PRZEMYSŁ CHEMICZNY

P. 707/50

ROK (29) VI NR 9 WRZESIEŃ 1950

INSTYTUT METALURGII GLIWICE

TREŚĆ:

	Str.
Od Redakcji	457
A. Olaszek — Problemy związane z rozbudową przemysłu gumowego w Polsce	458
S. Zagrodzki — Melas jako źródło produktów chemicznych	464
Z. Eckstein — Metody syntezy związków znaczonych radioaktywnymi pierwiastkami	474
W. Riedl — Zastosowanie elektroosmozy i elektroforezy w przemyśle chemicznym	485
L. Nowak — Rapidy i Rapidogeny	493
S. Chudzyński — Kwas mlekowy jako surowiec chemiczny	499
S. Zając — Najważniejsze zagadnienia w dziedzinie prac badawczych środków ochrony roślin	504
A. Szymański — Perspektywy rozwoju środków ochrony roślin	507
T. Kapcia — Preparaty owadobójcze i chwastobójcze oparte na solach D. N. C.	513
T. Zamoyski — Klasyfikacja dokumentacji	515

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Z. Błaszkowska i A. Kotarski — Modyfikacja metody oznaczania ciepła właściwego cieczy	519
J. Hurwic — Stosowanie nasyconych roztworów wody w benzenie i czterochlorku węgla jako rozpuszczalników w pomiarach momentów dipolowych	522
D. Imielska i J. Kulesza — Alfa-naftylotiomocznik — selektywna trucizna gryzoniobójcza	523
N. Majchert - Planeta — Płyny hamulcowe z surowców krajowych i ochrona przed korozją	526

ZE ŚWIATA

Wpływ wolnego węgla w substancji wiążącej na jakość elektrowęgli i elektrod	529
Wpływ siarczanów żelaza na katalizator wanadowy w produkcji kontaktowej kwasu siarkowego	533
Szybka analiza ogólna żużla wielkopiecowego	536
Przegląd najbardziej znanych metod oznaczania witamin	540
Konserwowanie ziemniaków za pomocą hormonów syntetycznych	544
Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	545
KRONIKA	548

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY

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

NAKŁADEM NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции 457

А. Оляшек — Проблемы связанные с развитием резиновой промышленности в Польше 458

С. Загродский — Меласса — источник химических продуктов 464

З. Экштайн — Методы синтеза химических соединений меченных радиоактивными элементами 474

В. Ридль — Применение электроосмоза и электрофореза в химпромышленности . . . 485

Л. Новак — Рапиды и рапидогены 493

С. Худзинский — Молочная кислота в качестве химического сырья 499

С. Зайонц — Важнейшие проблемы исследовательских работ в области гербицидов и инсектицидов 504

А. Шиманский — Перспективы развития гербицидов и инсектицидов 507

Т. Капця — Инсектициды и гербициды на солях DNC 513

Т. Зомойский — Классификация документации 515

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

З. Блашковская и А. Котарский — Модификация метода определения теплоемкости . 519

И. Гурвиц — Применение в качестве растворителей насыщенных растворов воды в бензоле и четырёххлористом углероде при измерении дипольных моментов . . 522

Д. Имельская и И. Кулеша — Альфа — нафтилтиоуретан как селективный яд для грызунов 523

Н. Майхерт - Планета — Жидкости для тормозов из местного сырья и охрана перед корозией 526

ЗА РУБЕЖОМ 529

ИЗ НОВЫХ КНИГ 545

ХРОНИКА 548

БИБЛИОГРАФИЯ

CONTENTS

Problems of Rubber Industry in Poland — by A. Olaszek 458

Mollas and Mollas Extract in the Production of Chemical Products — by S. Zagrodzki . . 464

Synthetic Methods for Preparation of Radioactive Tracers — by Z. Eckstein 474

Application of Electro-osmosis and Electro-phoresis Phenomena in the Chemical Industry — by W. Riedl 485

Rapid and Rapidogen Dyes — by L. Novak . . 493

Lactic Acid as a Chemical Raw Material — by S. Chudzyński 499

Problems of Research Work on Plant Controlling Agents — by S. Zając 504

Perspectives for the Development of the Production of Plant Controlling Agents — by A. Szymański 507

DNC Insecticides and Herbicides — by T. Kapcia 513

Classification of Documentation—by T. Zamoyski 515

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

A Modified Method for Determination of Specific Heat of Liquids — by Z. Błaszkowska and A. Kotarski 519

Saturated Solution of Water in Benzene and Carbon-tetrachlorid as the Solvents for the Measurement of Dipole Moments — by J. Hurwic 522

Alfa-naphtyl-thio-urea as a Selective Anti-Rodent Poison — by D. Imielska and J. Kulesza . 523

Brake Oils from Polish Raw Materials — by N. Majchert-Planeta 526

FROM THE WORLD 529

BOOK REVIEW 545

CHRONICLE 548

BIBLIOGRAPHY

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (29) VI WRZESIEŃ 1950 Nr 9

P. 707/50

Do Naszych Czytelników

Znane jest wielkie znaczenie prasy fachowej, jako narzędzia upowszechniania zdobyczy technicznych, uświadamiania i nauczania ogółu pracowników przemysłowych i jako przewodnika i organizatora szerokich rzesz technicznych przy realizacji planu 6-letniego. Należycie oceniana przez czynniki miarodajne jest również rola pomocnicza tej prasy we wszystkich posunięciach technicznych przy budowie fundamentów socjalizmu.

Ogół chemików na pewno rozumie doskonale, jak wielki atut w jego ręku stanowi należycie postawiona prasa chemiczna, jak wielką jest ona pomocą w trwałym wysiłku i wytężonej pracy przy realizacji zagadnień gospodarki ogólno-narodowej, jakie korzyści płyną z szerokiej wymiany doświadczeń na polu naukowym i technicznym.

Zadaniem Redakcji organu przemysłu chemicznego jest jak najlepsza obsługa tego przemysłu. W tym celu zmobilizowaliśmy szerokie koła autorów z terenu przemysłowego, staraliśmy się zbudować pomost między ludźmi nauki a ludźmi przemysłu, ale realizacja naszych zadań jest trudna bez pomocy ogółu pracowników przemysłu chemicznego.

Chcemy, aby Czytelnicy nasi zapoznali nas ze swymi zainteresowaniami zawodowo - technicznymi i naukowymi, aby podali nam swe sugestie i życzenia. Chcemy, by w pierwszym rzędzie nie szczędzono nam słusznej krytyki, gdyż wykrycie naszych błędów pomoże nam w dużym stopniu je pokonać.

W dążeniu do takiej współpracy Redakcja nasza już w grudniu 1949 r. zorganizowała konferencję Czytelników i jako jedna z pierwszych redakcji czasopism technicznych, w styczniu br. (przy Nr 1 z 1950 r.), rozesłała do Czytelników ankietę z prośbą o odpowiedź na parę zasadniczych pytań.

Niestety — ankieta nie spełniła zamierzonego celu — napływ odpowiedzi był aż nazbyt skromny.

Apel o wypowiedzenie się co do doboru tematyki, interesującej jak najszersze rzesze pracowników przemysłu chemicznego, nie może przebrzmieć bez zainteresowania tych wszystkich, którym sprawy te są bliskie.

Toteż zwracamy się ponownie do naszych Czytelników, którzy nie wzięli udziału w ankiecie, z gorącą prośbą o aktywniejsze ustosunkowanie się do swego organu fachowego i o poświęcenie paru chwil na odpowiedź na pytania, które dla przypomnienia przytaczamy raz jeszcze:

1) Teren pracy Czytelnika (laboratorium, fabryka, praca pedagogiczna, praca administracyjno - przemysłowa).

3) Jaki dział chemii i technologii chemicznej specjalnie interesuje Czytelnika?

4) Czy i w jaki sposób Czytelnik wykorzystuje materiały z „Przemysłu Chemicznego" do swej pracy zawodowej?

5) Które artykuły Czytelnik uważa za najbardziej wartościowe? (Wymienić kilka artykułów i uzasadnić).

6) Jakie tematy lub nowe działy chciałby Czytelnik widzieć w „Przemyśle Chemicznym"?

7) Inne uwagi, spostrzeżenia, propozycje, nie objęte pytaniami redakcji.

(Odpowiedzi mogą być anonimowe).

Problemy związane z rozbudową przemysłu gumowego w Polsce

A. Olaszek

Streszczenie

Zasadnicze problemy związane ze wzrostem zużycia artykułów gumowych i z rozwojem przemysłu gumowego w Polsce: dalekookresowe planowanie potrzeb kraju w zakresie gumy, wszechstronniejsze stosowanie gumy w technice, surowce, maszyny i urządzenia dla przemysłu gumowego, modernizacja procesów technologicznych, zużycie odpadków gumowych, sprawa placówek projektodawczych i badawczych oraz zagadnienie szkolenia kadr.

Wielkość, wielostronność zastosowań gumy i jej konieczność w wielu dziedzinach techniki i użytku codziennego uczyniły z niej jeden z podstawowych materiałów nowoczesnej cywilizacji.

Przemysł gumowy zajmuje w gospodarce krajów wysoko uprzemysłowionych jedną z pierwszych czołowych pozycji.

Kauczuk, podstawowy surowiec gumy, stał się jednym z głównych surowców światowych, osiągając zawrotną konsumcję powyżej 2.000.000 ton rocznie, przy stałym i szybkim jej wzroście. Dlatego też zagadnienia związane ze stosowaniem i produkcją artykułów gumowych posiadają w skali światowej tak bardzo wielkie znaczenie techniczne, ekonomiczne, polityczne.

Wielka i szybka rozbudowa stosowania i produkcji wyrobów gumowych w Polsce, przewidziana w Planie 6-letnim, została omówiona w numerze kwietniowym zeszłorocznego „Przemysłu Chemicznego" w artykule „Perspektywy rozwoju przemysłu gumowego w Polsce" — S. Blicharz i inż. A. Olaszek".

Celem niniejszego artykułu jest wysunięcie niektórych najważniejszych problemów, wynikających z tej rozbudowy.

Temat artykułu jest więc bardzo obszerny i z konieczności narzuca obowiązek bardzo ogólnego ujmowania poruszanych problemów. Dla dokładniejszego ich omówienia należałoby każdemu z nich poświęcić conajmniej jeden lub kilka artykułów, do czego chciałbym sprowokować szersze grono kolegów. Praca włożona w ich opracowanie napewno byłaby bardzo pożyteczna.

Pierwszym z tych problemów, zgodnie uznawanym przez specjalistów branżystów gumowych za bardzo ważny, jest prawidłowe długofalowe planowanie potrzeb kraju w odniesieniu do tych artykułów. Ma to podstawowe znaczenie dla właściwego ujęcia programów produkcyjnych i inwestycyjnych.

Ze względu na wielką różnorodność asortymentów (wyrażająca się liczbą kilkudziesięciu tysięcy różnych artykułów gumowych) oraz pomocniczy charakter produkcji wielu, zwłaszcza technicznych artykułów — prawidłowe długofalowe planowanie potrzeb kraju na odcinku artykułów gumowych jest bardzo trudne i wymaga stosowania dużych tolerancji. Konieczna tu jest organizacja systeamtycznego zbierania i stosowania niezbędnych do planowania materiałów, z których przykładowo należy przytoczyć:

1. Dane statystyczne odnośnie stosowania i czasokresów eksploatacji artykułów gumowych.
2. Wyniki badania warunków eksploatacji i ich wpływu na czasokres tej eksploatacji.
3. Wyniki badania możliwości i słuszności techniczno - ekonomicznej nowych zastosowań gumy, względnie możliwości zastępowania jej w pewnych dziedzinach przez inne materiały np. masy plastyczne w powłokach kabli, izolacji elektrycznej, skrzynkach do akumulatorów, tkaninach powlekanych itp.
4. Wyniki badania możliwości wykorzystywania przez różne dziedziny techniki i życia słusznych technicznie i ekonomicznie zastosowań gumy itd.

Zmiana jakości artykułów gumowych i ich warunków eksploatacji mają zasadniczy wpływ na czasokres ich użytkowania, a więc i na planowanie potrzeb.

Planowanie to winno się opierać na przestudiowaniu tego zagadnienia z punktu widzenia techniczno - ekonomicznego zarówno przez instytucje użytkowników jak i producentów. Organizacja jednak takiego rozpracowywania obciąża przede wszystkim przemysł gumowy, jako najbliżej z tymi zagadnieniami związany.

Drugim wielkim problemem, dotychczas nie postawionym na właściwej płaszczyźnie, jest prawidłowe rozwiązywanie zagadnień, związanych z bezpośrednim stosowaniem artykułów gumowych, zwłaszcza w technice. Mamy tu do czynienia z następującymi problemami:

1. Studia i badania własności mechanicznych gumy i metod ich badania, prowadzone przy udziale użytkowników i producentów z pociągnięciem do współpracy fachowców o dużym ogólnym przygotowaniu z zakresu wytrzymałości materiałów i matematyki.

2. Studia i prace badawcze nad nowymi zastosowaniami gumy oraz ulepszeniem dawniejszych, prowadzone również przy ścisłej współpracy użytkowników i producentów.

Nasi konstruktorzy zbyt nieśmiało posługują się gumą, nie przejawiają inicjatywy w tym kierunku, pozostawiając to producentowi, który z kolei zaabsorbowany bieżącą produkcją również zbyt mało uwagi zwraca na inowacje.

W tych warunkach szeroko zagranicą stosowane technicznie bardzo cenne artykuły gumowe są u nas wogóle nie wprowadzone lub wprowadzone niedostatecznie, choćby np. różnego rodzaju metalowo - gumowe zawieszenia elastyczne.

3. Prawidłowo ujęte warunki techniczne na artykuły gumowe opracowywane z udziałem użytkowników, co stanowi punkt wyjściowy dla właściwego sformułowania wymagań stawianych artykułom.

4. Studia i prace badawcze nad zachowaniem się różnych artykułów gumowych w eksploatacji — w celu dostarczenia materiałów do poprawy warunków technicznych na te artykuły oraz ustalenia właściwych przepisów ich eksploatacji. Zagadnienie powyższe posiada znaczenie wyjątkowej wagi ze względu na wielomiliardową wartość gumowych artykułów corocznie oddawanych przez polski przemysł gumowy do eksploatacji. Niewłaściwe ich użytkowanie jest przyczyną bardzo poważnych strat.

Opracowanie zagadnień związanych z eksploatacją artykułów gumowych powinno obciążać zarówno użytkowników jak i producenta artykułów gumowych. Ze względu jednak na bardzo małe spopularyzowanie wiadomości o gumie wśród użytkowników — zapoczątkowanie tych prac i właściwe ich postawienie będzie musiało być podjęte przez przemysł gumowy.

Trzecim podstawowym problemem rozbudowy przemysłu gumowego w Polsce jest długofalowe zaplanowanie potrzeb przemysłu gumowego w odniesieniu do najważniejszych jego surowców oraz mobilizacja odnośnych instytucji nadrzędnych, badawczych i produkcyjnych dla pokrycia tak zaplanowanych potrzeb. Z niewielkimi wyjątkami problem surowców dla naszego przemysłu gumowego wymaga radykalnej poprawy obecnego stanu, który charakteryzuje zbyt mały asortyment surowców i niedostateczna ich jakość. Przemysł gumowy musi wykonać wielką pracę dostosowania receptury mieszanek gumowych do zmienionych na skutek ogólno światowego postępu technicznego i polskiej gospodarki państwowej (stosującej inne kryteria niż przemysł prywatny) wymagań ekonomiczno - technicznych.

Należy poprawić i uzupełnić istniejące tymczasowe warunki techniczne na niektóre surowce i opracować nowe — na surowce jeszcze nie objęte tymi warunkami technicznymi.

Dalej przemysł gumowy będzie musiał skontrolować dalekookresowy surowcowy plan zapotrzebowania pod kątem dostosowania go do nowych wymagań recepturowych.

Producenci surowców dla gumy muszą zorganizować, przy ścisłym kontakcie i współpracy z przemysłem gumowym, systematyczne studia i prace badawcze nad tymi surowcami oraz przeprowadzić odpowiednie inwestycje, aby całkowicie pokryć zaplanowane zapotrzebowanie.

Na czoło zagadnień surowcowych wysuwa się produkcja w kraju kauczuków syntetycznych w dostatecznym asortymencie, ilości i jakości, dla zagwarantowania polskiemu przemysłowi gumowemu regularnych, zaplanowanych według ilości i jakości, dostaw kauczuku.

Wybór najwłaściwszego asortymentu gatunków kauczuków syntetycznych, jakie mają być produkowane w kraju, posiada podstawowe znaczenie dla przemysłu gumowego i przy wszechstronnym jego rozważaniu konieczne jest wzięcie pod uwagę opinii jak najszerszego grona konsumentów tych kauczuków. Dla przeróbki różnych gatunków kauczuku stosuje się różne maszyny, urządzenia, recepturę oraz procesy technologiczne, otrzymuje się też różnej jakości gumy. Dlatego też prace nad kauczukiem syntetycznym, wchodzące w zakres obowiązków

przemysłu chemicznego, muszą być prowadzone w ścisłej współpracy z przemysłem gumowym.

Z punktu widzenia potrzeb naszego przemysłu, najsłuszniejsze wydaje się uruchomienie w pierwszym rzędzie produkcji: a) kopolimeru butadienu ze styrenem typu GRS czy buny S, którego produkcja w skali światowej jak również jego przydatność dla szerokiego stosowania jest największa, b) kauczuku dla gum smaro- i olejoodpornych np. kopolimeru butadienu z nitrylem kwasu akrylowego typu perbunanu lub polimeru chloroprenu typu sowprenu czy neoprenu.

Polska ze względu na bazę surowcową dla produkcji tego typu kauczuków ma duże na tym polu możliwości, których wykorzystanie stwarza jedną z podstaw dla poważnego rozwoju przemysłu gumowego.

Dla wyjaśnienia należy podać, że niektórzy opierali produkcję a) butadienu na acetylenie, b) styrenu na benzenie otrzymanym z węgla brunatnego i etylenie z acetylenu, c) nitrylu kwasu akrylowego na acetylenie i cjanowodorze. Produkcja chloroprenu oparta jest zwykle na acetylenie i chlorowodorze.

Olbrzymi światowy postęp techniczny w syntezie kauczuków, powodujący stały spadek kosztów produkcji i udoskonalenie ich jakości (np. choćby wybitny postęp przez wprowadzenie tzw. „kauczuku zimnego"), potrzeby szybko rozwijającego się polskiego przemysłu gumowego i korzystna baza surowcowa dla syntezy kauczuku zobowiązują polski przemysł chemiczny oraz odnośne instytuty badawcze do wielkiego wysiłku w celu postawienia sprawy syntezy kauczuku na właściwej płaszczyźnie i poziomie.

W grupie zagadnień surowcowych na jedno z pierwszych miejsc wysuwa się również sprawa produkcji w kraju dostatecznej ilości, asortymentu i jakości napełniaczy (wysoko rozdrobnionych ciał stałych) takich jak np. różne gatunki sadzy, tlenek cynku, kaolin, węglan i tlenek magnezu, ziemia okrzemkowa, litopon, szpat itp. Są one stosowane w dużych ilościach (rzędu 20, 50, 100, 200% w stosunku do kauczuku) dla osiągnięcia określonych własności gumy, obniżenia jej kosztu, względnie umożliwienia konkretnych procesów technologicznych przez nadanie niewulkanizowanej mieszance gumowej pożądanych dla procesu własności. O wpływie napełniaczy na własności mieszanki gumowej niewulkanizowanej i gumy decyduje szereg czynników np. stopień rozdrobnienia, kształt cząsteczek, zdolność „zwilżania się" kauczukiem (adhezja), zawartość zanieczyszczeń szkodliwie działających na gumę (np. soli manganu i miedzi przyspieszających starzenie się gumy), przewodnictwo cieplne i elektryczne itp.

Przemysł gumowy musi nie tylko długookresowo skonkretyzować swoje potrzeby i wymagania w postaci technicznych warunków odbiorczych, ale spowodować podjęcie przez odnośne instytuty badawcze i przemysłowe prac nad rozwiązaniem tego istotnego problemu.

W pierwszym rzędzie dotyczy to sadzy, niezbędnej dla olbrzymiej większości mieszanek gumowych z kauczuków syntetycznych, których przemysł światowy stosuje kilkadziesiąt gatunków o różnym wpływie na własności gumy i różnej wielkości cząsteczek.

Również ważnym byłoby dostarczenie napełniacza nieorganicznego o własnościach w stosunku do gumy analogicznych do sadzy tzw. „białej sadzy", produkowanej zagranicą pod różnymi nazwami handlowymi, a także innych napełniaczy jak np. kredy strąconej itp. Poza tym potrzeby przemysłu gumowego nakazują równie mocne postawienie sprawy badań i produkcji szeregu innych jego ważnych surowców w niezbędnym asortymencie, ilości i jakości jak np. przyśpieszaczy wulkanizacji, uplastyczniaczy i zmiękczaczy, surowców specjalnych do przeróbki lateksu, kordów oponowych, tkanin technicznych itp.

Czwartym problemem jest zagadnienie zagwarantowania przemysłowi gumowemu dostaw nowoczesnych maszyn i urządzeń.

Punktem wyjściowym dla jego rozwiązania jest opracowanie dalekookresowego planu potrzeb naszego przemysłu na tym odcinku. Plan ten musi być oparty na gruntownej analizie wyników badania czynników wpływających na kształtowanie się omawianych potrzeb.

Przykładowo biorąc należą tutaj:

1) określenie realnej, optymalnej rocznej wydajności poszczególnych maszyn i urządzeń w odniesieniu do konkretnych prac przez nie wykonywanych.

2) Prawidłowa ocena ilości lat służby maszyn nowych i obecnie w fabrykach pracujących.

3) Prawidłowe obliczenie ilości maszyn potrzebnych do wykonania produkcji poszczególnych lat planu dalekookresowego.

4) Prawidłowo sformułowane normy i przepisy wycofania maszyn i urządzeń z produkcji naskutek ich zużycia itd.

Tak sformułowany dalekookresowy plan potrzeb, wyrażający się w wartości wielu miliardów złotych, uwypukli jego wielkość, uzasadniającą w pełni konieczność uruchomienia i rozbudowy produkcji tych maszyn i urządzeń w kraju.

Przemysł gumowy musi, zarówno z uwagi na własne potrzeby jak i na interes ogólnopaństwowy, spowodować, aby odnośne przemysły i instytuty badawcze podjęły pracę nad zagadnieniem urządzeń i aparatury w takim zakresie i poziomie na jaki ten problem w skali państwowej zasługuje.

Zagadnienia powyższe należą do bardzo poważnych i trudnych z powodu dużej różnorodności tych inwestycji obejmujących łącznie kilkaset pozycji, wśród których znajdują się zarówno duże i ciężkie maszyny jak i drobne lecz precyzyjne urządzenia i aparaty kontrolno-pomiarowe.

Piątym bardzo ważnym problemem wynikającym z rozbudowy produkcji wyrobów gumowych w Polsce jest konieczność modernizacji procesów technologicznych w naszym przemyśle gumowym.

Trzeba przy tym podkreślić, że technologia gumy jest typową technologią chemiczno-mechaniczną, w której następują po sobie lub zachodzą jednocześnie procesy chemiczne i mechaniczne, następuje wytwarzanie materiału o zmienionych własnościach i nadawanie mu żądanych kształtów np. w procesie wulkanizacji artykułów gumowo-formowanych.

Ze względu na to, że ilość procesów technologicznych wymagających bardzo daleko idących zmian czy zupełnie nowych opracowań jest bardzo duża, ograniczymy się do podania trzech dowolnie wybranych przykładów:

1) Mieszanki kauczukowo - sadzowe (przy kauczukach syntetycznych prawie wszystkie) są wykonywane w większości wypadków w warunkach powodujących nieprawdopodobne zabrudzenie tą sadzą pomieszczeń, maszyn i pracowników, co należałoby najpilniej zmodyfikować.

Nasuwa się przy tym kilka możliwych rozwiązań, wymagających trafnego wyboru i szczegółowego rozpracowania np.:

a) przerabianie sadzy bezpośrednio w miejscu lub sąsiedztwie jej wytwarzania na wysokoprocentowe przedmieszki sadzowo-kauczukowe i dostarczenie ich wytwórniom gumowym. Odpadłby wtedy nieprzyjemny transport sadzy i możliwość zabrudzenia nią wytwórni artykułów gumowych.
b) Korzystanie na wytwórniach gumowych w możliwie jak najszerszym zakresie z mieszarek zamkniętych dla wykonywania kompletnych mieszanek lub przedmieszek kauczukowo-sadzowych.
c) Odpowiednie chwytanie sadzy rozpylanej z nad walcarek.
d) Stosowanie sadz granulowanych itp.

W wypadkach b, c i d oczywiście należałoby również zwrócić uwagę na odpowiedni transport sadzy. Np. można transportować sadzę nie w torbach lecz w odpowiednich wagonowych zbiornikach; z wagonu zaś do magazynu przetransportowywać ją np. wciągiem pneumatycznym; w magazynie również nie należałoby sadzy przechowywać w torbach lecz w silosach itp.

2) Procesy o dużej ilości pracy ręcznej np. przy masowej i jednolitej produkcji obuwia gumowego wymagają daleko idącej mechanizacji, co wpłynie znacznie na poprawę wskaźników techniczno - ekonomicznych i warunków pracy. To samo odnosi się np. do ręcznie wykonywanej konfekcji pasów pędnych, taśm transporterowych, węży itp., która winna być z pożytkiem zastąpiona przez konfekcję zmechanizowaną.

3) Produkcja wielu artykułów gumowych z kauczuków suchych winna być zastąpiona produkcją tych artykułów z lateksu, którego stosowanie w ostatnim 25-leciu gwałtownie wzrosło (np. w Stanach Zjednoczonych w 1924 r. — 2.157 t., a w 1940 — 33.789 ton).

Lateks umożliwia wyeliminowanie bardzo kosztownych maszyn, zużywających wielkie ilości energii jak np. walcarki, kalandry itp., daje produkt o lepszych własnościach np. o wyższej wytrzymałości na rozciąganie. Główne zastosowanie w przemyśle gumowym lateks znajduje w produkcji cienkościennych artykułów maczanych, gum i ebonitów porowatych, gumowaniu tkanin itp.

Szóstym wielkiej doniosłości problemem dla gospodarki krajowej jest sprawa jak najwłaściwszego i możliwie najpełniejszego zużytkowania wielkich ilości odpadków gumowych ze starych, nienadających się do dalszego użytku artykułów gumowych oraz odpadków przemysłu gumowego, jak wylewy wulkanizacyjne, zużyte dętki wulkanizacyjne, opony, bráki itp. Wobec wielkiego wzrostu stosowania artykułów gumowych w Polsce — ilość powstających odpadków gumowych będzie rosła automatycznie. Przy prawidłowej gospodarce tymi odpadkami olbrzymi ich procent powinien być zebrany i odpowiednio zużytkowany. Przed ostatnią wojną światową najczęściej przyjmowano, że przeciętny czas pracy artykułów gumowych (poza niektórymi wyjątkami np. podłogi gumowe) wynosi około 2 lat, przy czym 20% ginie w małych, trudnych do zbierania artykułach i 20% przypada na kompletne zużycie. Przy prawidłowej więc gospodarce odpadkami, ok. 60% artykułów gumowych, w ciągu 2 lat po ich wyprodukowaniu, może być zebrane dla ewentualnego odpowiedniego przerobu.

Gros tych odpadków stanowią opony i dętki, a więc produkty z najlepszych surowców, dlatego też prace nad ich zużytkowaniem mają doniosłe znaczenie.

Dotychczas najczęściej stosowaną formą zużywania odpadków gumowych jest ich przeróbka na tzw. regenerat, pod którym rozumiemy uplastycznione odpadki gumowe, umożliwiające wykonanie z nich jednolitej mieszanki gumowej, nadającej się do zamiany na gumę przez wulkanizację. Regenerat posiada własności bardzo cenne z punktu widzenia technologicznych procesów przemysłu gumowego i nadaje się do częściowego zastępowania kauczuku, jest więc surowcem o wielkiej wartości technicznej i ekonomicznej. Zużycie jego w przemyśle gumowym w stosunku do kauczuku zmienia się w zależności od wielu czynników, głównie od sytuacji polityczno - gospodarczej i wynosiło przed wojną w skali światowej ok. 25%, a w Niemczech w 1940 r. — 68%.

Sprawa rozwinięcia produkcji regeneratu w Polsce w planie 6-letnim postawiona została na właściwej płaszczyźnie.

Istniejące w fabrykach gumowych maszyny do tej produkcji zgrupowano w jednej wytwórni, co umożliwia lepsze ich wykorzystanie. Jednocześnie projektowana jest budowa nowej fabryki regeneratu, mogącej zaspokoić krajowe potrzeby. Ze względu na konieczność zachowania pewnego optimum stosowania regeneratu oraz na niemożność wykorzystywania wszystkich odpadków w postaci regeneratu do asortymentu obecnej produkcji istnieje konieczność prac nad: a) nowymi artykułami mogącymi zużywać regenerat i b) innymi sposobami zużycia nadmiaru odpadków. Pomijając powszechnie znane stosowanie odpadków gumowych w postaci pyłu jako napełniaczy gumy, w ostatnich latach zarysował się szereg nowych możliwości jak np. zastosowanie w mieszaninie z bituminami przy budowie dróg, sucha destylacja dla produkcji bardzo cennych rozpuszczalników, uplastyczniaczy, smarów, materiałów pędnych itp.

W mieszaninie z fenoloplastami mieszaniny pyłu gumowego z siarką są bezpośrednio wulkanizowane pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze na artykuły gumowe itd. Te ostatnie możliwości zużywania odpadków gumowych dotychczas w Polsce zupełnie nie były opracowywane.

W niektórych wysoko uprzemysłowionych państwach np. ZSRR prowadzone są bardzo intensywnie prace nad udoskonaleniem metod regeneracji gumy, przy których zarysowały się nowe bardzo ciekawe pod względem technicznym i ekonomicznym możliwości.

Siódmym bardzo ważnym problemem jest właściwe rozbicie oddzielnych zadań produkcyjnych pomiędzy poszczególne istniejące i przyszłe fabryki oraz możliwe jak najkorzystniejsze zaprojektowanie budowy, rozbudowy, przebudowy i racjonalizacji tych zakładów. Muszą tutaj być w pełni uwzględnione i wykorzystane możliwości płynące z państwowo - socjalistycznej gospodarki jak np. specjalizacja, koncentracja, modernizacja, mechanizacja produkcji itp. Częściowo na niektóre z tych zagadnień wskazaliśmy w „Przemyśle Chemicznym" Nr 4, 1949 w artykule „Perspektywy rozwoju przemysłu gumowego w Polsce", S. Blicharz i inż. A. Olaszek.

Ósmym problemem wynikającym z poprzednich jest stworzenie i rozbudowa właściwych instytucji dla rozpracowywania omawianych zagadnień.

Poza instytucjami centralnymi przemysł gumowy we własnym zakresie musi zorganizować:

1. Biuro Projektów,
2. Biuro Konstrukcyjne,
3. Biuro Studiów z Centralnym Laboratorium technologiczno - technicznym.
4. Instytut Przemysłu Gumowego.

Wielkie inwestycje niezbędne dla zaplanowanej szybkiej rozbudowy produkcji przemysłu gumowego i słuszna zasada wymagania dla nich pełnej dokumentacji, stawiają przed młodym jeszcze Biurem Projektów bardzo ciężkie obowiązki.

Biuro, powstałe na początku Planu 6-letniego, musi opracować założenia i projekty wstępne dla wszystkich wytwórni przemysłu gumowego i tworzyw sztucznych w 1950 i 1951 roku, a rozporządza w dużym procencie siłami dopiero szkolącymi się w projektowaniu.

Należy podkreślić, że podstawą prac branżowych biur projektów są projekty technologiczne, do wymagań których muszą się dostosować projekty pomocnicze. Projekty zaś technologiczne, o ile nie mają się ograniczać do odtwarzania jedynie procesów już stosowanych (które w naszych warunkach z różnych powodów są w wielu wypadkach przestarzałe), wymagają eksperymentalnego rozpracowania. Dlatego też niezbędne jest oparcie prac biur projektów na ścisłej współpracy z dobrze zorganizowanymi i pracującymi: Biurami Studiów, Centralnym Laboratorium, Biurem Konstrukcyjnym i Instytutem Branżowym.

Szybka rozbudowa produkcji przemysłu gumowego połączona z jednoczesną jego modernizacją i mechanizacją wymagają wspomnianego już wyżej uruchomienia produkcji koniecznych maszyn i urządzeń w kraju.

Konstruowanie i produkcja tych maszyn i urządzeń wejdzie w zakres obowiązków odnośnych przemysłów maszynowych i ich biur konstrukcyjnych, odpowiednio wyspecjalizowanych i studiujących potrzeby technologii przemysłu gumowego w ścisłej z nim współpracy.

Poza wymienionymi już: biurem projektów i biurem konstrukcyjnym, częściowo również dla ich obsługi, musi być zorganizowane i rozbudowywane Biuro Studiów Przemysłu Gumowego i Tworzyw Sztucznych, ściśle współpracujące z dobrze wyposażonym i zorganizowanym Centralnym Laboratorium.

Obowiązki tego biura zostały w zarysie sformułowane w artykule pod tytułem: „Notatka w sprawie Biura Studiów przy Zjednoczeniu Przemysłu Gumowego" inż. A. Olaszek w Przemyśle Chemicznym z lipca i sierpnia 1947 r., nie będziemy ich więc przytaczać ponownie.

Dla długofalowego rozpracowywania problemów związanych z rozbudową stosowania i produkcji artykułów gumowych winien być powołany Instytut Przemysłu Gumowego.

Wydaje się jednak, że sprawa utworzenia Instytutu jest jeszcze przedwczesna, głównie wobec braku dostatecznej liczby fachowców nawet dla zapewnienia obsady fabrykom oraz biurom projektów, konstrukcyjnemu, studiów i cetralnemu laboratorium.

Z punktu widzenia jednak przyszłości należy podkreślić, że przemysł gumowy odczuwa konieczność stworzenia takiej instytucji i przesunięcie na plan dalszy jej zorganizowania jest dopuszczalne jedynie jako zło konieczne.

Przytoczone wyżej przykładowo problemy, wynikające z planowej rozbudowy stosowania i produkcji artykułów gumowych, posiadają niewątpliwie wielką doniosłość techniczno - ekonomiczną. Dla ich rozwiązywania niezbędne są liczne odpowiednio wykwalifikowane i twórcze kadry fachowe. Na odcinku szkolenia kadr majstrów i techników mamy do zanotowania wielki postęp w postaci kilku szkół przyfabrycznych dla uczniów w wieku szkolnym i wysuwanych robotników.

Zupełnie źle natomiast przedstawia się sprawa szkolenia branżowego na stopniu inżynierskim i magistersko - inżynierskim. Jakkolwiek bardzo wiele zagadnień przemysłu gumowego i techniki w ogólności, jak np. samej technologi gumy, która ma typowy charakter chemiczno - mechaniczny, kwestii stosowania gumy jako bardzo cennego materiału konstrukcyjnego, sprawy budowy maszyn i urządzeń dla przemysłu gumowego, wymaga udziału w ich rozpracowaniu inżynierów o wykształceniu zupełnie specjalnym analogicznym do inżynierów-mechaników, do specjalności tej nie przygotowuje żaden z Wydziałów Politechniki i Szkół Inżynierskich. Na ten szkodliwy dla techniki polskiej stan rzeczy zwróciłem uwagę w artykule napisanym dla Przeglądu Mechanicznego pod tytułem: „O zainteresowanie inżynierów - mechaników gumą". Prowadzone obecnie na Wydziale Che-

micznym Politechniki Łódzkiej wykłady „Technologia kauczuków i mas plastycznych" (zdaje się 3 g. tygodniowo w ciągu dwu semestrów) są jedynymi wykładami nawiązującymi w pewnym stopniu do potrzeb przemysłu gumowego. Zrozumiałe jest, że obszerny temat, łączący w sobie właściwie kilka różnych specjalności, musi z konieczności prowadzić do bardzo ogólnikowego jego potraktowania i nie może być uważany za pogłębione szkolenie dla przemysłu gumowego. Dlatego też rekrutacja młodych inżynierów dla przemysłu gumowego natrafia w tej chwili na bardzo wielkie trudności.

Perspektywy rozwojowe przemysłu gumowego w Polsce i jego charakter przejściowy pomiędzy typowym przemysłem chemicznym a mechanicznym niewątpliwie w przyszłości będą musiały doprowadzić do zorganizowania specjalnego wydziału czy oddziału przemysłu gumowego na jednej z uczelni technicznych z odpowiednim, dostosowanym do potrzeb programem nauczania.

Wydział taki byłby odpowiednikiem uruchomionych liceów gumowych na wyższym inżynierskim i magistersko - inżynierskim poziomie.

Zanim to będzie możliwe niezbędne jest wprowadzenie specjalnych wykładów na wydziałach chemicznym i mechanicznym jednej z politechnik. W pierwszym rzędzie: na Wydziale Chemicznym:

a) technologia gumy — obejmująca:

I. ogólne procesy technologiczne przy produkcji artykułów gumowych oraz przykładowo szczególne procesy technologiczne odnoszące się do konkretnej grupy artykułów.

II. materiałoznawstwo przemysłu gumowego wraz z własnościami gumy i artykułów gumowych oraz metodami ich badań, jak również ogólnymi wiadomościami o otrzymywaniu i bazie surowcowej.

III Maszyny i urządzenia przemysłu gumowego głównie pod kątem ich eksploatacji.

b) technologia syntezy kauczuków.

Na Wydziale Mechanicznym:

a) technologia gumy obejmująca te same co i na chemii zagadnienia, z większym naciskiem na inne tematy np. więcej na maszyny i urządzenia, a mniej na surowce i na recepturę.

b) guma jako materiał konstrukcyjny,

c) maszyny i urządzenia przemysłu gumowego.

Wszystkie wyżej omówione zagadnienia możemy zreasumować w sposób następujący:

1. Szybka rozbudowa stosowania i produkcji artykułów gumowych w Polsce stwarza problemy ekonomiczne i techniczne o wielkiej doniosłości państwowej.
2. Rozwiązywanie tych problemów wymaga nie tylko udziału przemysłu gumowego (który w wielu wypadkach będzie mógł być tylko ich propagatorem, dającym inicjatywę i współpracę), ale również powołanych do tego celu instytucji spośród konsumentów gumy, producentów surowców, maszyn i urządzeń dla przemysłu gumowego oraz wyższych uczelni i władz nadrzędnych.
3. Dla podjęcia i rozpracowywania powyższych problemów niezbędne jest postawienie na właściwej płaszczyźnie i poziomie sprawy szkolenia odpowiednich kadr inżynierskich i magistersko-inżynierskich.

Summary

The following basic problems connected with the increasing consumption of rubber articles and the development of rubber industry are discussed: planning of rubber production, wider application of rubber in technique, raw materials, machines and apparatus for rubber industry, modernization of technological processes, usage of rubber waste - products, organization of research and education of the workers.

Melas jako źródło produktów chemicznych

S. Zagrodzki

1) Przy przerobie melasu otrzymuje się cenny produkt — wywar melasowy, składający się w 30% ze związków nieorganicznych (w 50% K_2O) oraz z 70% związków organicznych, bogatych w azot (5 — 7% N w wywarze).

2) Dotychczas wykorzystywano przeważnie tylko niecukry nieorganiczne. Podano metodę wykorzystania poszczególnych niecukrów organicznych, z uwzględnieniem produkcji drożdży pastewnych (Torulopsis utilis).

3) Przytoczono sposoby rozdziału niecukrów organicznych i nieorganicznych przy użyciu rozpuszczalników, wymieniaczy jonów i elektrolizy.
4) Opisano otrzymywanie ubocznych produktów: płynnego CO_2 lub suchego lodu, drożdży odpadkowych, glicerolu i węgla wywarowego.
5) Omówiono metody rafinowania węgla wywarowego z uwzględnieniem nowych sposobów.
6) Podkreślono rozszerzone możliwości otrzymywania produktów ubocznych i jednoczesnego wykorzystania niecukrów organicznych i nieorganicznych wywaru.

Melas, uboczny produkt przemysłu cukrowniczego, jest obecnie znanym surowcem chemicznym. Ze względu na wielorakie zastosowanie przestał on być uważany za odpadek i uznany został jako poszukiwany i ceniony surowiec przemysłu melasowego. Czasy, kiedy melas stosowano jako nawóz, minęły bezpowrotnie. Mimo stałego wzrostu w Polsce produkcji melasu, związanego ze wzrostem produkcji cukru, rozwijający się przemysł melasowy będzie w poszukiwaniu tego cennego surowca nawet wówczas, gdy jego produkcja przekroczy 200.000 ton rocznie.

Melas zawiera około 50% cukru, 20% niecukrów organicznych, 10% niecukrów nieorganicznych i 20% wody. Ze względu na wysoką zawartość sacharozy, przemysł melasowy opiera swą produkcję przede wszystkim na wykorzystaniu cukru.

Znaczna część światowej produkcji melasu jest poddawana odcukrzeniu. Sposób osmotyczny Dubrunfaut'a przeszedł całkowicie do historii. Przemysł amerykański stosuje do odcukrzenia przeważnie metodę separacji przy pomocy wapna, ulepszoną przez Steffena. Niemiecki przemysł stosuje nadal do odcukrzenia melasu metodę strontową opracowaną przez Maksymiliana i Emila Fleischerów, używając do regeneracji tlenku strontu obrotowych pieców cementowych. Surowcem przy metodzie odcukrzenia jest minerał celestyn, sprowadzany z ZSRR. Pozostałe po odcukrzeniu melasu niecukry są zagęszczane i również całkowicie wykorzystywane. Metoda barytowa odcukrzenia, choć teoretycznie dająca dobre rezultaty, nie znalazła zastosowania z powodu trudności przy regeneracji tlenku baru.

Stosowanie jonitów do odsalania melasu otworzyło nowe horyzonty, gdyż nie tylko pozwoliło na wydobycie znacznych ilości cukru, ale zamieniło melas na syrop jadalny o bardzo łagodnym smaku, nadający się do bezpośredniej konsumcji.

Większość melasu w przemyśle światowym, a prawie cały melas w Polsce jest poddawany procesowi fermentacji. W procesie tym sacharoza ulega działaniu enzymów i (w zależności od środowiska i rodzaju drożdży), specjalnych bakterii lub pleśni; oprócz wielkiej ilości gazów powstaje etanol i pewna część wyższych alkoholi, gliceryna i aldehyd octowy, butanol i aceton, kwas mlekowy lub kwas cytrynowy. Wydzielającym się gazem jest przeważnie dwutlenek węgla, a w niektórych procesach i wodór. Drożdże, po skończonym procesie fermentacji, przemieniającym cukier w alkohol etylowy, lub glicerynę, mogą być oddzielone jako produkt uboczny. Niezależnie od tego trzeba zaznaczyć, że melas jest obecnie jedynym surowcem używanym do produkcji drożdży piekarskich, a może być również podstawowym surowcem do produkcji drożdży odżywczych lub pastewnych.

We wszystkich tych procesach, po wydzieleniu cukru, bądź oddestylowaniu produktów z niego powstałych, jak również po wydzieleniu produktów ubocznych przemysłu melasowego, pozostaje mniej lub więcej gęsta ciecz, zawierająca wszystkie niecukry melasu. Ciecz ta, zanieczyszczona różnymi dodawanymi chemikaliami, zwana jest popularnie wywarem melasowym.

Znany od dawna w gorzelnictwie wywar ziemniaczany, otrzymywany ubocznie przy przerobie ziemniaków na alkohol etylowy, jest doskonałą paszą dla bydła. Wywar melasowy na paszę się nie nadaje, ze względu na wysoką zawartość związków potasowych. Wywar ten do niedawna uważany za uciążliwy odpadek, zanieczyszczający wody odpływowe, dzisiaj został uznany jako surowiec, nadający się do przerobu na wiele cennych produktów. Można nawet zaryzykować zdanie, że bez należytego wykorzystania wywaru, niektóre działy przemysłu melasowego są deficytowe, opłacają się dopiero po racjonalnym wykorzystaniu tych produktów ubocznych.

Przyjrzyjmy się dokładnie, jaki jest skład chemiczny wywaru melasowego, tj. końcowego ubocznego produktu przemysłu melasowego.

Skład chemiczny wywaru melasowego

Analiza wywaru wykazuje poważne wahania w zależności od gleby, nawożenia i nasion użytych do plantacji buraków cukrowych, z których wyprodukowano ostatecznie melas i wywar.

Wpływ posiada w tym wypadku także klimat, warunki atmosferyczne, ilość opadów oraz sposób fabrykacji stosowany przez poszczególne cukrownie.

