Utlenianie furfuralu w fazie gazowej. E. R. Nielsen. Ind. and Eng. Chem. 41, 365 (1949).
S 4, r 1, w 6.

Opracowano warunki pozwalające na osiągnięcie wyższej niż osiągana dotychczas wydajność reakcji katalitycznego utleniania furfuralu do kwasu maleinowego przy pomocy tlenu powietrza w fazie gazowej. Opisano metodę osadzania substancji kontaktowej na nośniku. Zbadano wpływ tworzywa aparatury na wydajność reakcji i stwierdzono, iż najlepszym materiałem jest nikiel.

S. C.

Butadien z alkoholu etylowego; udoskonalone metody produkcji.

P. M. Kampmeyer i E. E. Stahly.
Ind. and Eng. Chem. 41, 550 (1949).
S 6, r 1, f 1, t 10.

Istnieje możliwość zwiększenia wydajności butadienu otrzymywanego przez reakcję kontaktową z alkoholu etylowego i acetaldehydu. W opisanych w artykule doświadczeniach w pewnym miejscu aparatury doprowadzano do katalizatora dodatkowy strumień par substratów, bogatszy bądź to w acetaldehyd bądź też w alkohol etylowy. Tego rodzaju modyfikacja procesu dała bardzo obiecujące wyniki.

S. C.

Katalityczne utlenianie nienasyconych długołańcuchowych estrów alifatycznych.

T. M. Patrick, Jr., W. S. Emerson.
Ind. and Eng. Chem. 41, 636 (1949).
S 6, t 11, w 3.

Celem opracowania metodyki badań przeprowadzono wstępne doświadczenia nad katalitycznym utlenianiem kwasu olejowego i jego estru etylowego tlenem powietrza w fazie ciekłej. Oprócz kwasów jedno- i dwukarboksylowych, powstałych wskutek rozerwania łańcucha w pobliżu lub w miejscu podwójnych wiązań, stwierdzono powstawanie licznych produktów ubocznych, które częściowo zidentyfikowano.

S. C.

Odwodornianie izopropylobenzenu do — metylostyrenu.

J. E. Nickels, G. A. Webb, W. Heintzelman i B. B. Corson.

Ind. and Eng. Chem. 41, 563 (1949).
S 3, w 2, t 2.

Reakcja zachodzi wobec katalizatorów w temp. 600° do 650° C. Pod względem selektywności, wydajności i stopnia konwersji już przy jednokrotnym przejściu przez warstwę katalizatora spostrzegamy wyższość nad reakcją niekontaktową. W reakcji tej powstaje także styren w ilości kilka razy mniejszej niż — metylostyren.

S. C.

Odwadnianie butenu.

E. W. Nicholson, J. E. Moise, M. A. Segura, C. E. Kleiber.

Ind. and Eng. Chem. 41 646 (1949).
S 6, t 2, r 4, w 1.

Opisano doświadczalną produkcję butadienu z butenu przez katalityczne odwodornianie. Celem prac jest otrzymywanie z produktów naftowych butadienu dla przemysłu syntetycznego kauczuku.

S. C.

Płynne paliwo z węgla.
M. L. Kastens, L. L. Hirst, C. C. Chaffee
Ind. and Eng. Chem. 41, 870 (1949).
S 16, f 7, t 6, r 8, w 1.

Podano spis fabryki syntetycznego paliwa płynnego, otrzymywanego przez katalityczne wysokociśnieniowe uwodornianie węgla.

S. C.

Doświadczalna placówka krakingu zawiesinowego.
J. W. Flanagen.
Ind. and Eng. Chem. 41, 211, (1949).
S 5, f 5, r 1.

Opisano fabrykę zbudowaną w celu zbadania reakcji krakingu zawiesinowego cięższych węglowodorów. Zadaniem tej placówki jest określenie wydajności procesu, jakości produktów oraz badanie nowych katalizatorów.

S. C.

Charakterystyka stopnia ścierania się fluidyzowanych katalizatorów krakingowych — prace laboratoryjne. W. L. Forsythe, Jr, W. R. Hertwig. Ind. and Eng. Chem. 41, 1200 (1949).
S 7, r 1, t5, w 4.