Wywar zawiera 30% związków nieorganicznych na substancję suchą oraz 70% związków organicznych.

Skład chemiczny związków nieorganicznych ulega znacznym wahaniom. Na przykład:

K_2O w popiele wywarowym 45—59%,

Na_2O w popiele wywarowym 2—12%.

Przytaczam tutaj średnią analizę popiołu wywarowego z analiz przez nas przeprowadzanych:

K_2O	—	55,8%
Na_2O	—	6,2 „
CaO	—	1,8 „
MgO	—	0,3 „
Fe_2O_3	—	0,2 „
CO_2	—	24,5 „
P_2O_5	—	0,4 „
SO_3	—	5,4 „
Cl	—	4,5 „
SiO_2	—	0,5 „
Nieoznaczone	—	0,4 „

Wyniki analiz nie odbiegają znacznie od podanych przez prof. Smoleńskiego, Spenglera czy Claassena.

Organiczne niecukry wywaru zawierają 1/3 część całego azotu, znajdującego się w soku buraczanym. Wywar zawiera od 5—7% N przeliczonego na substancję suchą. Według Daviesa i Dowdena azot zawarty w wywarze można podzielić na:

Azot rozpuszczalny	97,8%
Azot betainowy	37,5 „
Azot czysto proteinowy	13,9 „

Parisi podaje następujący podział:

azotu białkowego	4,9%
azotu amoniakalnego	0,9 „
azotu amidowego	1,8 „
azotu w postaci azotanów	4,5 „
azotu w postaci zasad	25,5 „
azotu w postaci aminokwasów	42,4 „
azotu w postaci amin	20,0 „

Zawartość azotu i jego podział ulega dużym wahaniom. Na przykład: ilość azotu betainowego waha się od 32,4—43,4%, wynosi to około 15% betainy na substancję suchą wywaru.

Wywar zawiera w przeliczeniu na substancję suchą:

Organicznych kwasów bezazotowych	do	20%
Glicerolu	ca	5%
Betainy $(CH_3)_3N—CH_2—COO$	ca	15%
Kwasu glutaminowego, (glutaminy) asparaginy, tyrozyny itp.		6—8 %
Leucyny i izoleucyny		1—2.5%
Niewycdrębnionych	ponad	15%
Razem związków organicznych		66—70%

W skład organicznych kwasów bezazotowych wchodzi: kwas mlekowy ca 4% (na substancję suchą wywaru), kwas mrówkowy i octowy razem ca 5%, kwas propionowy, masłowy. bursztynowy, walerianowy i inne.

Z tego krótkiego zestawienia wynika, że w skład wywaru melasowego wchodzi wiele cennych związków tak organicznych, jak i nieorganicznych.

Dotychczasowe metody wykorzystania wywaru melasowego

Ze względu na trudności z urządzeniem odpowiednich pól irygacyjnych i stałe kłopoty z zanieczyszczaniem wód odpływowych, przemysł melasowy został zmuszony do zużytkowania wywaru melasowego. Zużytkowanie to ograniczało się albo do spalania wywaru na tak zwany węgiel wywarowy, lub też do przerobu na nawóz sztuczny metodą Wencka. Metoda ta polega na zagęszczeniu wywaru do 40 — 42° Bè oraz zadaniu 20% H_2SO_4 o 60° Bè i 15% mielonej kredy. Nawóz ten po wysuszeniu zawiera 3,8% N i 12,8% K_2O. Produkcja niskoprocentowego nawozu była mało celowa, toteż

w większości wypadków spalano zagęszczony wywar w specjalnych piecach systemu Hammera i Porjona. Zagęszczony na wyparce wywar do 20° Bè zostawał dalej podgęszczony w piecu przy pomocy dodatkowego paleniska i ostatecznie spalany na węgiel wywarowy. Piece takie poza częścią wyparowującą wywar, zaopatrzoną w szybkoobrotowe mieszadła, posiadają kilka wanienek, w których robotnicy mieszają palący się wywar przy pomocy ręcznych gracy. Palący się węgiel wywarowy zostaje przewieziony do specjalnych składów, skąd jest wysłany do rafinerii soli potasowych. Spalając w ten sposób wywar na węgiel wywarowy, traci się całkowicie wszystkie związki organiczne, wykorzystując jedynie związki nieorganiczne, a przed wszystkim najcenniejszy potaż.

Próby wykorzystania części związków organicznych w postaci metyloaminy dokonał Vincent we Francji w 1878 r.

Wykorzystanie azotu ze związków organicznych wywaru w postaci HCN i NH_3 zostało dokonane w Niemczech w 1898 r. i polega na tzw. „zgazowaniu wywaru".

Zagęszczony do 40 — 42° Bè wywar zostaje wprowadzony do szczelnie zamkniętych retort szamotowych i poddany suchej destylacji. Retorty ogrzewane są z zewnątrz gazami odpadkowymi do temperatury 600 — 700°. Związki organiczne zgazowują się w retortach, betaina i inne aminokwasy rozkładają się na amoniak i niższe aminy. Gazy zasysane przez specjalne pompy próżniowe przechodzą przez przewody żelazne izolowane do rekuperatorów, gdzie zagrzewają się do 1100°. Rekuperatory są ogrzewane gazem generatorowym. W tak przegrzanych gazach z trójmetyloaminy tworzy się cjanowodór.

$$N(CH_3)_3 = HCN + 2\,CH_4$$

Ostateczny skład gazów jest następujący: 10% HCN, 7% NH_3, 8% węglowodorów, 12% H_2, 17% CO, 23% CO_2, 23% N_2 oraz aminy i para wodna. Retorty, po całkowitym odgazowaniu, zostają wyłączone, a pozostałą resztę dopala się na wypałki wywarowe. Otrzymywany z nich węgiel wywarowy przerabiany jest w rafinerii na potaż techniczny. Z gazów po rekuperatorach można oddzielić sadze w specjalnych łapaczkach (cyklonach).

Gaz chłodzimy przy pomocy wywaru, który się w ten sposób ogrzewa. Od gazu oddziela się różne produkty smołowe, a po ostatecznym ochłodzeniu wodą, prowadzi się go do płuczek lub wanien z H_2SO_4. Wanny są żelazne, wykładane ołowiem i zaopatrzone w bełkotki ołowiane. Ustawione są one na różnych poziomach tak, że kwas siarkowy płynie w przeciwprądzie do gazu. W ten sposób zatrzymuje się cały amoniak i wykrystalizowuje utworzony $(NH_4)_2SO_4$. Wykrystalizowany siarczan amonu jest odwirowywany i suszony. Produkowany w ten sposób siarczan amonu zawiera wiele zanieczyszczeń i nadaje się tylko do celów technicznych lub jako nawóz azotowy. Podczas dalszego przerobu gazy są znów ochładzane i idą do specjalnych płuczek wieżowych wodnych, w przeciwprądzie z wodą o niskiej temperaturze.

Cjanowodór rozpuszcza się łatwo w wodzie, podczas gdy inne gazy są mało rozpuszczalne. Z nasyconego wodnego roztworu HCN wypędza się przeponowo przy pomocy pary cjanowodór, który następnie jest pochłaniany przez NaOH, lub KOH. W ten sposób otrzymuje się NaCN lub KCN. Roztwór zagęszcza się, krystalizuje, oddziela kryształy, a pozostałość zawraca do nowego roztworu. Otrzymany krystaliczny cjanek suszy się, rozdrabnia i poddaje dokładnej analizie. Przez zmieszanie poszczególnych partii otrzymujemy produkt o pożądanej zawartości N. Gotowy cjanek brykietuje się w piękne białe cegiełki specjalnego kształtu, jako wartościowy produkt eksportowy o wysokiej czystości. Gazy pozbawione amoniaku i cjanowodoru, zasysane przez pompy próżniowe (zapewniające stałe podciśnienie przynajmniej 20 mm sł. rtęci), są wypychane do poszczególnych pieców dla spalenia i ogrzewania retort z zagęszczonym wywarem.

W ten sposób można otrzymać na substancję suchą wywaru:

przeszło	10%	NaCN
„	6%	$(NH_4)_2SO_4$
i około	4%	sadzy

W metodzie tej wykorzystuje się około 70% azotu zawartego w wywarze melasowym (30% zostaje strącone jako azot elementarny), jednakże w ostatecznym efekcie spalone są również wszystkie związki organiczne. Prowadząc pro-

dukcję tą metodą, można by w Polsce otrzymać do 1.000 ton cjanku sodu rocznie, trzeba jednak zaznaczyć, że obecnie można otrzymać cjanki i na innej drodze, korzystając z powietrza jako nieograniczonego źródła azotu.

Racjonalne wykorzystanie niecukrów organicznych

Szybki rozwój chemii organicznej i coraz szersze zastosowanie związków organicznych w najróżnorodniejszych działach technologii wymaga od nas wykorzystania wszystkich niecukrów organicznych, zawartych w wywarze melasowym. Dotychczasowe sposoby otrzymywania poszczególnych niecukrów organicznych wywaru niszczyły przeważnie pozostałe. Przytaczam w skróceniu niektóre metody otrzymywania poszczególnych niecukrów.

1) Kwasy organiczne bezazotowe.

Zagęszczony wywar zakwaszamy H_2SO_4 i poddajemy ekstrakcji eterem. Otrzymujemy około 20% na substancję suchą wywaru kwasów organicznych, nie zawierających azotu. Mieszanina tych kwasów może być zużytkowana w technice farbiarskiej, bądź też pod postacią estrów w innych działach przemysłu.

2) Glicerol. Wywar po fermentacji etanolowej zagęszczony do 42° Bè pod próżnią, poddajemy destylacji z parą wodną przegrzaną w temperaturze 152 — 170° C pod ciśnieniem 20 — 40 mm słupa rtęci. Otrzymaną surową glicerynę rafinujemy przez ponowną destylację pod wysoką próżnią z parą przegrzaną. Otrzymany w ten sposób glicerol nadaje się do nitrowania jako tzw. gliceryna dynamitowa.

3) Betaina. Zagęszczony wywar o 42° Bè zadajemy w szklanych naczyniach HCl i gotujemy z chłodnicą zwrotną powietrzną przez kilka godzin. Po ochłodzeniu odsącza się substancje humusowe na sączku kamionkowym. Powtarzamy tę operację; roztwór odbarwia się przy pomocy carborafiny, a następnie pozbawia się go nadmiaru KCl. Chlorek potasu nie rozpuszcza się w stężonym HCl, a chlorowodorek betainy przechodzi do roztworu. Po oddestylowaniu pod próżnią w temperaturze poniżej 70° wykrystalizowuje chlorowodorek betainy. Po powtórnym odbarwieniu carborafiną i przekrystalizowaniu otrzymujemy piękny farmaceutyczny produkt. Używany jest w pastylkach bądź sam pod nazwą „Acidol", bądź też z dodatkiem pepsyny pod odpowiednią nazwą handlową. Służy jako tzw. „stały kwas solny" na niedokwaśność organów trawienia. Z chlorowodorku betainy można jeszcze otrzymać specjalny proszek do pieczenia ciasta.

4) Kwas glutaminowy. Znamy wiele metod otrzymywania tego kwasu przy pomocy alkoholu, kwasu winowego, chlorowodoru, albo wprost wodorotlenku wapnia. Wiele patentów zostało na ten temat zgłoszonych. Kwas glutaminowy ma zastosowanie w wielkich ilościach w Japonii i Chinach, jako dodatek do przypraw, dla poprawienia smaku. Towar eksportowy, cena 6 dolarów za kg.

5) Leucyna i izoleucyna. Może być wydzielona przez zagęszczenie wywaru. Zastosowana w odpowiedniej ilości przy fermentacji zwiększa w produkcie zawartość alkoholi amylowych, które są cennymi rozpuszczalnikami.

6) Pochodne pirydyny. Przez suchą destylację wywaru otrzymuje się pochodne pirydyny i pyrolu, stosowane jako środek denaturujący do alkoholu etylowego.

7) Trójmetyloamina. W czasie suchej destylacji w wysokiej temperaturze wywaru otrzymujemy z betainy trójmetyloaminę, która jest źródłem wielu innych związków. Na przykład, z chlorku trójmetyloaminy otrzymujemy chlorek metylowy.

8) Jednym z najnowszych sposobów wykorzystania niecukrów organicznych wywaru melasowego jest produkcja drożdży. W tym celu należy rzadki wywar zakwasić odpowiednią ilością H_2SO_4, następnie dodać potrzebną ilość P_2O_5 w postaci superfosfatu. Po ochłodzeniu wywaru do temperatury 28°, rozcieńcza się go odpowiednio i dodaje soli amonowych. Sam proces prowadzi się przy pomocy grzybków niedoskonałych (Torulopsis utilis) w dwóch kadziach drewnianych zaopatrzonych w mieszadła. Wywar przepływa stale kolejno przez obydwie kadzie przy jednoczesnym przepuszczaniu dużych ilości powietrza i utrzymywaniu roztworu, przy pomocy specjalnych mieszadeł, w postaci gęstej piany. Dla umożliwienia szybkiego rozmnażania się Torulopsis utilis, oprócz stałego przepływu wielkich ilości powietrza, musi być utrzymane właściwe stężenie jonów wodorowych o pH = 5,2.

Powyższy sposób produkcji drożdży jest procesem ciągłym, przy czym średni czas przepływu wywaru przez dwie kadzie wynosi 20 godzin. Czas ten wystarcza, aby niecukry organiczne zostały prawie całkowicie przyswojone przez drożdże. Wyjątek stanowi tylko betaina. Drożdże, znajdujące się w roztworze wypływającym z drugiej kadzi, są oddzielane na odpowiednich separatorach.

Otrzymane mleczko drożdżowe po przemyciu i ponownym odwirowaniu poddaje się suszeniu na walcowych suszarniach. Wysuszone drożdże odżywcze są doskonałą paszą o wysokiej zawartości białka łatwo strawnego dla drobiu, bydła, a nawet jako dodatek do pokarmu dla ludzi.

Przytaczam analizę drożdży odżywczych otrzymanych przy przeróbce wywaru:

Białko	58—60%
Woda	4— 5 „
Tłuszcze	1,6— 2 „
Popiół	8— 9 „
P_2O_5	3,5— 4 „

W ten sposób została dokonana biologiczna synteza białka z organicznych niecukrów wywaru oraz nieorganicznych soli odżywczych koniecznych do rozwoju komórek. Aby wszystkie kwasy organiczne stały się łatwo przyswajalne, muszą one zostać oddzielone od soli nieorganicznych przez wprowadzenie odpowiedniej ilości kwasu siarkowego.

Wykorzystujemy doskonale wszystkie organiczne niecukry z wyjątkiem betainy, ale jednocześnie cenne związki potasowe zamieniamy na mniej wartościowe siarczany. Po odseparowaniu drożdży roztwór, odpływający po fermentacji, zawiera niewielkie ilości związków organicznych, a ponieważ wydobywanie z niego siarczanu potasu nie jest opłacalne, przeważnie zostaje kierowany do kanału. Dla wyprodukowania 100 kg suszonych drożdży odżywczych zużywa się około 900 kg niecukrów, 75 kg kwasu siarkowego, 25 kg superfosfatu i 2 kg siarczanu amonu.

W ostatecznym rezultacie metoda ta pozwala na produkcję cennego białka z niecukrów organicznych wywaru, jednakże kosztem straty węglanu potasu.

Możliwości rozdziałów niecukrów organicznych i nieorganicznych

We wszystkich dotychczasowych metodach, wykorzystując jedne niecukry, tracimy drugie. Chcąc racjonalnie wykorzystać wszystkie niecukry wywaru, należałoby dokonać rozdziału niecukrów nieorganicznych od organicznych.

Zasadniczo mogą być trzy sposoby rozdziału przy pomocy:

a) doboru odpowiednich rozpuszczalników,

b) zastosowania wymieniaczy jonów,

c) elektrolizy.

a) Dobór odpowiednich rozpuszczalników

Aby tą metodą rozdzielić niecukry organiczne od nieorganicznych należy zagęszczony wywar zakwasić odpowiednią ilością H_2SO_4, a następnie odwodnić przy pomocy destylacji azeotropowej. Odwodniony wywar możemy prawie ilościowo rozdzielić na niecukry organiczne i nieorganiczne przy pomocy odpowiedniej ekstrakcji. Stosując różne rozpuszczalniki można kolejno poddawać ekstrakcji odwodniony wywar, otrzymując oddzielnie: kwasy organiczne bezazotowe, betainę i inne związki organiczne. Pozostanie po ekstrakcji siarczan potasu i sodu. Metoda nowa, teoretycznie opracowana, ale zamiast cennego K_2CO_3 daje mniej wartościowy K_2SO_4, a zużywa duże ilości kwasu siarkowego.

b) Zastosowanie wymieniaczy jonów

Wywar melasowy przepuszczany przez kationit zostaje odsolony, a zatem zostają zatrzymane wszystkie niecukry nieorganiczne, potas, sód, wapń, magnez i żelazo oraz część związków organicznych o charakterze zasadowym. Roztwór po przejściu zawierać będzie wszystkie kwasy nieorganiczne i organiczne, część aminokwasów i inne związki organiczne.

Kationit możemy regenerować przy pomocy HCl lub H_2SO_4, otrzymując związki nieorganiczne w postaci chlorków lub siarczanów, a więc również zamiast potażu K_2SO_4 lub KCl.

Niezależnie od tego pewna część związków organicznych, zawierających azot, przejdzie do

roztworu razem z siarczanem lub chlorkiem potasu.

c) Elektroliza

Jako specjalny sposób rozdziału należy wymienić elektrolizę, która (przy doborze odpowiednich elektrod) może dać dobre rezultaty. Próby w tym kierunku zostały podjęte przez Gurwitscha. Poddawał on elektolizie melas, używając katody rtęciowej i anody żelaznej. Otrzymał on potaż, sodę, a na anodzie cały szereg kwasów organicznych. Skutkiem utleniania powstawał między innymi kwas szczawiowy, winowy i cytrynowy. W tej dziedzinie czekają na opracowanie metody pracy przy elektrolizie związków organicznych.

Stosując jeden z przytoczonych sposobów można by otrzymać związki nieorganiczne z wywaru, bez spalania cennych niecukrów organicznych.

Wykorzystanie produktów ubocznych przemysłu melasowego

I. Dwutlenek węgla

Przy produkcji alkoholu etylowego z cukru, zawartego w melasie, powstaje przy fermentacji jednocześnie dwutlenek węgla w ilości wagowo niewiele mniejszej od etanolu. Wydzielający się dwutlenek węgla może być użyty w postaci gazowej, np. do produkcji strącanego węglanu wapnia, do produkcji K_2CO_3 z KOH, lub nawet do saturacji w czasie kampanii. Dla umożliwienia transportu stosuje się CO_2 skroplony w butlach do wód gazowych itp., lub w postaci suchego lodu dla celów chłodniczych do konserwowania produktów spożywczych. W obydwu wypadkach dwutlenek węgla idzie do konsumpcji i musi być całkowicie oczyszczony.

Dla wykorzystania fermentacyjnego dwutlenku węgla stosuje się kadzie zamknięte. Aby otrzymać CO_2 o wysokim stężeniu ponad 90%, należy w innych kadziach przeprowadzać rozmnażanie drożdży połączone z nawietrzaniem, a w innych samą fermentację; można też połączyć każdą zamkniętą kadź z dwoma niezależnymi przewodami. Wydobywający się w czasie fermentacji dwutlenek węgla zawiera znaczne ilości etanolu w stanie gazowym. Dla wyzyskania tej ilości alkoholu prowadzi się CO_2 przez płuczkę wodną przeciwprądową, która jednocześnie oczyszcza dwutlenek węgla od ewentualnie porwanej piany. Przed sprężaniem CO_2 należy odwodnić, przez ochłodzenie i skroplenie pary wodnej, ewentualnie dodatkowo przy pomocy $CaCl_2$. Sprężarek do dwutlenku węgla używa się trójstopniowych, ochładzając CO_2 powierzchniowo między stopniami. Aby pozbawić CO_2 całkowicie zapachu śladów aldehydu i amin stosuje się między pierwszym a drugim stopniem pochłaniacz z granulowanego węgla aktywowanego. Po sprężeniu do 60 atm. dwutlenek węgla skrapla się przy temperaturze 20° C. (Temperatura krytyczna 31,1°, ciśnienie krytyczne 73 atm.). W takim stanie dwutlenek węgla nadaje się do napełniania butli.

Do produkcji suchego lodu można stosować dwie metody. Pierwsza polega na sprężeniu gazu do 100 atm. i następnie na szybkim rozprężaniu w zbiorniku do 10 atm. Przy rozprężaniu tworzy się śnieg, który opada na dno zbiornika. Pozostałe ciśnienie przepycha śnieg okresowo do prasy hydraulicznej, która produkuje ze śniegu bloki suchego lodu o wymiarach 25 × 25 × 50 cm. Druga metoda posługuje się ciśnieniem CO_2 do 20 atm. i chłodnią amoniakalną. Otrzymany śnieg dwutlenku węgla prasuje się na analogiczne bloki, których wielkość jest zresztą zależna od celu, do jakiego mają służyć.

II. Drożdże odpadkowe

Dla wykorzystania zawartych w wywarze drożdży należy go poddać odwirowaniu na separatorach, otrzymane mleczko drożdżowe przemyć wodą i ponownie odwirować, aby je pozbawić zawartości soli wywarowych. Po starannym dwukrotnym lub trzykrotnym przemyciu należy je wysuszyć na suszarce walcowej. W ten sposób można otrzymać od 5 — 7 kg suszonych drożdży odpadkowych na 1.000 kg przefermentowanego melasu.

Otrzymane drożdże pastewne nadają się na paszę białkową dla bydła, a także mogą służyć jako surowiec do produkcji witamin lub ekstraktów.

III. Glicerol odpadkowy

Przy fermentacji alkoholowej tworzy się jednocześnie pewna ilość glicerolu 1,2 — 1,5% na melas. Chcąc wykorzystać te ilości glicerolu, należy zagęścić otrzymany wywar na wyparce próżniowej do 40 — 42° Bè. Tak zagęszczony wywar o zawartości 5 — 6% glicerolu zostaje przepompowany do periodycznego aparatu Heckmanna, gdzie poddaje się go destylacji próżniowej z parą wodną przegrzaną. Aparat pracuje pod próżnią 710 — 730 mm Hg w temperaturze 150 — 170° C. Do ogrzewania stosuje się parę o ciśnieniu 14 atm. Dwa kondensatory powietrzne skraplają glicerol, a trzeci tzw. słodkie wody. Za kondensatorami powietrznymi jest włączony skraplacz barometryczny i pompa próżniowa. Z aparatu periodycznego otrzymuje się pak (wywar) poglicerynowy oraz „glicerynę surową", którą poddaje się rektyfikacji na ciągłym aparacie typu Rumbecke. Aparat destylacyjny zasysa odpowiednią ilość „surowej gliceryny", która zostaje podgrzana w dolnej części aparatu, a następnie przy pomocy pary przegrzanej (wchodzącej przez dziurkowany pierścień rozdzielczy) destyluje razem z parą wodną. Skroploną glicerynę otrzymuje się w trzech gatunkach: dynamitową, kosmetyczną i techniczną. Dla celów kosmetycznych odbarwia się glicerynę przy pomocy carborafiny. Słodkie wody zostają zawracane do ponownej destylacji. Wydatek otrzymywanego glicerolu wynosi 60—80% glicerolu, zawartego w zagęszczonym wywarze. Ogólnie w ten sposób można otrzymać odpadkowego glicerolu 0,9—1% na melas, użyty do normalnej fermentacji etanolowej.

IV. Wywar, końcowy uboczny produkt przemysłu melasowego

Pak poglicerynowy rozcieńcza się nieco wodą i pompuje do specjalnych pieców komorowych z ręczną obsługą, w których zostaje spalony na węgiel wywarowy (wypałki wywarowe). Piece komorowe, które spalają wywar o gęstości 40° Bè, po rozpaleniu nie tylko nie potrzebują dodatkowego opału, ale ciepło otrzymanych gazów może być wyzyskane do ogrzewania kotłów produkujących parę.

Wywar mniej zagęszczany był spalany na węgiel wywarowy w opisanych piecach Porjona z dodatkowymi paleniskami i ręczną obsługą. Obecnie w Polsce wywar taki o gęstości 16° Bè jest spalany w mechanicznych piecach bez dodatkowego użycia paliwa. Praca mechanicznych pieców jest oparta na ścisłej zasadzie przeciwprądu, a do obsługi wystarcza 2 do 3-ch ludzi. Piece takie zabierają znacznie mniej miejsca (w planie około 50 m²) i mogą wyprodukować ponad 6 ton węgla wywarowego na dobę. Węgiel wywarowy z mechanicznych pieców jest lepiej wypalony i zawiera znacznie mniej części nierozpuszczalnych, ze względu na mniejszą zawartość węgla elementarnego.

V. Rafinowanie węgla wywarowego

Węgiel wywarowy zostaje rozdrobniony w specjalnych młynach, a następnie rozpuszczony w zbiornikach zaopatrzonych w mieszadła. Po kilku godzinach przy pomocy pomp odcedza się roztwór od części nierozpuszczalnych na błotniarkach, lub na filarach obrotowych. Otrzymuje się roztwór o 24 — 28° Bè, który idzie na całą dobę do dekantatorów celem dokładnego oddzielenia drobnej zawiesiny wytrącających się osadów. Błoto otrzymane na błotniarkach lub filtrach należy dokładnie przemyć, co wpływa na ogólne rozcieńczenie roztworu początkowego.

Zdekantowany roztwór zagęszcza się w warniku do 42° Bè celem wytrącenia siarczanów K_2SO_4, po czym utworzone kryształy poddaje się odwirowaniu na wirówce. Otrzymany osad, po lekkim przemyciu, zawiera ponad 90% K_2SO_4 (można otrzymać 98% K_2SO_4). Roztwór idzie do skrzyń celem ochłodzenia, skutkiem czego wypada z roztworu reszta K_2SO_4 i część KCl.

Roztwór po zdekantowaniu zagęszcza się w warniku do 48° Bè, skąd idzie na krystalizatory, gdzie po ochłodzeniu i długim odstaniu wytrąca się osad chlorku potasu. Zdekantowany roztwór zagęszcza się do 54 — 56° Bè, po czym można go albo poddać kalcynowaniu w piecach, otrzymując potaż o zawartości 80% K_2CO_3 albo też odwirować na gorąco, oddzielając w ten sposób wytrąconą z roztworu sodę. Roztwór, po oddzieleniu sody, ochładza się w krystalizatorach do temp. poniżej 10° C celem oddzielenia podwójnej soli $KNaCO_3$, a następnie po do-

kładnym zdekantowaniu, poddaje się odparowaniu i kalcynacji, otrzymując potaż o zawartości 92% K_2CO_3.

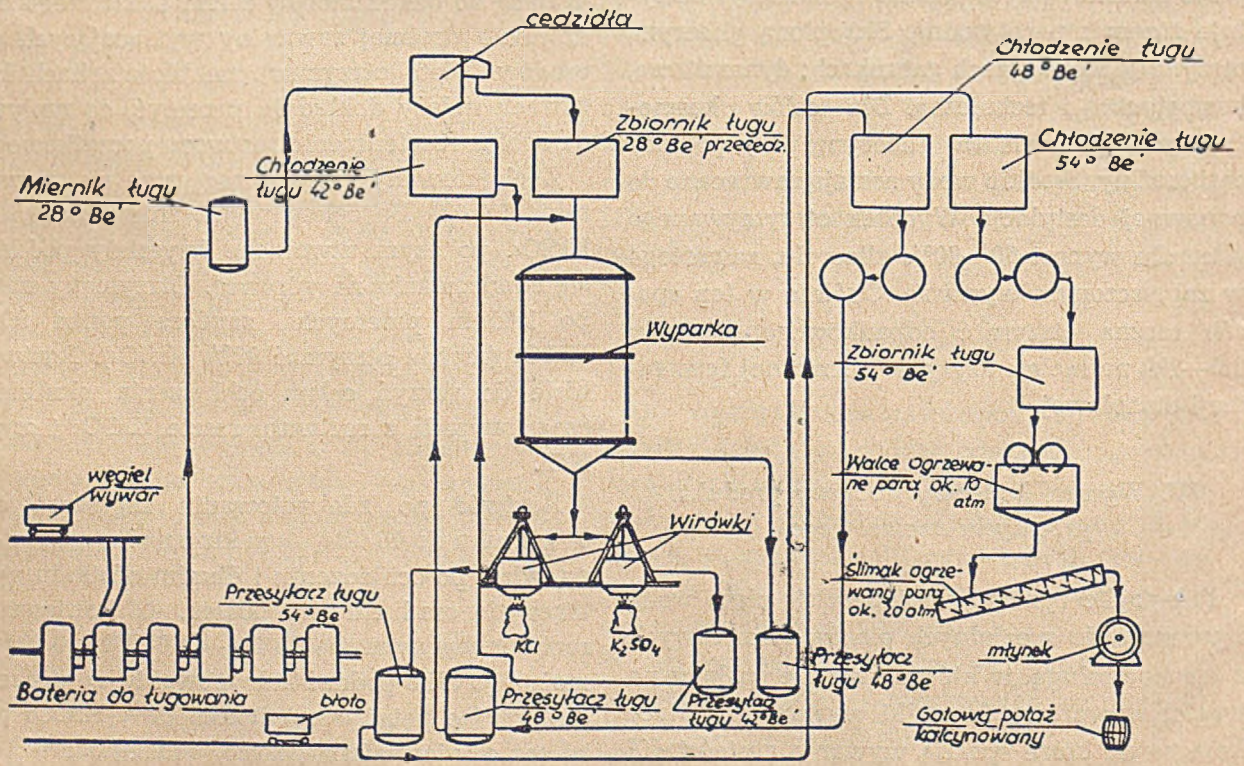
Chcąc otrzymać produkt o wyższej czystości należy otrzymany roztwór ochłodzić do temp. —3° przy pomocy chłodni amoniakalnej. Wypada osad lodowatego $KNaCO_3$ o pewnej przewadze potasu. W ten sposób pozostałość po zdekantowaniu jest tak dalece pozbawiona soli sodowych, że można otrzymać potaż o wysokiej czystości. Zagęszczamy ją w warniku do 59° Bè, ochładzamy przez kilka godzin i odwirowujemy wykrystalizowany półtorawodny potaż 2 K_2CO_3. 3 H_2O. Roztwór po odwirowaniu ochładza się do —3°C i powtarza się cykl pięciokrotnie, otrzymując za każdym razem półtorawodny potaż o wysokiej czystości.

Ostateczny roztwór zawiera już dość dużo zanieczyszczeń przeważnie w postaci siarczku potasu K_2S i zostaje poddany wyprażeniu w piecu dla utlenienia K_2S na K_2SO_4. Wyprażona pozostałość zostaje dodana do węgla wywarowego i podlega normalnej przeróbce. Odwirowany piękny półtorawodny potaż jest produktem handlowym i jako taki może być sprzedawany. Przeważnie jednak zostaje poddany kalcynacji na bezwodny potaż o 96—98% K_2CO_3. Ostatnio podana metoda daje najlepszy produkt, ale zużywa dużo ciepła i energii mechanicznej, w rezultacie więc jest droga. Otrzymany osad K_2SO_4 i KCl zostaje zawrócony do fabrykacji. Osad chlorku potasu musi być wzbogacony przez krystalizację, gdyż techniczny produkt powinien zawierać ponad 85% KCl. Osad sodowo-potasowej soli zostaje również zawrócony do procesu, a jedynie wykrystalizowaną czystą sodę oddziela się i usuwa jako produkt uboczny.

W ten sposób przez rafinowanie węgla wywarowego otrzymuje się z niego około 50% technicznego K_2CO_3, po kilka procent technicznego K_2SO_4 i KCl, niewielkie ilości sody, oraz odpadkowe błoto powywarowe, które może być użyte jako nisko procentowy nawóz.

Przykład rafinerii soli potasowych podajemy na poniższym rysunku.

Węgiel wywarowy nie zostaje rozdrobniony i poddawany rozpuszczeniu w zbiornikach z mieszadłami, lecz wprowadza się go do ba-



Schemat rafinerii soli potasowych

terii dyfuzyjnej. Rozpuszczalne części przechodzą w przeciwprądzie do roztworu dając gęściej szy roztwór początkowy, a pozostałe błoto nie wymaga odcedzenia na błotniarkach. Otrzymane w ten sposób błoto zawiera mniej K_2O. Zamiast pieców lub specjalnych panwi do kalcynowania zastosowane zostały walce ogrzewane parą i ślimakowy wygrzewacz kalcynujący w temp. 200°, co daje bardzo dobre wyniki i duże oszczędności. Z każdym zresztą rokiem powstają nowe pomysły i ulepszenia, które gwarantują postęp w naszym przemyśle.

Wnioski

Wykorzystanie niecukrów melasu i produktów ubocznych przemysłu melasowego może być odpowiednio szeroko potraktowane. Można np. zatrzymać się na wyprodukowaniu drożdży pastewnych, a można otrzymane drożdże przerabiać na ekstrakt drożdżowy, lub produkować witaminę B_1 i B_2, ergosterol itd. Przy produkcji glicerolu można z ubocznie otrzymanego aldehydu octowego produkować sztuczny szellak. Używając do fermentacji bakterii Clostridium acetobutylicum dla otrzymania butanolu i acetonu, można wykorzystać powstający wodór, a z brzeczki wydobywać ryboflawinę. Słowem wykorzystanie ubocznych produktów przemysłu melasowego zależne jest przede wszystkim od procesów fermentacyjnych, a także od kierunku obranego przez daną fabrykę.

W całym przemyśle melasowym dążymy do jak najdalej posuniętego wykorzystania produktów ubocznych i wszystkich niecukrów melasu. Zastosowanie wymieniaczy jonów przy odpowiednio zmodyfikowanej ich regeneracji wydaje się być jedną z dróg do szerszego wyzyskania niecukrów melasu. Używanie odsolonego wywaru zamiast kwasu siarkowego do fermentacji spowoduje wielkie oszczędności aparaturowe. Elektroliza wywaru odpowiednio przeprowadzona może być jedną z metod wykorzystania niecukrów, która będzie mogła współzawodniczyć z zastosowaniem kationitu do tego celu. Prowadzenie badań naukowych w tym kierunku stało się koniecznością. Tak jak rafineria węgla wywarowego daje najlepsze wykorzystanie niecukrów nieorganicznych, tak zastosowanie wywaru do produkcji drożdży jest dzisiaj najlepszym wykorzystaniem niecukrów organicznych. Jednoczesne wykorzystanie niecukrów organicznych w postaci drożdży odżywczych i niecukrów nieorganicznych w postaci węglanów będzie prawdziwym sukcesem. Podjęte prace i otrzymane wyniki mimo piętrzących się trudności zbliżają nas do celu.

Summary

Molass extract a valuable by-product is obtained in the molass manufacturing. It is composed of inorganic (30 %) and organic (70%) matters high in nitrogen (5—7% of N). The inorganic constituents only have been used so far. A method is given for utilizing non sucrose organic substances in the production of yeasts (Torulopsis utilis). Some methods for separation of inorganic and organic molass constituents are outlined including electrolytic and ion-exchange methods. Production of by-products as yeasts, dry ice, glicerin and charcoal is described.

Literatura

1. S. Zagrodzki. Melas jako surowiec chemiczny. Przegląd Chemiczny 1947 r. 1.
2. W. Iwanicki. Sole potasowe z wywaru melasowego. Przemysł Chemiczny 1924 r. 8.
3. F. Erlich. O technicznym wyzyskaniu niecukrów.
4. S. Zagrodzki. Konieczność wykorzystania związków potasowych z wywaru melasowego. Gazeta Cukrownicza 1948 r. 119.
5. A. Żelazny. Fabrykacja acetonu i butanolu z melasu. Gazeta Cukrownicza 1948 r. 227.
6. J. Kovats. Otrzymywanie kwasu cytrynowego na drodze fermentacyjnej. Przemysł Chemiczny 1948 r. 360.
7. S. Zagrodzki. Przemysł melasowy cukrowni Chełmża. Przemysł Chemiczny 1948 r. 401.
8. S. C. Benin i E. E. Sznajder. Sacharnaja Promyszlennost 1949. 1.
9. S. Zagrodzki. Drożdże pastewne. Przemysł Fermentacyjny 1949 r. 85.
10. H. Ost. Lehrbuch der Chemischen Technologie. Leipzig 1925.
11. S. Foth. Handbuch der Spiritusfabrikation 1929.
12. H. Claassen. Die Zuckerfabrikation. Magdeburg 1943.
13. Ullmann. Enzyklopädie der Technischen Chemie. II Wydanie, tom 5 i 6.
14. E. Bames. Handbuch der Lebensmittelchemie. Tom V. 1938 r.
15. Bunker. Fodder Yeast Plants I. G. Farbenindustrie Wolfau 1945 r.
16. P. W. Gołowin. Technologia Swekłosacharnogo Proizwodstwa 1949 r.
17. A. E. Braunsztein. Biochimia Aminokisłotnogo Obmena 1949 r.

Metody syntezy związków znaczonych radioaktywnymi pierwiastkami

Z. Eckstein

Streszczenie

W artykule omawiane są metody syntezy związków chemicznych, zawierających w swej budowie radioaktywne pierwiastki, na podstawie danych z literatury.

Dzięki nadzwyczajnemu rozwojowi fizyki jądra atomowego i poznaniu reakcji jądrowych w ostatnich latach stały się dostępne piewiastki radioaktywne, otrzymywane sztucznie. Radioaktywne izotopy znanych pierwiastków są łatwe do wykrycia dzięki temu, że emitują promieniowanie (cząsteczki alfa, beta /elektrony/, gamma, promienie X /fotony/). Ta emisja promieniowania z n a c z y pojedyńcze atomy wzgl. cząsteczki związków chemicznych, w skład których wchodzą radioaktywne izotopy.

Ta własność sztucznych ciał promieniotwórczych została zastosowana do celów praktycznych przez Hevesy i współpracowników. Temu uczonemu węgierskiemu, nagrodzonemu Nagrodą Nobla w 1943 r. zawdzięczamy obecny wspaniały rozwój metod badania procesów chemicznych, biochemicznych i biologicznych, opartych na zastosowaniu radioaktywnych w s k a ź n i k ó w. Celowo użyte radioaktywne izotopy spełniają rolę detektywów, dzięki którym możemy śledzić losy poszczególnych atomów lub cząsteczek w zawiłych reakcjach chemicznych. Nic więc dziwnego, że te czułe indykatory zostały zastosowane do rozwiązania szeregu problemów związanych z mechanizmem działania środków leczniczych.

Wkład polskich uczonych w tej dziedzinie jest wprawdzie skromny lecz nie bez znaczenia, wymienić tu należy prace prof. J. Parnasa i jego uczniów (Korzybski, Baranowski, Guthke, Ostern).

Zastosowanie radioizotopów przy rozwiązywaniu zagadnień praktycznych techniki, rolnictwa, biologii i medycyny, wzrasta z roku na rok i przynosi niekiedy nieoczekiwane rezultaty. Metody syntezy związków znaczonych radioaktywnymi pierwiastkami, których opis jest treścią niniejszego referatu, są bardzo specyficzne. Ta specyficzność metod syntezy jest powodowana: wysoką ceną radioaktywnych pierwiastków, koniecznością otrzymania produktu z jak najwyższą wydajnością i o wysokiej czystości, oraz koniecznością zabezpieczenia eksperymentatora, ze względu na szkodliwe oddziaływanie promieniowań na organizm ludzki.

Istnieją obecnie trzy zasadnicze metody otrzymywania radioaktywnych pierwiastków:

1. Reakcje jądrowe z zastosowaniem cyklotronu
2. Reakcje jądrowe z zastosowaniem stosu uranowego
3. Wydzielenie ze źródeł naturalnych.

Znaczenie przemysłowe mogą mieć przeważnie reakcje jądrowe wywoływane przez powolne neutrony (cieplne) stosu atomowego lub wyodrębnienie ze źródeł naturalnych.

Szczegółowe omówienie metod syntezy związków chemicznych, zawierających w swej budowie radioaktywne izotopy, wymaga obszernej monografii, referat niniejszy ma za zadanie tylko szkicowe poruszenie tego zagadnienia.

Otrzymanie Tritynu = H^3

Polega na bombardowaniu powolnymi neutronami litu, zachodzi wtedy reakcja jądrowa:

$$Li\ (n,\ alfa)\ H^3$$

Radioaktywny wodór czyli trityn, emituje cząsteczki β i ma okres półtrwania 31 ± 8 lat. Jest więc radioizotopem trwałym. Znaczne ilości H^3 powstają w wodzie używanej do chłodzenia stosu uranowego pod wpływem reakcji jądrowej, jakiej ulega zawarty w normalnej wodzie deuter:

$$H^2\ (n,\ gamma)\ H^3$$

(jak wiemy woda zwykła zawiera zawsze pewne ilości wody ciężkiej D_2O). Drogą elektrolizy rozcieńczonych roztworów NaOH w wodzie użytej do chłodzenia stosu, wydziela się trityn jako HT lub DT w formie gazu na katodzie. Spalenie tego gazu w atmosferze O_2 daje wodę HTO lub DTO.

Trityn jest obecnie stosunkowo trudno dostępnym izotopem i rzadko stosowanym w syntezie, gdyż otrzymywany jest metodą cyklotro-

nową. D. Kamen (3, str. 142 — 145) podkreśla jednak, że w syntezie związków chemicznych organicznych dla otrzymywania tritynu można stosować te wszystkie metody, które znalazły zastosowanie dla deuteru. Wylicza on 79 chemicznych i 23 biologiczne metody syntezy związków znakowanych przy pomocy ciężkiego wodoru (D).

Otrzymanie radioaktywnego węgla.

Z pięciu izotopów węgla tylko trzy są obdarzone radioaktywnością:

C^{10} emitujący β^+ promieniowanie o okresie półtrwania 19,1±0,8 sek.
C^{11} emitujący β^+ promieniowanie o okresie półtrwania 20,35 sek.
C^{14} emitujący $\beta-$ promieniowanie o okresie półtrwania 6000±1000 lat

Dwa pierwsze mają w ostatnich latach już tylko historyczne znaczenie ze względu na nietrwałość i wysoki koszt produkcji. Niemniej jednak np. C^{11} był stosowany w praktyce, jakkolwiek skutkiem krótkiego okresu jego życia, metody syntezy opracowane dla tego izotopu musiały być specjalne dobrane (szybkie i dające dobre wydajności).

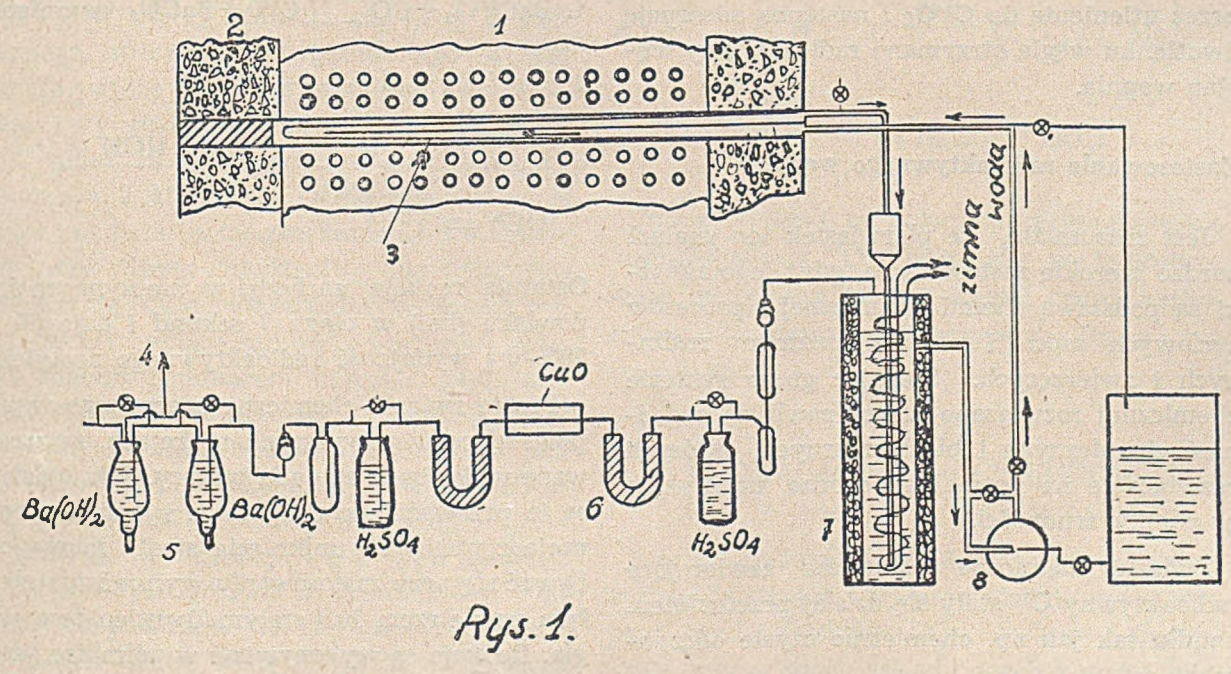
Istniejąca jedyna metoda neutronowego bombardowania dla otrzymania C^{11} w myśl równania:

$$C^{12}\ (n, 2n)\ C^{11}$$

jest reakcją silnie endotermiczną i nie daje dobrych rezultatów. Najtańszym o długim okresie półtrwania izotopem radioaktywnym węgla jest C^{14}. W obecnych czasach jest on dostępny w dużych ilościach dzięki zastosowaniu do jego produkcji reakcji jądrowej, zachodzącej pod wpływem powolnych neutronów wytwarzanych w stosie atomowym:

$$N^{14}\ (n, p)\ C^{14} \text{ czyli } N^{14}_7 + n^1_0 = C^{14}_6 + H^1_1 + \Delta Q$$

W stosach atomowych poddaje się działaniu cieplnych neutronów roztwory azotanu amonowego. Na rysunku 1 jest przedstawiony schemat urządzenia dla przemysłowego otrzymywania C^{14}.