Podano wyniki doświadczeń, przeprowadzonych w celu określenia odporności na kruszenie i ścieranie się cząstek różnych katalizatorów krakingowych w procesie fluidyzacji. Opisano aparaturę, metodykę pracy i analizy.

S. C.

Aparat rejestrujący wypływ katalizatora z instalacji krakingowych. J. H. Ramser, J. W. Hickey. Ind. and Eng. Chem. 41, 1244 (1949). S 4, r 2.

Jest to aparat, który w sposób ciągły wskazuje i rejestruje wypływ fluidyzowanego katalizatora porywanego przez przepływające gazy. Aparat składa się z przyrządu optycznego, mierzącego stężenie katalizatora w gazie oraz przepływomierza gazowego. Aparat automatycznie mnoży te dwie wielkości i zapisuje oraz podaje całkowitą ilość katalizatora, która przeszła w pewnym okresie czasu.

S. C.

ERRATA

do art. A. Krausego z nr 10-11 1949 r.

W nr 10-11 zauważono następujące błędy:

Str. 558: w tytule pracy brak odnośnika [1]).

Str. 558: jest Krauze, ma być: Krause.

Str. 560 po lewej, 5 wiersz od dołu:
jest: α-$Fe_2O_3.HO)_n$ ma być: $(\alpha\text{-}Fe_2O_3\,H_2O)_n$

Str. 560 po prawej 16 wiersz od góry: za nawiasem wzoru brakuje n.

Str. 561 po lewej 3 wiersz od góry: jest: opakowanie, ma być: spakowanie.

Str. 561 po lewej 2 wiersz od dołu: jest: (x), ma być: (X).

Str. 562 po prawej 31 wiersz od góry: brak skośnej strzałki

Str. 563 po lewej (Summary) 7 wiersz od góry: jest: 1937, ma być: 1936.

Str. 563 po lewej (Summary) 21 wiersz od dołu: jest: catalityc, ma być: catalytic.

Str. 563 po lewej (Summary) 19 wiersz od dołu: jest blokade, ma być: blockade.

Str. 563 (Summary): dwa ostatnie zdania brzmią poprawnie: Catalytic reaction on the surface of the catalyst depends upon the rearrangement of certain electrons in the unstable radical „complex" compounds. This specific electronic resonance regulates the catalytic phenomena as in a pendulous motion.

Str. 563 (Literatura) po lewej 8 wiersz od dołu: jest: Reaktionsfähigk, ma być: Reaktionsfähigkeit.

Str. 563 po prawej 6 wiersz od góry: jest: 221, ma być: 2221.

Str. 563 po prawej 12 wiersz od góry: jest: Kolhoff, ma być: Kolthoff.

Str. 563 po prawej 11 wiersz od dołu: jest: Liebigs Annal. **520**, 235 (1935), ma być: Ztschr. Elektrochem. **41**, 527 (1935).

Str. 563 po prawej: brak pozycji: 28) Por. np. E. Müller i współpracownicy, Liebigs Annal. **520**, 235 (1935).

Prenumerata roczna 2000.— zł., ½ roczna 1000 Cena numeru 200.— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY
ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Ackerman Karol, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.
Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.62. Konto w P. K. O. Nr I-4683. Redaktor inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 50.000 zł., ½ strony 30.000 zł., ¼ strony 20.000 zł., ⅛ strony 10.000 zł.

Składano i drukowano w druk. RSW „Prasa", Al. Jerozolimskie 125. Nr 164, 16.I. 1950 — 2500 egz. B-99347

Wydrukowano nakładem C.Z.P. Chem. następujące tomy zbiorowego wydawnictwa pt.:

„CHEMIA i TECHNIKA"

TOM I

Atom i cząsteczka.

Część 1

Elektronowa teoria budowy związków chemicznych.

1. Prof. T. Miłobędzki. Układ periodyczny pierwiastków w świetle nauki o elektronach.
2. Prof. W. Tomassi. Elektronowa teoria wiązań.
3. Sp. Doc. Z. Macierewicz. Zdolność do reakcji Związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań.

Część II.

Przemiany jądra atomowego.

1. Prof. A. Dorabialska. Jądro atomowe.
2. Prof. A. Dorabialska. Promieniotwórczość naturalna.
3. Prof. A. Dorabialska. Promieniotwórczość sztuczna.
4. Prof. A. Dorabialska. Bomba atomowa.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 200.—
Stron 168.

TOM II

Chemia syntetycznych środków lekarskich.

1. Prof. T. Urbański Historia chemoterapii.
2. Sp. Doc. Z. Macierewicz. Sulfanilamidy.
3. Prof. B. Supniewski. Nowe środki nasenne, odurzające i znieczulające.
4. Prof. W. Mozołowski. Mechanizm chemicznych detoksykacji ustroju.
5. Inż. A. Piotrowski. Rozwój światowego przemysłu farmaceutycznego w latach ostatnich.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 220.—
Stron 133.

TOM III

Chemia enzymów i procesów fermentacyjnych.

1. Prof. E. Sym. Obecne poglądy na budowę enzymów.
2. Prof. E. Sym. Procesy oksydoredukcyjne w biologii.
3. Doc. I. Chmielewska. Chemia antybiotyków.
4. Doc. I. Chmielewska. Charakterystyka i typy procesów enzymatycznych.
5. Doc. W. Kuryłowicz. Sposoby produkcji antybiotyków.
6. Prof. K. Bassalik. Istota fermentacji tlenowych.
7. Prof. K. Bassalik. Fermentacje tlenowe wywołane przez pleśnie.
8. Prof. K. Bassalik. Bakteryjne fermentacje beztlenowe.
9. Prof. E. Pijanowski. Fermentacja mlekowa i jej zastosowanie w przemyśle owocowo-warzywnym i mleczarskim.
10. Prof. W. Sławiński. Fermentacja etanolowa, jej znaczenie i zastosowanie w przemyśle.
11. Inż. Z. Eckstein. Produkcja drożdży i biologiczna synteza białka.

Stron 368.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 450.—

TOM IV

Nowoczesne metody badań fizyko-chemicznych

1. Dr J. Ciborowski. Metody matematyczne w inżynierii chemicznej.
2. Mgr Z. Gajewski. Pomiary temperatur.
3. Mgr W. Pietraszewicz. Pomiary ciśnień i natężenia przepływów.
4. Prof. W. Świętosławski. Metodyka pomiarów porównawczych fizyko-chemicznych.
5. Prof. W. Trzebiatowski. Mikroskopia i rentgenografia.
6. Prof. W. Kemula. Konduktometria potencjometria i polarografia.
7. Prof. E. Józefowicz. Kinetyka zjawisk chemicznych.
8. Dr S. Hempel. Zjawiska adsorpcji.
9. Inż. J. Hurwic. Momenty dipolowe.
10. Dr J. Ścisłowska. Podstawy spektrochemii stosowanej.
11. Prof. W. Tomassi. Aktywność w termodynamice chemicznej cz. I i II.

Stron 438.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 450.—

TOM X

Osiągnięcia i problemy współczesnej chemii i technologii

(Odbitka z „Roczników Chemii" rocznik 1949 r. tom 23)

1. Prof. Dr. D. Achmatowicz. Postępy preparatywnej chemii organicznej.
2. Prof. Dr. St. Bretsznajder. Nowe metody pracy przemysłu chemicznego.
3. Prof. Dr. A. Krause. Zagadnienia nowoczesnej chemii nieorganicznej.
4. Prof. Dr. W. Leśniański. Postępy przemysłowej syntezy organicznej.
5. Prof. Dr. W. Świętosławski. Rzut oka na rozwój chemii fizycznej.
6. Prof. Dr. I. Złotowski. Izotopy trwałe i promienictwórcze w nauce i technice.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — zł. 350.—.

KOMUNIKAT
o Wszechnicy Chemicznej

Doceniając w pełni znaczenie wykładów radiowych dla popularyzacji nauki wśród najszerdiowych dla popularyzacji nauki wśród najszerszych kół społeczeństwa, przystąpiliśmy w tym roku do zorganizowania cyklu odczytów naukowo-popularnych z zakresu chemii.