Rys. 1.

Nasycony roztwór NH_4NO_3 jest utrzymywany w ruchu przepływowym za pomocą pompy (8), która powoduje przepływ płynu w rurce kształtu litery V, umieszczonej w stosie atomowym. W czasie krążenia płynu pod wpływem bombardowania neutronami zachodzi reakcja jądrowa (patrz równanie, wyżej). Płyn wylewa się do zbiornika (7) opancerzonego blachą ołowianą, w którym jest chłodzony przy pomocy wodnej wężownicy.

W zbiorniku (7) wydzielają się produkty gazowe powstałe w reakcji bombardowania neu-

tronami, które są zasysane do systemu osuszaczy, a następnie przez aparat do dodatkowego utleniania (CO na CO_2), aż do pochłaniaczy z wodorotlenkiem baru. Powstały w reakcji jądrowej $C^{14}O_2$ zostaje zaadsorbowany i tworzy się $BaC^{14}O_3$. Autorzy tej metody osiągali początkowo 5%, a obecnie 40% koncentracji C^{14} w powstałym produkcie. System cyrkulacyjny dla azotanu amonu jest zbudowany z aluminium, stali nierdzewnej i szkła, ogólna pojemność 55 l.

Jako główny produkt tej reakcji tworzy się $C^{14}O_2$, $C^{14}O$, w małych ilościach powstaje $C^{14}H_3OH$, $HC^{14}OOH$.

Zastosowanie w tej reakcji jądrowej aniliny daje $C^{14}H_4$, stosując mocznik otrzymujemy $HC^{14}N$, ten sam efekt otrzymujemy przy użyciu chlorowodorku hydrazyny. Mechanizm tworzenia się tych połączeń tłumaczymy powstaniem atomowego C^{14}, który następnie reaguje z innymi atomami np. N lub H ($C^{14}H_2$ = po przyłączeniu wody daje radioaktywny metanol).

Radioizotop węgla C^{14} występuje także w przyrodzie. Stwierdzono, że naturalny metan zawiera w swoim składzie $C^{14}H_4$, z którego przez utlenienie do $C^{14}O_2$ i następną adsorpcję dwutlenku węgla otrzymano radioaktywny węglan wapnia.

Zastosowanie radioaktywnego węgla

Jest zrozumiałe, że pierwiastek ten znalazł bardzo szerokie zastosowanie, gdyż jego związki są podstawą chemii organicznej, procesów życiowych mikro i makroorganizmów roślinnych i zwierzęcych. Stosując go w syntezie chemicznej rozwiązano szereg zawiłych zagadnień chemicznych i biochemicznych, których rozwiązanie na normalnej drodze napotykało na wielkie trudności.

Związki chemiczne organiczne zawierające radioaktywny C^{14} stały się dzisiaj przedmiotem handlu tak jak np. chemicznie czyste odczynniki.

W syntezie związków znaczonych radioizotopami stosuje się trzy zasadnicze metody:

1. Synteza biologiczna polega na użyciu drobnoustrojów roślin i zwierząt, które mają za zadanie przemianę w organiźmie żywym prostych związków chemicznych znaczonych na bardziej skomplikowane. Typowym przykładem będzie tutaj otrzymanie radioaktywnej skrobii, sacharozy, glukozy, fruktozy, radioaktywnej nikotyny i alkaloidów z Digitalis purpurea itp.
2. Reakcje wymiany typu:

$$AX + A^+Y \rightleftharpoons A^+X + AY$$

   Metoda ta nadaje się do wykorzystania praktycznego wtedy, gdy stała tej reakcji wymiany jest większa od jedności.
3. Normalna synteza chemiczna oparta na znanych metodach chemicznych, stosowanych w chemii nieorganicznej i organicznej.

Zajmiemy się tutaj nieco bliżej tą ostatnią. W procesach syntezy chemicznej z zastosowaniem radioizotopów węgla materiałem wyjściowym jest przede wszystkim radioaktywny węglan baru, powstały przez zaadsorbowanie $C^{14}O_2$.

Związek ten może przechodzić w inne drogą następujących reakcji:

1. $BaC^{14}O_3 + CO \rightleftharpoons C^{14}O + BaCO_3$ (wymiana)

2. $BaC^{14}O_3 + H^+ \longrightarrow C^{14}O_2$

3. $BaC^{14}{}_3 \xrightarrow[\text{piasek}]{Mg} BaC^{14}{}_2 \xrightarrow{HOH} HC^{14} \equiv C^{14}H$

Ostatnia reakcja zachodzi w nieczynnym środowisku (hel) w ciągu 7 sekund i daje 50 — 70%-wą wydajność radioaktywnego acetylenu.

Proste związki chemiczne znaczonego węgla, powstające w powyższych reakcjach, są stosowane w dalszych etapach syntezy. Jak widzimy są to przeważnie ciała gazowe i wszelkie operacje z nimi (dla uniknięcia strat) muszą odbywać się przy zastosowaniu wymrażania ciekłym powietrzem lub stałym dwutlenkiem węgla. Reakcje są wykonywane w półmikro wzgl. mikro-ilościach. W dalszym ich przeprowadzaniu niezbędne jest umiejętne postępowanie: większość reakcji przeprowadza się w wysokiej próżni, stosując oczyszczanie gazów i niskowrzących cieczy przy niskich temperaturach.

Należy pamiętać jeszcze o tym, że stosowane substancje i ich produkty są obdarzane r a-

dioaktywnością, a więc są niebezpieczne dla organizmu eksperymentatora.

Metody syntezy muszą być też dobierane z punktu widzenia otrzymania czystego produktu końcowego, ze względu na trudność oczyszczania i na specyficzność metod ilościowego oznaczania wyników reakcji przy pomocy bardzo czułych przyrządów pomiarowych, jakimi są liczniki Geigera - Muellera.

Zastosowanie radioaktywnego $C^{14}O_2$

Pomijając fotosyntezę można otrzymać drogą chemicznej przemianu $C^{14}O_2$ cały szereg związków np.

Drogą redukcji $C^{14}O_2$ (lub $C^{11}O_2$) przy pomocy potasu metalicznego w obecności amoniaku otrzymano radioaktywny cyjanek potasu:

$$C^{14}O^2 + 4K + NH_3 \rightarrow KC^{+}N + 2KOH + KH$$

W literaturze podano następujący opis wykonania tej syntezy: 0,5 milimola $C^{14}O_2$ i 1 milimol suchego NH_3, upłynnionych przy pomocy ciekłego powietrza, umieszcza się w rurze reakcyjnej, w której znajduje się 0,5 g K metalicznego, specjalnie przygotowanego (z rury usunięto bardzo starannie powietrze). Po zatopieniu rury reakcyjnej ogrzewa się ją do ca 525°C przez 10 minut (ciśnienie w rurze nie przewyższa 2 atmosfer). Otwieramy ostrożnie reaktor i nadmiar potasu rozkładamy działaniem wody przy silnym chłodzeniu. Dla uniknięcia tworzenia się polimerów strącamy azotanem srebra powstały cyjan. Osad jest odsączany i zadawany małym nadmiarem siarczku sodu (wytwarza się Ag_2S), w przesączu występuje cyjanek wolny od mrówczanów i polimerów, lecz zawierający nieprzereagowany $C^{14}O_3$. Roztwór zakwasza się H_2SO_4 i poddaje destylacji w próżni; destylat kondensuje się w dwu stadiach przy użyciu suchego lodu w acetonie (—70° C) i płynnego powietrza. W pierwszym odbieralniku otrzymuje się wodę z $HC^{14}N$, w drugim kondensuje się $C^{14}O_2$.

Wydajność reakcji 55—65% (oczyszczenie HCN z 90% wydajnością).

2. $C^{14}O_2 + KOH = KHC^{14}O_3 \xrightarrow[100\ atm.\ H_2]{Pd}$

$HC^{14}OOK$ (wydajność ilościowa).

3. $C^{14}O_2 \xrightarrow[450\ atm.\ H_2]{KCuAl_2O_3} C^{14}H_3OH$

4. $C^{14}O_2 \xrightarrow[H_2]{Ni + ThO_2} C^{14}H_4$

Z tak powstałego radioaktywnego metanu otrzymano drogą reakcji fotochemicznego ($4Cl_4 + h\nu$) chlorowania $C^{14}Cl_4$.

5. $C^{14}O_2 \xrightarrow[\text{ciśnienie}]{NH_3} NH_2 - C^{14}O - NH_2$

A przez redukcję w obecności cynku metalicznego tworzy się radioaktywny tlenek węgla, który ze swej strony jest materiałem wyjściowym do szeregu syntez.

Najszersze i najprostsze zastosowanie znalazł radioaktywny dwutlenek węgla w syntezie griniardowskiej. Stosując związki Grignarda — można otrzymać zasadniczo dwa typy pochodnych:

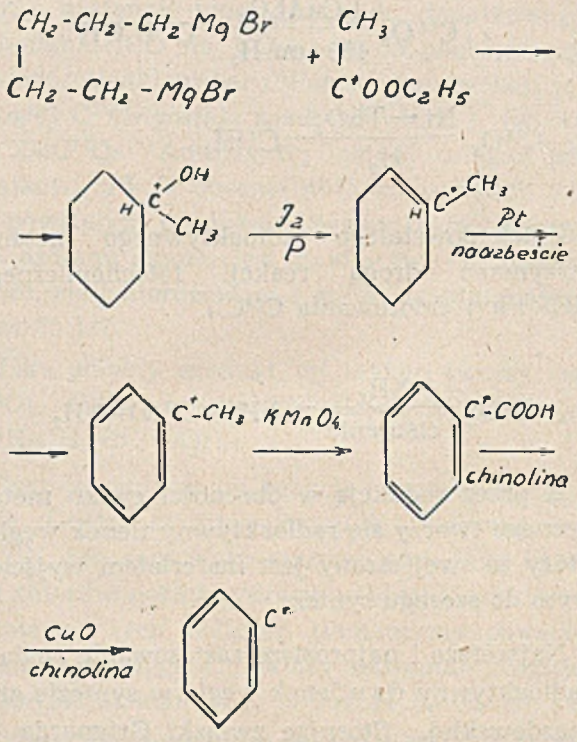
A. $C_n H_{2n+1}J \xrightarrow{Mg} C_n H_{2n+1}\ MgJ$

$$\xrightarrow{C^{14}O_2} C_n H_{2n+1}C^{14}OOH$$

Przez działanie na połączenie griniardowskie radioaktywnym CO_2 tworzy się, po hydrolizie, kwas organiczny mający węgiel grupy karbonylowej znaczony radioizotopem. Drugi typ reakcji to np.

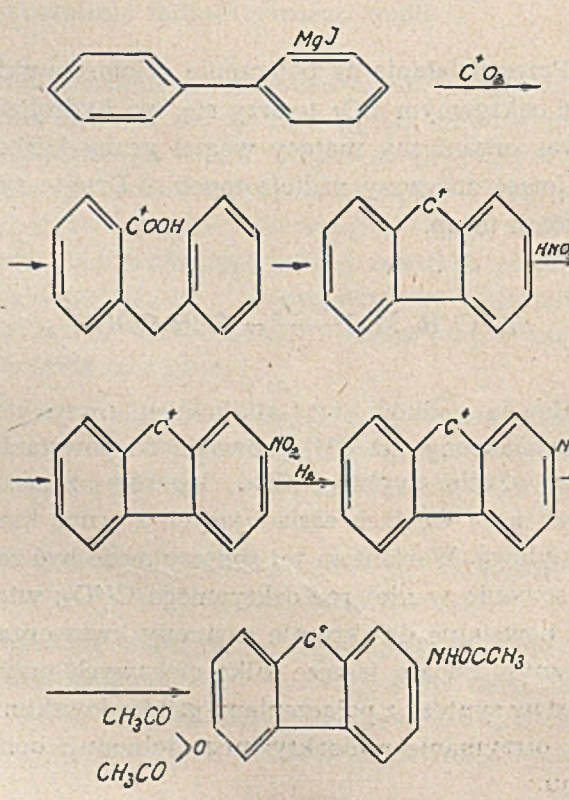
B. $C^{14}H_3\ MgJ \xrightarrow{CO_2} C^{14}H_3COOH$

Użycie jodków aryl-alkilowych (mających wprowadzony już C^{14}) prowadzi do powstania, przy użyciu zwykłego CO_2, kwasów znaczonych przy węglach sąsiadujących z grupą karbonylową. Wariantem tej syntezy może być zastosowanie w niej radioaktywnego $C^{14}O_2$, wtedy powstanie dwukrotnie znaczony kwas organiczny. Podam jeszcze kilka ciekawych przykładów syntezy z połączeniami griniardowskimi: np. otrzymanie radioaktywnego toluenu i benzenu:

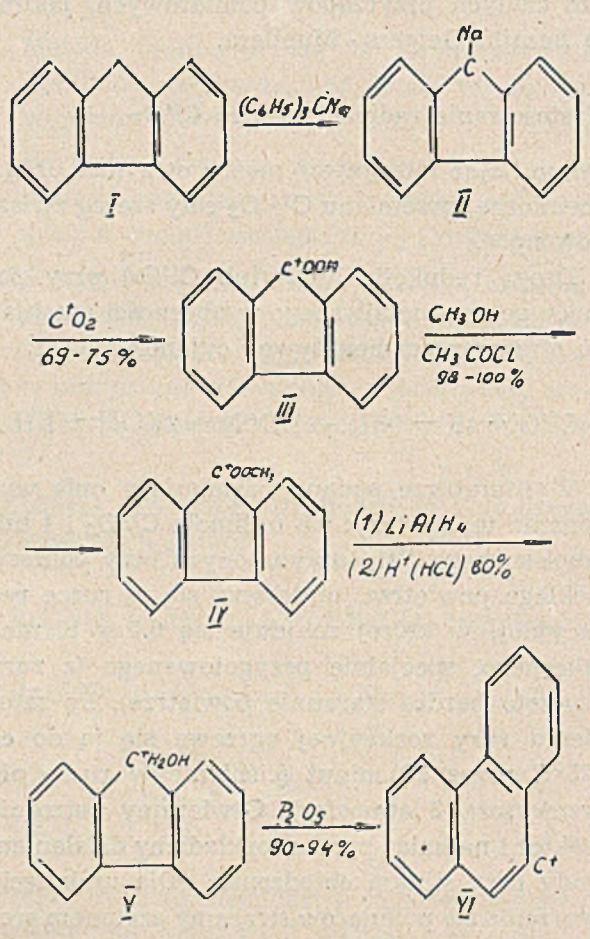


Wychodząc z magnezoorganicznych połączeń syntezowano w podobny sposób kwas propionowy, palmitynowy, benzoesowy (—$C^{14}OOH$), p-metoksy-benzoesowy itp.

Przykładem nieco bardziej skomplikowanej syntezy może być otrzymanie 9-C^{14}-2-acylamino-fluorenu:



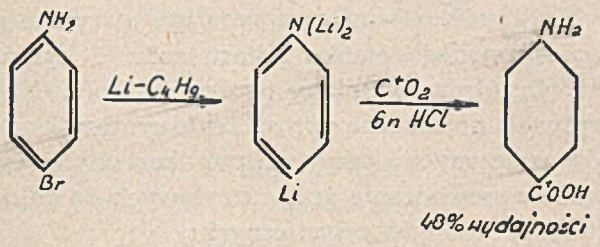
Zainteresowanie związkiem tym pochodzi stąd, że wywołuje on raka u szczurów. Użyto go też w dalszych badaniach w celu wyjaśnienia sposobu działania. Podobną syntezą lecz w innym celu było otrzymanie fenantrenu-9-C^{14}; syntezę tę wykonano wykorzystując przegrupowanie Wagnerowskie:



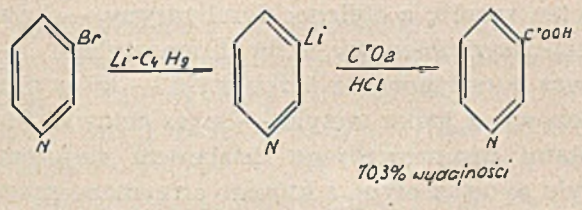
Fluoren (I) pod działaniem trójfenylmetanosodu przeprowadzono w 9-Na-fluoren (II). Produkt ten karbonizowano za pomocą stałego $C^{14}O_2$ otrzymanego z $BaC^{14}O_3$ na kwas 9-fluoreno-10-C^{14}-karbonowy (III). Przez działanie metanolem i chlorkiem acetylu otrzymano ester tego kwasu (IV), ten poddano redukcji w roztworze eterowym za pomocą $LiAlH_4$ i po zakwaszeniu HCl wydzielono 9-fluorometanol-10-C^{14} (V). Ten ostatni poddany przegrupowaniu Wagnera za pomocą P_2O_5 przechodzi w fenantren-9-C^{14} (VI).

W syntezie radioizotopów stosują również litoorganiczne związki; litoorganiczne związki aromatyczne heterocykliczne otrzymuje się działaniem n-butylolitu.

Przykładem zastosowania $C^{14}O_2$ w takiej syntezie jest otrzymanie kwasu p-amino-benzoesowego i kwasu nikotynowego. Syntezy z zastosowaniem Li są trudne do przeprowadzenia, wymagają ściśle bezwodnego środowiska i beztlenowej atmosfery, gdyż połączenia litu z rdzeniem benzenowym eksplodują przy zetknięciu z powietrzem. Otrzymanie kwasu p-amino-benzoesowego polega na reakcjach:



Kwas nikotynowy radioaktywny syntezowano w sposób podobny:

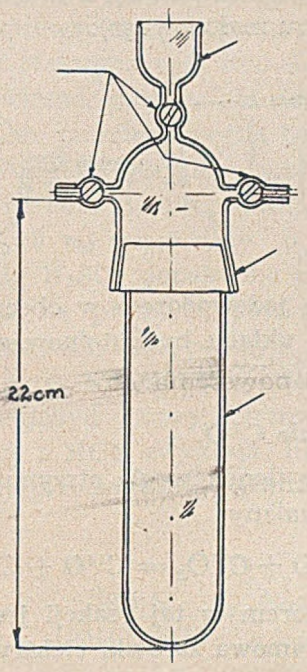


Do karbonizacji stosowano stały $C^{14}O_2$ powstały przez zestalenie gazu otrzymanego z radioaktywnego węglanu baru. Produkty wykorzystano do badań biologicznych na ludziach (wiązanie PABA i kw. nikotynowego przez erytrocyty).

Typową syntezę Grignarda stanowi poniższy sposób otrzymania znakowanego kwasu octowego:

$$CH_3MgJ + C^{14}O_2 = CH_3 - C^{14}O - OMgJ \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3C^{14}OOH + MgJOH$$

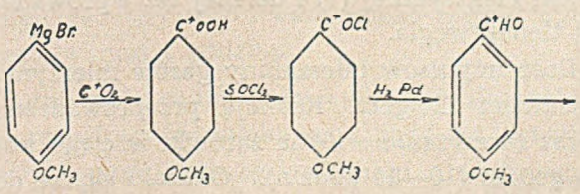
Do przeprowadzenia reakcji używa się specjalnego reaktora pojem. ca 100 ml, który przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2.

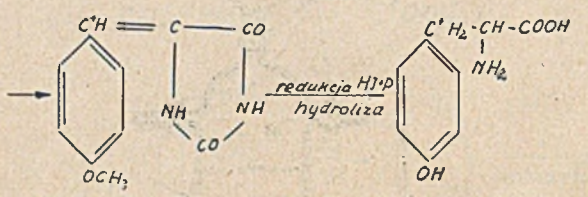
Odczynnik Grignarda przygotowuje się przez zmieszanie 3—5 milimoli jodku metylu z równocząsteczkową ilością strużek Mg w 5 ml bezwod. eteru, w atmosferze N_2 w reaktorze (rys. 2). 1—2 milimoli $C^{14}O_2$ kondensuje się w reaktorze przy chłodzeniu płynnym powietrzem. Reaktor, po zamknięciu kurków, wyjmuje się z płynnego powietrza i ogrzewa do ca 0° C; reakcja zachodzi przy wstrząsaniu w ciągu 5—10 minut. Do reaktora dodaje się 5—10 ml $3nH_2SO_4$. Zawartość reaktora przelewa do zlewki, neutralizuje $NaHCO_3$, odpędza eter i strąca J jako AgJ. Kwas z roztworu wodnego oddestylowywuje się w próżni (chłodzenie płynnym powietrzem). Wydajność 50—60%.

Jako ostatni przykład syntezy z zastosowaniem połączenia Grignarda omówimy otrzymanie znakowanej DL-tyrozyny:



Powstały w redukcji Rosenmunda aldehyd p-metoksy-benzoesowy kondensuje się z hydantoiną (znana zdolność wodorów piątego wę-

gla hydantoiny do reakcji z aldehydami, analogia do estru malonowego):



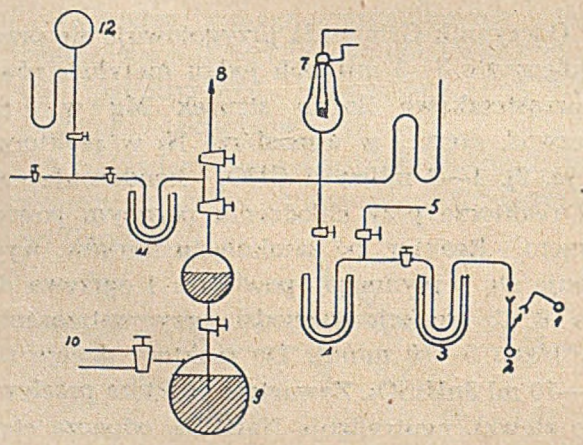
Redukcja jodowodorem w obecności fosforu i hydroliza układu hydantoinowego prowadzi do powstania DL-tyrozyny.

Zastosowanie $C^{14}O$

Znaczony tlenek węgla otrzymuje się drogą reakcji wymiany:

$$CO + C^{14}O_2 = C^{14}O + CO_2$$

Katalizatorem w tej reakcji jest rozżarzona nitka wolframowa żarówki elektrycznej, stosowanej jako reaktor. Urządzenie takie przedstawiono schematycznie na rysunku 3.



Rys. 3.

Radioaktywny $C^{14}O_2$, otrzymywany przez rozkład $BaC^{14}O_3$ kwasem fosforowym naczynia 2 i 1 na rysunku) jest zamrażany płynnym azotem w łapaczach 3 i 4. Następnie radioaktywny dwutlenek węgla wpuszcza się do bańki żarówki elektrycznej (7) i do niej też wprowadza się tlenek węgla.

Ilość impulsów mieszaniny gazów mierzymy licznikiem Geigera. Reakcję przeprowadzano przez rozżarzanie włókna żarówki w ciągu kilku godzin (10—15 godzin). Okazało się, że do momentu włączenia żarzenia radioaktywność posiadał tylko dwutlenek węgla, z chwilą rozżarzenia się włókna wolframowego, wydzielony z mieszaniny gazów CO_2 stracił zupełnie swą radioaktywność (wymrażano go), zaś powstający CO był radioaktywny (nie wymrażał się płynnym azotem). Tak otrzymamy $C^{14}O$ używano do syntezy radioaktywnego fosgenu drogą fotochemicznej reakcji z chlorem:

$$C^{14}O + Cl_2 + h\nu = C^{14}O(Cl)_2$$

Otrzymany fosgen stosuje się do dalszych syntez np. mocznika itp.

Zastosowanie $KC^{14}N$

Możliwość stosunkowo łatwego otrzymania radioaktywnego cjanku potasu sodu i cynku z $C^{14}O_2$, (drogą wymiany tworzy się $Zn(C^{14}N)_2$) wpłynęła na znaczne uproszczenie syntezy kwasów znaczonych przy grupie karbonylowej, przez wprowadzenie grup nitrylowych do chlorowcopochodnych organicznych:

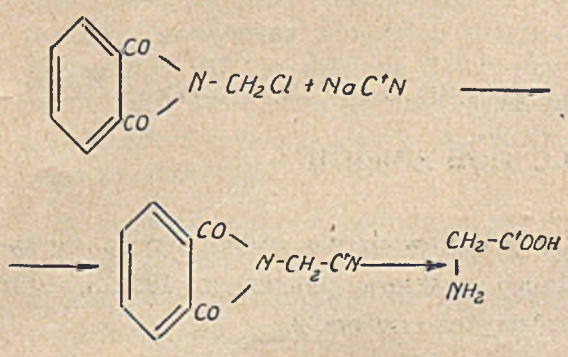
$$RX + KC^{14}N \longrightarrow RC^{14}N \xrightarrow[H^+]{HOH} RC^{14}OOH$$

W ten sposób można więc łatwo otrzymać mono i dwukarbonowe kwasy. Otrzymano w ten sposób: z etylenochlorohydryny — kwas beta-oksypropionowy, z dwubromoetylenu — kwas bursztynowy, z jodku etylu — kwas propionowy, z jodku metylu — kwas octowy. Ten ostatni przeprowadzono działaniem siarczanu etylu w octan etylu, z którego otrzymano przez działanie Na — trójfenylmetanu acetylooctan etylowy. Ciekawy jest następujący sposób syntezy kwasu pirogronowego:

$$CH_3C^{14}OONa \xrightarrow{C_6H_5COBr} CH_3C^{14}OBr \xrightarrow{Cu_2CN_2}$$

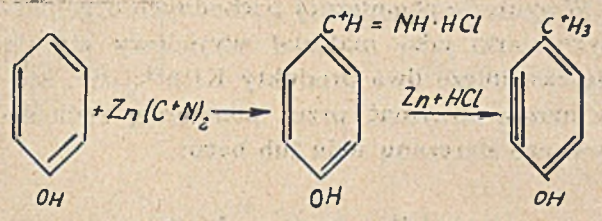
$$CH_3C^{14}O{-}CN \xrightarrow[H_2O]{H^+} CH_2C^{14}OCOOH$$

Radioaktywną glicynę otrzymano drogą następującej syntezy:



Interesującą konwersję radioaktywnego cyjanu stanowi synteza kwasu octowego znakowanego w grupie metylowej:

Pod działaniem radioaktywnego cyjanku cynku (otrzymanego z cyjanku sodu) na fenol tworzy się chlorowodorek aldiminy, który ulega redukcji za pomocą cynku i kwasu do radioaktywnego p-krezolu:



p-krezol utleniany daje $C^{14}H_3COOH$ z wydajnością ogólną 50%, licząc na użyty C^{14}.

Przez rozkład $KC^{14}N$ lub $NaC^{14}N$ przy pomocy kwasów otrzymujemy łatwo radioaktywny $HC^{14}N$, który może być stosowany do syntezy znaczonych związków, jak znaczony kwas mlekowy (A) i znaczona w węglu karbonylowym alfa-alanina (B).

Wprowadzenie grupy radioaktywnego $C^{14}N$ do związków organicznych może być dokonane drogą reakcji wymiany przez działanie na normalny nitryl radioaktywnym cyjanowodorem (szybkość wymiany: w 100° C, po 45 min. nitryl kwasu oksypropionowego wymienił 3% CN na cyjan radioaktywny).

Zastosowanie $HC^{14} \equiv C^{14}H$

Drogą odpowiednich reakcji chemicznych można z radioaktywnego węglanu baru otrzymać węglik baru, z którego przez rozkład wodą powstaje radioaktywny acetylen, stanowiący produkt wyjściowy dla wszystkich nieomal związków organicznych.

Znaczony acetylen zastosowano w reakcji Kuczerowa tj. w katalitycznej syntezie aldehydu octowego (hydratacja w obecności siarczanu rtęci i kwasu siarkowego, metoda stosowana na skalę przemysłową). Opis wykonania tej syntezy cytuję podług Kamena (2; str. 156—7): Mieszaninę $BaC^{14}O_3$, 25 mg SiO_2 i 200 mg Mg w formie proszku umieszcza się w reaktorze i przykrywa dodatkowo 200 mg Mg. Powietrze z reaktora usuwamy przez przepuszczenie suchego helu i mieszaninę zapalamy za pomocą doprowadzonego przez przewody żelazne prądu elektrycznego. Redukcja zachodzi w kilka sekund, reaktor chłodzimy płynnym powietrzem, powstały węglik baru rozkładamy wodą. Powstały acetylen kierowany jest ze strumieniem helu do probówki, w której przygotowano 10 ml mieszaniny o składzie: 2g $HgSO_4$ i 6g H_2SO_4 dopełnione do 100 ml. Rurkę oziębia się płynnym powietrzem dla skondensowania acetylenu, po czym zatapia się ją i ogrzewa przez 5 minut przy temp. 100°C. Wytworzony aldehyd octowy stosowany jest dalej w reakcji z KCN zwykłym. Reakcje zachodzące tutaj przedstawiają poniższe równania:

$$2HC^{14} \equiv C^{14}H \xrightarrow[HOH,H_2SO_4]{HgSO_4} C^{14}H_3{-}CHO + CH_3{-}C^{14}HO$$

W dalszym etapie syntezy pod działaniem KCN w kwaśnym środowisku tworzy się cyjanhydryna dwu odmiennie znakowanych kwasów mlekowych:

$$\begin{matrix} C^{14}H_3{-}CHO \\ CH_3{-}C^{+}HO \end{matrix} + 2KCN\ (\text{jony } H^+) \longrightarrow \begin{matrix} OH \\ | \\ C^{14}H_3{-}CH{-}CN \\ CH_3{-}C^{+}H{-}CN \\ | \\ OH \end{matrix}$$

$$+ HOH\ (\text{jony } H^+) \longrightarrow \begin{matrix} OH \\ | \\ C^{14}H_3{-}CH{-}COOH \\ CH_3{-}C^{14}H{-}COOH \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Wydajność całkowita tego procesu w stosunku do C^{14} jest 20%, czas trwania, łącznie z wydzieleniem czystego kwasu mlekowego znaczonego, wynosi 2 godziny.

Otrzymane w ten sposób dwa rodzaje znakowanych kwasów mlekowych poddano estryfikacji przy pomocy alkoholu butylowego, a otrzymany ester utleniono do estru kwasu pirogronowego, który łatwo zmydlić do wolnego kwasu, stosowanego w badaniach biologicznych.

Otrzymywanie radioaktywnego fosforu

Znamy jeden naturalny izotop fosforu P^{31}, sztucznie otrzymano cztery (o ciężarach atomowych: 29, 30, 32 i 34), z których tylko P^{32} znalazł zastosowanie praktyczne.

Radioizotop fosforu P^{32} emituje promieniowania β^- a okres jego półtrwania wynosi 14,3 dnia, wobec czego wszelkie prace z tym izotopem (a wykonano ich bardzo dużo, szczególnie w Europie) muszą być przeprowadzane szybko. P^{32} otrzymywano drogą reakcji jądrowych:

$$Cl^{35} (n , alfa) P^{32}$$

$$S^{32} (n , p) P^{32}$$

bombardując w cyklotronie CCl_4 lub CS_2; dobre wyniki osiągnięto przez bombardowanie deutronami (w cyklotronie) fosforu czerwonego, umieszczonego w formie pasty (wilgotnej) w wyżłobionych rowkach płyty miedzianej. Wydajności tych reakcji są stosunkowo dobre; reakcja zachodzi drogą następującej przemiany:

$$P^{31} (d , p) P^{32}$$

Obecnie duże ilości radioaktywnego fosforu powstają w stosie atomowym, co jest naturalnie sposobem najtańszym.

Otrzymany fosfor przeprowadza się w związki typu soli (przede wszystkim w $Na_2HP^{32}O_4$), utleniając powstały radioaktywny izotop wodą królewską itp.

Wobec słabego jeszcze opracowania syntezy chemicznej związków fosforo - organicznych i małego nimi zainteresowania, znalazł P^{32} zastosowanie przede wszystkim w syntezie biologicznej, jak również w medycynie i chirurgii.

Otrzymanie i zastosowanie radioaktywnej siarki

Z siedmiu znanych radioaktywnych izotopów siarki, tylko trzy są otrzymywane sztucznie. Z nich tylko izotop S^{35} znalazł praktyczne zastosowanie, gdyż ma on okres półtrwania 87,1 dnia (okresy półtrwania S^{31} i S^{37} wynoszą 3,2 i 5,04 sek).

S^{35} otrzymuje się w reaktorze atomowym drogą następującej reakcji jądrowej:

$$Cl^{35} (n , p) S^{35}$$

Najlepszym materiałem do bombardowania neutronami cieplnymi okazał się chlorek potasu, przy czym tworzy się też K^{42} również radioaktywny, jako uboczny a wartościowy produkt. Powstałą siarkę utlenia się w środowisku alkalicznym (NaOH) wodą bromową. Produkt wydziela się jako radioaktywny siarczan baru; formą handlową izotopu S^{35} są związki: radioaktywny siarczek sodu i radioaktywny kwas siarkowy.

Izotop wysyła promieniowanie β^-.

W syntezie chemicznej pochodnych organicznych siarki jako materiał wyjściowy stosuje się zasadniczo dwa produkty KHS^{35} i S^{35}, które można otrzymać przez konwersję radioaktywnego siarczanu sodu lub baru:

$$BaS^{35}O_4 \xrightarrow[1000^0C]{H_2} BaS^{35} \xrightarrow{kwas} H_2S^{35}$$

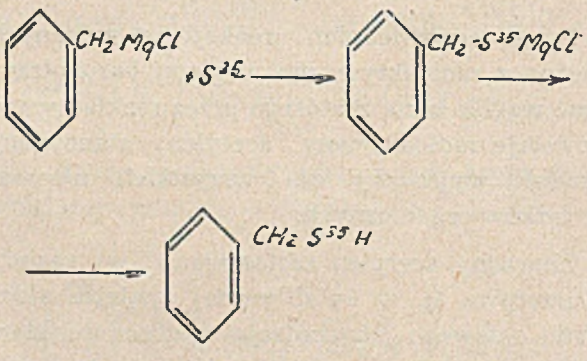
$$Na_2S^{35}O_4 \xrightarrow[HCOOH]{P+HJ} H_2S^{35}$$

Z powstałego radioaktywnego siarkowodoru można otrzymać kwaśny siarczek sodu lub potasu przez działanie siarkowodorem na etylan Na lub K w bezwodnym alkoholu.

Siarkowodór może być przemieniony w siarkę elementarną przez działanie jodem:

$$H_2S^{35} \xrightarrow{J_2} S^{35}$$

Siarkę można wprowadzić do związków organicznych przez reakcję Grignarda, podług poniższego schematu:

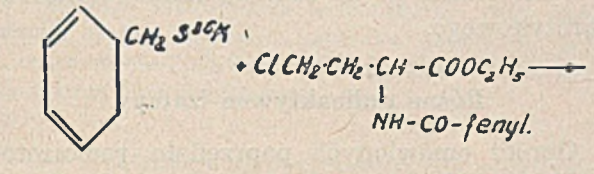


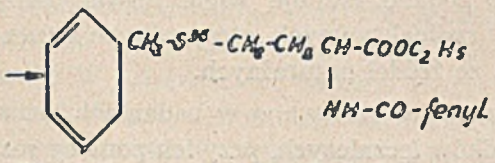
Wydajność benzylomerkaptanu w tej reakcji jest bardzo dobra.

Drugi sposób polega na działaniu chlorkiem benzylu na KHS^{35} w roztworze alkoholowo - eterowym. Tworzący się przy tym chlorek potasu wydziela się i powstaje eterowy roztwór

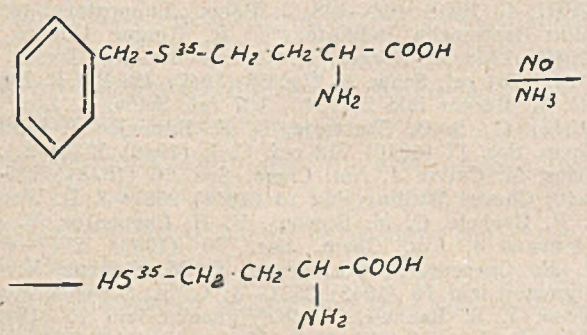
merkaptanu, który można otrzymać w stanie czystym po odpędzeniu eteru. Wydajność tego procesu 70%.

Wspomniany merkaptan stosowany jest w dalszej syntezie związków znakowanych radioaktywną siarką. Stosowano go do syntezy homocysteiny i metioniny w sposób następujący:

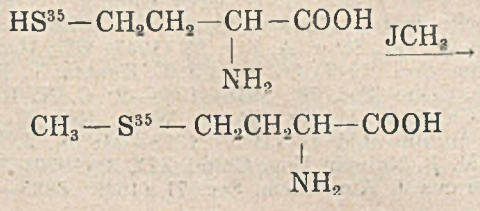




Przez działanie na tioalkoholan potasu estrem etylowym kwasu alfa-benzamido-gamma-chloro-masłowego tworzy się ester etylowy kwasu alfa - benzamido-gamma-benzylotio-masłowego. Produkt ten drogą zmydlania alkaliami przechodzi w sól wolnego kwasu, a przez następną hydrolizę przy pomocy kwasów zostaje odszczepiona grupa benzoiłowa i wytwarza się S-benzylo-homocysteina znakowana radioaktywną siarką (wydajność 75% w stosunku do użytego merkaptanu). S-benzylo-homocysteinę poddaje się redukcji sodem metalicznym po rozpuszczeniu w płynnym NH_3:



grupa benzylowa ulega odszczepieniu z wytworzeniem homocysteiny. W dalszej syntezie dla otrzymania znakowanej metioniny poddaje się homocysteinę metylowaniu jodkiem metylu:



Wydajność całkowita procesu wynosi 20% w stosunku do użytej do reakcji siarki radioaktywnej.

Metioninę, syntezowaną w sposób opisany, stosowano do badań biologicznych w zakresie metabolizmu aminokwasów. Stwierdzono np., że jest ona czynnikiem metylacji biologicznej (trans metylacji, metylowanie aminoetanolu do choliny, wprowadzenie 3 grup CH_3 z trzech cząsteczek metioniny). Powyższe dane i wiele innych wyników otrzymanych z zastosowaniem do badań stałych izotopów (D, C^{13}, N^{15}) pozwoliło Schoenheimerowi na postawienie teorii labilności protein (zagadnienie pięknie przedstawione przez prof. Mozołowskiego w referacie „Mechanizm detoksykacji ustroju", „Chemia i Technika"). Ilość przykładów syntez związków organicznych zawierających radioaktywną siarkę, w porównaniu z ilością syntez związków zawierających izotopy węgla, jest stosunkowo niewielka.

Radioaktywne chlorowce

Z pośród znaczonych chlorowców stosunkowo małe zastosowanie znalazły fluor F^{18} i chlor Cl^{36}.

Chemia i praktyczne zastosowanie znaczonego F są rozpracowywane dopiero od niedawnego czasu, poza tym krótki okres półtrwania radioizotopów fluoru (są jeszcze odmiany F^{17} i F^{20}) wynoszący 2 godziny dla F^{18} utrudnia jego zastosowanie w syntezie. Chlor Cl^{36}, o okresie półtrwania 10^6 lat, emitujący β^- promieniowanie znalazł stosunkowo małe zastosowanie w praktyce. Użyto go do badania szybkości wymiany zwykłego chloru w organizmach żywych. Ostatnio radioaktywny chlor jest dostępny w większych ilościach z reaktora uranowego, gdzie $NaClO_3$ poddaje się bombardowaniu neutronami:

$$Cl^{35} \text{ (n , gamma) } Cl^{36}$$

wydzielenie powstałego jonu chloru polega na strąceniu go w formie $AgCl^{36}$. Oprócz omawianego Cl^{36} istnieją także radioaktywne izotopy Cl^{34} i Cl^{38} (okres półtrwania 33 i 37 minut).

Zastosowanie znalazły również radioizotopy bromu i jodu. Brom posiada radioaktywne izotopy Br^{78}, Br^{80}, Br^{80} (18 minutowy), Br^{82} i Br^{83}, z tych najczęściej stosowanym jest Br^{82},

gdyż ma on najdłuższy okres półtrwania wynoszący 34 godziny. Izotop ten wysyła promieniowanie β^-

Produkuje się go przez bombardowanie neutronami w cyklotronie lub stosie atomowym drogą reakcji jądrowej:

$$Br^{81} \text{ (n, gamma) } Br^{82}$$

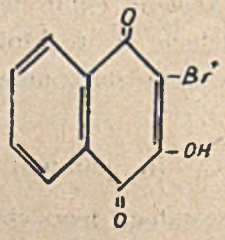
Izotop Br^{81} wydziela się z naturalnego bromu, w którym występuje w ilości 50%, wzgl. naturalny brom w formie bromku etylu, tetrabromo - etanu, bromoformu itp., poddaje się bombardowaniu neutronami. Brom odszczepia się ze związku organicznego jako jon radioaktywny, który może być użyty do reakcji bezpośrednio lub po zamienieniu na brom cząsteczkowy.

Zastosowanie Br^{82}

Przy użyciu tego radioizotopu syntezowano błękit trypanowy bromowany.

Barwnik ten stosuje się ze względu na jego selektywne osadzanie w tkankach, zdolność łatwego tworzenia koloidalnych roztworów i łatwego reagowania z plazmą i białkiem tkanki, zawiera bowiem równocześnie grupy hydrofobowe i hydrofilowe (—N=N— i —SO_3H). Przy użyciu radioaktywnego bromu syntezowano związki następujące: kwas dwubromo - malonowy, bromoanizol, p-bromoacetanilid, dwubromki przez działanie na związki organiczne o podwójnym wiązaniu. Przez bombardowanie Al_2Br_6 i PBr_3 otrzymywano odpowiednie radioaktywne produkty, które stosowano w znanych reakcjach chemicznych.

Ciekawym faktem była synteza i użycie do badań biologicznych 2-brom (Br^{82}) - 3 - hydroksy - 1,4 - naftochinonu:



Związek ten, w budowie swej podobny do witaminy K, zastrzykiwano myszom (samcom) w formie roztworu olejowego. W badaniu tym wykazano, że wbrew oczekiwaniom, nie wątroba lecz gruczoł żółciowy posiada zdolność utrwalania tego związku. Na tej podstawie wysunięto twierdzenie, że nie wątroba jest źródłem syntezy protrombiny. Istnieje również szereg izotopów radioaktywnych jodu: J^{124}, J^{126}, J^{128}, J^{130}, J^{131} otrzymanych drogą reakcji jądrowych. Obecnie otrzymuje się J^{131} mający okres półtrwania 8 dni i emitujący β^- promieniowanie, jako produkt uboczny rozszczepienia jądra uranu w stosie atomowym.

Zastosowano go do badania funkcji gruczołu tarczykowego.

Różne radioaktywne izotopy

Oprócz omówionych poprzednio radioizotopów, których zastosowanie w syntezie zostało częściowo podane, istnieje wiele innych pierwiastków radioaktywnych, otrzymanych sztucznie wzgl. ze źródeł naturalnych.

Pierwiastki te stosowano w badaniach działania środków leczniczych, przy ich pomocy rozwiązano szereg zagadnień biologicznych i osiągnięto poważne wyniki. W przyszłości należy się spodziewać jeszcze niejednego sensacyjnego odkrycia w technice, biologii czy medycynie, które będziemy zawdzięczać zastosowaniu znaczonych pierwiastków radioaktywnych.

Summary

Recent methods of synthesizing the compounds with incorporated radioactive elements are reviewed.

Literatura

M. D. Kamen „Radioaktive Tracers in Biology"; „The Use of Isotopes in Biology and Medicine"; Usp. Chimi XVIII, 4 (1949) 402—448; J. Böhm „Laboratorni technika: Isotopicke indikatory"; R. Ringer Chimia 6 (1947) 134; M. Berger, N. G. Ph. Buu-Hoi Exper. 2 (1946) 184 ref. Schw. A. Ztg. 85 (1947) 42; P. i R. Dandel, M. Berger ibid 2 (1946) 107 ref. Schw. A. Ztg. 85 (1947) 41; S. D. Chatterje, D. K. Banerjee J. Indian Chem. Soc. 17 (1940) 712 ref. C. I. (1942) 1732; B. A. Fries, M. Calvin J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2235—2240; Cheves Walling ibid 70 (1948) 2581; J. L. Wood, J. R. Rachele, C. M. Stevens, F. H. Carpenter, V. de Vigneaud J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2547—50; F. H. Carpenter, J. L. Wood, C. M. Stevens, V. de Vigneaud ibid 70 (1948) 2551—3; C. M. Stevens, J. L. Wood, J. R. Rachele, V. de Vigneaud ibid 70 (1948) 2554—6; R. G. Gould, A. B. Hastings, A. K. Solomon, Y. J. Topper J. Biol. Chem. 177 (1949) 727; J. Boddiley, G. Ehrensvärd, H. Nilson ibid 178 (1949) 399; A. Murray, W. W. Foreman, W. Laugham J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1037—9; E. Leifer, J. R. Hogness, L. J. Roth, W. Laugham ibid 70 (1948) 2908—10; C. J. Collins ibid 70 (1948) 2418; Nemo-Chem. Age 57 (1947) 261; ibid 57 (1947) 362; H. C. Urey Chimia 4 (1947) 90; J. Abelin ibid 6 (1947) 135; J. H. Müller Exper. 2 (1946) 372 ref. Schw. A. Ztg. 85 (1947) 205; H. C. Urey J. Chem. Soc. (1947) 562—81; J. L. Huston, T. H. Noris J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1968—9; C. N. Rice Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 244—8; W. L. Hill, E. J. Fox, J. F. Mullins ibid 41 (1949) 1328—34; W. J. Goldanskyj, M. B. Nejman Usp. Chimi XIX 3 (1950) 320—41; R. Abrams J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 3835—6.

Zastosowanie elektroosmozy i elektroforezy w przemyśle chemicznym

W. Riedl

Streszczenie

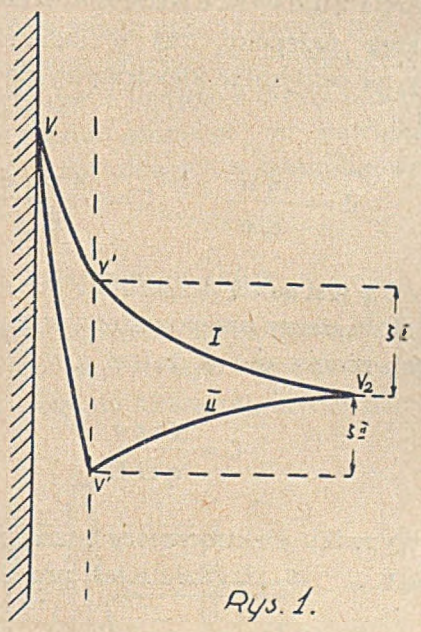
Istota zjawisk elektroosmotycznych i elektroforezy i ich szerokie zastosowanie techniczne np. przy oczyszczaniu kaolinu, osadzaniu kauczuku, garbowaniu skóry, oczyszczaniu kleju i żelatyny, osuszaniu torfu, osuszaniu gruntów i oczyszczaniu wody.

Przy elektrolizie słabych roztworów elektrolitów między elektrodami, rozdzielonymi przegrodą półprzepuszczalną, daje się zaobserwować ruch nie tylko jonów, lecz także i cząsteczek cieczy. W zależności od rodzaju cieczy i materiału diafragmy, ruch może zachodzić zarówno w kierunku anody, jak i katody. Domieszki elektrolitów przy odpowiednim stężeniu mogą zmieniać jego kierunek.

Zjawiska te noszą nazwę elektroosmotycznych. Przyczyną ich jest z jednej strony potencjał powstający na granicy faz, z drugiej pole elektryczne między elektrodami, zależne od ich różnicy potencjałów.

Po raz pierwszy zjawiska elektroosmotyczne zostały zaobserwowane przez profesora moskiewskiego uniwersytetu F. Rejsa w roku 1807. Pierwszych pomiarów dokonał G. Wiedemann (1852—1856), który stwierdził, że różnica ciśnień po obu stronach diafragmy jest niezależna od jej wymiarów, a wprost proporcjonalna do S. E. M. Przy różnicy ciśnień równej zeru, masa cieczy przenikającej przez diafragmę w jednostce czasu jest proporcjonalna do natężenia prądu. Dla danego natężenia prądu, oraz materiału diafragmy masa ta jest niezależna od jej przekroju poprzecznego. Ruch cieczy względem diafragmy jest uwarunkowany istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz. Ponieważ ta ostatnia jest unieruchomiona, w polu elektrycznym przesuwa się tylko ciecz (przeciwnie aniżeli w wypadku elektroforezy).

Pojęcie istnienia odmiennie naładowanych warstw, tzw. podwójnej warstwy elektrycznej na granicy zetknięcia fazy stałej i ciekłej, zostało rozszerzone przez Helmholtza (1879). Zakładając odstęp większy, aniżeli grubość warstwy jednocząsteczkowej, można było zanalizować problem matematycznie. Gouy (1909) zaproponował pojęcie podwójnej warstwy dyfuzyjnej, a Stern (1924) wykazał, że żadna z tych dwu teorii nie odpowiada rzeczywistości i rozwinął pogląd na to zagadnienie przez połączenie zasadniczych założeń obu z nich. Zgodnie z teorią Sterna podwójna warstwa elektryczna rozpada się na dwie części. Grubość pierwszej jest równa w przybliżeniu średnicy pojedynczego jonu. Przylega ona bezpośrednio do fazy stałej i spadek potencjału w niej jest nagły. Druga część zajmuje pewną przestrzeń w głąb fazy ciekłej i posiada charakter dyfuzyjny. W tej części cząsteczki poruszają się stosunkowo swobodnie; rozdział jonów dodatnich i ujemnych nie jest jednakowy, ponieważ pole elektrostatyczne na powierzchni działa przyciągająco na przeciwjony. Warunki panujące na granicy faz przedstawione są na rysunku 1.



Rys. 1.

Potencjał ciała stałego (na rysunku zakreskowane) oznaczono przez V_1, roztworu V_2. Jego spadek może zachodzić dwoma sposobami, zależnie od rodzaju i ilości jonów, lub cząsteczek obcych w roztworze. W obu wypadkach V_1V' przedstawia gwałtowny spadek, natomiast $V'V_2$ łagodny w części dyfuzyjnej.

Zjawiska elektroosmozy posiadają przebieg uwarunkowany wartością potencjału $V'V_2$ tj. potencjału między cząsteczkami cieczy zaadsorbowanej a mogącymi się swobodnie poruszać. Oznacza się go symbolem ζ (potencjał zeta). Dodatek kapilarnie czynnych ciał jak np. barwników, lub jonów wielowartościowych wywiera na niego duży wpływ. Zakładając, że podwójna warstwa elektryczna jest kondensatorem płaskim, o odstępie okładek **d** (cm) o ładunku każdej z nich **e** na $(cm)^2$, różnicy potencjałów między okładkami równej potencjałowi zeta, **D** stałej dielektrycznej ośrodka między hipotetycznymi okładkami, to

$$\zeta = 4\pi ed/D$$

Warunkiem jednostajnego przepływu cieczy przez wąskie kapilary diafragmy jest zrównoważenie się dwóch sił a) elektroosmotycznej, oraz b) tarcia cieczy o ścianki kapilar. Wówczas gradient szybkości w podwójnej warstwie, przy założeniu, że szybkość przy ściankach kapilary jest równa zeru, równa się **u/d** gdzie **u** jest szybkością jednostajną cieczy po osi kapilary. Siła tarcia $\eta u/d = E.e$ gdzie **E** oznacza gradient wpoprzek przepony, zaś **e** ładunek przypadający na centymetr kwadratowy na krawędzi ruchu

$$d = \frac{\eta u}{E e} \qquad \zeta = \frac{4 \pi \eta u}{D E}$$

Jeżeli **q** jest sumą przekrojów por diafragmy, to objętość cieczy przepuszczona w ciągu sekundy jest równa qu, a zatem $u = V/q$, stąd

$$\zeta = \frac{4\pi \eta v}{q D E}$$

W wypadku elektroosmozy przez pojedyńczą kapilarę $q = \pi r^2$, gdzie r jest promieniem rury, $\zeta = \frac{4\eta V}{r^2 DE}$ natężenie prądu $I = E.q.k$, gdzie **k** oznacza przewodnictwo właściwe cieczy

$$\zeta = 4\pi\eta kv/DI$$

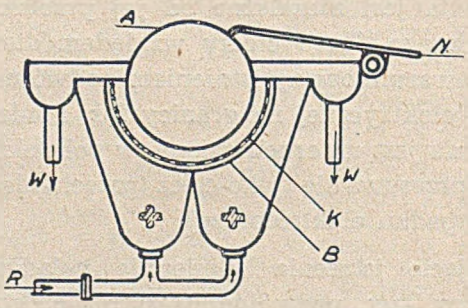
Objętość cieczy przepuszczonej wskutek elektroosmozy, jest proporcjonalna do natężenia prądu i nie zależy od powierzchni, ani od grubości diafragmy. Z ostatniego równania wynika, że objętość przepuszczonej cieczy maleje z jej przewodnictwem właściwym.

Zjawiska elektroosmozy i elektroforezy znajdują szerokie techniczne zastosowanie. Stosować je można do usuwania wilgoci z koloidów, do oczyszczania układów lyofilowych (kleje, żelatyny, nitroceluloza), rozdzielania wodnoolejowych emulsji, frakcjonowania zawieszonych cząstek koloidalnych, osadzania kauczuku z lateksu, oczyszczania gliceryny i soków owocowych i wreszcie oczyszczania wody. Zastosowanie metod tych opłaca się zasadniczo w wypadku cieczy o niskim przewodnictwie właściwym, jak to wynika z podanych równań. W cieczach o wyższym przewodnictwie zachodzi elektroliza, która nie tylko powoduje zaburzenia procesu technicznego, lecz także duże straty energii elektrycznej.

Diafragma powinna posiadać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. Otrzymywanie diafragm, ładujących się w wodzie dodatnio napotyka w praktyce na pewne trudności, ponieważ nie dysponujemy dużym asortymentem materiałów, spełniających ten warunek. W celu podwyższenia potencjału zeta, dodaje się często bardzo niewielkie ilości odpowiednich elektrolitów; ilości te muszą być starannie dobrane. Dla diafragm ładujących się w wodzie ujemnie, można użyć niewielkich ilości zasad.

Oczyszczanie kaolinu

Kaolin zanieczyszczony piaskiem, pirytem lub innymi związkami żelaza, nie nadający się do fabrykacji porcelany, może być oczyszczony przy pomocy dwóch metod. Pierwszy wariant polega na zastosowaniu aparatu przedstawionego na rysunku 2. Zasadniczymi jego częściami jest anoda A w postaci ołowianego bębna, obracającego się w korycie B, którego dno sta-



Rys. 2

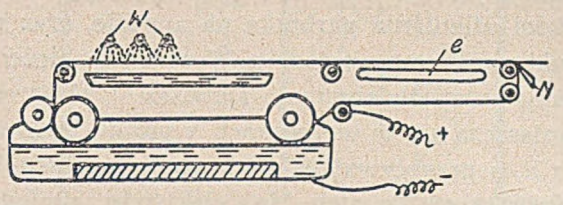
nowi siatkowa katoda K. Zawiesina gliny doprowadzana jest rurą R. Dwa mieszadła śmigłowe zapobiegają opadaniu cząstek. Po włączeniu mieszadła na anodzie osadza się warstwa kaolinu, zbierana nożem N. Woda zostaje odprowadzona przewodami W i zawrócona do obiegu, lub wydalona nazewnątrz. Drugi wariant posługuje się elektroosmotyczną prasą filtrową, która posiada ramy obciągnięte płótnem filtracyjnym zarówno od strony anody, jak i katody, umocowanymi między ramami. Gdy warstwa osadzona osiągnie dostateczną grubość, wyłączamy prąd i wyjmujemy ramy z których zdejmuje się czysty kaolin. W międzyczasie na miejsce wyjętych ram wkłada się inne, uprzednio wymyte.

Według danych z literatury radzieckiej w metodzie tej zużycie energii na jedną tonę oczyszczonego produktu waha się od 12 do 20 kWh. W metodzie pierwszej 25 do 40 kWh, przy napięciu 75 do 100 V i gęstości prądu na anodzie 0,01 A/cm².

Osadzanie kauczuku

Kauczuk naturalny, otrzymywany z lateksu, niedostatecznie oczyszczony, posiada dużo gorsze własności wytrzymałościowe i jest mniej elastyczny od czystego. Lateks jest emulsją o ujemnie naładowanej fazie rozproszonej. Fakt ten wykorzystuje się w metodzie osadzania, przy jednoczesnym oczyszczaniu na zasadzie elektroforezy. Zawarte w lateksie elektrolity komplikują proces, ponieważ równocześnie zachodzi elektroliza. Jest to zjawisko wysoce niepożądane, nie tylko ze względu na straty energii, przy podwyższonym przewodnictwie roztworu, lecz także z uwagi na wydzielające się na anodzie gazy, które pogarszają strukturę kauczuku. Środkiem zaradczym jest tu np. prowadzenie procesu osadzania przy niskim potencjale anodowym, odgrodzenie anody pergaminową diafragmą itp.

Proces prowadzi się w aparacie przedstawionym na rysunku 3 z tą różnicą jednak, że na bęben nawinięty jest materiał, na którym kauczuk ma być osadzony.



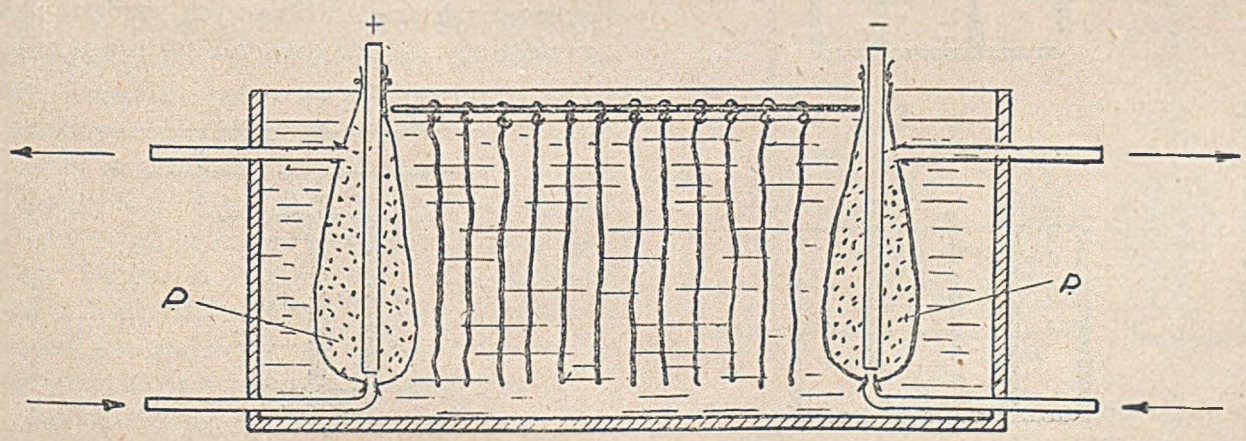
Rys. 3.

W ZSRR zastosowano analogiczne aparaty do otrzymywania folii kauczukowej, która idzie do dalszej przeróbki [1]) (rys. 3). Przez wannę wypełnioną lateksem, przechodzi druciana taśma bez końca, połączona z dodatnim biegunem źródła prądu. Katodę umieszcza się na dnie wanny. Kauczuk osadzony na siatce, zostaje przemyty wodą, przez przeciągnięcie pod natryskami wodnymi **W**, podsuszony nad grzejnikiem elektrycznym **e** i zdjęty z taśmy nożem **N**.

Metody te można stosować do powlekania tkanin, części metalowych o skomplikowanej powierzchni itd.

Garbowanie skóry

Zastosowanie procesu elektroforezy skraca czas garbowania skóry garbnikami naturalnymi od kilku miesięcy do kilku dni, co ma doniosłe



Rys. 4.

znaczenie, ze względu na podniesienie możliwości produkcyjnych poszczególnych garbarni oraz zmniejszenie kosztów inwestycyjnych przez zredukowanie wymaganej powierzchni użytkowej.

Wykorzystujemy tu okoliczność, że garbnik ładuje się ujemnie. Skóry w liczbie do 100 sztuk wiesza się pionowo w drewnianych kadziach, zawierających kąpiel garbującą, a elektrody umieszcza się na jej przeciwległych końcach (rys. 4). Trudności nastręczają możliwości utleniania garbnika na anodzie, oraz redukowania na katodzie. W celu zapobieżenia temu niepożądanemu zjawisku, elektrody umieszcza się w woreczkach z płótna żaglowego P, a przepływająca woda usuwa elektrolity, przenikające do nich. Na elektrody najlepiej nadają się płyty ołowiane.

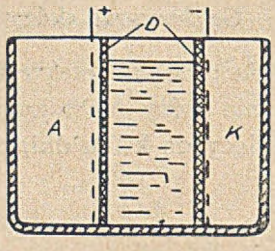
Proces garbowania z wykorzystaniem elektroforezy jest wielostopniowy. Skóry przenosi się do kadzi z coraz wyższym stężeniem garbnika.

Według danych literatury radzieckiej[1]), nałożona na elektrody różnica potencjałów powinna wynosić 80 do 100 V, a natężenie prądu do 150 A.

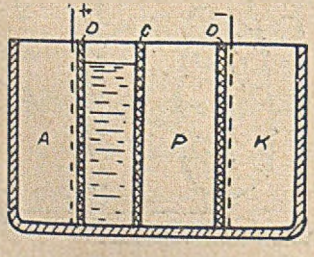
Oczyszczanie kleju i żelatyny

Układy lyofilowe jak np. klej lub żelatyna, zanieczyszczone elektrolitami, pewnymi rodzajami białek, oraz ciałami barwnymi, dają się oczyszczać na drodze kombinowanego procesu elektrolizy i elektroforezy.

W pierwszym stadium poddaje się roztwór elektrolizie w aparacie, przedstawionym na rysunku 5. Składa się on z trzech przestrzeni, oddzielonych diafragmami D. Wielkość por powinna być tak dobrana, aby umożliwiała przejście jedynie jonom, a nie cząstkom koloidalnym. Przestrzeń anodową A i katodową K wypełnia woda, która może być zmieniana periodycznie lub też może przepływać przez aparat w sposób ciągły. Przestrzeń środkowa mieści zanieczyszczony roztwór hydrofilowy (klej, żelatyna itd.). Napięcie początkowe 15 — 20 V w miarę usuwania jonów wzrasta, (jako że wzrasta opór roztworu) od 70—100 V.[1]) Drugie stadium prowadzi się w aparacie przedstawionym na rysunku 6. Różni się on od poprzedniego tym, że posiada więcej o jedną diafragmę C i jedną przestrzeń, którą napełnia się wodą. Pory tej dodatkowej diafragmy powinny zatrzymywać zanieczyszczenia i przepuszczać cząstki hydrofilowe. W dodatkowej przestrzeni P, zbiera się czysta substancja hydrofilowa w wodnym roztworze, który poddaje się odparowaniu. Zużycie energii na 1 kg produktu 8—9 kWh.



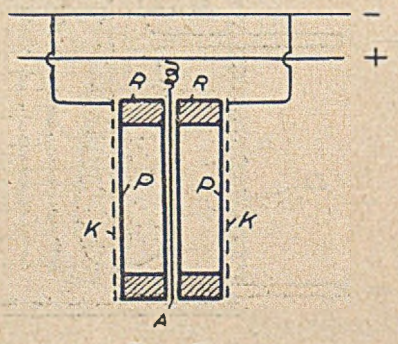
Rys 5.



Rys. 6.

Osuszanie torfu

Zawartość wody w świeżo wydobytym torfie sięga niekiedy 90%. Wodę tę usunąć przez odfiltrowanie jest nadzwyczaj trudno, gdyż torf jest układem koloidalnym. Ponieważ ładuje się on ujemnie a woda dodatnio, można zastosować zjawisko elektroosmozy. Potencjał zeta podwyższa się, gdy dodajemy nieco zasady. Proces prowadzi się w specjalnie do tego celu skonstruowanych prasach filtrowych, zaopatrzonych w elektrody. Zasada działania takiego urządze-



Rys. 7.

nia, została przedstawiona na rys. 7. Ramy R są obciągnięte płótnem filtracyjnym P. Między ramami widoczna jest ołowiana anoda A, nazewnątrz zaś druciane katody K. Konstrukcja przypomina zwyczajne prasy filtrowe. Cząstki koloidalne torfu naładowane są ujemnie, przeto przy różnicy potencjałów elektrod około 70 V, osadzają się dookoła anody; woda zaś wędruje do drucianych katod, przez oczka których wypływa. Proces prowadzi się w temperaturze około 45°. Literatura radziecka podaje 65% jako graniczną wartość, do której udaje się tą metodą obniżyć zawartość wilgoci w torfie. Reszta wilgoci jest silnie zaabsorbowana i może być usunięta na drodze suszenia w słońcu i wietrze.

Osuszanie gruntów

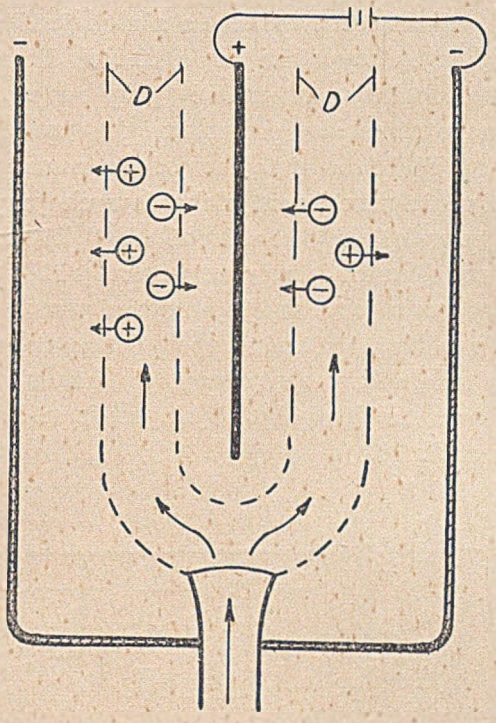
Podobnie jak osuszanie torfu, przebiega również i osuszanie gliniastych i ilastych gruntów. W tym celu kopie się studnie, do których wbija się perforowane rury żelazne, spełniające rolę katod. Anodami mogą być pręty aluminiowe, które rozpuszczając się działają wzmacniająco na strukturę gruntu. Wodę wypompowuje się ze studni; ścieka ona tam poprzez otwory katod rurowych.

Metodę niniejszą zastosowano np. do osuszania i wzmocnienia gruntu, na którym stoi kościół św. Anny w Warszawie.

Oczyszczanie wody

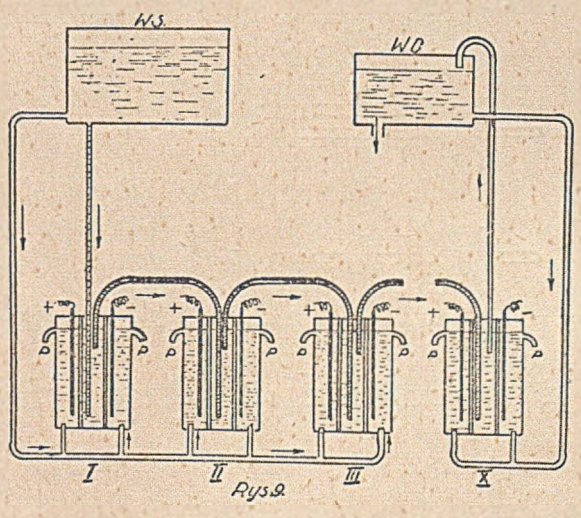
W numerze „Przemysłu Chemicznego" ze stycznia 1950, ukazała się notatka o rozpoczęciu produkcji w Austrii aparatów do oczyszczania wody na drodze elektrolizy. Podano typ aparatu działającego automatycznie i w sposób ciągły. Literatura radziecka podaje cztery typy podobnych aparatów z opisem ich działania. Koszty eksploatacji tych ostatnich sprowadzają się jedynie do zużycia energii elektrycznej, które może być obliczone na podstawie empirycznego wzoru: $A = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ S. E kWh/m³, gdzie **A** oznacza zużycie energii, **S** zawartość suchej pozostałości w mg/litr, **E** średnie napięcie przypadające na jedną komorę aparatu.

Zasada działania tych wszystkich typów polega na doprowadzeniu surowej wody do środkowej części komory elektrolitycznej, powstałej przez oddzielenie przestrzeni anodowej i katodowej dwoma diafragmami **D** (rysunek 8). Jo-



Rys. 8.

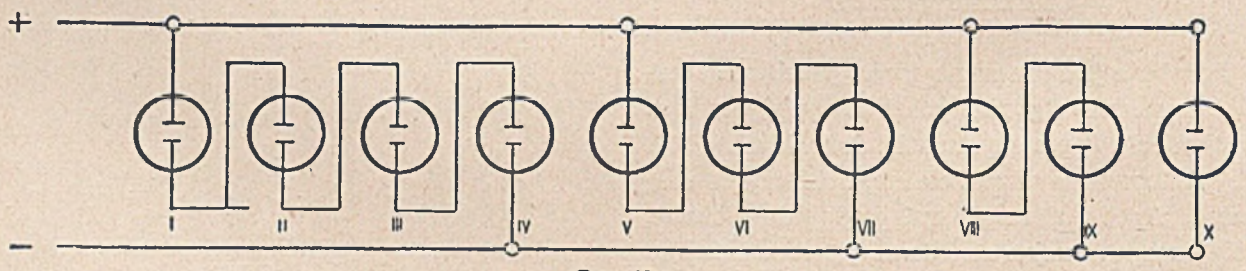
ny opuszczają środkową część i przechodzą przez diafragmy do przestrzeni anodowej i katodowej, skąd są usuwane przez strumień wody. Działanie odbywa się w sposób ciągły. W ZSRR zastosowano dla oczyszczenia w skali technicznej układ składający się z dziesięciu komór (rys. 9).



Rys. 9.

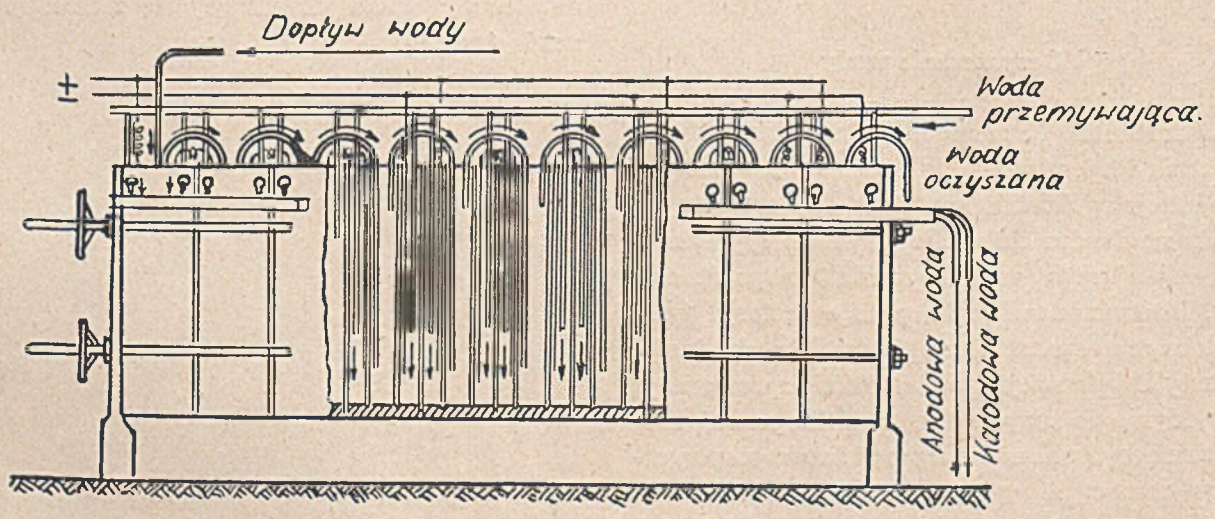
Wodę doprowadza się ze zbiornika wody surowej **WS**, od dołu do dziewięciu pierwszych komór i do środkowej przestrzeni pierwszej ko-

mory. Woda następnie przechodzi kolejno przewodami przez wszystkie pozostałe komory. Doprowadzenie dolne do przestrzeni elektrodowych ma na celu usunięcie z nich jonów; w przeciwnym wypadku część nierozładowanych jonów mogłaby przenikać przy osiągnięciu pewnego stężenia z powrotem do przestrzeni środkowej. W dziesiątej komorze zachodzi przepłukiwanie przestrzeni elekrodowych przy pomocy czystej wody ze zbiornika **WC**, która również zostaje usunięta przez przewody **P**. W miarę usuwania jonów maleje szybko przewodnictwo właściwe. W celu zapewnienia dostatecznego natężenia przepływającego prądu, cały układ włącza się w obwód jak przedstawiono na schemacie 10.



Rys. 10

Komory I, II, III, IV posiadają napięcie robocze 55 woltów, V, VI, VII — 73 V; VIII i IX — 110 V, wreszcie X — 220 V. Drugi typ wyżej opisanego aparatu jest zbudowany w postaci prasy filtrowej i przedstawiony na rys. 11. Prasa ta składa się z całego szeregu komór, ściągniętych śrubami, podobnie, jak w wypadku zwyczajnej prasy filtrowej. Środkowe ramy są gumowane. Po obu stronach przylegają do nich diafragmy. Do wyrobu katod nadaje się cynk, żelazo, względnie magnetyt, do anod — grafit, ołów, lub również magnetyt. Proces zachodzi prawidłowo, jeśli diafragmy, oddzielające przestrzeń środkową od katodowej, ładują się ujemnie, zaś anodową od środkowej — dodatnio; w pierwszym wypadku nie napotyka się na specjalne trudności, ponieważ większość materiałów izolacyjnych ładuje się w wodzie ujemnie. Dodatnio ładują się na ogół materiały pochodzenia zwierzęcego, lub roślinnego. Sporządzić je można przez zaimpregnowanie tkaniny chromożelatyną (10 — 20 g żelatyny, 3 — 6 g dwuchromianu potasu w 100 g roztworu). Bardziej trwałe są diafragmy z porowatego ebonitu, lub fibry wulkanizowanej.

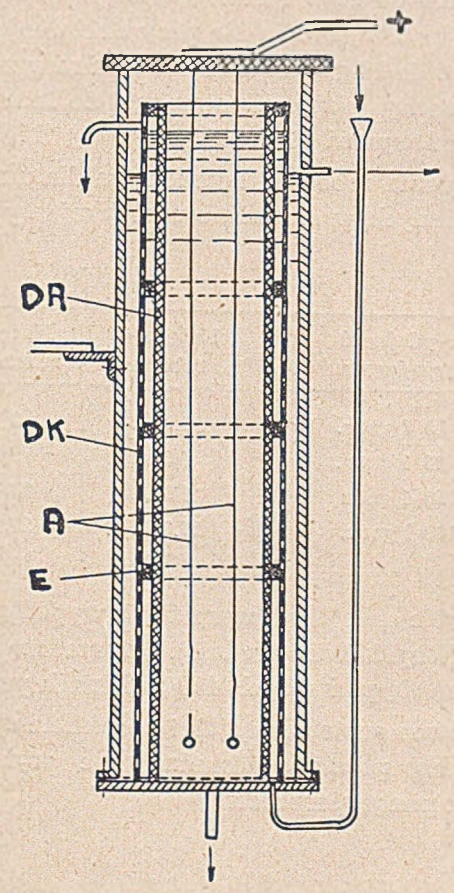


Rys. 11.

W ZSRR produkuje się jednostki o wydajności 4, 20, 80, 180 litrów czystej wody na godzinę, przy obniżeniu suchej substancji od 300

mg/litr do 10 mg/litr. Wymiary aparatów o wydajności 180 litrów/godz. mają 2,5 m długości, 2 m szerokości i 1,5 m wysokości. Powierzchnia zajmowana przez aparaturę (licząc na 1 m^3/godz.) wynosi około 22,5 m^2. Zużycie energii elektrycznej (przy obniżeniu zawartości suchej substancji w wodzie od 100 mg/litr do 10 mg/litr) wynosi 15 kWh.

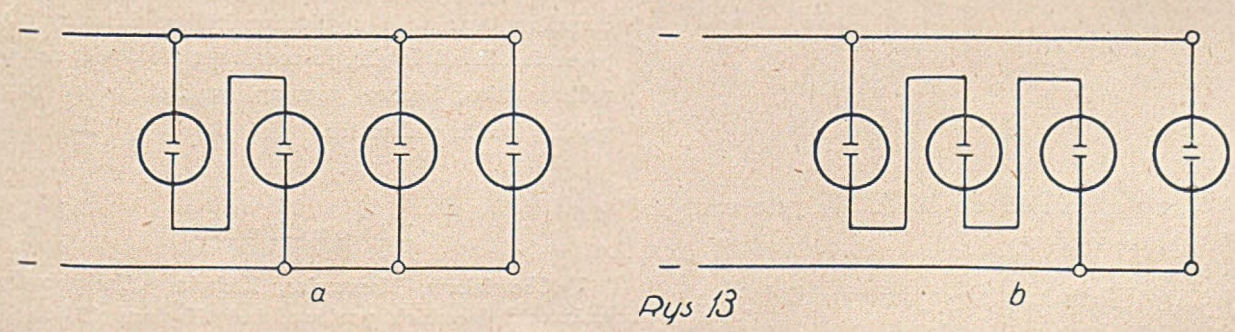
Trzeci i czwarty typ posiada formę cylindryczną (rys. 12). Diafragma anodowa spo-



Rys. 12.

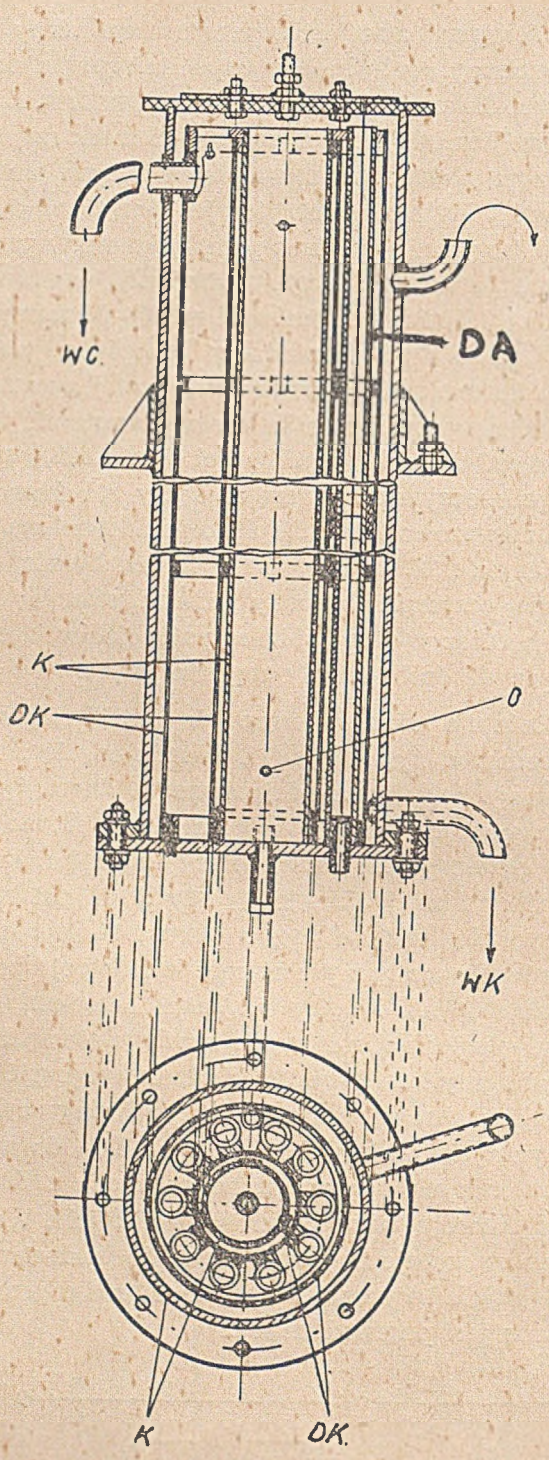
rządzona jest z porowatej masy ceramicznej, zaś katodowa **DK** z płótna azbestowego, osadzonego na pierścieniach ebonitowych **E**. Obie posiadają formę cylindryczną. Anoda platynowa **A** wpuszczona jest do wnętrza cylindra wewnętrznego, rolę katody spełnia zewnętrzna osłona żelazna. W konstrukcji tej starano się jak najbardziej zwęzić przestrzeń środkową, co sprzyja dokładnemu usunięciu obcych jonów z wody. Im przestrzeń ta jest węższa, tym mniejszy może być czas przepływu wody przez aparat, uwarunkowany szybkością wędrówki jonów. Różnica poziomów H = 15—20 mm powoduje stały, nieznaczny przepływ wody z przestrzeni środkowej do katodowej, co uniemożliwia przenikanie jonów z powrotem. Celem podniesienia wydajności urządzeń, oraz stopnia oczyszczenia, często łączy się komory cylindryczne w obwód, jak to przedstawiono na schemacie 13. Opór poszczególnych komór, w miarę oczyszczania wody wzrasta, stosuje się więc coraz większą różnicę potencjałów, ażeby zapewnić dostateczne natężenie prądu.

Ostatnio skonstruowano w ZSRR aparat, przedstawiony na rys. 14. Składa on się z żelaznego cylindra z odejmowanym dnem, spełniającego zarazem funkcję katody **K**. Wewnątrz umieszczony jest drugi żelazny cylinder, spełniający funkcję drugiej katody **K**, zaopatrzony w części górnej i dolnej w otwory **O** dla odprowadzania wody z przestrzeni katodowej przez przewód **WK**. Między dwiema katodami, na pierścieniach ebonitowych, rozciągnięte są dwie diafragmy katodowe **DK** z azbestowego płótna. Między nimi znajduje się cały szereg cylindrycznych diafragm anodowych **DA**, do wnętrza których doprowadzone są anody z drutu platynowego umocowanego w ebonicie. Woda surowa zostaje doprowadzona do przestrzeni międzydiafragmowej, oczyszczona zaś odprowadzona jest przewodem **WC**.



Rys 13

Dwie takie komory połączone szeregowo, oczyszczały 200 litrów wody w ciągu godziny, obniżając zawartość suchej substancji od 250 mg/litr do 5 mg/litr. Napięcie robocze 120 do



Rys. 14.

220 V, natężenie 25 do 35 A. Zużycie energii 31 kWh/m³ wody.[1])

W Austrii buduje się aparaty składające się z czterech komór (rysunek zamieszczony w „Przemyśle Chemicznym" Nr 1 str. 52, 1950) miedzianych o przekroju poprzecznym kwadratowym[2]). Diafragmy katodowe wykonane są ze specjalnej tkaniny, anodowe z masy ceramicznej, zaś anody, podobnie jak w ZSRR, z platyny. Napięcie robocze wynosi 220 V, zużycie energii 7,5 kW, co odpowiada w przybliżeniu 34 A; natężenie rozruchowe powinno wynosić 54 A, a po kilku minutach być obniżone do 34 A. W ciągu 8 do 10 godzin dnia roboczego, aparatura ta dostarcza 1600 do 2000 litrów oczyszczonej wody. W razie potrzeby czas działania można podwoić, przy jednoczesnej zamianie urządzenia spłukującego. Wydajność wówczas wynosi 3200 do 4000 litrów. Diafragmy katodowe (z tkaniny) wymienia się przy obciążeniu aparatury 8 do 10 godzin dziennie dwa razy rocznie. Łączna waga platyny, potrzebnej do sporządzenia anod wynosi 55 do 60 g.

Natężenia robocze i rozruchowe dla urządzeń budowlanych w Austrii, o mniejszej wydajności:

Wydajność urządzenia	Natężenie robocze	Natężenie rozruchowe
10 l/godz.	1,7 A	2,7 A
25 l/godz.	4,3 A	6,8 A
50 l/godz	8,5 A	13,6 A
100 l/godz.	17,0 A	27,0 A

Zużycie energii we wszystkich wypadkach — 37,5 kWh/1000 l (średnio). Aparaturę przeczyszcza się po każdych 400 godzinach pracy.

Zarówno austriackie, jak i radzieckie aparaty są bardzo proste w obsłudze i nie wymagają wyszkolonego personelu.

Summary

The elektroosmosis and electrophoresis phenomena, including their wide application in the industry are presented. The following processes are discussed: rubber sedimentation, leather tanning, purification of glue, gelatin, kaolin and water.

Literatura:

1) Chomiakow, Maszowiec, Kuźmin „Technołogija elektrochimiczeskich proizwodstw" Moskwa 1949.

2) L. Seibold „Wasserreinigungsanlagen" Wiedeń 1949.

3) J.R. „Przemysł Chemiczny" (29) VI Nr. 1 (1950) str. 52.

4) K. Kwiatkowski Prace nieogłoszone drukiem.

Rapidy i Rapidogeny

L. Nowak

S t r e s z c z e n i e

Charakterystyka rapidów, rapidogenów, a także rapidazoli i fotorapidów, ich budowa, trwałość i sposób rozwijania na włóknie.

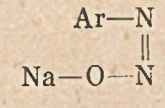
W farbiarstwie już dość dawno znalazły bardzo szerokie zastosowanie mieszaniny stabilizowanych związków dwuazoniowych z odpowiednimi komponentami biernymi, jak np. β — naftol, Naftol AS i pochodne tego ostatniego. Mieszaniny takie występują pod nazwami:

1. Trwałych Rapidów (I. G.), Cibageny (Ciba), Momentogeny (Sandoz), Tinogeny (Geigy), Naphtazole (Kühlmann).
2. Rapidogeny (I. G.), Naphtazogeny (Saint-Denis).
3. Rapidazole (I. G.).
4. Fotorapidy (Saint-Denis).

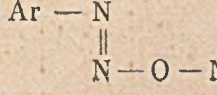
Historycznie rzecz biorąc, najstarszymi są Trwałe Rapidy (Rapidechtfarbstoffe), które są mieszaninami Naftolu AS i jego pochodnych ze stabilizowanymi związkami dwuazoniowymi w postaci soli Na wolnych zasad dwuazoniowych. Swego czasu powstał spór co do budowy tego rodzaju związków dwuazoniowych. Normalnym związkom dwuazoniowym przypisywano budowę: Ar—N=N—O—Na, związkom izodwuazoniowym — budowę: Ar—N—N = O (I) lub też

normalnym związkom dwuazoniowym — budowę: Ar—N=N—Na oraz związkom izodwuazoniowym — budowę: Ar—N—N=O (2).

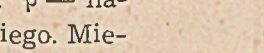
Były również próby ujmowania normalnych postaci jako związków syndwuazoniowych:



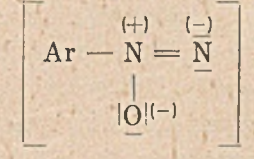
oraz izo-postaci jako związków anti-dwuazoniowych (3)



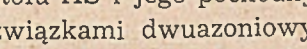
czy też traktowania ich jako odpowiednich cis-trans izomerów (4). Obecnie tego rodzaju spory stały się całkowicie bezprzedmiotowe, gdyż z punktu widzenia teorii elektronowej normalnym solom zasad dwuazoniowych, jako postaciom uboższym w energię wewnętrzną, należy przypisać budowę:



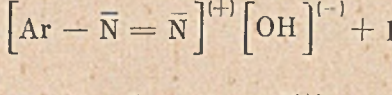
oraz izo-postaciom, jako zasobniejszym w energię, należy przypisać budowę:



Wolnych zasad dwuazoniowych w normalnej postaci:



ze względu na ich nietrwałość, jak dotychczas, nie udało się wydzielić. Istnienie ich nie ulega jednak wątpliwości, gdyż tylko z normalnych zasad dwuazoniowych możemy otrzymać normalne sole dwuazoniowe:



podczas gdy wolne zasady izodwuazoniowe nie podlegają tej reakcji. Z tego też względu jedynie normalne sole dwuazoniowe są zdolne do sprzęgania się z komponentami biernymi, podczas gdy sole izodwuazoniowe najpierw muszą ulec przegrupowaniu na normalne sole dwuazoniowe.