Popularyzacja zagadnień chemicznych jest tym ważniejsza, że nauka ta, znajdująca się w stadium nieustannego rozwoju, dzięki swym coraz to nowym i wspanialszym osiągnięciom, skupia na sobie dzisiaj zainteresowanie całego świata.

O nieograniczonych możliwościach, jakie kryje w sobie chemia świadczyć mogą chociażby następujące fakty: z jednej strony chemia walczy o zdrowie i życie człowieka, dostarczając środków leczniczych tej miary, co sulfamidy, penicilina, streptomycyna, pas; z drugiej strony ta sama chemia może stać się źródłem zbrodni i zagłady, oddając w niepowołane ręce broń chemiczną w postaci gazów trujących czy bomby atomowej.

Cykl odczytów radiowych z dziedziny chemii obejmować będzie 30 dwudziestominutowych prelekcji, w których autorzy w sposób żywy i popularny omawiać będą najważniejsze zagadnienia z zakresu chemii stosowanej i technologii z uwzględnieniem najnowszych zdobyczy wiedzy.

Odczyty te, przygotowane przez najwybitniejszych fachowców, profesorów, inżynierów i magistrów chemii, wygłaszane będą w ramach Wszechnicy Radiowej począwszy od dnia 3 stycznia w każdy wtorek o godzinie 21.40. Prelekcje wygłoszone przez radio ukażą się drukiem w formie broszur.

Program odczytów przedstawia się w sposób następujący:

1) Znaczenie i osiągnięcia chemii w świetle planu 6-letniego.
2) Atom i cząsteczka.
3) Surowce Przemysłu Chemicznego w Polsce.
4) Węgiel i metody jego przerobu.
5) Węgiel kamienny, jako źródło wielkiej syntezy organicznej.
6) Fabrykacja sody i jej zastosowanie.
7) Nawozy sztuczne, jako czynnik zwiększenia plonów rolnika.
8) Walka ze szkodnikami w rolnictwie.
9) Hormony wzrostowe roślin.
10) Co wiemy o witaminach i hormonach.
11) Chemia tworzy nowe materiały.
12) Kauczuk naturalny i sztuczny.
13) Sadza i jej zastosowanie.
14) Nowe włókna naturalne i syntetyczne.
15) Co wiemy o barwnikach.
16) Chemia uszlachetnia skórę.
17) Białko, jako budulec żywych organizmów.
18) Chemia tłuszczów.
19) Chemia produktów spożywczych.
20) Chemia w służbie zdrowia człowieka.
21) Chemia zapachów.
22) Katalizatory.
23) Fotochemia i film.
24) Chemiczne środki, zapobiegające niszczeniu metali.
25) Chemia w budownictwie.
26) Gazy techniczne.
27) Technologia nafty.
28) Materiały wybuchowe.
29) Produkty syntezy organicznej.
30) Chemicy polscy.

Należy zaznaczyć, że podana kolejność poszczególnych prelekcji może uledz małym zmianom.

Wszelkich informacji związanych z cyklem odczytów chemii stosowanej można zasięgnąć w Wszechnicy Radiowej albo w redakcji „Przemysłu Chemicznego", Warszawa, ul. Lwowska 17.

Redaktor inż. Fr. Wajngot

CENTRALA HANDLOWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WARSZAWA, ul. Mł. JUGOSŁOWIAŃSKIEJ 18

Centrala telefoniczna 8-94-60, skrót tel. „CHEMIA"
Centrala Handlowa Przemysłu Chemicznego sprzedaje wszelkie artykuły chemiczne w hurcie i detalu za pośrednictwem własnych placówek:

HURTOWNIE C.H.P.CH.