Z technicznego punktu widzenia powyższe zależności są o tyle ważne, że sole Na normalnej wolnej zasady dwuazoniowej są bardzo nietrwałe, podczas gdy trwałość soli Na izo-postaci wolnych zasad dwuazoniowych jest znacznie większa. Pod wpływem kwasów sole Na izo-postaci wolnej zasady dwuazoniowej, poprzez normal-

ną postać, przechodzą w normalne sole dwuazoniowe $[Ar—\overline{N}=\overline{N}]^{(+)}\ Cl^{(-)}$. Stąd też wypuszczane swego czasu przez B. A. S. F. tzw. „Nitrozaminy" (5), którym przypisywano budowę Ar—NH—NO, poza nazwą, nie miały nic wspólnego z tego typu związkami.

Trwałe Rapidy niecałkowicie zasługiwały na swą nazwę, gdyż w praktyce nie były one zbyt trwałe. Mianowicie β — naftolan Na pod wpływem CO_2 z powietrza powoli przechodził w β — naftol, który ze swej strony przechodził w β — naftolan Na kosztem soli Na wolnej zasady izodwuazoniowej. Całość powoli przesuwała się w kierunku układu zdolnego do wzajemnego sprzęgania się. Tego rodzaju sytuacja była korzystna, o ile Trwałych Rapidów nie magazynowano zbyt długo, gdyż barwnik można było wywołać na włóknie przy pomocy CO_2 lub kwasu octowego (6). Natomiast dłuższe magazynowanie gotowych Rapidów prowadziło do ich częściowego sprzęgania się. Należy zaznaczyć, że jednak między Rapidami znajdowały się całkiem trwałe mieszaniny, jak np. stabilizowany związek dwuazoniowy p—nitro-o-anizydyny znany pod marką Nitrozaminy BX (B.A.S.F.) lub Naphtolrosa (7). Tak samo związki dwuazoniowe p-nitroaniliny, stabilizowane cynkanem lub glinianem Na, wykazywały znaczną trwałość (8).

Trwałość Rapidów uległa wzmocnieniu z chwilą, gdy zamiast β — naftolu w charakterze komponenta biernego poczęto stosować Naftol AS lub Naftol AS-BS, których sole Na są odporne na działanie CO_2 z powietrza (9). Z drugiej jednak strony nie ulegało wątpliwości, że nie wszystkie zasady aromatyczne nadawały się do otrzymywania Trwałych Rapidów, wobec czego poczęto stosować tylko takie zasady aromatyczne, w których odpowiednie podstawniki osłabiały ich charakter zasadowy. Do takich zasad aromatycznych należały: 2,5-dwuchloroanilina, 2,4-dwuchloroanilina, o-nitroanilina, p-nitroanilina, o-nitro-p-chloroanilina, m-nitro-p-toluidyna, p-nitro-anizydyna i dwuanizydyna. Inne dobrze stabilizowane rapidy otrzymywano w ten sposób, że wodne roztwory dwuazoniowe zadawano niesprzęgającymi się związkami, jak np. sól Na kwasu dwuchlorobenzenosulfonowego i całości pozwalano wykrystalizować (10). W tych samych celach używano zasad pirydynowych (11) lub też oleju tureckiego i syropu kartoflanego (12).

Wyżej wspomniane ograniczenia w używaniu związków dwuazoniowych słabych zasad aromatycznych stały się powodem opracowania tzw. Rapidogentów, które są mieszaninami Naftolu AS i jego pochodnych ze stabilizowanymi związkami dwuazoniowymi odpowiednich zasad aromatycznych.

Teoretyczną podstawą otrzymywania Rapidogenów był fakt, że sole dwuazoniowe mocnych zasad aromatycznych w obecności słabych zasad aromatycznych dają pochodne dwuazoaminobenzenu, co możemy ująć schematem:

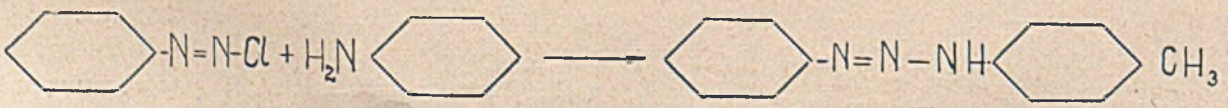
$$Ar—N=N—NH—Ar_1$$

przy czym związki te mogą ulegać pewnym przegrupowaniom. Jeżeli np. jedna z użytych amin aromatycznych posiada wolną para-pozycję, wtedy następuje przegrupowanie na odpowiedni aminoazozwiązek jak to mamy z dwuazoaminobenzenem, który ulega przegrupowaniu na aminoazobenzen:

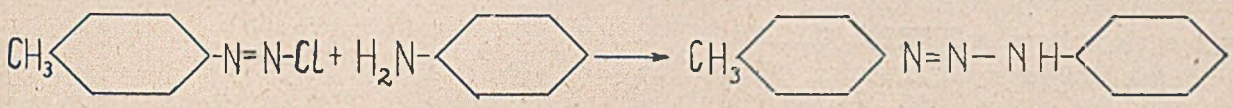
Same dwuazoaminozwiązki mogą ulegać izomeryzacji na drodze prototropowego przemieszczenia atomu wodoru:

$$Ar—N=N—NHAr_1 \longrightarrow Ar—NH—N=N—A$$

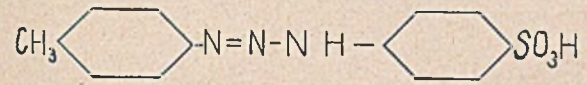
co wynika z faktu, że jest zupełnie obojętne, czy wychodzimy z soli dwuazoniowej aniliny, którą sprzęgamy z p-toluidyną:

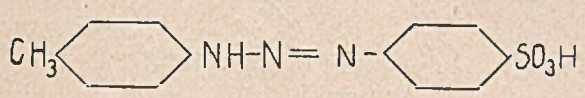


czy też z soli dwuazoniowej p-toluidyny, którą sprzęgamy z aniliną:

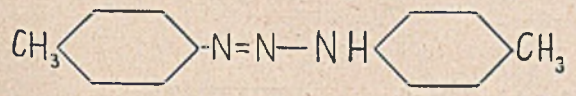


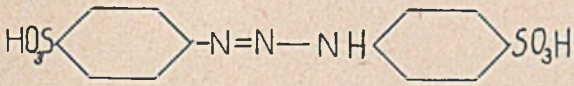
gdyż w obydwu przypadkach otrzymujemy identyczne związki dwuazoaminowe (13). Tak samo dwuazo-p-toluen sprzęgnięty z kwasem sulfanilowym daje dwie asymetryczne kombinacje:





oraz dwie symetryczne kombinacje:



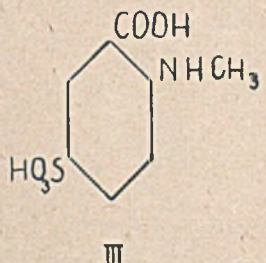


Tego rodzaju fakty nasunęły myśl, aby związki dwuazoniowe mocnych zasad aromatycznych stabilizować przy pomocy amin, które albo w ogóle nie ulegają sprzęganiu, albo odznaczają się słabszą zdolnością sprzęgania. Stwierdzono, że związki aminowe, w których charakter zasadowy jest osłabiony przez występowanie elektroujemnych podstawników, podczas zetknięcia się ze związkami dwuazoniowymi, tworzą dwuazoamino-związki, które odznaczają się dostateczną rozpuszczalnością w wodzie oraz w rozcieńczonych alkaliach. Przez słabe zakwaszenie związki przechodzą w normalne sole dwuazoniowe, które ulegną znów sprzęgnięciu z komponentem biernym. Aby podczas tego sposobu stabilizowania związków dwuazoniowych uniknąć powstawania niepożądanych dwuazoaminozwiązków, są stosowane w charakterze stabilizatorów aminy alifatyczne lub też odpowiednie aminy aromatyczne. Jeżeli jako stabilizatory użyte są aminy aromatyczne, wtedy przeważnie należy stosować aminy podstawione przy azocie lub też w pierścieniu w takiej pozycji. aby uniemożliwić ich sprzganie się z solami dwuazoniowymi. Rozpuszczalność podobnych kompleksów w wodzie jest osiągalna przy użyciu stabilizujących amin, posiadających grupę sulfonową, karboksylową lub też sulfamidową. Użycie odpowiedniej aminy - stabilizatora posiada wielki wpływ na rozpuszczalność oraz zdolność sprzęgania się dwuazoaminozwiązku. Przy użyciu rozmaitych amin stabilizujących ł jednej i tej samej zdwuazowanej aminy możemy otrzymać mniej lub więcej łatwo rozkładający się związek dwuazoaminowy, a wskutek tego mniej lub więcej łatwo sprzęgający się z komponentem biernym związek dwuazoniowy.

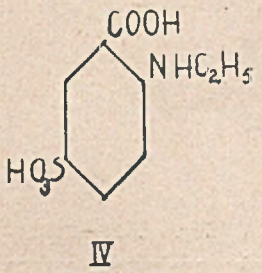
Z alifatycznych amin stabilizujących przeważnie są używane drugorzędowe aminy typu $HN(R)_2$, jak np. sarkozyna (I) lub metylotauryna (II):

CH_3NHCH_2COOH (I) $\quad CH_3NHCH_2CH_2SO_3H$ (II)

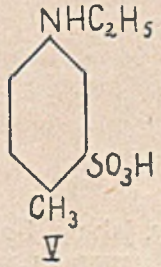
Z aromatycznych amin stabilizujących używane są również drugorzędowe aminy, gdzie podstawnikiem przy azocie jest rodnik alkilowy, jak np. kwas N-metylo-5-sulfantranilowy (III), kwas N-etylo-5-sulfantranilowy (IV), kwas N-etylo-p-toluidyno-m-sulfonowy (V), kwas N-etylo-o-toluidyno-p-sulfonowy (VI) (14):



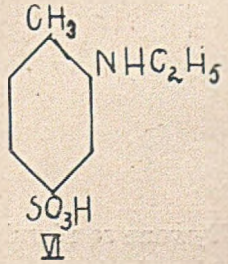
III



IV



V



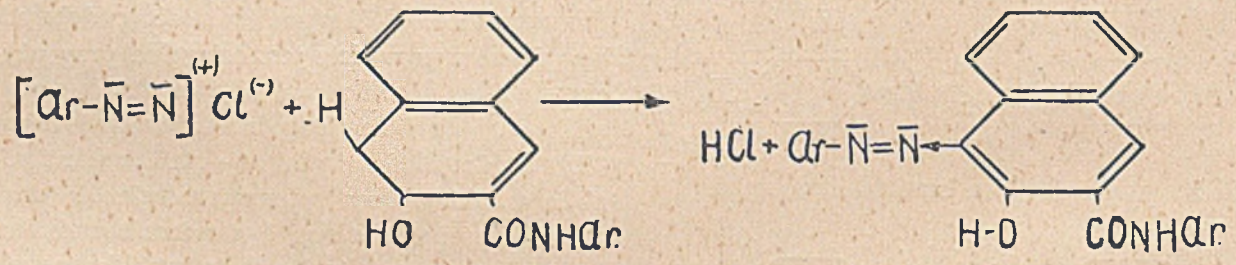
VI

W charakterze stabilizatorów również mogą występować i inne drugorzędowe aminy, wywodzące się np. od tetrozy, pentozy lub heksozy, o ogólnym wzorze $RNHCH_2(CHOH)xCH_2OH$ (15), jak np. metyloglukamina, $CH_3NHCH_2(CHOH)_4CH_2OH$.

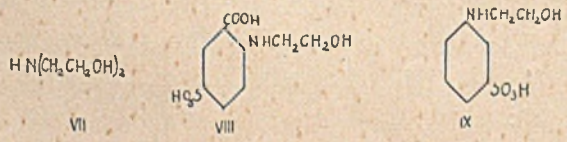
Wymienione aminy stabilizujące wiążą się z solami dwuazoniowymi wg schematu:

$$Ar\text{-}N{=}N\text{-}Cl + HN(R)_2 \cdots\rightarrow HCl + Ar\text{-}N{=}N\text{-}N(R)_2$$

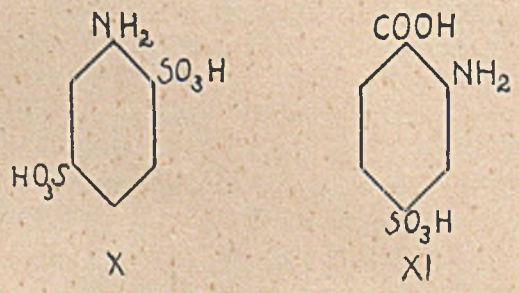
Rozkład do soli dwuazoniowych następuje pod wpływem kwasów, przy czym uwolniony kation dwuazoniowy reaguje z komponentem biernym wg schematu:



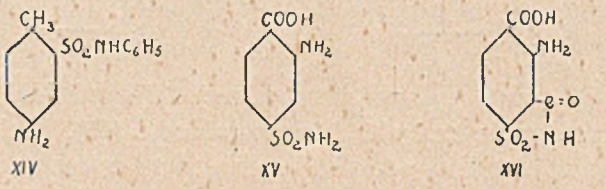
Szereg patentów poleca poza tym stosowanie dwuetanolaminy (VII) (16), oraz pierwszorzędowych oksyalkiloamin aromatycznych, jak np. (VIII) (17) lub (IX) (18):



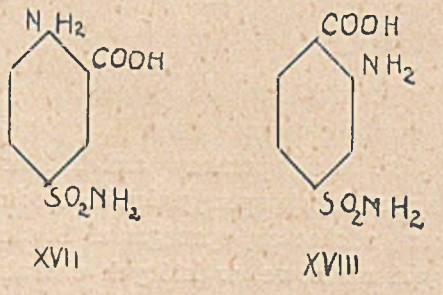
Z niepodstawionych amin aromatycznych są używane kwas anilino-2,5-dwusulfonowy (X), kwas p-sulfantranilowy (X) (19), kwas α-naftylamino-2,4-dwusulfonowy (XII) i kwas β-naftylamino-4,6,8,-trójsulfonowy (XIII) (20):



Używane są również sulfamidy, jak np. 1-metylo-4-aminobenzeno-2-sulfamid (XIV), 1-karboksy-2-amino-4-sulfamidobenzen (XV) lub 1-karboksy-2-amino-3,4-karboksy-sulfimidobenzen (XVI) (21):

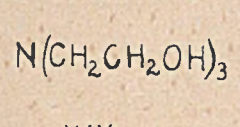


względnie 1-amino-2-karboksybenzeno-4-sulfamid (XVII) (22) lub kwas 2-aminobenzeno-4-sulfamido-1-karbonowy (XVIII) (23):

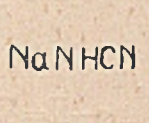


Nie brak również patentów, zalecających stosowanie w charakterze stabilizatorów aminokwasów, otrzymywanych przez hydrolizę protein (24). Rapidogeny, stabilizowane tego rodzaju aminami, noszą nazwę „Pharmacosoli".

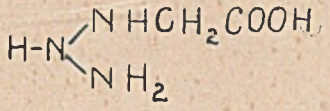
Inne patenty zalecają stosowanie trójetanolaminy (XIX) (25), cyjanamidu sodowego (XX) (26), glikocyjanaminy (XXI), kwasu guanidyno-metylosiarkowego (XXII), kwasu guanidyno-1-naftaleno-2,4-dwusulfonowego (XXIII), kwasu piperydyno-α-karbonowego (XXIV) lub kwasu pyrolidyno-α-karbonowego (= prolina) (XXV) (27):



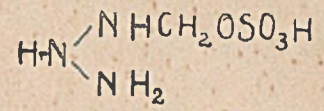
XIX



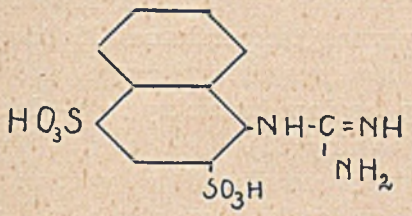
XX



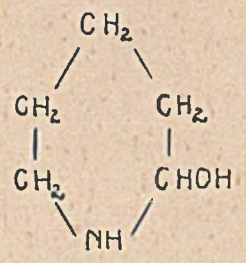
XXI



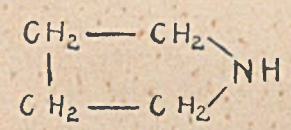
XXII



XXIII



XXIV

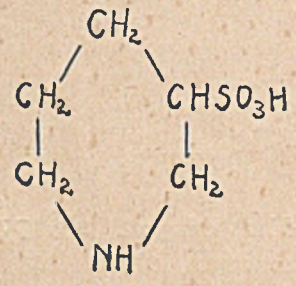


XXV

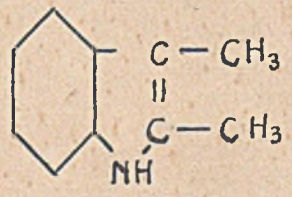
Oczywiście, w technice nie wszystkie wspomniane stabilizatory znalazły szersze zastosowanie. Przeważnie stosowana jest sarkozyna (I), kwas antranilosulfonowy (XVIII), i z niewymienionych dosyć często amino-G-kwas (XXIX) (30).

Jako komponenty czynne są używane: dwuanizydyna, toluidyna, benzydyna, 6-nitro-p-kre-

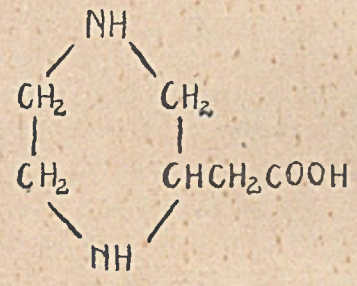
Używany jest również kwas piperydyno-3-sulfonowy (XXVI), kwas 2,3-dwumetyloindolo-5-sulfonowy (XXVII) (28) lub kwas piperazyno-octowy (XXVIII) (29):



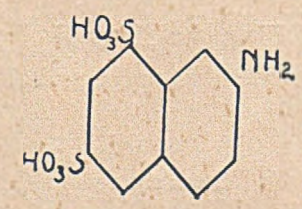
XXVI



XXVII



XXVIII



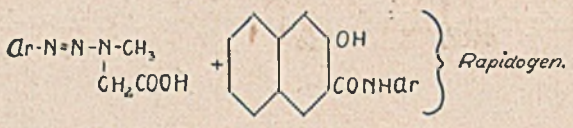
XXIX

zydyna, 4-chloro-o-toluidyna· p-chloro-o-anizydyna, 5-chloro-o-toluidyna, 5-nitro-o-toluidyna oraz dwuchloroanilina. Jako komponenty bierne są stosowane Naftol AS oraz jego pochod-

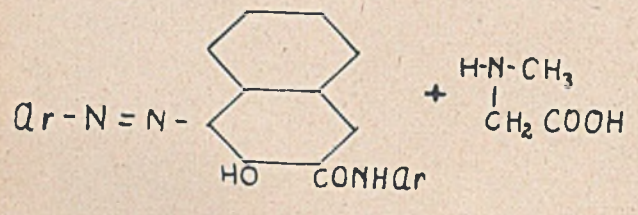
ne, jak AS-RL, AS-D, AS-BS, AS-GR, AS-LB. it.p. Tworzenie się na włóknie nierozpuszczalnego azobarwnika odbywa się wg schematu:

2) $Ar—N=N—OH + HN(CH_3)—CH_2—COOH \longrightarrow Ar—N=N—N(CH_3)—CH_2COOH$

3)



4)



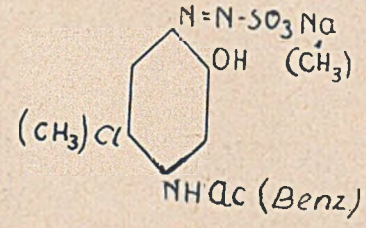
Rapidogeny możemy rozwijać na włóknie sposobem „mokrym", przepuszczając tkaninę, napojoną roztworem Rapidogenu, przez roztwór kwasu octowego + kwas mrówkowy, ogrzany do 80°C, lub też na drodze „suchej", poddając tkaninę działaniu oparów kwasu octowego i kwasu mrówkowego, względnie na drodze kombinowanej. Istnieją również inne sposoby rozwijania Rapidogenów na włóknie, jak np. sposób, polegający na tym, że tkaninę suszymy po uprzednim napojeniu roztworem dwuetylowinianu (Entwickler D lub Developrol D) lub roztworem soli amonowej kwasu toluenosulfonowego, i następnie dopiero drukujemy Rapidogenem. Poddając następnie tkaninę działaniu pary wodnej, powodujemy rozwinięcie barwnika na włóknie (31). Inne sposoby polegają na napojeniu tkaniny roztworem takich soli, jak $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ lub NH_4Cl, które pod wpływem pary wodnej ulegają hydrolizie z wydzieleniem HCl (32). Do tego samego celu są używane tego rodzaju związki, jak np. sól Na kwasu bromooctowego, ester etylowy kwasu bursztynowego, szczawian metylowy, ester etylowy kwasu dwutioglikolowego, estry kwasu fosforowego lub borowego itp. (33). Oryginalny sposób rozwijania Rapidogenów na włóknie jest podany w świeższej literaturze patentowej (34), gdzie do rozpuszczania komponentu biernego zamiast NaOH jest używana dwuetylo-oksyetyloamina $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$, znana pod nazwą Rapidogentwickler N. Rapidogen ten na zimno wykazuje swoje działanie alkalizujące, natomiast w parniku ulatnia się i umożliwia sprzęgnięcie się komponentów Rapidogenu.

Problem stabilizowania związków dwuazoniowych i następnie rozwijania barwników azowych na włóknie zupełnie odmiennie został rozwiązany w tzw. Rapidazolach, gdzie komponent czynny występuje w postaci dwuazosiarczynu sodowego:

$$\left[Ar—\bar{N}=\bar{N}\right]^{(+)}\left[SO_3Na\right]^{(-)}$$

Podczas gdy w Rapidach oraz w Rapidogenach rozwijanie barwnika odbywa się pod wpływem kwasów, Rapidazole ulegają rozwinięciu w niektórych przypadkach już pod wpływem światła lub w podwyższonej temperaturze. Ma to np. miejsce w dwuazosiarczynach monoacetylo lub monobenzoilo-p-fenylenodwuaminy i p,p'- dwuaminodwufenyloaminy (35).

Fotorapidy są mieszaninami o podobnym składzie, jak Rapidazole, lecz różnią się od tych ostatnich tym, że stabilizowany komponent czynny nie zawiera grup hydrofilowych (SO_3H lub COOH), natomiast w orto-pozycji do dwuazogrupy znajduje się grupa OH lub CH_3, a więc związki typu:



Rozwijanie Fotorapidów odbywa się pod wpływem światła słonecznego lub z lampy kwarcowej (36). Inne sposoby rozwijania Fotorapidów polegają na utlenianiu dwuazosiarczynu do dwuazosiarczanu:

$$Ar—N=N—SO_3Na \xrightarrow{O} Ar—N=N—SO_4Na$$

który posiada zdolność sprzęgania się z komponentem biernym (37).

Summary

Rapid, rapidogen, rapidazole and photorapid dyee are characterized, including their structure, stability and development on the fibre.

Literatura

1. Bramberger-Ber. 27, 1948 (1894); 28, 1218 (1895); 29, 457, 473 (1896); 30, 2279 (1897); 31, 2626 (1898); 45, 2054 (1912).
2. Angeli-Gazz. chim. ital. 51, 35 (1921); Ber. 59, 1400 (1926); 62, 1924 (1929); 63. 1977 (1930); Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. 9, 933 (1929).
3. Hantsch-Ber. 33, 2517 (1900); 37, 1084 (1904); 60, 667 (1927); 62, 1236 (1929); 63, 1270, 1786 (1930).
4. Świętosławski W. Ann. 491, 279 (1931).
5. DRP 80. 263; 81. 791; 83. 010; 87. 874; 81. 206; 81. 134; 81. 202; 81. 203; 84. 389; 84. 609.
6. DRP 81. 791; 199. 143; 204. 707; 204. 799; Schweitzer i Erbsol-Frb. Ztg. 163 (1909); Bull. Mulh. 65 (1908); Chayloff-Bull. Mulh. (1908); Frb. Ztg. 240 (1909); Felmeyer-Frb. Ztg. 64 (1909); Z. f. F. I. 630 (1909).
7. Fr. Pat. 271. 908; Frdl. 216 (1897—1900).
8. Płużański, Dziewoński i Kopeć — Z. f. F. I. 282 (1900); Frb. Ztg. 117 (1910); Bull. Mulh. 169 (1909).
9. DRP 291. 076; 408. 505; Frdl. 370 (1914—1916); 1043 (1921—1925).
10. USPat 2.048745.
11, 773; Frdl. 1060 (XVII).
12. Fr. Pat. 861. 900 (Ciba).
13. Griess-Ber. 15, 2160 (1882); Noelting i Binder-Ber. 20, 3004 (1887); Earl-Chem. and Ind. 55, 192 (1936).
14. DRP 500. 437; 502. 334; 510. 441; 530. 396; 532. 562; Fr. Pat. 674. 195; 674. 638; 769. 838; Bryt. Pat. 320. 324; Ros. Pat. 50. 823; 51. 249; 52. 351; C. 1932, II, 773; Frdl. 1060 (XVII).
15. Fr. Pat. 764. 755; USPat. 1. 968879; 2. 035518; Bryt. Pat. 429. 618.
16. USPat. 2. 078388.
17. Fr. Pat. 860. 132.
18. Fr. Pat. 890. 893.
19. DRP 513. 209; 531. 008; 534. 640; 535. 670; 550. 711; 552. 283; Fr. Pat. 674. 638; 677. 579; 324. 041.
20. DRP 532. 401.
21. DRP 535. 076; 671. 788; Fr. Pat. 800. 876; 807. 893; Bryt. Pat. 459. 342.
22. Fr. Pat. 800. 876; 807. 893; Bryt. Pat. 459. 342.
23. DRP 671. 788.
24. USPat. 2. 105326; Bryt. Pat. 458. 808.
25. Bryt. Pat. 463. 515.
26. Fr. Pat. 777. 401; DRP 614. 198; 615. 846; 624. 765; 625. 585; Bryt. Pat. 433. 222; USPat. 2. 054397.
27. USPat. 212764.
28. Bryt. Pat. 407. 840.
29. Fr. Pat. 775. 097; Bryt. Pat. 423507.
30. Fr. Pat. 769. 838; Bryt. Pat. 433. 878.
31. DRP 649. 288; 639. 238; Fr. Pat. 798. 425; 785. 334; Bryt. Pat. 466. 846; Austr. Pat. 126. 754.
32. DRP 639. 238; Fr. Pat. 798. 425; Bryt. Pat. 436371.
33. Fr. Pat. 786. 012; 866. 654; Bryt. Pat. 452. 482; 454. 869; DRP 640. 935; 740010.
34. DRP 696. 269; 697. 185; 704. 542; Belg. Pat. 431. 339; It. Pat. 368. 289; Fr. Pat. 824. 620; 846. 748; Bryt. Pat. 480. 169.
35. Fr. Pat. 727. 665; Bryt. Pat. 377. 207; 379. 279; 379. 280; DRP 582. 212; 560. 797; 560. 798.
36. Fr. Pat. 760. 784; 766. 668; 795. 558; Bryt. Pat. 440. 144; USPat. 2. 078861; DRP 643. 973.
37. USPat. 2. 078861; Fr. Pat. 795. 538; DRP 679. 768; Bryt. Pat. 457. 718; 377. 978; 414. 681.

Kwas mlekowy jako surowiec chemiczny

S. Chudzyński

Streszczenie

Przegląd możliwości otrzymywania z kwasu mlekowego różnych produktów technicznych dla garbarstwa, drukarstwa, farbiarstwa, produkcji tworzyw sztucznych i celulozy. Zaakcentowany jest rozwój, jaki produkcja tych związków osiągnęła w innych krajach i podkreślona konieczność uruchomienia tego rodzaju przemysłu w Polsce, zwłaszcza, że same procesy technologiczne są proste i nie wymagają skomplikowanej aparatury.

Człowiek korzystał z kwasu mlekowego, nie znając jego istoty jeszcze w czasach przedhistorycznych, nic więc dziwnego, że wyodrębnienie tego związku nastąpiło już w początkach istnienia wiedzy chemicznej (Scheele 1780, Berzelius 1806).

Począwszy od drugiej połowy ubiegłego stulecia zostaje pogłębiona znajomość chemizmu kwasu mlekowego, co nie wywiera jednak przez czas dłuższy żadnego wpływu na przemysł, zużywający kwas mlekowy wyłącznie w postaci surowej. Postęp polega jedynie na doskonaleniu metod oczyszczania tej bardzo trudnej do wyizolowania substancji. Dopiero przed kilku laty, opracowano sposób otrzymywania kwasu mlekowego odpowiadającego bardzo dużym wymaganiom, pod względem czystości, przy fabrykacji tworzyw sztucznych. Kwas farmaceutyczny stanowi klasę nieco niższą, najmniejszą zaś czystość spośród produktów oczyszczanych posiadają gatunki tzw. jadalne.

Kwas techniczny zużywa głównie przemysł garbarski i przędzalniczy (5).

Spośród związków kwasu mlekowego najwcześniej znalazły zastosowanie sole, następnie zaś estry.

Sole jego zastąpiły cały szereg droższych substancji, np. mleczan antymonu — kamień winny, mleczan glinowy — octan glinu. Szczególne znaczenie miało podczas pierwszej wojny światowej użycie soli sodowej i potasowej jako namiastki gliceryny przy wyrobie płynów niezamarzających.

Najpoważniejszym odbiorcą soli kwasu mlekowego jest przemysł drukarski i farbiarski (sole $Fe^{\cdot\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Sn, Ti), garbarski ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) i farmaceutyczny (Ag, Bi, $Fe^{\cdot\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Mg, Sb, Zn) (36).

Opracowano również metody otrzymywania podwójnych soli wapniowych, zawierających obok anionu mlekowego — chlorowcowy. Mają one znaczenie terapeutyczne (6).

Estry kwasu mlekowego odgrywają poważną rolę w przemyśle pochodnych celulozy, zwłaszcza zaś w lakiernictwie. Są dobrymi rozpuszczalnikami i zmiękczaczami azotanu i octanu celulozy (14).

Szczególną ich zaletą jest tworzenie mieszanin z innymi rozpuszczalnikami azotanu celulozy oraz znacznymi ilościami benzenu, toluenu itp., przy czym kombinacja taka rozpuszcza lakier nie gorzej niż czyste, ale droższe rozpuszczalniki (37).

Ester metylowy kwasu mlekowego jest niezbyt trwały, stosunkowo łatwo ulega hydrolizie i kondensacji w wyższych temperaturach. Dodatek minimalnych ilości zasad purynowych (0,001 — 1%) ma wpływać stabilizująco (17). Cięższe natomiast estry pod względem trwałości nie ustępują octanom (18).

Niektóre estry znalazły zastosowanie jako środki grzybo- lub owadobójcze (22).

	Temp. wrz.	Gęstość
Mleczan metylu	143 — 144,8°	1,089
etylu	154,5°	1,03
i propylu	166,8°	
n—butylu	77,1°/10 mm	0,974
i—butylu	73,1°/13 mm	
i—amylu	93,3°/13 mm	
n—amylu	109,9 — 110,5°/21,5	

Przez hydrolizę czystego mleczanu metylu otrzymuje się kwas mlekowy najwyższej klasy, używany w przemyśle fenoloplastów do wyrobu żywic lanych (szlachetnych). Kwasy o niższej czystości, nawet farmaceutyczny, stanowią już surowiec gorszy i nie pozwalają na wydobycie z żywicy najpiękniejszych efektów (5).

Mleczany alkilów są również materiałem wyjściowym do produkcji innego rodzaju rozpuszczalników i zmiękczaczy: acetoksy-propionianów (acetylo-mleczanów), stosowanych w przemyśle acetylo-celulozowym.

	Temp. wrz.	Gęstość
Acetoksypropionian metylu:	171 — 2°	$1{,}089/19_0$
etylu	73 — 6°/11 mm	$1{,}0513/4^0$
i—propylu	74 — 81°/9 mm	
n—propylu	85 — 6°/13 mm	$1{,}025/17^0$
i—butylu	90 — 92/9 mm	
n-butylu	94 — 97/8 mm	
i—amylu	107 — 10/12 mm	
n—amylu	101 — 3/8 mm	
benzylu	145 — 8/7 mm	

Acetoksypropionian metylu jest najbardziej interesującym estrem, mniej ze względu na rolę rozpuszczalnika, głównie zaś jako półprodukt do wyrobu akrylanu metylu (3,5).

Zakład przerabiający kwas mlekowy na akrylan metylu jest jednocześnie producentem estrów mlekowych i acetoksy-propionowych oraz oczyszczonego kwasu mlekowego, będącego ubocznym produktem procesu.

Można też mleczany alkilów estryfikować kwasami dwuzasadowymi, otrzymując praktycznie nielotne zmiękczacze eterów celulozy i ich mieszanek np. z poliakrylanem metylu. Przykładem takich związków są ftalany lub maleiniany mleczanów (32, 33).

Estryfikując kwas mlekowy alkoholami nienasyconymi, otrzymujemy nowy typ produktu przejściowego. Jest nim mleczan np. allylu — który sam przez się jest dobrym rozpuszczalnikiem a w odpowiednich warunkach ulega polimeryzacji (30). Polimer ten nadaje się do wyrobu lakierów, powłok ochronnych oraz kleju do szkła nietłukącego. Acylowane mleczany alkenilów są również rozpuszczalnikami, taki zaś związek jak acetylomleczan allylu możemy przekształcić w odpowiedni akrylan (31).

Jeśli mleczan allylu przeprowadzić w złożony ester kwasu dwuzasadowego, otrzymamy produkty o dość szerokim wachlarzu zastosowania: zmiękczacze, składniki farb, środki farmaceutyczne, owadobójcze.

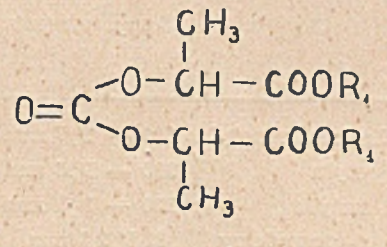
Polimery ich służą do wyrobu lakierów, klejów do szkła bezpiecznego oraz proszków do prasowania. Z tych ostatnich produkuje się kształtki zarówno jednorodne, jak i warstwowe.

Największe zainteresowanie budzą na razie estry winylowe, allylowe i metallylowe spośród

kwasów w grę wchodzą: ftalowy (25), bursztynowy (21), a zwłaszcza węglowy (24).

Kwas dwuzasadowy może albo estryfikować mleczan obydwiema grupami karboksylowymi, albo też jedna z nich może być już uprzednio zestryfikowana, również alkoholem nienasyconym.

Przykładem pierwszego typu połączeń mogą być węglany dwumleczanu alkenilu, otrzymywane z estru mlekowego i fosgenu w roztworze pirydynowym:



Gdzie R_1 = rodnik nienasycony.

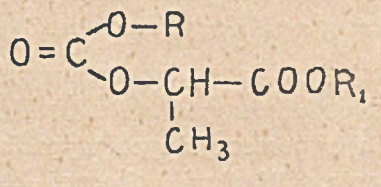
Podajemy temperatury wrzenia paru prostszych estrów:

Węglan dwumleczanu winylu	120 — 130°/4 mm
„ „ allylu	154°/4 mm
„ „ metallylu	170 — 180°/4 mm

Polimeryzację ich prowadzi się w roztworze dioksanowym w temperaturze 80 — 85° wobec 4% nadtlenku benzoilu, gotowy zaś produkt wytrąca się metanolem.

Prasowanie takiego proszku trwa około 20 minut w temp. 150°, pod ciśnieniem 140 kg/cm² (24).

Działając chloromrówczanami alkenilów na mleczany, wobec środków wiążących kwasy - pirydyny, NaOH, otrzymuje się węglany podwójne np.:



gdzie R_1 = rodnik nienasycony, R — reszta nienasycona lub alifatyczna (27).

Oba typy estrów oraz ich polimerów posiadają zbliżone własności i zastosowania (26, 27, 29).

Analogiczne związki można otrzymywać z innych hydroksykwasów np. glikolowego, hydroksymasłowego itp.

To samo podobieństwo cechuje mleczany alkoholi wielowartościowych. Same są zmiękczaczami wielu substancji (4,37), niektóre służą jako emulgatory (7). Produkty ich acylowania, zwłaszcza kwasem octowym, nadają się szczególnie do zmiękczania estrów celulozy (19, 20). Używa się trój-acetylomleczanu gliceryny lub mieszanego jej estru: octowo-acetylomlekowego itp.

Estryfikacja mleczanów alkoholi wielowartościowych kwasami dwuzasadowymi prowadzi do powstania żywic typu alkidalowego. Jeśli zamiast czystego kwasu dwukarboksylowego użyć mieszaniny kwasów jedno- i dwuzasadowych, otrzymujemy substancje żywicowate, mieszające się z nitrocelulozą (16).

Alkidale mlekowe zasadniczo nie różnią się od innych żywic tego typu (35), ścinają się tylko w niższej temperaturze. Nadają się na powłoki, lakiery, do wyrobu izolacji (15).

Zaletą ich jest oszczędność zarówno na glicerynie (glikolu), jak i na droższych kwasach wielokarboksylowych, zastąpionych w znacznej mierze przez alkoholokwasy.

Wykorzystano również polimery kwasu mlekowego, bardzo łatwo powstające w środowisku ubogim w wodę w temperaturach bliskich 0°. Polimeryzacja daje dwa typy produktów.

Cykliczny dimer - laktyd — jest nietrwały, łatwo podlega hydrolizie pod wpływem wody lub alkoholu i w tym ostatnim wypadku przekształca się w odpowiedni ester mlekowy. Obecność więc laktydu nie zmniejsza wartości kwasu mlekowego jako surowca do estryfikacji, jest natomiast niepożądana w mieszaninie z liniowymi polimerami — kwasami polimlekowymi, obniża bowiem średni ciężar cząsteczkowy produktu. Niższe człony szeregu polimerów kwasu mlekowego: kwas laktylo-mlekowy i laktylo-laktylo-mlekowy wyodrębniono, czystość jednak tych preparatów była kwestionowana (2). Trwałość ich również nie jest znaczna.

Dla technika większe znaczenie posiada mieszanina bardziej skondensowanych kwasów, w nowszych więc czasach nie silono się na otrzymywanie czystych substancji, lecz jedynie materiału technicznego, o pewnym stosunkowo znacznym średnim ciężarze cząsteczkowym.

Do przerobu na kwas polimlekowy bierze się najchętniej kwasy około 100%, a nawet już częściowo spolimeryzowane, można jednak wyjść z kwasu o niższym stężeniu np. 80%, co nie wpływa na zasadniczą zmianę charakteru procesu, przedłuża jedynie czas reakcji.

Katalizatorami są kwasy, głównie H_2SO_4, kwas paratolueno-sulfonowy i borowy (11,12).

Proces przebiega najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem (5 — 35 mm), można jednak pracować w warunkach normalnych, dodając czynnika azetropującego wodę (11,12,34). Granice temperatur reakcji są dość szerokie: 100—175°. Niektóre patenty przewidują oddestylowanie produktu reakcji po 8 — 10 godz., przy czym frakcję wartościową stanowi destylat, zbierany w granicach temperatur 215 — 245° przy ciśnieniu 10 — 35 mm.

Metoda ta nie pozwala wprawdzie na osiągnięcie wysokiego ciężaru cząsteczkowego, ale umożliwia użycie mniej czystych surowców.

Kwasy polimlekowe tworzą z olejami schnącymi wysokowartościowe lakiery, odporne na działanie podwyższonych temperatur, szeregu chemikalii, łącznie z rozcieńczonymi kwasami, wrażliwe jednak na alkalia (23).

Kondensację kwasu polimlekowego z olejami przyspieszają sole i tlenki pewnych metali np. Fe, V, Al, Ca, Mn, Zn itp. Szczególną zaletą tych lakierów jest wysoka elastyczność i dobra przyczepność do metalu (23).

Podobne zastosowanie znajdują polimleczany wielowartościowych metali (np. Al, Cr, Fe, Co itp.). Są to w końcowej fazie związki o znacznym ciężarze cząsteczkowym, ok. 6.000. Otrzymuje się je łatwo przez rozpuszczenie soli odpowiedniego metalu w nadmiarze stężonego (powyżej 85%) kwasu mlekowego i odwodnienie. Lakier stosuje się w postaci roztworu np. benzenowego i wykańcza przez silne ogrzanie.

Zaletą tych związków jest bardzo dobra przyczepność do metalu.

Możemy wreszcie kwasy polimlekowe estryfikować zarówno w funkcji kwasowej, jak alkoholowej.

W pierwszym przypadku otrzymujemy lepkie wysokowrzące ciecze, stosowane jako rozpuszczalniki i zmiękczacze (8).

Produkty acylowania polimleczanów, głównie acetylopolimleczany alkilów stosuje się jako zmiękczacze polichlorku winylu i jego kopolimerów; wg Filachione'a nie nadają się one do zmiękczania octanu celulozy (10). Fein i Fisher jednak są zdania, że z małymi wyjątkami wszystkie estry acetylo-polimlekowe są dobrymi plastyfikatorami pochodnych celulozy, octanu zaś i eterów w szczególności (8, 9).

Stałe charakterystyczne różnych acetylomleczanów organicznych zebrali ci sami badacze (9).

	Temp. wrzenia	spółczynnik załamania $n_D 20^0$
Acetylo-polimleczan metylu	100 — 1°/7 mm	1,4218
etylu	100 — 1°/6 mm	1,4220
butylu	120 — 1°/5 mm	1,4259
i—propylowy	95,5°/2,8 mm	1,4210
fenylowy	129—30°/0,3 mm	1,4944
benzylowy	130 — 3°/0,4 mm	1,4870 *

Przez kondensację wreszcie żywic mocznikowych z pewnymi ilościami kwasu mlekowego lub jego soli (zwłaszcza sodowej), otrzymano substancje, które cechuje dość znaczna plastyczność (1, 13).

Pobieżny ten przegląd nie wyczerpuje wszystkich reakcji kwasu mlekowego ani opisane produkty nie przedstawiają jednakowej wartości. Jedne z nich mogą szybko zająć poważną pozycję na rynku, inne pozostaną jeszcze długo obiektem wyłącznie laboratoryjnym.

Przedstawienie jednak takiego przeglądu wydawało się nam celowe, albowiem Polska posiada zasadnicze możliwości rozwoju przemysłu kwasu mlekowego. Surowcem są odpadki z innych gałęzi produkcji, dziś przede wszystkim melas cukrowniczy, w przyszłości — wszelkie odpadki, zawierające prostsze węglowodany np. ścieki z fabryk celulozy, serwatka itp.

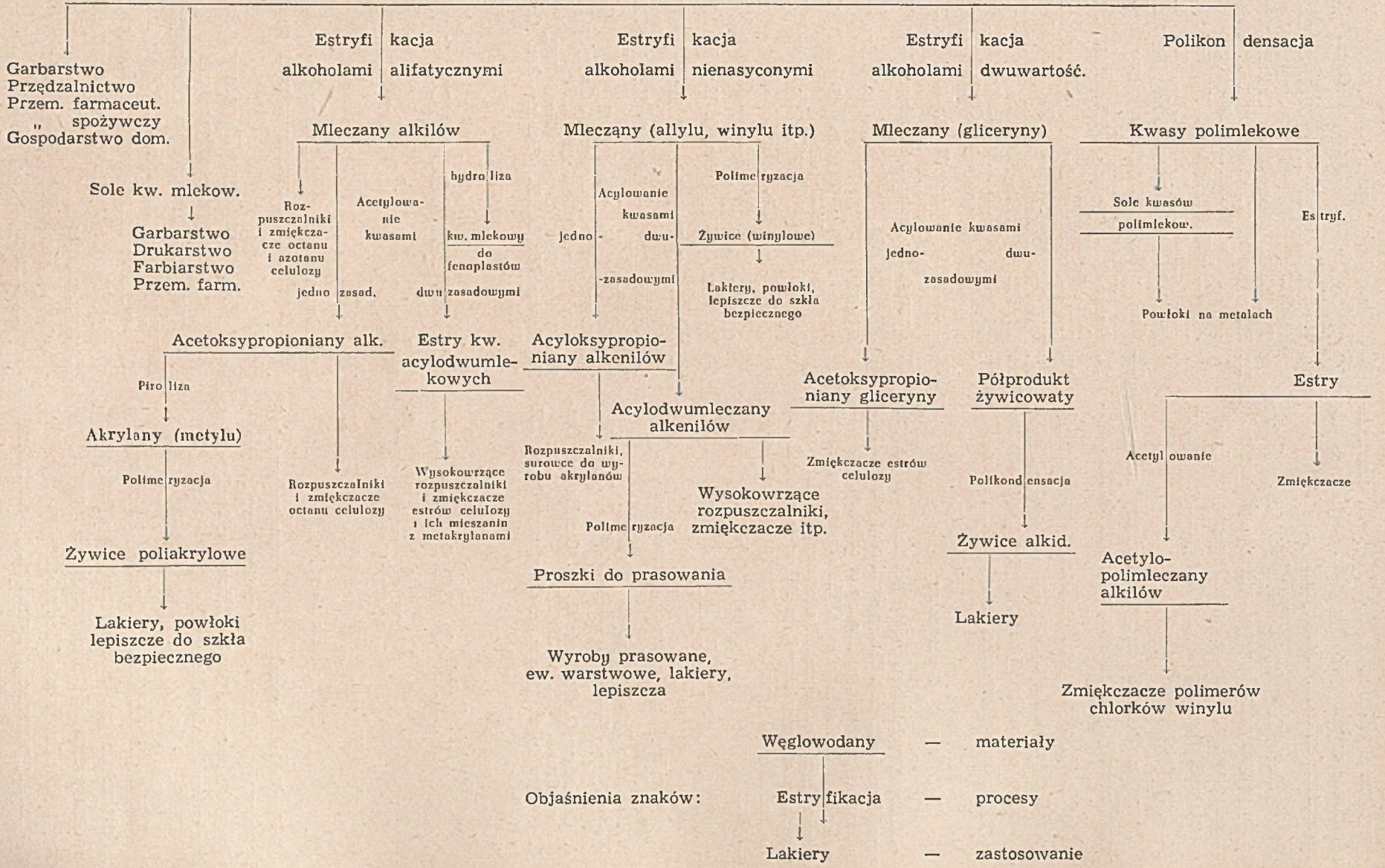
Produkcja jest łatwa, aparatura nieskomplikowana, rasy bakteryjne nie ustępujące zagranicznym, a w poszczególnych wypadkach może nawet lepsze. W chwili obecnej konsumpcja

*) Autorzy patentu związki te określili jako acetoksypropioniany, wrą one jednak zbyt wysoko. Pracowali przy tym w warunkach, umożliwiających powstanie estrów polikwasów i warunki te opisują. Potraktowanie więc wymienionych w tabeli substancji jako acetoksypropionianów wydaje się nieporozumieniem

WĘGLOWODANY (LAKTOZA, GLUKOZA, SACHAROZA, SKROBIA itp.)

FERMENTACJA (OCZYSZCZANIE)

Kwas mlekowy (techniczny, oczyszczony)



ogranicza się niemal całkowicie do kwasu technicznego, część tylko produktu poddaje się uszlachetnieniu na kwas jadalny.

Zużycie tych gatunków nie jest duże i nie może przyczynić się w poważniejszy sposób do pełnego wykorzystania nawet obecnej zdolności wytwórczej przemysłu, ani zużycia stojących do dyspozycji odpadków.

Pełną natomiast korzyść możemy osiągnąć przez rozwój przetwórstwa kwasu mlekowego.

Na tle obecnych przekształceń gospodarczych Polski zagadnienie to wydaje się szczególnie aktualne, wobec zaś prostoty procesów i aparatury, nieskomplikowane i niezbyt kosztowne.

Summary

Different, valuable technical products can be prepared from lactic acid. The application of some of them in tanning processes, production of cellulose, synthetic resins and plastics is outlined. The development of this industry in the other countries is presented and a great advantage of organizing it in Poland is stressed out; the technological processes and apparatus being very simple.

Literatura

1. Alexander J. R., Burton R., Haussmann F.; U.S.P. 2.443.368.
2. Beilstein: Handbuch d. org. Chemie.
3. Burns R., Jones D. T., Ritchie P. D.; J. C. S. 1935, 400, 714.
4. Carruthers T. F., Blair C. M. (Carbide and Carbon Corp.), U. S. P. 2158107.
5. Chudzyński S., „Przemysł Chemiczny" 28, 211.379 (1949).
6. Colman J.; p. Ang. 266.607 (1926).
7. Deebel G. F. (Monsanto Chem. Co.) U. S. P. 2.366.667.
8. Fein M. L., Fisher C. H.; J. A. C. S. 68, 2631—2 (1946).
9. Fein M. L., Fisher C. H.; U. S. P. 2.448.873.
10. Filachione E. M., Costello E. J. Fisher C. H.; India Rubber World. 117, 80 (48).
11. Filachione E. M., Fisher C. H.; U. S. P. 2.396.994.
12. Filachione E. M., Fisher C. H.; U. S. P. 2.438.208.
13. Frank F. (Aspro Ltd.) p. Ang. 584.928.
14. Greiger E. G.; „Peintures, pigments, vernis" 16, 141 (1939) wg Chem. Abstr.
15. Groebe F., Spengler O., Pfannstiel A. (A. E. G.) D. R. P. 698.618.
16. J. G. Farbenindustrie; p. Ang. 508.016.
17. Kirkpatrick E. C.; U. S. P. 2.346.425 (1944).
18. Kümmel P.; Farbe u. Lack. 1938, 449.
19. Lock R. H.; p. Ang. 467.510.
20. „ ; U. S. P. 2.107.202; 2.107.203.
21. Mc Kareth F. J. H. (Imp. Chem. Ind. Ltd.) p. Ang. 588.560.
22. Martin H., Salmon E. S.; J. Agr. Sci. 24, 469 (1939) wg Chem. Abstr.
23. Orszagh A.; Przemysł Chemiczny, V (28), 21 (1949).
24. Pittsburgh Plate Glass Co.; p. Ang 586.520.
25. „ „ „ „ (Cleveland J.) p. Ang. 575.386.
26. Pittsburgh Plate Glass Co.; (Strain F., Kung F. E.) U. S. P. 2.384.143.
27. Pittsburgh Plate Glass Co.; (Wheeler K. W. p. Ang. 592.172.
28. Rehberg C. E.; Org. Synth. 26, 4 (1946).
29. „ Dixon M. B., Fisher C. H.; J. Org. Chem. 13, 254 (1948).
30. Rehberg C. E.; Fisher C. H.; U. S. P. 2.367.798 (1945).
31. Rehberg C. E.; Fisher C. H.; U. S. P. 2.410.551 (1947).
32. Rehberg C. E.; Fisher C. H.; U. S. P. 2.452.209 (1948).
34. Sokołow B., p. Ang. 516.518.
35. Stearn J. T.; Makower B., Groggins P. H.; Ind. Eng. Chem. 32, 1935 (1940).
36. Ullmann, Enz. d. techn. Chemie VII.
37. Vanderbildt B. M. (Purdue Res. Co.) U. S. P. 2.233.656.

Walka o należyty kierunek prac badawczych nad środkami ochrony roślin

S. Zając

Streszczenie

Podkreślenie ekonomicznego znaczenia produkcji i stosowania środków ochrony roślin. Charakterystyka obecnej i planowanej produkcji krajowej insektycydów, fungicydów i herbicydów.

Na wstępie musimy stwierdzić, że omawiana dziedzina nie jest jeszcze należycie opracowana, a nasze poczynania przemysłowe idą w niej raczej po drodze intuicji technicznej, niż po linii oznaczonej przez zebrany materiał doświadczalny i to zarówno z punktu widzenia produkcji, jak również zastosowania w praktyce rolniczo-leśnej.

Dostępne nam dane z literatury światowej też są skąpe i nie usystematyzowane.

W tym stanie rzeczy z powodzi zagadnień produkcyjnych, a w konsekwencji i użytkowych należy wysunąć dwie grupy problemów technologicznych, które wymagają opracowania w najbliższym czasie:

1) zastąpienie związków miedzi i rtęci przez inne substancje,

2) zagadnienie związków pomocniczych, emulgatorów i zwilżaczy w zastosowaniu do ochrony roślin.

Za wyrugowaniem rtęci z zapraw nasiennych przemawiają w pierwszym rzędzie względy ekonomiczne.

Ilość rtęci na kuli ziemskiej nie jest duża, a zapotrzebowanie na nią dla celów technicznych, w pierwszym rzędzie np. dla elektroliz rtęciowych, jest bardzo poważne.

Podjęta na szeroką skalę akcja zaprawiania nasion spowodowałaby w Polsce konieczność poważnego importu rtęci, a jednocześnie rtęć tę, użytą do zapraw nasiennych, tracilibyśmy bezpowrotnie.

Dotychczasowe prace w kierunku zaoszczędzenia rtęci w produkcji środków grzybobójczych prowadzą do związków organo - rtęciowych, które prawie całkowicie wyparły połączenia nieorganiczne.

Nie wydaje się jednak, aby na tej drodze można zejść poniżej 0,7% Hg w preparacie i to tylko w połączeniu ze specjalnymi rodnikami organicznymi przy domieszce związków grzybobójczych bezrtęciowych.

Wobec tego należałoby całkowicie zaniechać stosowania związków rtęci, które zresztą ze względu na swą dużą toksyczność, nie są dogodne ani w produkcji, ani w użytkowaniu.

Bardzo wysokie własności grzybobójcze wykazuje znana powszechnie formalina. Ma ona jednak poważne wady, które ograniczają, względnie uniemożliwiają jej stosowanie. Dotyczy to jednak bardziej gospodarki indywidualnej, ponieważ są to trudności transportu i techniki zaprawiania. Trudności te mogą być łatwo pokonane w gospodarce socjalistycznej, gdzie czynności zaprawiania ziarn siewnych wykonywane są przez wyszkolony personel.

Kwestia sposobu stosowania formaldehydu, (bezpośrednio lub na nośnikach porowatych, np. na ziemi okrzemkowej) stanowi jeden z realnych tematów do opracowania.

Formalina znalazła szerokie zastosowanie do zaprawiania ziarna w Związku Radzieckim.

Nie można nie wspomnieć tutaj o organicznych połączeniach cynku, jak np. trójchlorofenolan cynku i inne.

Najwięcej jednak interesujących nas substancji dostarczają organiczne połączenia siarki, które już obecnie znalazły szerokie zastosowanie jako zaprawy, a jeszcze szersze jako ciecze opryskowe.

Wiąże się to ze sprawą zaoszczędzenia miedzi, co stosowane jest już w elektrotechnice; coprawda miedź w najrozmaitszych połączeniach posiada najlepsze własności dla zwalczania grzybków na zielonych roślinach, należałoby jednak uniknąć bezpowrotnego jej tracenia.

W dziedzinie środków zastępczych na pierwszy plan wysuwają się tiokarbaminiany, których przedstawicielem jest sól żelazowa kwasu dwumetylo-tiokarbaminowego, znana w handlu pod nazwą „Fermate". Druga grupa połączeń to tiuramy, jak np. siarczek cztero-metylotiuramu. Obie te grupy związków mają już swoje prawo obywatelstwa jako wypróbowane fungicydy. U nas opracowanie ich podjął Główny Instytut Chemii Przemysłowej i Katedra Chemii Organicznej U.J. w Krakowie. Należałoby w jak w najkrótszym czasie przeprowadzić próby półtechniczne, aby mieć możność rozpoczęcia produkcji.

Również inne związki organiczne: chinony, chlorowcopochodne, tiodwufenyloamina (fenotiozyna), pięciochloronitrobenzen, mają własności grzybobójcze. Jeżeli nie udałoby się sprawdzić metod produkcji i form zastosowania dla tych wszystkich związków, w każdym razie wskazane jest zebranie odnośnej literatury.

Związki pomocnicze: O jakości preparatu nie decyduje jedynie jego skład chemiczny. Musimy uświadomić sobie, że skuteczność preparatu jest funkcją jego stężenia na powierzchni obiektu, równomierności pokrycia tej powierzchni i czasu działania.

Preparat ochronny, stosowany w formie proszku, powinien pokrywać płaszczyznę chronioną równomiernie i do pewnego stopnia związać się z nią. Konieczny jest tu nie tylko dobry przemiał nośnika, odpowiedni jego charakter (struktura bezpostaciowa lub blaszkowa), ale także pewne dodatki takich ciał, jak kazeinian wapnia lub inne koloidy.

Ciecze opryskowe muszą posiadać zdolność jak najdłuższego zatrzymywania się na po-

wierzchniach liści lub innych części roślin, własność rozpełzania się i zwilżania, prowadzące do utworzenia jednolitej warstewki, a także przyczepność, zapobiegającą zbyt łatwemu zmywaniu preparatu przez deszcz lub zdmuchiwanie przez wiatr. Dobre środki opryskowe mogą być stosowane nawet tuż przed deszczem.

Efekt ten można osiągnąć przede wszystkim przez dobranie odpowiednich zwilżaczy i związków powiększających przyczepność, następnie przez zastosowanie odpowiednich emulgatorów.

W charakterze zwilżaczy stosujemy mydła, przyczem podkreślić należy wyższość mydeł potasowych (głównie potasowych żywicznych) nad sodowymi tłuszczowymi. Mydła posiadają tę wadę, że z solami wapnia dają nierozpuszczalne połączenia. Z innych zwilżaczy wspomnieć można o saponinie, żelatynie i ługu posulfitowym.

W handlu światowym ostatnio pokazało się bardzo dużo patentowanych zwilżaczy, których skład nie jest dokładnie znany, a literatura, nic bliższego nie podaje. Możemy powiedzieć jedynie, że są to przeważnie mieszaniny licznych substancji: sulfonowanych wysokocząsteczkowych alkoholi, kwasów organicznych, soli kwasu alkilosiarkowego, a także alifatycznych sulfokwasów. Mniejsze znaczenie mają sulfokwasy aromatyczne i etery, a także estry.

Znanym zwilżaczem jest patentowany przez firmę szwajcarską Dr Maag preparat zwany etaldyną.

Otrzymanie podobnego środka przyniosłoby poważne korzyści dla naszej służby w ochronie roślin.

Z uwagi na to, że większość środków chemicznych stosuje się w formie emulsji lub zawiesin, pierwszorzędnego znaczenia nabiera sprawa emulgatorów i ciał zwiększających trwałość zawiesiny w wodzie.

Emulgatory są pokrewne zwilżaczom, jednakże pamiętać należy, że w zależności od tego, jakie substancje mają być emulgowane, należy doświadczalnie sprawdzić przydatność emulgatora.

Spośród licznych połączeń, do najdawniej stosowanych emulgatorów należą mydła, ługi posulfitowe, sulfoalkohole. Ostatnio stosuje się pochodne trójetanoloaminy.

Idealnym emulgatorem byłby taki, który by powodował utrzymywanie się emulsji w większej masie preparatu, a tracił tę własność i prowadził do rozdzielenia się składników przy zetknięciu się z powierzchną opryskaną. Emulsja powinna utrzymywać się w naczyniach, rozdzielać na liściach. Ideał ten jest nieosiągalny, należy więc dążyć do otrzymania czegoś pośredniego: emulgatora, który, po rozdzieleniu się emulsji, pozwoli przywrócić stan pierwotny przez wymieszanie.

Sprawa zbadania metod produkcji emulgatorów i zwilżaczy, winna znaleźć rozwiązanie na drodze współpracy z przemysłem tłuszczowym. Wspomnimy tu jeszcze tylko, że niektóre środki ochrony roślin same działają jako emulgatory. I tak np. zawiesina cieczy bordoskiej ma własność emulgowania innych substancji.

Również mleko słodkie i kwaśne mogą być użyte jako emulgatory.

Stabilizatory zawiesin stanowią ostatnią grupę omawianych związków pomocniczych.

Mamy do czynienia z substancjami analogicznymi do omawianych poprzednio.

Przemysł interesuje strona czysto praktyczna: sprawa otrzymania w najkrótszym czasie wykazu związków, któreby mogły być użyte w charakterze emulgatorów, zwilżaczy i stabilizatorów zawiesin, a także metody produkcji tych substancji.

W programie naszego przemysłu środków ochrony roślin przewidujemy tak poważne ilości preparatów opryskowych, że zagadnienie ciał pomocniczych musi zostać rozwiązane.

Centralne Laboratoria Badawcze wraz z Głównym Instytutem Chemii Przemysłowej, muszą rozwiązać pomyślnie omawiane zagadnienia, opierając się w pracy o Stacje Badawcze, oraz o przemysł tłuszczowy, względnie Instytut Badawczy tego przemysłu.

W dążeniu do tego należałoby rozbudować odpowiednią komórkę w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej, a w ramach Centralnych Laboratoriów Badawczych — powołać do życia specjalne pracownie, aby w miarę możliwości technicznych i personalnych, znaleźć rozwiązanie dla tej szerokiej tematyki.

Summary

Arguments for elimination of copper and mercury compounds in the production of plant controling agents are stressed out. A search for better emulsifiers, wetting agents and stabilizers has to be undertaken.

Perspektywy rozwoju przemysłu środków ochrony roślin

A. Szymański

Dwie dziedziny gospodarki państwowej posiadają zasadnicze znaczenie: produkcja przemysłowa i produkcja rolna. We współczesnych warunkach socjalnych obie te gałęzie gospodarcze muszą istnieć i rozwijać się równolegle. Bez ich stałego rozwoju, ulepszania jakości oraz podnoszenia wydajności nie można myśleć o zwiększeniu ogólnego dobrobytu, ani o postępie technicznym w dziedzinie przemysłu i rolnictwa.

Wiadomo powszechnie jak olbrzymie straty (sięgające zawrotnych sum setek milionów i miliardów złotych) spowodowane są zarówno przez choroby roślin jak przez szkodniki zwierzęce. Dla zilustrowania wysokości tych strat przytaczamy poniżej (za literaturą krajową i zagraniczną) szereg danych liczbowych.

W Polsce przed wojną przeciętne roczne straty powodowane przez szkodniki roślin wynosiły:

Szkodniki	Wysokość strat w zł przedwojennych
Rdza pszenicy	220 milionów (1932 r.)
Śnieć cuchnąca pszenicy	20 „
Choroby wirusowe ziemn. (oprócz raka ziemniaczan. i innych)	100 „
Choroby i szkodniki sadów owocowych	150 „

Plaga myszy polnych w Polsce w r. 1945 spowodowała na 1 milionie hektarów obniżenie plonów o 50%.

Straty ogólne, w skali światowej, wynosiły przed II wojną:

Kraj	Wysokość strat
ZSRR	1 miliard rubli (przec. roczna)
USA	924 milionów dol. (1930 r.)
W. Brytania	30 „ f. st. (1930 r.)
Kanada	25 „ f. st. (1927 r.)
Australia	20 „ f. st. (przec. roczna)
Niemcy	2 miliardy mark (przec. roczna)
Belgia	100 miln. fr. belg. (przec. roczna)
Jugosławia	1 miliard den. (przec. roczna)

W USA za r. 1946 obliczano straty wywoływane przez:

moskity	na 145	min.	dol.
szkodniki na plantacjach bawełny	„ 121	„	„
muchy domowe	„ 66	„	„
stonkę ziemniaczaną	„ 18,5	„	„
szkodniki zbóż	„ 300	„	„
„ lasów	„ 100	„	„
mole ubraniowe	„ 22	„	„

Jeśli przytoczyć jeszcze, że szkody wywołane przez same tylko chrabąszcze wynosiły we Francji przed II wojną przeciętnie rocznie 350 milionów złotych przedwojennych a w USA obliczają straty spowodowane przez chwasty na sumę 75 milionów dolarów rocznie (rok 1936), możemy zorientować się co do ogromu niebezpieczeństwa, grożącego rolnictwu ze strony tych wszystkich jego wrogów i nabrać przekonania o konieczności nieustannej walki w celu jego zmniejszenia.

Najskuteczniejszym sposobem zwalczania plag rolnictwa jest jak najszersze stosowanie środków chemicznych. To też w szeregu państw rozwinęła się w ostatnich dziesiątkach lat (a zwłaszcza w ostatnich latach wojennych i powojennych) chemia środków owado- i grzybobójczych tzw. insektycydów i fungicydów.

Światowa produkcja fungicydów i insektycydów osiągnęła duży rozwój, pociągając do współpracy tysiące fachowców - chemików. W Polsce już przed drugą wojną światową w okresie 1927—28 r. produkowano środki ochrony roślin. Lata wojny i wyniszczająca gospodarka niemieckiego okupanta zahamowały dalszy rozwój tego działu produkcji przemysłowej.

W latach powojennych przy odbudowie zniszczonych zakładów przemysłowych w pierwszym rzędzie rozwinięto produkcję środków ochrony roślin.

Plan 6-letni w bardzo szerokim zakresie przewiduje wzmożenie produkcji tych preparatów.

W krótkich słowach scharakteryzujmy przemiany dokonane w ciągu ostatniego 10-lecia w dziedzinie ochrony roślin i przyczyny, które je spowodowały. Wielkie wojny powodują wielkie zniszczenie, równocześnie jednak są okresem

odkryć o znaczeniu częstokroć rewolucyjnym, które wprowadzają przewrót w gospodarce światowej. Takim przewrotem w dziedzinie środków ochrony roślin był znany powszechnie preparat DDT, u nas zaś „Azotox, (dwuchlorodwufenylotrójchloroetan), dalej „Gammexan" (sześciochloro - cykloheksan). Pozatem ogromne znaczenie mają również w rolnictwie preparaty chwastobójcze i hormony roślinne.

Nie osiągnęliśmy oczywiście szczytu odkryć w tej dziedzinie, a wraz z postępem wiedzy i techniki i ta gałąź przemysłu może ulec takim przeobrażeniom, że środki ochrony roślin, które dziś wydają się doskonałe, zostaną zastąpione nowymi o jeszcze wyższej skuteczności. Trudno jest przeprowadzić podział środków ochrony roślin, czy też inaczej preparatów fitofarmaceutycznych, na grupy zależnie od ich własności, gdyż niektóre z nich mogą być umieszczone równocześnie np. w grupie insektycydów i fungicydów; jednak dla ułatwienia ich omawiania podzielimy je na cztery grupy, a mianowicie: **insektycydy** (owadobójcze), **fungicydy** (grzybobójcze), **herbicydy** (chwastobójcze) i **rodentycydy** (gryzoniobójcze).

Przystępując do omawiania poszczególnych działów produkcyjnych przemysłu ochrony roślin, zacznę od środków najbardziej rozpowszechnionych — **insektycydów.** Jeśli chodzi o ich znaczenie, wystarczy wspomnieć zwalczanie takich plag, jak pasożyty ludzkie i zwierzęce, najróżniejsze gatunki mszyc, stonka ziemniaczana, wołek zbożowy, szkodniki leśne, sówka chojnówka, osnuja i osutka sosnowa i wiele innych groźnych szkodników.

Podzielić je możemy na dwa działy: insektycydy nieorganiczne i insektycydy organiczne, w skład których wchodzą również preparaty pochodzenia roślinnego, a mianowicie preparaty nikotynowe, pyretrowe i derrisowe.

Dzielą je również zależnie od sposobu działania, na: insektycydy zewnętrzne (kontaktowe) i wewnętrzne (trucizny żołądkowe).

Z pośród wielu nieorganicznych środów owadobójczych wymienić należy liczne związki arsenu, z których najważniejszą rolę odgrywają arsenian wapniowy i arsenian ołowiu, zieleń paryska, związek złożony z metaarsenianu miedziowego i octanu miedziowego o przybliżonym wzorze $(CH_3COO)\,Cu,\,3Cu\,(AsO_2)_2$, dalej związki fluoru, z pośród których ważne są fluorek sodu NaF i fluorokrzemiany: sodowy, potasowy i barowy (Na_2SiF_6, K_2SiF_6, $BaSiF_6$). Produkuje się obecnie preparaty oparte na arsenianie wapnia fabrykowanym na wielką skalę, takie jak Arsopul oraz wspomniane już fluorokrzemiany, powstające jako produkty uboczne w przemyśle superfosfatowym. Z pośród licznych organicznych insektycydów na czele postawić należy związki chlorowco - organiczne, a z nich przede wszystkim DDT czyli dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetan i Gammexan czyli sześcio-chloro-cykloheksan. Obydwa te związki znane były chemikom od dawna, gdyż DDT otrzymał syntetycznie Zeidler w 1874 r. zaś syntezę sześcio-chloro-cykloheksanu opracował Michał Faraday w 1825 r., a budowę jego określono w 1836 r. Zastosowanie tych związków jako insektycydów nie było znane i opisy ich spoczywały w zapomnieniu wśród tysięcy innych związków chemicznych, opisywanych przez szczegółową fachową literaturę chemiczną.

Dopiero w czasie ostatniej wojny wyłoniła się paląca kwestia zwalczania pasożytów ludzkich, głównie wszy, dalej nasunął się problem walki z widliszkami i ich larwami, roznoszącymi epidemię malarii, jak również sprawa zwalczania szarańczy. Liczne laboratoria badawcze podjęły ponownie prace nad tym zagadnieniem i wreszcie pracownicy szwajcarskiej firmy Geigy, produkującej środki ochrony roślin, wykryli nadzwyczajne własności insektobójcze związku chemicznego 2,2-dwu (p-dwuchlorofenylo) — 1,1,1-trójchloroetanu, nazwanego później DDT.

Własności insektobójcze Gammexanu odkryto w latach 1940 — 1942, najpierw w Związku Radzieckim, potem we Francji i Anglii. Jest to streoizomer gamma - sześciochlorocykloheksanu, związek przeciętnie piętnaście razy bardziej toksyczny niż p.p' DDT zaś handlowy preparat, zwany w Związku Radzieckim „Hexachloranem", w Szwajcarii i Francji „Hexalo", w państwach anglosaskich „Gammexan" lub „Preparatom 666", jest na ogół półtora razy skuteczniejszy niż DDT. Gammexan stosować można z powodzeniem do niszczenia pędraków, chrabąszcza majowego, szkodników lasu.

Dalszą przewagę tego produktu nad DDT stanowią znacznie niższe koszty surowców. Na jed-

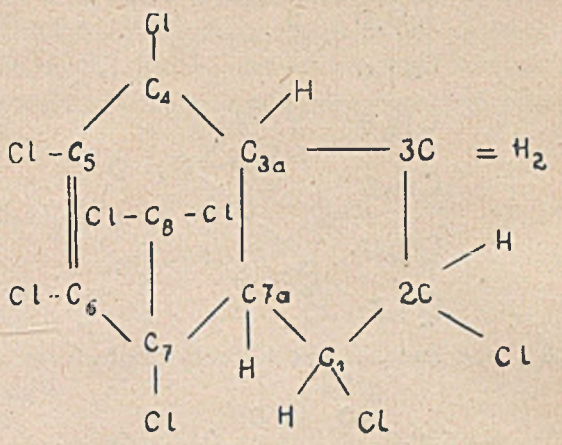
ną tonę Cammexanu zużywa się mniej o 430kg benzenu, o 920 kg chloru, zaś drogiego alkoholu i stężonego kwasu siarkowego nie zużywa się wcale. Mimo tych zalet produkcyjnych nie zdystansował on DDT ze względu na przenikliwą woń, pochodzącą głównie od trudno usuwalnego izomeru alfa. Wprawdzie były usiłowania usunięcia tego przykrego zapachu drogą zastąpienia jednego chloru grupą CHS, okazało to się jednak nieekonomiczne (drogi surowiec). Dlatego też preparaty DDT na długo jeszcze zostaną czołowymi insektycydami. Skuteczne działanie preparatu DDT stwierdzono na przeszło 80 gatunkach owadów szkodliwych.

Preparaty DDT produkowane są w najróżniejszych postaciach, zależnie od ich zastosowania. Szereg preparatów w formie proszku o najróżniejszych koncentracjach DDT, poczynając od 2%-wej przeciw pchełkom ziemnym, poprzez mieszanki 3,5—10%-we stosowane jako proszki do opylania. Preparaty do opryskiwania zawierają 20 — 50% DDT. Następnie występują w handlu roztwory lub emulsje w olejach mineralnych, rozpuszczalnikach organicznych z dodatkiem emulgatora i czynnika zwiększającego przyczepność o zawartości 25—30% DDT, pasty bezolejowe 50%, wreszcie preparaty stosowane w postaci aerozoli. Ta postać preparatu znajduje obecnie coraz szersze zastosowanie praktyczne.

Najdogodniejsza metoda otrzymywania aerozolu polega na zastosowaniu sprzężonego gazu. Do silnie zbudowanego cylindra, w którym znajduje się roztwór insektycydu, wprowadza się gaz pod ciśnieniem. Rozprężający się gaz przeprowadza preparat w formę aerozolu. W USA najczęściej stosowany jest freon - dwuchloro-dwufluoro-metan, w charakterze zaś rozpuszczalnika stosują cykloheksan lub aceton.

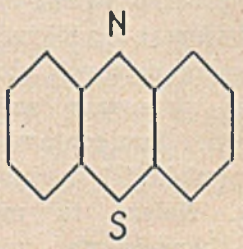
Do ważniejszych preparatów chlorowco-organicznych należy także „Chlordanne", występujący również pod nazwą „Synchlor" lub „Actachlor".

W składzie tego preparatu występuje wysoko toksyczna substancja o wzorze sumarycznym: $C_{10}H_6Cl_8$ i budowie:

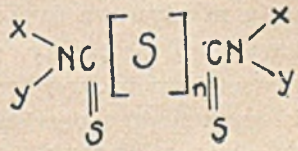


zwana: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8' — ośmiochloro-4, 7-metano-2, 3, 3a, 7a czterohydroinden. Środek ten jest skuteczny przeciw wielu owadom, także mszycom i pasożytom skórnym, bydlęcym. Kalkulacja jego produkcji jest znacznie wyższa niż DDT.

Z innych insektycydów wymienię jeszcze fentiazynę, preparat obecnie coraz mniej stoso-

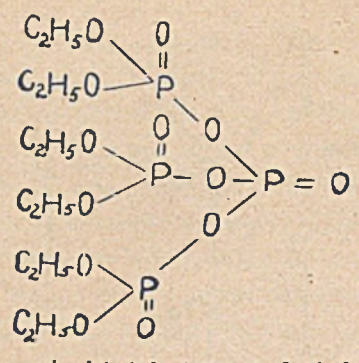


wany, dalej grupę związków, należących do tiocyjanianów organicznych np. beta, beta' - dwutiocyjano-dwuetylo-eter o wzorze $NCSCH_2 . CH_2O . CH_2 . CH_2 SCN$ stosowany przeciw mszycom i muchom domowym, dalej siarczki tiuramu o ogólnym wzorze:

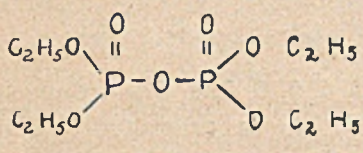


Ze związków nitrowych podkreślić należy znaczenie owadobójcze licznych preparatów, opartych na dwunitro-o-krezolu. Preparaty te mają również zastosowanie jako herbicydy.

W Niemczech, w czasie wojny, z braku nikotyny, opracowano bardzo skuteczny preparat owadobójczy zwany „Bladanem" który jest obecnie produkowany w Ameryce pod tą samą nazwą. Jego nazwa techniczna jest: heksa-etylo-tetra-fosforan, o przybliżonym wzorze:



Pokrewne związki jak tetraetylotiofosforan



tzw. „Thiofos 3422" i o,o-dwuetylo-o-p-nitrofenylo-tiofosforan „Parathion" $(C_2H_5O)_2(NO_2C_6H_4O)FS$ są również skutecznymi insektycydami.

Jednak produkcja wszystkich związków organicznych, pochodnych kwasu fosforowego jest bardzo trudna, pozatym są one drogie i wysoko toksyczne dla zwierząt ciepłokrwistych.

Ze związków organicznych, służących do tępienia insektów, na uwagę zasługuje grupa związków zwanych fumigantami stosowanych do gazowej dezynfekcji i dezynsekcji pomieszczeń i gleby. Należą tu między innymi cyjanowodór, chlorpikryna (nitrochloroform) CCl_3NO_2, czterochlorek węgla, dwuchlorek etylenu (dwuchloroetan) $C_2H_4Cl_2$, trójchloroetylen C_2HCl_3,czterochloroetan $C_2H_4Cl_2$· heksachloroetan C_2Cl_6, dwuchloropropan $C_3H_6Cl_2$, tlenek etylenu $(CH_2)_2O$, naftalen $C_{10}H_8$, paradwuchlorobenzen i ortodwuchlorobenzen $C_6H_4Cl_2$.

Z pośród roślinnych insektycydów należy wymienić preparaty nikotynowe (w Związku Radzieckim stosowane są preparaty zawierające izomer nikotyny anabazynę), pyretrowe (zawierające alkaloid pyretrynę) i derrisowe (zawierające alkaloid rotenon). Mniej stosowane są Sabadilla, Quassia i Ryania. Wspomnę wreszcie o środkach do opryskiwania drzew w stanie bezlistnym, gdzie obok dawniej znanych produktów opartych na olejach antracenowych typu karbolin sadowniczych, wchodzą coraz więcej w życie preparaty dwunitro-o-krezolu i inne związki dwunitrowe stosowane bądź same, bądź też w mieszaninach z karbolinami.

W dziale środków owadobójczych obok produkowanego dotąd arsenianu wapnia Arsopulu, „Zieleni paryskiej", „Nikotanu" — planuje się rozbudowę oddziału produkcji „Azotoxu", dalej nową produkcję Gammexanu, mającego służyć w pierwszym rzędzie do zwalczania mszyc i dezynsekcji gleby. Ze stosowanych u nas przed wojną preparatów derrisowych, pyretrowych i nikotynowych podjęta będzie ponownie produkcja preparatów typu „Adermol" do zwalczania gza bydlęcego. Preparat ten oparty będzie na importowanym derrisie. Rozbudowana będzie produkcja preparatów nikotynowych, a mianowicie fabrykacja siarczanu nikotyny i wznowi się produkcję preparatów pyretrowych, opartych na krajowym surowcu pyrethrum.

Planowane są preparaty mieszane, w skład których poza „Azotoxem" wchodziłyby z roślinnych insektycydów pyrethrum lub nikotyna. Preparaty tego rodzaju miałyby zwiększoną skalę zastosowania i przyśpieszone działanie toksyczne.

Z preparatów opryskowych, zimowych produkowane będą uszlachetnione karboliny sadownicze i ich mieszanki z dwunitro-o-krezolanem sodowym.

Główny Instytut Chemii Przemysłowej opracował metodę laboratoryjną otrzymania „Bladanu" (heksaetylo-tetrafosforan) i „Parathionu" (ester dwuetoksypara - nitrofenoksy kwasu tiofosforowego).

Przewidziana jest produkcja tlenku etylenu i dwuchloroetanu.

Drugą grupą środków ochrony roślin są fungicydy. Dzielimy je na nieorganiczne i organiczne. W skład fungicydów nieorganicznych wchodzą związki, oparte głównie na miedzi, siarce, rtęci. Ze związków miedziowych wymienić należy „Ciecz bordoską", która jest złożonym związkiem o przybliżonym wzorze $CuSO_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot 3Ca(OH)_2$.

Produkt ten powstaje przez działanie wodorotlenku wapniowego na siarczan miedziowy. Ciecz burgundzką otrzymujemy przez działanie węglanu sodowego na uwodniony siarczan miedzi, przy czym powstaje zasadowy węglan miedzi o wzorze $[Cu(OH)_2]_3(CuCO_3)_2$, dalej tlenek miedzi o wysokim stopniu rozdrobnienia, siarczan miedzi. Ze związków siarki najpowszechniej stosowane są: siarka koloidalna, ciecz kalifornijska, ciecz warszawska i wielosiarczki baru. Ciecz kalifornijska powstaje, gdy zawie-

sinę wodorotlenku wapnia gotujemy z siarką. Jest to mieszanina wielosiarczków wapnia.

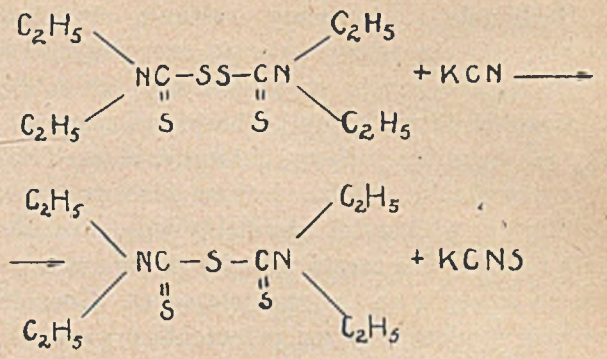
Z nieorganicznych fungicydów rtęciowych wymienić należy sublimat (chlorek rtęciowy $HgCl_2$) i chlorek rtęciawy (kalomel Hg_2Cl_2). Wśród organicznych związków rtęciowych spotykamy liczną grupę związków fenylo-rtęciowych i pochodne rtęciowe chloro - fenolu, które w handlu znane są pod nazwą „Uspulon" w Niemczech i „Semesan" w St. Zjednoczonych.

W czasie wojny Niemcy opracowali „oszczędnościowe" zaprawy rtęciowe, zachowując stare nazwy handlowe, takie jak „Ceresan", „Germisan", „Fusariol" i „Abavit", zmieniając tylko ich skład chemiczny i obniżając zawartość rtęci. Stosowane były między innymi fenylo-rtęcio-pyrokatechina, acetalid dwumetoksy-etylo-rtęciowy. Zawartość rtęci w „oszczędnościowych" zaprawach rtęciowych wahała się od 1,5 do 3,5%, podczas gdy w dawnych zaprawach np. typu „Germisan" dochodziła do 17,5%. W Szwecji ukazała się zaprawa „Panogen", zawierająca zaledwie 0,6 do 0,8% Hg. Podobnie, jak w wypadku zapraw organo - rtęciowych, wyprodukowanych ze względu na oszczędność rtęci, tak i w dziedzinie fungicydów miedziowych wystąpiono w okresie wojennym z inicjatywą zastąpienia ich organicznymi syntetycznymi związkami. Miało to na celu zaoszczędzenie deficytowego metalu, a również brano pod uwagę konieczność uniknięcia działania ujemnego związków miedziowych na glebę.

Przy bezkrytycznym stosowaniu połączeń miedziowych następuje tzw. zamiedziowanie gleby, odbijające się ujemnie na zbiorach. Wspomnę tu, że również nadmierne stosowanie siarki i jej połączeń powoduje zakwaszenie gleby, dochodzące do pH=3,5.

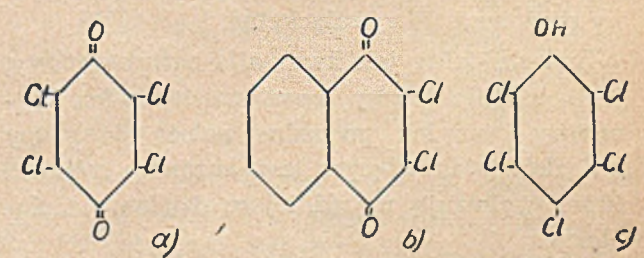
W Niemczech w okresie wojennym pojawiły się fungicydy bezmiedziowe takie jak „Pomarsol" Bayera, „Faclasin" i „Fundal" — Sheringa.

Najprostszym fungicydem organicznym jest formaldehyd, mający jeszcze dotąd zagranicą dość szerokie zastosowanie. Kwas propionowy wzgl. jego sole stosowane są do konserwacji paszy i produktów spożywczych. Osobną grupę fungicydów stanowią sole kwasu dwutiokarbaminowego. Dwumetylo-dwutio-karbaminian żelaza i cynku produkowane są w St. Zjednoczonych pod nazwą „Fermate" i „Zerlate", etyleno-bis-dwutio-karbaminiandwusodowy — „Dithane". Produkują również siarczki tiokarbamylowe, które otrzymuje się działając na dwusiarczki tiokarbamylowe cyjankiem potasowym.



Te ostatnie fungicydy występują w handlu pod nazwą „Arasan", „Fersan", „Thiosan" i „Nomersan". Doskonałe własności grzybobójcze posiadają beta-nitro-styren i beta-metylo-nitro-styren jak również dwunitro-o-krezol i jego pochodne.

W USA stosują również z powodzeniem fungicydy syntetyczne jak np. „Chloranil" zwany też „Spergonem" — czterochloro-chinon (wzór a) „Phygon" — dwuchloronaftochinon (wzór b), „Santobrite" — pięciochlorofenol (wzór c).



Dział środków grzybobójczych reprezentowany u nas dotąd przez siarkowy preparat „Ciecz kalifornijską" i „Ciecz warszawską" oraz miedziowy preparat Bordosol, powiększy swój asortyment przez wprowadzenie planowanych ze względu na konieczność oszczędzania miedzi preparatów bezmiedziowych, opartych na pochodnych kwasu karbaminowego (dwutiokarbaminiany Fe, Zn, Na, lub K).

Należałoby również rozpatrzyć ewentualną celowość opracowania fungicydu typu „Phygon" lub „Spergon".

W dziedzinie zapraw projektowane jest wprowadzenie preparatów bezrtęciowych lub o nis-

kiej zawartości procentowej rtęci, zamiast stosowanego dotąd „Ziarnika".

W planie prac Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej przewidziane jest opracowanie środków grzybobójczych opartych na fluoropochodnych związków organicznych.

Herbicydy i hormony roślinne. Problem zwalczania chwastów staje się we wszystkich krajach rolniczych coraz bardziej aktualny. Stosowane do niedawna herbicydy nieorganiczne, jak arsenian sodowy, chlorany, chlorek sodowy, związki miedzi, kwasy nieorganiczne, działają w większości nieselektywnie, niszcząc całą roślinność, a często są niebezpieczne w użyciu ze względu na trujące własności. Obecnie są one wypierane przez połączenia organiczne, działające selektywnie tzn. niszczące bądź tylko rośliny jednoliścienne, bądź też dwuliścienne. Wymienimy tu dwie grupy związków:

1) związki nitrowe, oparte głównie na 4,6-dwunitro-o-krezolu, posiadające równocześnie własności grzybobójcze i owadobójcze do których należą takie preparaty jak „Stripan", „Selenon", „Ekstar".

2) pochodne kwasu hydroksy-octowego z najczynniejszym przedstawicielem kwasem 2,4-dwuchloro-fenoksyoctowym (2,4-D, „Erpan"), który niszczy rośliny dwuliścienne, nie uszkadza natomiast jednoliściennych, jak rośliny zbożowe i trawy szlachetne.

Związki takie jak kwas alfa-naftylo-octowy, kwas indolilo-octowy, kwas dwuchloro-fenoksyoctowy oraz ich pochodne należą do grupy związków stanowiących tzw. *hormony roślinne*, które wykazują najróżniejsze działania biologiczne.

Mogą one pobudzać względnie opóźniać rozwój roślin, przeciwdziałają przedwczesnemu opadaniu owoców, zwiększają przyrost owoców, regulują proces kwitnienia drzew, opóźniają kiełkowanie ziemniaków w piwnicy itd. Istnieją obszerne możliwości stosowania tych preparatów w rolnictwie i nasuwają one niesłychane bogactwo problemów, zarówno chemicznych jak i rolniczych.

W produkcji środków chwastobójczych podjęliśmy już pierwsze próby opracowania preparatów dwunitro-o-krezolowych. Opracowana została również laboratoryjna metoda otrzymywania soli sodowej kwasu dwuchloro-fenoksyoctowego. Wyniki badań laboratoryjnych zostały przekazane do przemysłu dla opracowania metod produkcji na skalę półtechniczną i techniczną. Główny Instytut Chemii Przemysłowej opracowuje na skalę laboratoryjną metodę otrzymywania kwasu alfa-naftylo-octowego i jego estrów oraz estru izopropylowego kwasu fenylo - karbaminowego jako herbicydu selektywnego.

W zakresie lepów i maści sadowniczych opracowany został tzw. „Lep leśny" oparty na krajowych surowcach, mający szerokie zastosowanie w ochronie lasów.

W planie 6-letnim projektowane jest opracowanie lepów sadowniczych i maści ogrodniczej również w oparciu o surowce krajowe. Do asortymentu środków gryzoniobójczych wprowadzamy alfa-naftylo-tiomocznik (Arviko-alfa), preparat opracowany już na skalę laboratoryjną. W tej chwili w opracowaniu są procesy technologiczne na skalę półtechniczną. Środek ten ma pozwolić na zredukowanie produkcji fosforku cynku. Stanowi on silną truciznę dla szczurów, nieszkodliwy jest natomiast dla zwierząt większych. Opracowano również nowy typ świecy gazowej przeciw gryzoniom. Ponadto Instytut Chemii Przemysłowej ma w planie opracowanie innego rodentycydu organicznego, typu podobnego do niemieckiego środka „Castrix" (dwuchloro-dwumetylo-amino-6-metylo-pirymidyna). Sprawa produkcji odpowiednich emulgatorów i zwilżaczy została już omówiona przez dyr. Zająca. Tutaj należy tylko raz jeszcze podkreślić jej ogromną doniosłość dla przemysłu środków ochrony roślin. Ponieważ opracowanie tej produkcji jest skomplikowane i trudne, należy szukać jej rozwiązania w ramach wzajemnej współpracy Centralnego Laboratorium Doświadczalnego z Głównym Instytutem Chemii Przemysłowej i z pracowniami wyższych uczelni uniwersyteckich.