* Białystok, Warszawska 45a, tel. 519, 591, „CHEMHURT"
Biała Podlaska, Gen. Świerczewskiego 1, tel. 77, „CHEMHURT"
Bielsko, Jagiellońska 1, tel. 30-38, „CHEMHURT"
* Bydgoszcz, Dworcowa 81/83, tel. 33-70, „CHEMHURT"
Ciechanów, Sienkiewicza 69, tel. 516, „CHEMHURT"
Chełm, Lubelska 27, tel. 19, „CHEMHURT"
* Częstochowa, Al. Wolności 8, tel. 25-04, „CHEMHURT"
Elbląg, Grunwaldzka 31, tel. 294, „CHEMHURT"
* Gdańsk - Wrzeszcz, Matejki 4, tel. 413-06, „CHEMHURT"
Gdynia, Skwer Kościuszki 18, tel. 27-44, „CHEMHURT"
Giżycko, Olsztyńska 9, „CHEMHURT"
Gliwice, Barlickiego 14, tel. 45-61, „CHEMHURT"
Gorzów ,Garbary 5/6, tel. 825, „CHEMHURT"
Grudziądz, Główny Rynek 1, tel. 17-55, „CHEMHURT"
Inowrocław, Solankowa 9, tel. 19-02, 19-03, „CHEMHURT"
Jelenia Góra, Pl. Bieruta 5, tel. 22-94, 22-44, „CHEMHURT"
Kalisz, Podwale 8, tel. 12-49, „CHEMHURT"
* Katowice, Sokolska 4, tel. 319-87,8, „CHEMHURT"
Kielce, Pl. Partyzantów 17, tel. 17-79, „CHEMHURT"
Kościerzyna, Miodowa 1, tel. 65, „CHEMHURT"
* Kraków, Floriańska 7, tel. 595-50, „CHEMHURT"
Krosno, Rynek 17, „CHEMHURT"
Kutno, Kilińskiego 7, tel. 55, „CHEMHURT"
Legnica, Pocztowa 2, tel. 501, „CHEMHURT"
Leszno, Słowiańska 9, tel. 812, „CHEMHURT"
* Lublin, Buczka 4, tel. 22-47, „CHEMHURT"
* Łódź, Żwirki 11/13, tel. 168-54, „CHEMHURT"
Nowy Sącz, Rynek 19, tel. 252, „CHEMHURT"
* Olsztyn, Orkana 1/3, „CHEMHURT"
Opole, Reymonta 16, tel. 819, „CHEMHURT"
Ostrowiec Św., Aleja 61, tel. 240, „CHEMHURT"
Piotrków Tryb., Pl. Niepodległości 2, tel. 15-44, „CHEMHURT"
Płock, Bielska 19, tel. 11-17, „CHEMHURT"
* Poznań, Mickiewicza 28, tel. 18-66, „CHEMHURT"
* Radom, Żeromskiego 51, tel. 17-91, 2, „CHEMHURT"
* Rzeszów, Lwowska 13/15, „CHEMHURT"
Siedlce, 1-go Maja 38, tel. 272, „CHEMHURT"
Słupsk, Kopernika 4/5, „CHEMHURT"
Sosnowiec, Żymierskiego 1, tel. 615-48, „CHEMHURT"
Suwałki, Kościuszki 70, „CHEMHURT"
* Szczecin, Ks. Jaromira 12, tel. 38-65, „CHEMHURT"
Szczecinek, Stalina 21, tel. 458, „CHEMHURT"
Tarnów, Św. Marcina 19, tel. 490, „CHEMHURT"
Tczew, Kościuszki 11, tel. 12-01, „CHEMHURT"
Tomaszów Maz., Św. Antoniego 24, „CHEMHURT"
Toruń, Rynek Nowomiejski 4, tel. 348, „CHEMHURT"
* Warszawa nr 1, Mł. Jugosłowiańskiej 18, tel. 8-94-60, „CHEMHURT"
Warszawa nr 2, Grzybowska 52, tel. 8-19-30, „CHEMHURT"
Wałbrzych, Al. Niepodległości 183, tel. 193, „CHEMHURT"
Wejherowo, Kościuszki 1, tel. 75, „CHEMHURT"
Włocławek, Żabia 4, tel. 11-29, „CHEMHURT"
* Wrocław, Komandorska 18, tel. 27-21, 2, „CHEMHURT"
Zamość, Bazyliańska 2, tel. 75, „CHEMHURT"
Zielona Góra, Ogrodowa 1, tel. 737, „CHEMHURT"

* Prowadzą dział sprzedaży odczynników.

SPRZEDAŻ DETALICZNA
WE WZORCOWYCH SKLEPACH CHEMICZNYCH C.H.P.CH.