Podkreślić również należy konieczność równoległego rozwoju przemysłu aparatury do opryskiwania i opylania, bez której nie może być mowy o racjonalnej organizacji akcji zwalczania chorób i szkodników roślinnych.

Summary

The economic importance of the production and application of plant controling agents are outlined. The present and the planned production of insecticides, fungicides and herbicides is characterized.

Preparaty owadobójcze i chwastobójcze oparte na solach D. N. C.

T. Kapcia

S t r e s z c z e n i e

Charakterystyka, sposób otrzymywania oraz zastosowanie w Ochronie Roślin soli sodowej i amonowej 4,6-dwunitro-o-krezolu. Użycie tych soli jako domieszki do karboliny celem zróżnicowania jej działania toksycznego.

Szczególne wszechstronne zastosowanie mają sole sodowe i amonowe 4,6-dwunitro-o-krezolu, które jako jedne z pierwszych syntetycznych związków organicznych, już w roku 1892 pokazały się na rynku niemieckim pod nazwą „Antinonin", a dla których ostatnio używa się skrótu D.N.C.

Ponieważ czysty 4,6-dwunitro-o-krezol jest ciałem stałym, bardzo słabo rozpuszczalnym w wodzie, stosuje się go w postaci soli, najczęściej sodowej, łatwo rozpuszczalnej w wodzie. Związek ten posiada także rozległe zastosowanie jako owicyd, dla oprysku drzew owocowych, używany w formie pasty lub z olejami.

Badania przeprowadzone przez Tatterfelda, Ginninghama, Morrisa, a następnie przez Smitha i Müngera wykazały wysoką toksyczność tego związku dla insektów.

Badania przeprowadzone przez Graftosa nad zależnością między konstytucją chemiczną a fitotoksycznością wykazały, że zwiększa się ona w kolejności: pochodne benzenu, pochodne fenolu i podstawnych fenolu. Dwunitrowe związki są przy tym bardziej toksyczne niż nitro i nitrochloro. Wśród związków z dwiema podstawionymi grupami, orto-podstawne wykazują wyższą toksyczność niż meta i para, a także duży wpływ posiada wzrost długości łańcucha alifatycznego dobudowanego do dwunitro-fenolu.

Dokładna analiza anatomiczna, chemiczna i histologiczna tkanek powłok zewnętrznych zarówno owadów dojrzałych, jak i ich postaci rozwojowych, wykazała, że ochronę zabezpieczającą owady przed działaniem substancji trujących, stanowi lipoidowa budowa tkanek podporowych.

Ażeby tę przeszkodę pokonać, należy stosować ciała toksyczne, rozpuszczające się w lipoidach lub wiążące się z nimi. Do takich ciał należą właśnie nitropochodne D.N.C., które po przejściu przez warstwę ochronną lipoidalną chityny, niszczą leżące pod nią komórki, przez wytrącanie z nich ciał białkowych. Dalszym działaniem tych związków jest przyspieszanie procesu oddychania, przy równoczesnym nieodwracalnym zahamowaniu podziału komórek; zauważono także hamujący wpływ na katalityczne działanie flawoprotein, szczególnie w mięśniu sercowym.

Sól sodowa D.N.C. była poraz pierwszy użyta jako herbicyd we Francji, następnie wprowadzona została do Stanów Zjedn. w 1937 r., gdzie Westgate i Raymer przeprowadzili pierwsi obszerne studia nad tym preparatem. Koncentracja praktyczna tego herbicydu została określona na około 0,25% aktywnej substancji. Selektywne działanie na rośliny dwuliścienne (których przedstawicielami są głównie chwasty), polega prawdopodobnie także na hypertonicznym działaniu roztworu tego preparatu, który powoduje stopniowe obumieranie komórek roślinnych.

Badania laboratoryjne tego preparatu przeprowadzano w trzech zasadniczych stadiach:

1) otrzymanie 4,6-dwunitro-o-krezolu z technicznego o-krezolu,
2) przeprowadzenie otrzymanego związku w sól sodową, potasową lub amonową,
3) opracowanie pasty D.N.C., preparatu chwastobójczego i karboliny z dodatkiem D.N.C.

Dla syntezy 4,6-dwunitro-o-krezolu opracowano metodę w oparciu o prace Nöltinga i Rohsa oraz Pilborta, Dolta i Rilla, które polegają na sulfonowaniu o-krezolu a następnie działaniu na otrzymany produkt kwasem azotowym.

Dążono do otrzymania produktu czystego i drobnokrystalicznego z dobrą wydajnością. Opracowano optymalne warunki parametrów tego procesu, jak temperatura nitrowania i sulfonowania, stężenie stosowanych kwasów (siarkowy i azotowy), szybkość wkraplania kwasów, chłodzenie zewnętrzne. Odpowiednie mieszanie (w celu uniknięcia tworzenia się skorupy kryształów dwunitro-o-krezolu) jest ważnym czynnikiem w przeprowadzaniu syntezy.

Podgrzanie produktu po nitrowaniu do temperatury 82—83° C powoduje stopienie otrzymanego dwunitro-o-krezolu, a następnie energiczne chłodzenie daje czysty drobno krystaliczny pro-

dukt o punkcie topnienia 83° C (chem. czysty D.N.C. pt. 85,8° C).

Ostatnio przeprowadza się próby nitrowania o-krezolu przy pomocy tlenków azotu, powstających przy produkcji arsenianu wapnia.

Zbadano również, w jakim stopniu ulegają korozji płytki kwasoodporne, podczas sulfonowania o-krezolu i nitrowania otrzymanego sulfozwiązku.

Następnym etapem pracy badawczej było przeprowadzenie otrzymanego dwunitro-o-krezolu w sól sodową. Wykonano szereg prób, zmieniając koncentracje stosowanego wodnego roztworu ługu sodowego.

Najkorzystniejsze okazało się postępowanie następujące:

200 g dwunitro-o-krezolu zadajemy 47 g technicznego NaOH, który rozpuszczono w 100 cm^3 wody; otrzymany produkt odstawiamy na ca 3 godz. Woda wyparowuje pod wpływem ciepła reakcji i otrzymujemy suchą sól sodową. Dla otrzymania soli potasowej D.N.C. stosowano odpowiedni roztwór wodny ługu potasowego, dla amonowej — 25%-wy roztwór amoniaku.

Preparaty D.N.C. jako środki Ochrony Roślin muszą posiadać następujące własności: dobrą rozpuszczalność w wodzie, pH roztworu = ca 7, dobrą przyczepność.

Porównanie własności poszczególnych soli dwunitro-o-krezolu wykazało, że sól sodowa lepiej nadaje się do użytku, niż sól potasowa, ponieważ jest lepiej w wodzie rozpuszczalna i mniej wybuchowa.

Dla uzyskania odpowiedniej dla naszych celów soli sodowej D.N.C.wykrystalizowujemy ją z wody, co prowadzi do otrzymania łatwo rozpuszczalnych kryształów, zawierających jedną drobinę wody i przyczynia się do usunięcia ewentualnego nadmiaru NaOH.

Rozpuszczalność przekrystalizowanej soli wynosi w temp. 20° C ca 8%.

Ługi pokrystaliczne zużytkowujemy w procesie do rozpuszczania NaOH przy przeprowadzaniu dwunitro-o-krezolu w sól sodową.

Należy tu zwracać uwagę, aby roztwór nie zawierał stałego NaOH, który posiada duże ciepło rozpuszczania i w obecności działającego katalitycznie żelaza może spowodować zapalenie dwunitro-o-krezolu.

Otrzymaną sól przerobiono na pastę w sposób następujący:

Do 100 g dwunitro-o-krezolu sodu wlewano 100 cm^3 ochłodzonego roztworu wodnego stałego emulgatora „R" (którego roztwór przyrządza się przez rozpuszczanie odpowiedniej jego ilości w gorącej wodzie). Otrzymaną papkę rozcieramy dla zwiększenia szybkości rozpuszczania.

Otrzymanie dobrej pasty zależy głównie od stopnia rozdrobnienia substancji. W tym celu potrzebny jest odpowiedni młynek z walcami gumowymi lub drewnianymi. Także stały emulgator „R" nie powinien tworzyć żelu w roztworze wodnym, gdyż stwarza to niebezpieczeństwo zatkania dyszy opryskiwacza.

Pasta wykazała rozpuszczalność w wodzie 1% w temp. 20° C; pH tego roztworu wynosiło 6,8, a puszki wykonane z blachy białej nie uległy korozji w ciągu sześciomiesięcznego okresu obserwacji. Dodatek emulgatora stałego „R" ma na celu zwiększenie przyczepności roztworu preparatu. Ze względu na brak metod oznaczania przyczepności roztworu, mierzono ją tymczasowo sposobem porównawczym przez oznaczanie czasu wypływu określonej ilości badanego roztworu ze stalagometru.

Metoda ta dała nam następujące wyniki:

a) dla podanego wyżej składu pasty czas wypływu wynosił 56,23 sek.,
b) dla pasty bez emulgatora 54 sek.,
c) dla pasty czeskiej „Nitrosan" 55,9 sek.

Przeprowadzono porównawcze próby rozpuszczalności „Krezotolu" i 30%-wej pasty D.N.O.C. produkcji angielskiej firmy Thamsa i Arthura Wardla, które wykazały minimalne różnice w czasie rozpuszczania. Pasta angielska dawała po kilkugodzinnym staniu około 0,5% osadu, który mimo wstrząśnięcia nie przechodził już do roztworu.

Dla sporządzenia 10 l cieczy do opryskiwań rozprowadza się 100 g pasty D.N.C. niewielką ilością wody, następnie przy stałym mieszaniu dopełnia się wodą do 10 l.

Produkcja preparatów Ochrony Roślin, opartych na solach D.N.C. wymaga rygorystycznego stosowania przepisów bezpieczeństwa i odpowiednich ochronnych ubrań, a to ze względu na ich toksyczność, łatwopalność i wybuchowość. Temperatura rozkładu tych związków waha się w granicach od 350 do 420° C. Zdarzały się również wypadki zatruć śmiertelnych dwunitro-o-krezolem; potęguje on schorzenia serca, nerek, wątroby oraz chorobę cukrową.

Wyprodukowano także sól amonową dwunitro-o-krezolu, która ma własności chwastobójcze. Oparto się przy tym na składzie chemicznym i stałych fizycznych szwajcarskiego preparatu „Stirpan". Preparat ten posiada dobrą rozpuszczalność w wodzie, pH roztworu wodnego 6,8 i w składzie swym zawiera jony amonowe, sodowe i siarczanowe.

Sporządzono szereg kombinacji ilościowych dwunitro-o-krezolu, jego soli sodowej, potasowej i amonowej z różnymi stosunkami siarczanu amonowego i siarczanu sodowego.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń ustalono produkcję następującego preparatu chwastobójczego: soli amonowej D.N.C. i $Na_2SO_4 . 10H_2$ w odpowiednim stosunku wagowym; produkt krystalizuje z wody jako sól podwójna o dobrej rozpuszczalności, pH roztworu wodnego wynosi około 6,5. Wyprodukowany przez Centralne Laboratorium Doświadczalne preparat chwastobójczy w postaci proszku nie posiadał w swym składzie żadnego emulgatora ani też zwilżacza.

W najbliższych miesiącach podejmie C.L.D., dalszą pracę badawczą nad zastosowaniem kazeinianów dla zwiększenia przyczepności preparatów D.N.C.

Prowadzi się także próby otrzymania soli wapnia i baru dwunitro-o-krezolu i bada możliwości ich zastosowania w Ochronie Roślin.

Nierozstrzygnięta pozostaje tylko kwestia, czy preparat ten produkować w postaci proszku czy też jako pastę. Za drugą koncepcją przemawiałby wzgląd na obniżenie kosztów produkcji (odpada konieczność suszenia preparatu) oraz na większe bezpieczeństwo przeprowadzania operacji w środowisku wodnym.

W celu zróżnicowania działania toksycznego dotychczas produkowanej karboliny, a szczególnie w celu spotęgowania jej działania toksycznego na larwy i jaja szkodników, aktualna jest sprawa zastosowania dodatku dwunitro-o-krezolanu sodowego do karboliny. Wybór tego środka oparty był na szeregu doświadczeń, wykonanych przez instytuty krajowe, jak również zagraniczne oraz na fakcie, że różne firmy zagraniczne stosowały i nadal stosują pewien dodatek dwunitro-o-krezolanu, jako środka wzmagającego skuteczność karbolin. Ponieważ już wstępne próby otrzymania karboliny, opartej na ługach posulfitowych, z 6%-wym dodatkiem krezolanu sodowego dały wyniki negatywne, stało się konieczne opracowanie nowego składu karboliny, któraby z dodatkiem krezolanu dawała jednolity preparat.

Próby wykazały, że najlepsze wyniki pod względem trwałości gotowego produktu i trwałości jego emulsji wodnej daje stosowanie jako emulgatorów mydeł talowych i żywicznych.

W skład zmodyfikowanej karboliny wchodzą:

Olej antracenowy, olej gazowy, olej talowy, kalafonia, ług potasowy i woda.

Do tej karboliny dodaje się 6% wagowych dwunitro-o-krezolanu sodowego, przekrystalizowanego i miesza się aż do jego rozpuszczenia w temperaturze nieprzekraczającej 60° C.

W ten sposób otrzymujemy preparat tzw. „Karbolinę B". Posiada ona postać dosyć gęstej masy, o konsystencji półpłynnej, mazistej. Dla wszystkich opracowanych próbek karbolin wykonano obserwacje nad trwałością emulsji wodnych.

Próbki karboliny B, wysłane przez Centralne Laboratorium Doświadczalne do instytutów pochodzą z pierwszej próbnej produkcji na skalę półtechniczną. Zastosowanie odpowiednich zmian technicznych w urządzeniu produkcyjnym dla tej karboliny, tj. zainstalowanie prowizorycznego emulsyfikatora, pozwoliło na wybitną poprawę jakościową preparatu, który produkowany jest obecnie na skalę techniczną.

Dalsze prace nad uszlachetnieniem tej grupy preparatów opryskowych oraz nad wyeliminowaniem surowców importowanych są w toku.

Summary

The preparation and application of sodium and amonium salts of 4,6-dinitro-cresol for plant control is described. The above salts can be added with good result to carboline for more selective toxic action.

Klasyfikacja dokumentacji

T. Zamoyski

Szybka i sprawna realizacja Planu Sześcioletniego opierać się musi na gruntownej podstawie badań naukowo-technicznych. Te zaś z kolei rozporządzać muszą wszechstronną dokumentacją, łatwo dostępną, opracowaną i usystematyzowaną według określonego porządku.

Dlatego też jednym z najpierwszych zadań, jakie stanęły w Polsce przed dokumentacją

naukowo-techniczną, było ustalenie jednolitej klasyfikacji dokumentacji. Do wyboru były dwa możliwe układy klasyfikacyjne: albo układ logiczny, to jest układ systematyzujący dokumenty zgodnie z określonym p l a n e m, albo układ alfabetyczny, to jest układ zgodny z porządkiem alfabetycznym słów, oznaczających przedmiot dokumentów.

W dokumentacji naukowo-technicznej ważniejsze jest systematyczno-logiczne porządkowanie dokumentów, niż przypadkowe gromadzenie pod jednym hasłem literowym przedmiotów, między którymi brak logicznego powiązania. Spośród różnych możliwości w zakresie klasyfikacji logicznej, zatrzymano się na systemie Klasyfikacji Dziesiętnej. Klasyfikacja ta istnieje od szeregu lat, używana jest praktycznie w wielu krajach (m.in.w Polsce) i charakteryzuje się szeroko rozwiniętą nomenklaturą, zwłaszcza w działach naukowych i technicznych. Klasyfikację tę stosuje się też w ZSRR i w Krajach Demokracji Ludowej, które oznaczają symbolami Klasyfikacji Dziesiętnej całą swoją bibliografię i dokumentację naukowo-techniczną. Współpraca gospodarcza między naszymi krajami staje się coraz żywsza, w jej ramach odbywać się będzie celowa i pożyteczna wymiana kart dokumentacyjnych, jest przeto rzeczą wielkiej doniosłości, aby i klasyfikowanie dokumentacji odbywało się według tego samego systemu. W przeciwnym bowiem razie zachodziłaby konieczność przeklasyfikowywania dokumentacji, zamiast korzystania z niej natychmiast po otrzymaniu kart dokumentacyjnych.

Klasyfikacja Dziesiętna — jak każdy system klasyfikacyjny—nie jest bynajmniej doskonała. Nie ulega jednak wątpliwości, że ze wszystkich istniejących systemów ten właśnie jest najbardziej znany, najpowszechniej stosowany i szczególnie pożyteczny dla inżyniera i technika. Pewne symbole Klasyfikacji Dziesiętnej są tak popularne i ogólnie przyjęte, że stanowią łatwy sposób porozumiewania się między krajami, używającymi różnych języków w mowie codziennej i w piśmiennictwie.

Ważne jest przy tym, aby jednolity system klasyfikacyjny pozwolił na natychmiastowe opanowanie prac dokumentacyjnych w różnych branżowych (działowych) ośrodkach dokumentacji naukowo—technicznej. Element czasu jest tu tym donioślejszy, że od szybkiego oddania do użytku dokumentacji naukowo-technicznej zależy w dużym stopniu sprawność prac badawczych, prowadzonych przy możliwie pełnym wykorzystaniu dokumentacji. Nie można więc było pozwolić sobie na luksus długotrwałych i uciążliwych prac nad nowym ogólno-technicznym systemem klasyfikacji i na paroletni — z natury rzeczy — okres poddania próbie życia tego nowego systemu, lecz należało oprzeć się na klasyfikacji istniejącej, łatwo dostępnej i wypróbowanej w praktyce. Takim właśnie systemem klasyfikacyjnym jest Klasyfikacja Dziesiętna.

Stosuje się ją również do klasyfikowania dokumentacji chemicznej. Przed udzieleniem odpowiedzi na pytanie, w jakim stopniu klasyfikacja dziesiętna odpowiada potrzebom chemii, należy pokrótce scharakteryzować jej istotne cechy.

Przyjmując całość wiedzy za jednostkę, klasyfikacja dziesiętna dzieli ją na 10 zasadniczych grup, oznaczonych symbolami cyfrowymi od 0 do 9. Każda z tych grup dzieli się z kolei na dalszych 10 grup itd.; w ten sposób uzyskujemy teoretyczną możliwość dokonywania takiego podziału w nieskończoność. Przez dodanie bowiem następnej cyfry do już istniejących — uzyskuje się nowy symbol, w miarę istotnej potrzeby i rozrostu gałęzi klasyfikowanej wiedzy. Oczywiście, tworzenie nowych symboli nie może się odbywać w sposób nieskoordynowany, chaotyczny i niezależny. Istotną bowiem cechą klasyfikacji dziesiętnej jest jej międzynarodowość, a więc powszechna zgoda używających tej klasyfikacji na wprowadzenie nowego symbolu. Do osiągnięcia tego celu służy pewna określona procedura, zapewniająca właściwy tryb ustalania symboli, a podobna do znanej w Polsce metody układania, publikowania i wprowadzania w życie norm.

System klasyfikacji dziesiętnej ulegał rozmaitym przemianom od chwili ułożenia go przez Deweya w roku 1876. Cenne poprawki i zmiany wprowadził do niego wybitny decymalista radziecki, N. W. Rusinow, który ustalił wiele własnych poddziałów, zwłaszcza w dziedzinie nauk społecznych i filozoficznych. Do oznaczeń, czyli sposobu numerowania poszczególnych pozycji, system dziesiętny przyjmuje cyfrę arabską, jako znak znany i wspólny dla całej cywilizowanej ludzkości. Metoda ta pozwala na jednolitość symboli i uniknięcie stosowania różnorakich znaków w symbolach (np. cyfr rzymskich, liter łacińskich i greckich, dużego i małego

alfabetu itp.), co przyczynia się do wielkiej jasności i czytelności symboli, pomimo nieuniknionej niekiedy ich długości.

Symbole dziesiętne w działach głównych pierwszego stopnia przybrały dzisiaj następującą postać:

0 Dzieła ogólne
1 Filozofia
2 Religia
3 Nauki społeczne i prawne
4 Językoznawstwo
5 Nauki matematyczne i przyrodnicze
6 Nauki stosowane
7 Sztuka i rozrywki
8 Literatura piękna
9 Geografia, życiorysy, historia.

Przy następnym podziale symbole zachowują pierwszą cyfrę działu nadrzędnego i otrzymują z prawej strony cyfrę od 0 do 9; w ten sposób rozwinięcie symbolu ciągnąć można teoretycznie w nieskończoność. Podział więc drugiego stopnia w zakresie np. nauk przyrodniczych przybieże postać:

51 Matematyka
52 Astronomia
53 Fizyka
54 Chemia itd.

Z kolei Chemia dzieli się w sposób następujący:

541 Chemia teoretyczna. Chemia fizyczna. Atomistyka
542 Chemia doświadczalna
543 Chemia analityczna
544 Analiza jakościowa
545 Analiza ilościowa
546 Chemia nieorganiczna
547 Chemia organiczna itd.

Dla przykładu podać można dalszy podział grupy 546 (Chemia nieorganiczna):

546.1/2 Niemetale (Metaloidy)
546.3/9 Metale

Rozwinięcie symbolu jeszcze dalej doprowadza np. do znaku 546. 794 wyrażającego pierwiastek Polon.

Jako przykład bardziej rozwiniętego symbolu może służyć następujący łańcuch:

5	Nauki matematyczne i przyrodnicze
54	Chemia
547	Chemia organiczna
547.5	Związki cykliczne, w szczególności izocykliczne jednordzeniowe.
547.56	Fenole i alkohole aromatyczne
547.562	Fenol
547.562.3	Chlorowcowe pochodne fenolu
547.562.36	Dwuchlorowcowe pochodne fenolu z dwoma atomami różnych chlorowców.
547.562.362	Dwuchlorowcowe pochodne fenolu z jednym atomem fluoru i drugim atomem innego chlorowca
547.562.362.3	Fluorochlorofenol

Jeśli chodzi o tematykę chemiczną, to z samej konstrukcji klasyfikacji dziesiętnej wynika, że musi być ona rozproszona w dwóch działach: nauk przyrodniczych (dział 5) i nauk stosowanych (dział 6). Jest bowiem cechą każdego układu systematycznego, że skupia on dokumenty według ujęcia, rozprasza zaś według przedmiotów, gdyż dokumenty szeregowane są w porządku logicznym. W układzie przedmiotowym natomiast dokumenty skupione są według przedmiotów, rozproszone zaś według ujęcia. W klasyfikacji dziesiętnej przeto trzeba będzie poszukiwać w dwóch działach zagadnień dotyczących np. chloru, mianowicie: w dziale 546.13, jeśli chodzi o ujęcie chemii czystej i w dziale 661.41, jeśli chodzi o ujęcie chemii stosowanej.

Spróbujmy sklasyfikować ten sam fluorochlorofenol w ujęciu chemii stosowanej, a więc technologii chemicznej.

6	Nauki stosowane
66	Technologia chemiczna
668	Różne gałęzie przemysłu organicznego
668.7	Produkty przerobu smoły węglowej
668.74	Pochodne węglowodorów smoły węglowej
668.742	Pochodne fenoli
668.742.11	Chlorowcofenole.

Ponieważ dalszego rozwinięcia już nie ma, przeto fluorochlorofenol w ujęciu technologii chemicznej — a więc np. techniczne otrzymywanie tego produktu — klasyfikować będziemy pod symbolem 668.742.11.

Obok symboli głównych, klasyfikacja dziesiętna używa jeszcze tzw. „poddziałów wspólnych", gdy zachodzi konieczność dodatkowego uwidocznienia następujących cech dokumentu: miejsca, czasu, formy, języka, punktu widzenia,

wreszcie poddziału znamiennego dla danej grupy. Odsyłając czytelnika do szczegółowych tablic i podręczników dotyczących stosowania klasyfikacji dziesiętnej, w tym miejscu podkreślić tylko należy, że wszystkie te cechy symbolizowane są przy pomocy cyfr arabskich oraz najprostszych znaków pisarskich, takich jak: myślnik, nawiasy, cudzysłów itp.

Szczególnie ciekawe i pożyteczne jest zastosowanie w klasyfikacji dziesiętnej pojęcia punktu widzenia, który symbolizuje się cyframi arabskimi umieszczonymi po dwóch zerach, a oddzielonymi od symbolu głównego przy pomocy kropki. Gdybyśmy np. pragnęli oznaczyć dokument, traktujący o technologii fluorochlorofenolu, z punktu widzenia otrzymywania produktu o wielkiej czystości, użylibyśmy symbolu składającego się z dwuch części: symbolu oznaczającego sam produkt 668.742.11 oraz symbolu oznaczającego punkt widzenia produkcji odmian szczególnie czystych 002.65. Całość przeto symbolu jest następująca:

668.742.11.002.65

i wszystkie dokumenty dotyczące tego tematu, bez względu na to, w jakim języku, gdzie, kiedy i w jakiej formie zostały ogłoszone — zbiegną się pod tym symbolem. Na tym właśnie polega wyższość klasyfikacji dziesiętnej nad wszystkimi innymi metodami klasyfikacji.

Należy jednak dążyć do symboli prostych, nie nazbyt długich, umożliwiających szybkie znalezienie interesującego tematu. Do tego celu służą jeszcze indeksy przedmiotowe, które ułatwiają poszukiwania dokumentu z punktu widzenia przedmiotu, nie zaś ujęcia. Każda przeto kartoteka dokumentacyjna, katalog systematyczny itp. powinny być zaopatrzone w pomocniczy instrument poszukiwań, jakim jest alfabetyczny indeks przedmiotowy.

Celem właściwego zaklasyfikowania dokumentu, niezbędne będzie posiadanie odpowiednich tablic klasyfikacyjnych. Po wojnie ukazały się w języku polskim tablice skrócone klasyfikacji dziesiętnej, obejmujące symbole trzycyfrowe. Tablice te wydane zostały przez Główny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej — do użytku działowych Ośrodków dokumentacyjnych. Służą one jednak do klasyfikacji tematów peryferycznych, nie stanowiących przedmiotu głównego zainteresowania poszczególnych Ośrodków. W zakresie specjalności branżowych posiłkować się należy tablicami szczegółowymi, których tłumaczeniem i wydaniem w języku polskim zajmuje się również Główny Instytut Dokumentacji. Do czasu ogłoszenia takich tablic, trzeba używać dostępnych tablic klasyfikacyjnych w językach obcych.

Wydane będą również w polskiej wersji tablice klasyfikacyjne o charakterze pośrednim między tablicami trzycyfrowymi a tablicami szczegółowymi, mianowicie tablice o symbolach sześciocyfrowych, które wystarczają na ogół do klasyfikowania zbioru, nawet większego, lecz wielotematowego. Postawić można ogólną zasadę, że im zbiór dokumentów jest bardziej wyspecjalizowany, tym bardziej szczegółowe tablice są potrzebne do klasyfikacji i odwrotnie, zbiór ogólny nie wymaga tablic szczegółowych.

Dokumentacja chemiczna w Polsce posiłkuje się już symbolami klasyfikacji dziesiętnej, zrozumienie wymowy tej symbolistyki staje się przeto istotną sprawą dla czytelnika.

Stopień przydatności klasyfikacji dziesiętnej do celów dokumentacji chemicznej jest szczególnie wysoki. Pozwala ona z wielką dokładnością zaklasyfikować *każdy*, praktycznie biorąc, dokument w sposób jednoznaczny, co upraszcza i czyni rzeczą łatwą szybkie odszukanie żądanego dokumentu. Znając bowiem symbol klasyfikacyjny, poszukiwacz może *natychmiast* ustalić przy pomocy centralnej kartoteki dokumentacyjnej, jaka mianowicie dokumentacja, dotycząca interesującego go tematu, znajduje się w Polsce.

Wydany staraniem Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce „Kalendarz Chemiczny“ na rok 1950/51 podaje na str. 858 — 867 wyciąg z tablic klasyfikacji dziesiętnej.

Wyciąg ten obejmuje rozwinięte symbole w dziale 54 (Chemia) i w dziale 66 (Technologia chemiczna), ponadto zaś niektóre symbole w zakresie interesującym chemików, np. pewne działy fizyki, inżynierii, techniki sanitarnej. Wyciąg ten nie stanowi bynajmniej wystarczających tablic klasyfikacyjnych, ani nie jest w tym stopniu wyczerpujący, aby mógł posłużyć do zidentyfikowania dokumentu na podstawie symbolu klasyfikacyjnego. Do tych bowiem celów służyć muszą nie wyciągi, lecz pełne czy skrócone tablice klasyfikacyjne. Jest jednak zupełnie wystarczający do zorientowania się bliżej w charakterze i metodzie klasyfikacji dziesiętnej, pozwala pozatem na pierwsze przybliżenie przy klasyfikowaniu dokumentacji chemicznej.

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Modyfikacja metody oznaczania ciepła właściwego cieczy

Notatka laboratoryjna.

Z. Błaszkowska i A. Kotarski

S t r e s z c z e n i e

Opracowano prostą metodę laboratoryjną oznaczania ciepła właściwego cieczy, stanowiącą pewną modyfikację znanej metody „kaloryferu".

Metoda ta, oparta na pomiarach porównawczych, może znaleźć zastosowanie szczególnie w przypadku konieczności operowania stosunkowo małymi ilościami cieczy.

Ciepło właściwe cieczy w najprostszych pomiarach oznaczamy zazwyczaj metodą „kaloryferu"[1]). W przypadkach gdy mamy do rozporządzenia tylko niewielką ilość cieczy, której ciepło właściwe chcemy zbadać, metoda ta nastręcza poważne trudności, zwłaszcza, gdy mamy do czynienia z roztworami wodnymi elektrolitów. Nie można tu użyć zwykłego kaloryferu rtęciowego, gdyż objętość jego jest zbyt duża, aby go móc wprowadzić do małego naczynka kalorymetrycznego. Nie można również posłużyć się kaloryferem metalowym, gdyż ewentualne ciepło reakcji roztworu z metalem mogłoby nam zakłócić pomiar i sfałszować wyniki. Sporządzenie zaś specjalnego zmniejszonego kaloryferu rtęciowego może nie doprowadzić do celu z powodu zbyt małej pojemności cieplnej.

Można natomiast zmodyfikować z powodzeniem zwykłą metodę przez zastosowanie laboratoryjnego termometru pałeczkowego (do 200° lub więcej) z możliwie dużym zbiorniczkiem rtęci, posługując się nim w sposób podobny do sposobu użycia kaloryferu rtęciowego. Zyskujemy na tym to, że przy małej objętości mamy zwiększoną pojemność cieplną dzięki możności odpowiedniego zanurzenia również i części szklanej pałeczki termometru ponad zbiorniczkiem rtęci. Oczywiście należy zachować specjalne ostrożności, aby zanurzenie we wszystkich pomiarach było ściśle jednakowe, tym bardziej, że część szklana zanurzona do kalorymetru posiada pojemność cieplną znacznie większą, aniżeli zbiorniczek rtęci.

Pomiary przeprowadzamy zasadniczo zupełnie podobnie, jak w przypadku użycia zwykłego kaloryferu, z tą różnicą, że termometr, ogrzany początkowo w pewnych ściśle określonych warunkach do dokładnie ustalonej temperatury, przenosimy do cieczy kalorymetrycznej w momencie opadnięcia słupka rtęci do odpowiednio obranej przez nas temperatury, a następnie wyjmując go z cieczy, odczytujemy na nim temperaturę końcową. Takie postępowanie jest podyktowane techniczną trudnością uchwycenia w każdym pomiarze zawsze jednakowej temperatury końcowej na termometrze — kaloryferze.*)

Stosując różne temperatury końcowe możemy łatwo skalibrować dany termometr - kaloryfer na różne ilości ciepła, dostarczone układowi kalorymetrycznemu (o znanej pojemności cieplnej) w zależności od różnych spadków temperatury na tym termometrze.

Poniżej zamieszczone tablice I i II podają jako przykład dane doświadczalne uzyskane dla kalibracji dwóch różnych termometrów - kaloryferów z wodą jako cieczą kalorymetryczną.

*) Bardzo wygodnym sposobem ogrzewania termometru jest umieszczenie go w jednostronnie zatopionej rurce szklanej i ogrzewaniu w piecu do mikrospalań.

Tablica I

Kalibrowanie termometru I

Pomiar	t_o	t_n	Δt	K cal/stop.	$\Delta t'$	Q (cal.)
1	160°	60°	100°	11,198	0,465°	52,071
2	160	50	110	"	0,496	55,542
3	160	40	120	"	0,528	59,125
4	160	28	132	"	0,570	63,829
5	160	20	140	"	0,610	68,308

gdzie:

t_o — temp. początkowa termometru — kaloryferu
t_n — temp. końcowa termometru — kaloryferu
$\Delta t = t_o - t_n$ — różnica temperatur
K — wartość cieplna układu kalorymetrycznego
$\Delta t'$ — przyrost temp. układu kalorymetrycznego
Q — K . $\Delta t'$ — ilość doprowadzonego ciepła przez termometr - kaloryfer.

Załączony wykres ilustruje graficznie zależność Q od Δt, przedstawioną na zasadzie wyników z obu tablic.

Skalibrowany w ten sposób termometr służy jako prosty kaloryfer do pomiaru ciepła właściwego małych ilości cieczy. Ilość kalorii, wprowadzonych do układu kalorymetrycznego zawierającego ciecz badaną, odczytujemy bezpośrednio na krzywej kalibracji.

Należy zwrócić uwagę, że w wielu przypadkach temperatura początkowa 200° może być dla termometru niebezpieczna, jako zbyt wysoka. Zdarzały się wypadki, że termometr pękał przy zanurzeniu do zimnej cieczy kalorymetrycznej. Dlatego też, rezygnując z wyższej dokładności, należy raczej zadowolić się niższą temperaturą.

Należy podkreślić, że wyżej opisana metoda jest w swej istocie metodą ściśle porównawczą. Wykonanie pomiaru ciepła właściwego cieczy badanej sprowadza się do porównania efektu cieplnego, wywołanego przeniesieniem ogrzanego termometru - kaloryferu z danej temperatury raz do wody, drugi raz do cieczy badanej — w ściśle jednakowych warunkach. Woda jest tu więc substancją wzorcową, a kalibrowanie termometru - kaloryferu przez wyznaczenie krzywej jest w istocie swej cechowaniem przyrządu za pomocą substancji - wzorca.[2])

W ten sposób pojęty pomiar, jak każdy pomiar porównawczy eliminuje szereg błędów, pozwalając na pominięcie poprawek trudnych

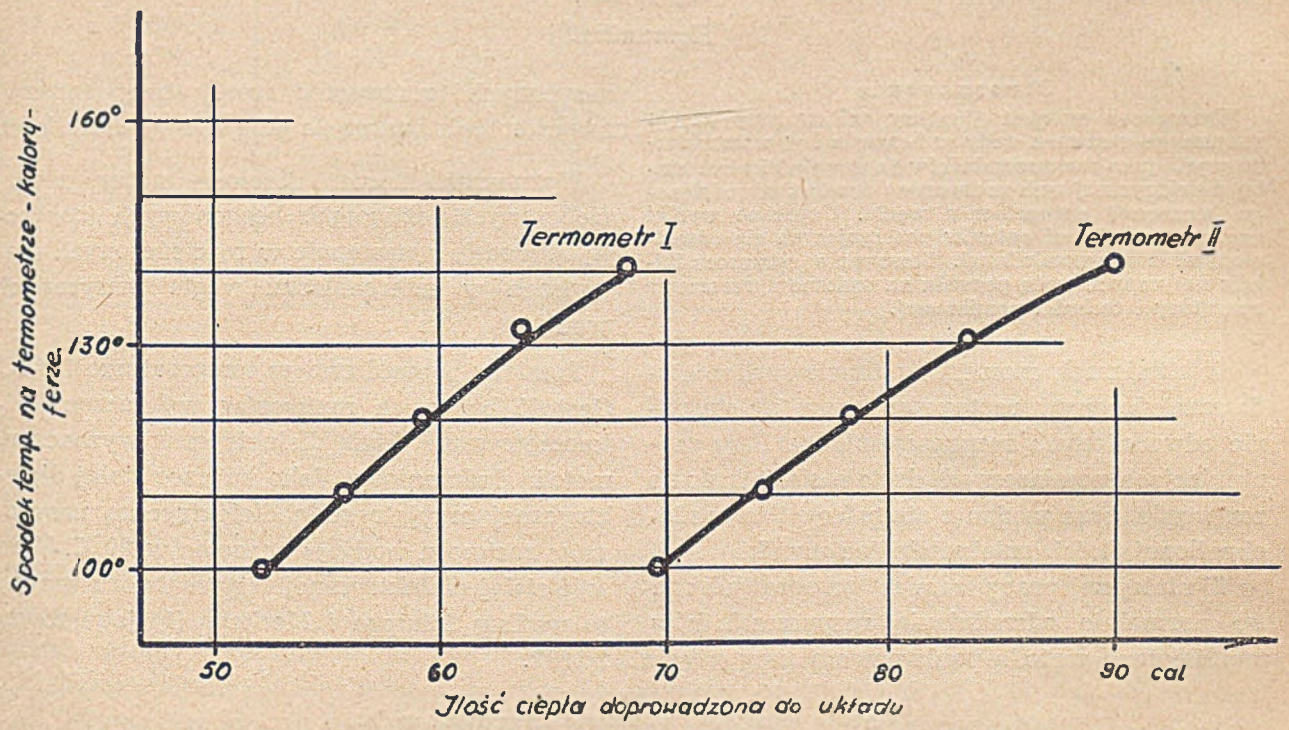
Tablica II

Kalibrowanie termometru II

Pomiar	t_o	t_n	Δt	K cal/stop.	$\Delta t'$	Q (cal.)
1	200°	100°	100°	11,198	0,620°	69,428
2	200	90	110	"	0,664	74,355
3	190	70	120	"	0,699	78,274
4	190	60	130	"	0,748	83,761
5	220	80	140	"	0,805	90,144

Oznaczenia symboli — jak wyżej w tabl. I.

do wprowadzenia. Np. błąd powodowany udzielaniem dodatkowego ciepła przez wystającą bagietkę termometryczną eliminuje się tu praktycznie całkowicie, w szczególności w przypadku badania cieczy o zbliżonym do wody przewodnictwie cieplnym (np. roztwory wodne), gdzie czas trwania okresu głównego w obu pomiarach jest jednakowy.



Zależność między ilością ciepła doprowadzoną do układu kalorymetrycznego a spadkiem temperatury na termometrze-kaloryferze.

W przypadku badania cieczy, różniących się znacznie od wody co do wartości przewodnictwa cieplnego (np. pewne roztwory niewodne lub oleje), można obrać za ciecz wzorcową inną jakąś substancję ciekłą (np. odpowiedni rozpuszczalnik, lub inny olej), której przewodnictwo cieplne jest podobne, a ciepło właściwe dostatecznie dobrze znane.

Pomimo eliminacji szeregu błędów, ostateczny błąd pomiaru jest nieco wyższy, niż błąd przyjęty dla zwykłego „kaloryferu"[1]). Jest to uwarunkowane z jednej strony bardzo małą ilością cieczy pomiarowej, którą dysponujemy, z drugiej strony — większym możliwym błędem doświadczalnym w całkowitej ilości ciepła dostarczonej w pojedyńczym pomiarze do układu kalorymetrycznego. Minimalne bowiem różnice w głębokości zanurzenia termometru - kaloryferu powodują tu nieco większe błędy, niż w przypadku zwykłej metody, operującej znacznie większymi ilościami cieczy kalorymetrycznej.

Summary

A simple laboratory method for specific heat determination of liquids has been proposed. The method is a modification of the known „calorifier" method and is especially suitable when dealing with small amounts of liquid.

Literatura

1. Arndt K., Handbuch der physikalisch - chemischen Technik, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1915, str. 447.
2. Świętosławski W., Chemia i Technika, IV, 153 (1949). O pomiarach fizyko-chemicznych porównawczych.

Stosowanie nasyconych roztworów wody w benzenie i czterochlorku węgla jako rozpuszczalników w pomiarach momentów dipolowych

J. Hurwic

Komunikat)*

Streszczenie

Wyznaczono moment dipolowy aniliny przy użyciu nasyconego roztworu wody w benzenie i w czterochlorku węgla jako rozpuszczalników (z uwzględnieniem stałej dielektrycznej tych roztworów) zamiast odwodnionego benzenu i czterochlorku węgla. Uzyskano wyniki zgodne z wynikami autorów posługujących się odwodnionymi rozpuszczalnikami. Stosowanie rozpuszczalników nasyconych wodą pozwala na znaczne uproszczenie aparatury i techniki pomiarowej.

W pomiarach momentów dipolowych metodą rozcieńczonych roztworów używa się starannie odwodnionych rozpuszczalników. Przy manipulacjach pomiarowych dostaje się jednak do roztworów para wodna z atmosfery, i to w nieokreślonej ilości, zniekształcając wyniki.

W niniejszej pracy, zamiast przeprowadzanego normalnie odwadniania rozpuszczalników, zastosowano metodę porównawczą przy użyciu nasyconych roztworów wody w benzenie i w czterochlorku węgla jako rozpuszczalników.

Wyznaczono moment dipolowy aniliny w rozcieńczonych roztworach benzenowych (nasyconych wodą), a następnie w rozcieńczonych roztworach w czterochlorku węgla (nasyconych wodą).

Pomiary prowadzono w temperaturze 20° C. Gęstość badanych roztworów wyznaczono piknometrycznie. Stałą dielektryczną wyznaczono metodą dudnieniową. Jako wzorzec stałej dielektrycznej przyjęto stałą dielektryczną nasyconego roztworu wody w benzenie w 20°C. Wartość stałej dielektrycznej tego roztworu przyjęto według Schuppa i Meckego (1) jako równą 2,2942.

Wyniki pomiarów w benzenie nasyconym wodą.

Nr porządkowy	Ułamek wagowy aniliny w_2	Gęstość roztworu d_{12}	Stała dielektryczna roztworu ε_{12}	β**)	$\alpha\varepsilon_1$**)	Polaryzacja molowa aniliny P_2 w cm^3
1	0,00000	0,8787	2,2942	—	—	—
2	0,00172	0,8789	2,2994	0,132	3,02	79,73
3	0,00872	0,8798	2,3208	0,144	3,05	79,56
4	0,00966	0,8799	2,3235	0,141	3,03	79,30
5	0,01259	0,8804	2,3332	0,153	3,10	79,85
6	0,02624	0,8821	2,3747	0,147	3,07	78,96
7	0,03254	0,8830	2,3942	0,150	3,07	78,68
8	0,03840	0,8836	2,4128	0,145	3,09	78,56
9	0,04833	0,8850	2,4427	0,148	3,07	78,07
			średnio:	0,145	3,06	

Stąd molowa polaryzacja całkowita aniliny w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim

$$P_{2\infty} = 80{,}1 \ cm^3.$$

Opierając się na założeniu Few i Smitha (3), że suma molowej polaryzacji elektronowej i atomowej $P_E + P_A = 1{,}05 \ R_D$, gdzie R_D jest to refrakcja molowa dla linii D światła sodowego, i przyjmując według tych autorów

$$R_D = 30{,}7 \ cm^3,$$

otrzymujemy na wartość momentu dipolowego aniliny $\mu = 1{,}51 \ D$.

*) Szczegółowy opis pracy ukaże się w „Rocznikach Chemii".

**) Współczynniki β i α są tu użyte w takim znaczeniu jak u Le Fèvre'a i Vine'a (2).

Wyniki pomiarów w czterochlorku węgla nasyconym wodą.

Nr porządkowy	Ułamek wagowy aniliny w_2	Gęstość roztworu d_{12}	Stała dielektryczna roztworu ε_{12}	β	$\alpha\varepsilon_1$	Polaryzacja molowa aniliny P_2 w cm^3
1.	0,00000	1,5939	2,2397	—	—	—
2.	0,00279	1,5912	2,2539	−0,607	5,09	77,07
3.	0,00333	1,5910	2,2572	−0,546	5,25	77,48
4.	0,00552	1,5891	2,2682	−0,546	5,17	76,62
5.	0,00566	1,5889	2,2689	−0,554	5,16	76,74
6.	0,00641	1,5883	2,2727	−0,548	5,15	76,46
7.	0,00970	1,5858	2,2902	−0,524	5,20	76,36
8.	0,01176	1,5838	2,3000	−0,539	5,13	75,95
			średnio:	−0,552	5,16	

$$P_{2\infty} = 76{,}8\ cm^3$$

Przyjmując podaną przez Few i Smitha wartość $R_D = 31{,}2\ cm^3$ otrzymujemy $\mu = 1{,}45\ D$.

Uzyskane wartości momentu dipolowego leżą w przedziale wartości otrzymanych przez autorów, którzy posługiwali się odwodnionymi rozpuszczalnikami. Świadczy to o poprawności zaproponowanej tu metody porównawczej. Metoda ta pozwala na znaczne uproszczenie aparatury i techniki pomiarowej.

Pracownia Pomiarów Elektrochemicznych
Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej
i Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

Lipiec 1950 r.

Summary

A dipole moment of aniline has been determined using a saturated solution of water in benzene and carbon tetrachloride as the solvents, instead of dehydrated benzene and carbon tetrachloride; dielectric constants of the applied solvents have been employed. The results are in agreement with the data obtained by the other authors using anhydrous solvents. On account of the application of the solvents saturated with water both the apparatus and the measurement technique can be much simpler.

Literatura:

1. Schupp R. L., Mecke R., Z. F. Elektrochem, 52, 54 (1948).
2. Le Fèvre R. J. W., Vine H., J. Chem. Soc., 1805 (1937).
3. Few A. V., Smith J. W., J. Chem. Soc., 30 3057 (1949).

Alfa-naftylotiomocznik — selektywna trucizna gryzoniobójcza

D. Imielska i J. Kulesza

Streszczenie

W metodzie otrzymywania alfa-naftylotiomocznika de Clermont'a i Wehrlin'a wprowadzono pewne modyfikacje — polegające głównie na operacjach w atmosferze gazu obojętnego (co jest przedmiotem zastrzeżenia patentowego). Pozwoliło to uzyskać od razu, bez dalszego kłopotliwego oczyszczania, preparat czysty, bezbarwny i bezwonny, nadający się jako selektywna trucizna gryzoniobójcza.

Wstęp

Walka z gryzoniami stanowi zagadnienie o wielkim znaczeniu gospodarczym i sanitarnym. Najpraktyczniejszą i najekonomiczniejszą metodą tej walki jest stosowanie środków chemicznych. Zwalczanie gryzoni sposobami chemicznymi polega na użyciu środków odstra-

szających lub właściwych trucizn gryzoniobójczych, jako trucizn oddechowych i znacznie bardziej rozpowszechnionych trucizn pokarmowych.

Środki odstraszające stosować można w pewnych warunkach, głównie w odniesieniu do szczurów, które wykazują wyraźny wstręt do pewnych woni i konsekwentnie ich unikają. Prace nad takimi środkami dla szczurów prowadzone są również w oddziale Związków Toksycznych.

Trucizny oddechowe. Trujące pary i gazy wydzielane przy spalaniu w specjalnych przyrządach, wtłacza się do chodników gryzoni. Stosowana jest również fumigacja pomieszczeń, nawiedzanych przez gryzonie.

Trucizny pokarmowe. Najskuteczniejszym i najbardziej polecanym sposobem tępienia gryzoni jest stosowanie trucizn pokarmowych, które w postaci trutek, przygotowanych na odpowiednim podłożu, rozstawia się w miejscach nawiedzanych przez gryzonie.

Gryzoniobójcza trucizna pokarmowa powinna być przede wszystkim selektywna — nietoksyczna dla ludzi, zwierząt domowych i ptactwa, powinna działać możliwie szybko przy małych dawkach, w sposób nie powodujący u zatrutych gryzoni wymiotów, zanieczyszczających pomieszczenia i artykuły i umożliwiających pozbycie się trucizny przez organizm, a raczej wywoływać powinna duszność i pragnienie, zmuszające gryzonia do wychodzenia na zewnątrz. Trucizna powinna być również bezwonna, bezbarwna i nie powinna zmieniać własności użytego podłoża.

Chemikalia, stosowane jako gryzoniobójcze trucizny pokarmowe, produkowane są przeważnie w formie past lub pyłów, które są mieszane z podłożem lub rozsmarowywane na przynęcie, albo w postaci roztworu do nasycania zboża dla przygotowania tzw. „zatrutego ziarna".

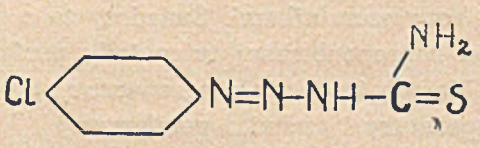
Zagranicą, przed drugą wojną światową, a u nas jeszcze dotychczas stosowane są jako środki gryzoniobójcze prawie wyłącznie preparaty nieorganiczne jak: arszenik, węglan baru, żółty fosfór, fosforek cynku, siarczan talawy. Gryzoniobójcza dawka śmiertelna tych związków jest stosunkowo b. wysoka, są one w niemniejszym stopniu toksyczne dla zwierząt domowych, drobiu i ludzi, a przy stosowaniu wymagają wielkich ostrożności i często powodowały przykre wypadki.

Środkiem, oddawna stosowanym jako trucizna gryzoniobójcza, jest czerwona cebula morska (Urginea albo Scilla maritima), rosnąca na wybrzeżach Morza Śródziemnego. Jest ona stosunkowo nieszkodliwa dla ludzi i zwierząt domowych, poważną jej wadą jest jednak zmienna toksyczność.

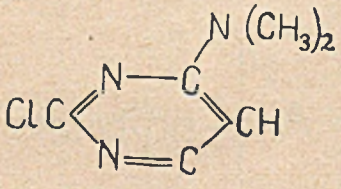
Stosowana jest również strychnina w postaci wolnej lub też siarczanu.

Organiczne środki gryzoniobójcze zaczęły pojawiać się dopiero w ostatnim dziesięcioleciu. Za najbardziej skuteczne uznano: fluorooctan sodowy tzw. preparat „1080" f-my Monsanto (USA) oraz alfa-naftylotiomocznik wyrabiany pod nazwą „Antu" (USA) lub „Krisid" (Anglia).

Najnowsze środki szczurobójcze silniejsze od alfa-naftylotiomocznika opracowane w czasie wojny w Niemczech, głównie: „Muritan" lub „Promurit" (N-p-chloro-fenylo-dwuazotiomocznik):



oraz „Castrix" (2-chloro-4-dwumetyloamino-6-metylo-pirymidyna



(związek ten będzie u nas również opracowany).

Preparaty te są jednak silnie toksyczne dla organizmu ludzkiego i dopiero wyniki przeprowadzanych obecnie badań biologicznych zadecydują o ich przydatności jako trucizn gryzoniobójczych.

Własności alfa - naftylotiomocznika

Jak wykazały liczne badania biologiczne, przeprowadzone za granicą z alfa-naftylotiomonikiem, związek ten można uznać za bezspor-

nie najlepszą truciznę selektywną przeciwko szczurowi buremu, norweskiemu, najbardziej rozpowszechnionemu i najgroźniejszemu z gryzonii szkodliwych.

Dawka śmiertelna powszechnie stosowanych preparatów gryzoniobójczych wynosi w odniesieniu do szczura burego (w mg/kg wagi ciała):

dla	
arszeniku	138,0
węglanu baru	1480,0
fosforku cynku	40,0
siarczanu talawego	15,8
siarczanu strychniny	4,8
świeżej cebuli morskiej	133,0
„ „ „	276,0
fluorooctanu sodu „1080“	0,22
alfa - naftylotiomocznika „Antu“	6,9

Wyniki doświadczeń wykazały, że podczas, gdy najpopularniejsze trucizny — czerwona cebula morska i fosforek cynku — dały tylko 12 — 26% redukcji ilości szczurów, przynęty zawierające 3% alfa-naftylotimocznika spowodowały 93% deratyzację.

Alfa-naftylotiomocznik jest coprawda trucizną powolną i o stosunkowo znacznej dawce śmiertelnej, jednak w odróżnieniu od silniej toksycznych preparatów jak „1080“ i siarczan strychniny, jest związkiem o wybitnej toksyczności selektywnej.

Dawka śmiertelna alfa-naftylotiomocznika wynosi (w mg/kg wagi ciała).

dla	
myszy i psów	mniej niż 100
świnek morskich	100 — 140
królików	powyżej 400
kurcząt	5000

Dla ludzi alfa - naftylotiomocznik jest nietoksyczny, jego współczynnik bezpieczeństwa dla człowieka jest bez porównania większy niż innych środków szczurobójczych.

Ujemną stronę alfa-naftylotiomocznika stanowi to, że nie ma on tzw. „efektu łącznego“ i wszystkie zwierzęta stają się odporne na tę truciznę przy powtarzanym podawaniu.

Poza podanymi wyżej własnościami natury biologicznej, alfanaftylotiomocznik ma również tę zaletę, że jest łatwy do spreparowania, tani, bardzo trwały i praktycznie nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników.

Chemicznie czysty alfa - naftylotiomocznik $C_{10}H_7.NH.CS.NH_2$ krystalizuje w bezbarwnych, przeźroczystych drobnych pryzmatach o temp. topn. 198°C; kryształy te mają smak gorzki, na powietrzu brunatnieją.

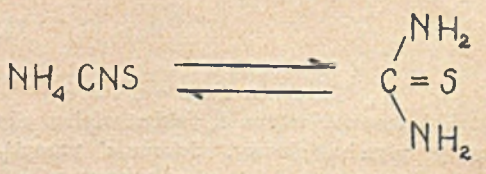
Produkt zanieczyszczony posiada charakterystyczny bardzo trwały nieprzyjemny zapach i fiołkowe zabarwienie różnej intensywności.

Prace własne

Alfa-naftylotiomocznik jako środek gryzoniobójczy nie jest jeszcze w Polsce produkowany. W latach 1946—47 próbowano otrzymywać preparat zwany „Alfantyną“ będący mieszaniną jednopodstawionej pochodnej aromatycznej tiomocznika oraz siarczku metalu użytego w charakterze katalizatora. Tego rodzaju preparat nie posiada jednak zalet czystego alfa-naftylotiomocznika, ponieważ obecność siarczków metali — głównie ciężkich — czyni go toksycznym dla ptactwa i zwierząt domowych. Poza tym nieoczyszczony alfa-naftylotiomocznik posiada woń, odstraszającą szczury od spożycia trutek.

Dlatego też w Instytucie Przemysłu Chemicznego jesienią 1947 r. przystąpiono do opracowania metody otrzymywania czystego bezwonnego alfa - naftylotiomocznika, odpowiadającego zagranicznemu preparatowi „Antu“. Prace w skali laboratoryjnej ukończono wiosną 1949 r., w roku bieżącym metodę tę zastrzeżono wnioskiem patentowym.

Literatura podaje kilka metod otrzymywania alfa - naftylotiomocznika, polegających na kondensacji chlorowodorku alfa - naftyloaminy z rodankami potasowców. Użyty jako substrat reakcji rodanek w pewnych warunkach (powyżej 70°C) ulega charakterystycznej dlań reakcji izomeryzacji na tiomocznik i w tej postaci następuje proces kondensacji z alfa - naftyloaminą:



$$C_{10}H_7NH_2 . HCl + CS(NH_2)_2 = C_{10}H_7NH . CS . NH_2 + NH_4Cl$$

Synteza, wykonana wg podanych w literaturze metod, nie nastręcza żadnych poważniejszych trudności, natomiast otrzymany produkt — surowy alfa-naftylotiomocznik — posiada ciemno-granatową barwę i silny charakterystyczny zapach.

Oczyszczenie surowego alfa-naftylotiomocznika, przeprowadzane wielokrotnie różnymi sposobami, było nadzwyczaj trudne, zwłaszcza dezodoryzacja produktu — warunek jego przydatności jako trucizny szczurobójczej.

Główną przyczyną trudności oczyszczenia surowego produktu i powstających przy tym strat ilościowych jest na ogół słaba rozpuszczalność alfa-naftylotiomocznika i niewielki wybór rozpuszczalników.

Po wypróbowaniu szeregu sposobów oczyszczania surowego alfa-naftylotiomocznika zorientowano się, że trudności oczyszczania tego związku są duże, pod względem technologicznym proces ten nastręczałby wiele kłopotów i byłby nazbyt kosztowny. Wobec tego celem otrzymania produktu czystego i bezwonnego postanowiono zwrócić uwagę na warunki przebiegu samej kondensacji. Za podstawę przyjęto metodę de Clermonta i Wehrlina (Bl./2/25, 242, 1876), polegającą na kondensacji chlorowodorku alfa-naftyloaminy z rodankiem amonowym w roztworach wodnych w temp. łaźni wodnej, odparowaniu wody i wygrzaniu masy poreakcyjnej. Kondensację przeprowadzano z chemicznie czystymi surowcami, stosowano całkowite odbarwienie węglem wyjściowego roztworu chlorowodorku alfa-naftyloaminy i pomimo to produkt otrzymany nie różnił się zupełnie od wyżej opisanych. Podczas ogrzewania zachodziło ciemnienie roztworów, surowy produkt był ciemny i posiadał silny zapach.

Wobec tego zaprzestano dokonywania zmian w fazie ciekłej układu kondensacyjnego i prowadzono je w fazie gazowej.
Kondensacje przeprowadzane w próżni dawały mniejszą wydajność i gorsze produkty.

Wreszcie zdecydowano się reakcję kondensacji prowadzić w atmosferze gazu obojętnego (co jest przedmiotem zastrzeżenia patentowego) — w wyniku uzyskano od razu produkt czysty, bezbarwny i bezwonny, nadający się doskonale jako trucizna na szczury.

Wszystkie operacje, wykonywane z produktem w stanie wilgotnym powinny być w zasadzie również prowadzone w atmosferze gazu obojętnego, w przeciwnym wypadku ulegnie on lekkiemu ściemnieniu i nabierze stałego przykrego zapachu, co jednak daje się łatwo usunąć przez jednorazowe wygotowanie roztworu alkoholowego z węglem odbarwiającym.

Doświadczenia, przeprowadzone ze szczurami w Ośrodku Doświadczalnym, wykazały, że szczury nie chciały przyjmować, względnie przyjmowały bardzo niechętnie trutki z alfa-naftylotiomocznikiem, posiadającym nawet lekki zapach, podczas gdy chętnie spożywały trutki z preparatem bezwonnym, otrzymanym według naszej metody.

Summary

Some modifications have been introduced to the preparation of α-naphtyl-thio-ures by de Clermont's and Wehrlin's method. The main difference which has been secured in Letters Patent consists in working with the inert gas. It is possible to obtain under these conditions a pure, colorless and tasteless substance, effective against rodent animals.

Płyny hamulcowe z surowców krajowych

N. Majchert - Planeta

Streszczenie

Artykuł omawia warunki, jakim winien odpowiadać właściwy płyn hamulcowy, dokonuje przeglądu używanych powszechnie do tego celu surowców i podaje w zakończeniu dobre wyniki zabezpieczenia zestawów hamulcowych przed korozją dzięki zastosowaniu fosforanowania.

Hamowanie pojazdów w większości przypadków jest oparte na zastosowaniu hamulców hydraulicznych.

Impuls rozprężający szczęki hamulca zostaje przekazany od pedału za pomocą odpowiedniego płynu.

Płyn ten zmagazynowany jest w zbiorniku i rurkami doprowadzany do cylinderków, zaopatrzonych w gumowe tłoczki.

Ze względów konstrukcyjnych urządzenie hamulcowe budowane bywa z różnych metali, jak żeliwo (zbiorniczek), stal (cylinderki), mosiądz (rurki) i aluminium (dodatkowe tłoczki). Prócz tego do łączenia rurek stosowana jest guma, z której są również tłoczki. Ponieważ wszystkie te części są w kontakcie z płynem, który pochłania wilgoć z powietrza, a więc posiada własności elektrolitu, istnieją warunki powstawania korozji elektrochemicznej, w wyniku której następuje zniszczenie poszczególnych fragmentów urządzenia i hamulce zawodzą, grożąc katastrofą.

Z drugiej strony, ponieważ płyny hamulcowe muszą nadawać się do pracy w każdym sezonie, powinny posiadać odpowiednią wiskozę w szerokim zakresie temperatur od — 30° do 60°C, dlatego składają się one przeważnie z cieczy organicznych.

Naogół substancje te mają tę wadę, że działają na gumę, powodując pęcznienie tłoczków, które przyklejają się lub miękną, co zatrzymuje działanie hamulców.

Zagadnieniu płynów hamulcowych poświęcono wiele pracy i wypracowano szereg patentów.

Większość z nich poleca używać mieszaninę oleju rycynowego z różnymi alkoholami (butylowym, dwuacetonowym itp.) lub estrami (2 metyloglikolo-1-butylowym, 1-etyloglikolowym, trójoctowym estrem gliceryny, estrem acetogliceryno-butylowym itp.).

Inne przepisy podają mieszaniny różnych estrów, kwasów tłuszczowych, o małej ilości węgli w cząsteczce, furfurolu, metylofuranu itd.

Związki te jednak nie są u nas produkowane i trudno przewidzieć kiedy będą dostępne.

Olej rycynowy, jako surowiec importowany, również należało wyeliminować i opracować płyn w oparciu o krajowe, łatwo dostępne i niezbyt kosztowne surowce.

Wysokie wymagania stawiane tym płynom i skromny asortyment produkowanych w kraju surowców bardzo utrudniały pracę.

Poniższa tabela ilustruje zestawienie dostępnych surowców:

Artykuł	Własności fizyko-chemiczne
Octan etylu Gliceryna	Temp. wrz. + 77°, krzepnięcia — 82° „ „ + 29°, temp. top. + 17,50° pH = 7; c. wł. 1,2568; refrakcja 1,4708
Trójkrezylofosforan	Temp. wrz. 430—440° z częściowym rozkładem, Kwasowość 0,0004%, zawartość wolnych fenoli 1,85%, zawartość estrów 98,1%. Subst. lotnych 0,9%.
Alkohol dwuacetonowy	Temp. wrz. 165—166°, c. wł. 0,931, pH = 7
Alkohol butylowy	Temp. wrz. 114°, pH=6,8 w 113 destyluje 15% W 113—118° destyl. 85%
Mleczan etylu	Temp. wrz. + 155°, b. polecany jako składnik płynów hamulcowych

Dobry płyn hamulcowy powinien odpowiadać następującym warunkom:

Wartości próby	Wartości graniczne
Początk. temp. wrzenia poniżej 100°	$\leq$ 100°
„ „ zapłonu „ 40°	$<$ 40°
Płyn winien zachować jednorodność i klarowność w granicach temp.	—30° do + 60°
Odczyn płynu w gran. 5—9,5	pH 6 do 9,5
„ „ po korozji	pH 6 do 9,5
Płyn nie może powodować pęcznienia gumy	
Lepkość w temp. 30° wyższa od	$<$ 1000 Centistokes.
„ „ +55° nie niższa od	$<$ 3,5 „
Próba zimna (6 dni w — 30°)	Naczyńko pochyla się do poziomu, po 5 sek. powinien płyn wypływać
Korozję bada się po 120 godz. działania płynu na metale w temp. 98 $\mp$ 3°C dopuszczalne straty kor. w mg/cm² pow.	stal — 0,7 aluminium — 0,7 żeliwo — 0,7 mosiądz — 0,5
Pęcznienie gumy po 120 godz. temp. 98 $\mp$ 3° powinno być w granicach	0,125 mm — 1,25 mm.

Straty korozyjne obliczone były ze wzoru

$$\frac{(a - b) - c}{10000} = k \text{ mg/cm}^2$$

gdzie a — ciężar płytki przed korozją
b — „ „ po „
c — ślepa próba „ „
a — powierzchnia płytki w cm²

Po wykonaniu szeregu prób udało się nam otrzymać produkt o odpowiednich własnościach, odpowiadający normom, o minimalnej agresywności korozyjnej.

Płyn składa się z gliceryny, alkoholu butylowego, etylowego i trójkrezylofosforanu. Jednocześnie okazało się, że jest on prawie 4 razy tańszy od płynów niskiej jakości, znajdujących się obecnie na rynku.

Smary rdzochronne do zestawów hamulcowych

Drugim nie mniej ważnym zagadnieniem jest ochrona przed korozją zestawów hamulcowych, umieszczanych w magazynach w fabrykach samochodowych.

Smary używane w tym celu nie mogą oddziaływać na płyn hamulcowy.

Ponieważ dokładne usunięcie smaru z części zestawów jest dość kłopotliwe i zawsze pewna jego część pozostaje w urządzeniu, więc płyn w chwili napełnienia, spłukuje resztki smaru.

W przypadku użycia nieodpowiedniego smaru płyn hamulcowy może zmienić swoją wiskozę, lub ulec rozkładowi.

Nie dysponowaliśmy żadnymi próbkami smarów używanych do tego celu.

Wobec tego musieliśmy oprzeć się na własnych doświadczeniach, zwłaszcza że literatura na ten temat jest bardzo skąpa.

Liczne próby przeprowadzone na różnych surowcach (wazelina, lanolina, oleje, kwasy tłuszczowe) z odpowiednimi inhibitorami, nie dawały zadawalających rezultatów.

Wtedy nasunęła się koncepcja ochrony zestawów przez fosfatowanie. Przeprowadzone próby korozji na tak zabezpieczonych powierzchniach dały bardzo dobre wyniki.

Po 48 godzinach pozostawiania próbek metali w płynie hamulcowym w temp. 60°, nie stwierdzono na nich zmian ujemnych. „Straty na wadze" leżały w granicach 0,0001 — 0,0007 g, czyli w granicach błędu ważenia.

Fosfatowanie prowadzono w 3% wodnym roztworze soli, przygotowanej we własnym zakresie.

Ochrona przez fosfatowanie tym bardziej zasługuje na uwagę, że sam zabieg jest bardzo prosty i tani, a w każdej fabryce samochodów, istnieje urządzenie (zresztą bardzo nieskompli-

kowane) do fosfatowania innych części samochodowych, co jeszcze bardziej upraszcza zagadnienie.

Zabieg ten pozwoli na zaoszczędzenie kosztownych smarów specjalnych, gdyż nawet w przypadku długotrwałego magazynowania wystarczy tylko lekkie napuszczenie powierzchni fosfatowanych zwykłym olejem lnianym lub mineralnym.

Summary

Properties of a good brake oil are discussed. The raw materials used for production of brake oils are surveyed. Brakes can be secured against corrosion by phosphatising.

ZE ŚWIATA

Wpływ wolnego węgla w substancji wiążącej na jakość elektrowęgli i elektrod

W. N. Kryłow, A. S. Połubiełowa, A. G. Bogdanowa

Leningradzki Instytut Technologiczny.

Żurnał Prikładonoj Chimii, tom. XXIII, zesz 4, kwiecień 1950 r.

Smoła powęglowa i pak otrzymywane podczas koksowania węgla są podstawową substancją wiążącą przy wyrobie elektrod i elektrowęgli.

W zależności od naturalnych właściwości węgla kamiennego, sposobu jego przeróbki i typu stosowanych retort, smoły i paki posiadają różnorodny i skomplikowany skład.

Przyjmujemy, iż substancja wiążąca składa się z trzech zasadniczych składników, których wzajemny stosunek warunkuje jej właściwości wiążące i spiekające.

I grupa — substancje α — wolny węgiel czyli ta część substancji wiążącej, która jest nierozpuszczalna w benzolu lub w gorącej pirydynie.

II grupa — substancje β — koksujący węgiel, część substancji wiążącej, która jest nierozpuszczalna w eterze naftowym.

III grupa — substancje γ — substancje zasadniczo lotne, które mają nieznaczne właściwości wiążące i są rozpuszczalne w eterze naftowym.

α substancje nie mają właściwości wiążących. Dodatnia rola wolnego węgla polega w tym wypadku na obniżeniu zawartości tłuszczu substancji wiążącej i zapełnieniu mikroprzestrzeni między poszczególnymi ziarnami suchej mieszaniny. Dodatnie znaczenie substancji α przejawia się tylko do pewnej ich zawartości w substancji wiążącej. Zresztą sprawa ta do dnia dzisiejszego nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniona.

Niektórzy autorzy zalecają 15% zawartości wolnego węgla w substancji wiążącej, inni — 32%. Sprawa ta nie jest jednak dostatecznie uzasadniona i ma być zbadana w przyszłości.

Substancje β mają najwięcej właściwości wiążących i w procesie koksowania (wypalanie wyrobów) najbardziej aktywne znaczenie. Ilość koksującego węgla substancji β dochodzi do 85 — 96% w zależności od temperatury, podniesienie której powiększa ilość skoksowanego węgla.

Substancje γ wykazują podczas koksowania nieznaczne właściwości wiążące i dają niewielką resztę koksującego węgla. Tłumaczy to częściowo ich lotność, skutkiem której prawie całkowicie się ulatniają przy powolnym nagrzewaniu do 300° C. Substancje γ są dobrym rozpuszczalnikiem, obniżają punkt topliwości substancji β i dodatnio wpływają na prasowanie masy.

Podczas mocnego wypalania (np. drobnych wyrobów) podwyższenie temperatury dobrze wpływa na podniesienie koksujących właściwości substancji γ i zawartość koksującego węgla może w nich dojść do 10 — 15%. Takie wypala-

nie jest jednak praktycznie często niewykonalne.

Celem podniesienia koksujących właściwości substancji wiążącej, poddajemy tę ostatnią preparowaniu, usuwając frakcje niskowrzące i podnosząc ilość koksującego węgla.

Jednocześnie jednak z podniesieniem zawartości substancji β , można zaobserwować również podniesienie zawartości substancji α .

W ten sposób samo preparowanie (bez regulowania zawartości substancji α w substancji wiążącej) nie rozwiązuje sprawy specjalnie trwałego węgla.

Autorzy poniższej pracy chcą rozwiązać dwa zagadnienia:

1. Otrzymanie substancji wiążących o różnej zawartości węgla.

2. Badanie wpływu wolnego węgla na jakość wyrobów.

Pierwsze zagadnienie zostało rozwiązane dzięki traktowaniu paków benzolem, następnie przez filtrację i odpędzenie resztek benzolu w próżni (1). W artykule niniejszym zostaje głównie uwzględniony materiał, który dotyczy drugiego zagadnienia.

Część doświadczalna

Charakterystyka stosowanych surowców:

Dla suchej masy elektrod stosowano antracyt doniecki: zawartość popiołu — 4,32%, wilgotność — 1,43%, części lotne 1,64%, ciężar właściwy rzeczywisty 1,597.

Mielenia przepalonego antracytu dokonano w młynie kulowym (w ciągu 24 godzin, obciążenie 8 kg).

Sitowa analiza mielonego antracytu (jako średnia dwóch oznaczeń) podana jest w tabeli 1.

Tabela 1

Analiza sitowa mielonego antracytu

Wymiar otworów w mm	Ilość otworów w sicie	Reszta na sicie (w g)	Reszta na sicie (w %)	Przeszło przez sito (w g)	Przeszło przez sito (w %)
0,175	80	0,24	0,48	49,76	99,52
0,145	100	0,43	0,86	49,33	98,66
0,074	200	29,31	58,62	20,02	40,04
0,061	250	8,50	17,0	11,52	23,04
mniej niż	więcej niż				
0,061	250	11,11	22,22	0,000	0,000

We wszystkich doświadczeniach pozostawał bez zmian wymiar ziarn suchej mieszaniny.

Jako substancja wiążąca był stosowany pak węglowy Koksochemicznych Zakładów w Magnitogorsku.

Charakterystyka paku podana jest w tablicy 2.

Pak preparowano w ciągu 3 godzin w temperaturze 300° przy ciągłym mieszaniu, celem obniżenia w nim zawartości części lotnych i nadaniu mu kruchości i „suchości". Pak można

Tablica 2

Charakterystyka paków

Substancja	Dane analizy				
	Popiół w %	Substancje lotne w %	Temp. zmiękczenia (w °C)	Rzeczywisty cięż. wł.	Wolny węgiel (w %)
pak wyjściowy	0,16	61,3	81,1	1,278	26,58
pak prep. suchy	0,18	54,56	95 6	1,281	30,24

wtedy lepiej przechować i dobrze sproszkować. Czas i temperatura zostały oznaczone w doświadczeniach wstępnych.

Otrzymanie paku o minimalnej zawartości wolnego węgla

Część paku, otrzymaną po preparowaniu, poddano dalszej przeróbce, celem otrzymania paku o minimalnej zawartości węgla. Dokonane to zostało w sposób następujący: Preparowany i drobno zmielony pak poddano ostrożnemu wrzeniu z benzolem w ciągu godziny w kolbach Erlenmeyera z chłodnicą zwrotną na łaźni piaskowej. Osad wolnego węgla został odsączony, a przesącz odparowany na łaźni piaskowej pod normalnym ciśnieniem (benzol skraplał się w chłodnicy) a następnie w próżni. Odparowywanie zakańczano w momencie ukazania się żółtych substancji lotnych (dobrze widocznych). Pak następnie wydobywano i dokładnie rozdrabniano po ostudzeniu. Za pomocą reakcji z wapnem chlorowanym sprawdzano, czy węgiel został dokładnie oddzielony.

Charakterystyka otrzymanego w ten sposób paku jest następująca: zawartość popiołu 0,05%, części lotne — 69,14%, temperatura zmiękczenia — 59,7°, wolny węgiel — 1,87%, koksujący węgiel — 28,99%.

Otrzymanie paku z określoną zawartością wolnego węgla

Pak otrzymany w sposób powyższy stapiano z wyjściowym pakiem preparowanym w różnych stosunkach, celem otrzymania różnych paków doświadczalnych o różnej zawartości wolnego węgla. Charakterystykę tych paków podaje tablica 3.

Tabela 3

Charakterystyka paku

Wolny węgiel (w %)	Temp. zmiękcz. (w °C)	Substancje lotne (w %)	Koksujący węgiel
1,87	59 7	69,14	28,99
4,82	63,5	67,72	27,56
10,70	70,3	65,42	23,80
15,81	77,2	62,31	21,88
20,24	84,5	60,28	19,48
25,27	96,0	57,17	17,56
30,24	95,6	54,58	15,18

Metoda sporządzania i zbadania próbek

Ilość substancji wiążącej, jaką stosowano dla wyrobu próbek doświadczalnych została obliczona na podstawie następującego wzoru.

$$X = \frac{D \cdot P \left(1 + \frac{P}{100}\right)}{d + D \frac{P}{100}\left(1 + \frac{P}{100}\right)}$$

gdzie dla poszczególnego wypadku P = 30%,

$$d = 1{,}59,\ D = 1{,}28,\ p = 12\%$$

skąd

$$X = \frac{1{,}28 \cdot 30\ (1 + 0{,}12)}{1{,}59 + 1{,}28 \cdot 0{,}3\ (1 + 0{,}12)} = 22\%$$

Dla paku o minimalnej zawartości wolnego węgla zostały dodatkowo przygotowane próbki, w których było od 20 — 24% substancji wiążącej. Prasowanie próbek zostało dokonane w nagrzanej formie do prasowania pod ciśnieniem 1.500 kg/cm², czas trwania procesu — 1 minuta.

Wszystkie przygotowane próbki miały następujące wymiary: średnica — 50,5 mm, wysokość — od 17—19 mm, średni ciężar 55 gr. Ilość próbek z każdym poszczególnym pakiem wynosiła 10 — 12 sztuk.

Wypalanie próbek dokonane zostało podług przyjętego wykresu przy wzroście temperatury po 25° na godzinę do 600°C, po 50° na godzinę w granicach od 600 do 800° i po 150° na godzinę do temperatury od 800 do 1.250°C. Czas trwania 1 godz.

Tabela 4

Zawartość wolnego węgla w paku (w % po benzolu)	Zawartość paku w masie (w %)	Właściwy opór elektrycz. ($R mm^2/m$) .)	Wytrzymałość na miażdżenia (kg/cm^2 ..)	Cięż. wł. pozorny ...)	Ciężar wł. rzeczywisty ...)	Porowatość (w %)
1,87	22	59,3	597	1,377	1,738	20,77
4,82	22	58,5	625	1,417	1,740	18,56
10,7	22	54,6	725	1,424	1,742	18,26
15.81	22	30,3	978	1,502	1,740	13,68
20,24	22	42,5	948	1,491	1,740	14,30
25,27	22	52,4	925	1,362	1,742	21,82
30,24	22	53,2	802	1,365	1,740	21,55
1,87	20	55,6	653	1,421	—	—
1,87	24	68,6	670	1,387	—	—
30,24	24	45,0	935	1,435	—	—

.) średnia z 5 — 6 oznaczeń ..) średnia z 3 oznaczeń ...) średnia z 2 oznaczeń

Pomiary właściwego oporu próbek zostały dokonane przy pomocy ampero-woltomierza przy ciągłym ciśnieniu kontaktowym 25 kg/cm^2, które osiągano przy pomocy prasy.

Mechaniczna wytrzymałość ich była wypróbowana na prasie Amslera. Porowatość próbek oznaczano na przyrządzie prof. N. F. Żurawlewa, w którym pomiary poziomu wody w naczyniu pomiarowym przed i po zanurzeniu próbki oznaczano przy pomocy szklanej igły połączonej ze skalą. Próbkę pokrywano cienką warstwą szelaku, celem uniknięcia przesiąkania wody.

Rezultaty badania próbek, otrzymane średnie dane podano w tabeli 4.

Wnioski

1. Ilość wolnego węgla substancji wiążącej odgrywa zasadniczą rolę i zupełnie zmienia jakość wyrobów.
2. Właściwy opór elektryczny próbek posiada wyraźnie minimum przy zawartości wolnego węgla w substancji wiążącej w ilości około 16%.
3. Mechaniczna wytrzymałość próbek gwałtownie wzrasta (1,63 razy) przy zawartości wolnego węgla w substancji wiążącej w ilości około 16%.
4. Wolny węgiel powiększa ścisłość wyrobów tylko do pewnej jego procentowej zawartości w substancji wiążącej (do 16%), po czym nadmiar wolnego węgla jedynie zwiększa porowatość substancji węglowej.
5. Dozowanie paku w suchej mieszaninie ma duże znaczenie. Przy użyciu paku o małej zawartości wolnego węgla (1,87%) należy unikać nadmiaru jego w masie (optimum 20%). Przy użyciu paku o dużej zawartości wolnego węgla (do 30,24%) można w masie stosować duże jego ilości (do 24%).

Dozowanie paku jest więc zależne od zawartości w nim wolnego węgla.

Zawartość substancji lotnych i węgla koksującego w paku jest sprawą bardzo istotną, optimum osiągamy przy zawartości substancji lotnych 62% i koksującego węgla 22%. Powyższe dane odnoszą się do wolnego węgla po benzolu. Przy oznaczaniu wolnego węgla po pirydynie liczby te będą mniejsze o 4—5%, czyli optimum będzie wynosiło 11—12% wolnego węgla.

B.O.

Literatura

1. W. N. Kryłow i A. S. Połubiełowa. Sposob połuczenija elektrougolnych izdelii. Awtorskoje swidietielstwo Nr 76511 (1949)
2. W. N. Kryłow. Proizwodstwo ugolnych i grafitirowannych elektrodow. ONTI (1939).

Wpływ siarczanów żelaza na katalizator wanadowy przy produkcji kontaktowej kwasu siarkowego

I. G. Lesochin, D. G Traber i I. P. Muchlenow, Jurnał Prikładoj Chimii Nr 4, 1950.

Przy stosowaniu kontaktowych mas wanadowych w przemyśle kwasu siarkowego, obserwujemy często powstawanie na górnej powierzchni katalizatora twardych powłok, zwłaszcza w miejscach jego zetknięcia z rurami do wymiany ciepła. Powłoki te składają się z częściowo uszkodzonych granulek katalizatora, sklejonych gęstą masą o zabarwieniu różowawym w różnych odcieniach. Masa ta normalnie zawiera w różnych stosunkach siarczany żelaza, wanadu i innych metali, wchodzących w skład katalizatora. Tworzenie tych powłok pociąga za sobą stopniowe zwiększanie oporu w aparaturze kontaktowej, zakłócenia wymiany ciepła, spadek aktywności katalizatora i całkowitą dezorganizację procesu.

Opisane poniżej badania wyjaśniły przyczynę powstawania wyżej wspomnianych powłok na masie kontaktowej i wykazały niesłuszność poglądu Siecke (1), przyjmowanego dotychczas bez sprawdzenia, że zaburzenia te powodowane są przez siarczan żelaza, który tworzy niskotopliwy eutektyk z wanadową masą kontaktową.

Do przeprowadzenia doświadczeń stosowano zespół laboratoryjny, podobny do zespołu do badania mas kontaktowych, opisanego przez Boreskowa (2). Przy badaniach użyto normalny techniczny katalizator, nasycony uprzednio gazami siarkowymi. Dla uniknięcia, możliwych przy małych ilościach gazu, omyłek w określaniu aktywności, przyjmowano objętościową szybkość strumienia gazu 200, tzn. czterokrotnie większą od średniej szybkości w praktyce przemysłowej. Jako gaz stosowano powietrze z 7% SO_2.

W pierwszej części prób siarczan żelaza mieszano mechanicznie z katalizatorem. Dwie próby przeprowadzono z siarczanem żelazawym, który suszono, rozcierano na proszek i w postaci $FeSO_4.H_2O$ wsypywano jednocześnie z katalizatorem do pieca kontaktowego. W jednej z prób w taki sam sposób dodawano $Fe_2(SO_4)_3.4H_2O$, przygotowany sposobem podawanym przez Milbauera i Quadrata (3). Katalizator załadowany pracował w gazie 7% w ciągu 24 — 30 godzin przy normalnych temperaturach procesu kontaktowego (450° — 575°), potem określano jego aktywność, tj. procent przemiany.

Następnie katalizator przedmuchiwano powietrzem w temp. 500° w ciągu 1,5 — 2 godzin i wyładowywano z aparatu kontaktowego.

Tabela 1

Wpływ domieszki mechanicznej siarczanu żelaza na aktywność katalizatora wanadowego.

Temperatura katalizatora w°C	% przemiany				Uwagi
	czysty katalizator	katalizator +3,8% $FeSO_4$	katalizator +5% $FeSO_4$	katalizator +7% $FeSO_4$	
450	91,0	89,0	88,5	87,4	3,8% $FeSO_4$ odpowiada 5% $Fe_2(SO_4)_3$, które rzeczywiście było mieszane z katalizatorem w próbie przy 450°.
485	93,8	93,4	93,4	93,3	
500	93,6	—	93,5	93,5	

Jak widać z tablicy nr 1 aktywność katalizatora obniżyła się widocznie tylko przy najniższej temperaturze (450°).

Struktura granulek katalizatora w przebiegu prób nie uległa zmianom, spiekania nie zaobserwowano. Na powierzchni granulek spostrzegano oddzielne czerwonawe pyłki Fe_2O_3. Prawie cały domieszany siarczan odnaleziono w postaci drobnego bezwodnego, szaro - żółtego proszku, który pozwalał się z łatwością odsiać od granulek katalizatora. Skład tego proszku jest niezależny od zastosowanego siarczanu (żelaza-

wego czy żelazowego) i w bardzo małych granicach waha się w zależności od temperatury i od czasu przedmuchiwania powietrzem. W opisanych próbach proszek składał się: w pierwszej z 80,5% $Fe_2(SO_4)_3$ i 19,5% Fe_2O_3, w drugiej — odpowiednio: 82,2% i 17,8%, w trzeciej — 82,5% i 17,5%.

Jak wykazują dane analizy siarczan żelazawy w warunkach aparatu kontaktowego przechodzi w siarczan żelazowy i częściowo dysocjuje na Fe_2O_3 i SO_3. Skład produktów praktycznie nie zależy od składu soli użytej do doświadczenia ($FeSO_4$ czy $Fe_2(SO_4)_3$).

Rezultaty prób wykazały, że mechaniczna domieszka siarczanu żelaza do masy kontaktowej nie ma prawie wpływu na aktywność katalizatora. Nieznaczne obniżenie procentu przemiany można wytłumaczyć izolowaniem powierzchni katalizatora przez proszek siarczanu żelaza. Stopienia katalizatora z siarczanem nie obserwowano.

W literaturze spotykamy opisy z praktyki przemysłowej, podające wypadki, gdy na kilka aparatów kontaktowych, pracujących w warunkach jednakowego osuszania i oczyszczania gazów, powłoki szkodliwe tworzyły się tylko w tych, które podlegały gwałtownym obniżeniom temperatury, skutkiem niespodzianego zatrzymania czy zakłóceń w procesie technologicznym. Jednocześnie w pozostałych aparatach nie obserwowano powłok, tylko szary pył na górnej warstwie katalizatora.

Inżynierowie japońscy Kijura (4) oraz Osame i Hirai (5) obserwowali również w warunkach fabrycznych nagromadzanie siarczanu żelaza w górnych warstwach masy kontaktowej w postaci drobnego proszku, który nie spiekał się z katalizatorem i nie wywoływał obniżenia jego aktywności.

Po przeprowadzeniu przytoczonych prób, wykonaliśmy analizy warstw bardzo grubej powłoki, która utworzyła się w górnej części półkowego aparatu kontaktowego. Aparat ten pracował przy zwiększonej wilgotności gazu i z długimi przerwami, w czasie których temperatura górnej warstwy katalizatora (nie przedmuchiwanego suchym powietrzem) spadała poniżej 400° (raz nawet do 345°). Analizy wykazały, że przy ogólnej grubości powłoki 90 mm, zawiera ona żelazo tylko do głębokości warstwy 50 mm. Pozostała warstwa składa się z częściowo uszkodzonych granulek katalizatora, sklejonych siarczanami jego znanych składników.

Oczywiście więc wysunięta przez Siecke i przyjęta przez wielu specjalistów teoria o tworzeniu eutektyku siarczanu żelaza z katalizatorem nie jest słuszna.

Należy wziąć pod uwagę, że w aparatach kontaktowych powłoki tworzą się w miejscach narażonych na największe wahania temperatury i w których możliwe jest ochłodzenie do punktu kondensacji kwasu siarkowego. Za przyczynę tworzenia się powłok należy uważać kondensację kwasu siarkowego na masie kontaktowej podczas ochładzania aparatury w czasie jej zatrzymania, czy też przy jakichś zaburzeniach w procesie technologicznym.

Skondensowany kwas siarkowy wymywa z granulek katalizatora jego aktywne składniki i jednocześnie rozpuszcza żelazo rur do wymiany ciepła, tworząc siarczany. Po podwyższeniu temperatury nadmiar kwasu siarkowego zostaje odparowany, a siarczany żelaza i metalicznych składników katalizatora pozostają w postaci różowawej substancji, wiążącej granulki katalizatora i tworzącej w ten sposób powłokę. Przy tym siarczan żelaza rozkłada się tworząc stan równowagi: $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3$. Równowaga ta przy podwyższeniu temperatury przesuwa się na prawo.

To samo zjawisko zachodzi w górnej warstwie katalizatora w aparatach półkowych, gdzie kwas siarkowy rozpuszcza aktywne składniki katalizatora i zendrę, przyniesioną w postaci drobnych pyłków przez gaz z przewodów.

Aby nie dopuścić do tworzenia powłok w aparatach kontaktowych, należy wyeliminować możliwość kondensacji kwasu siarkowego przez staranne suszenie gazu, dokładne oczyszczanie od par siarkowych, a — w wypadku obniżenia norm osuszania i oczyszczania gazu — przez utrzymywanie podwyższonej temperatury masy kontaktowej.

Należy zauważyć, że w praktyce fabrycznej nierzadkie są wypadki, kiedy aktywność katalizatora, na którym w czasie przerwy w pracy aparatury skondensował się kwas siarkowy, zostaje przywrócona dopiero po nagrzaniu do 480—490°C, a to znaczy, że w warunkach czynności adsorpcyjnej katalizatora temperatura kondensacji kwasu siarkowego podwyższa się znacznie.

Druga seria prób została przez nas przeprowadzona w celu wyjaśniania wpływu siarczanu żelaza, wprowadzonego w skład katalizatora.

Przemysłową masę kontaktową mielono i mieszano w różnych stosunkach z $FeSO_4.H_2O$ i z $Fe_2(SO_4)_3.4H_2O$. Mieszaninie nadawano konsystencję ciasta przy pomocy dodatku wody destylowanej, granulowano i suszono w strumieniu suchego powietrza w temperaturze 400°. Katalizator przerobiony w ten sposób bez domieszki siarczanu różnił się od przemysłowego tylko mniejszą porowatością i cokolwiek obniżoną aktywnością. Przygotowane próbki mieszaniny z siarczanem były przed suszeniem koloru szaro - zielonego, po suszeniu zaś nabierały barwy od żółtej (2% $FeSO_4$) do ceglasto - czerwonej (10% $FeSO_4$). Ceglasta barwa powstaje skutkiem rozkładu siarczanu przy suszeniu i powstawaniu Fe_2O_3.

Przygotowany w ten sposób katalizator był badany dokładnie tak, jak w pierwszej serii prób. Do każdej próby brano 10 g mieszaniny katalizatora z siarczanem, dlatego dla dokładnego porównania aktywności próbek nie wystarcza określenie procentu przemiany, wyliczano więc stałe szybkości reakcji pg znanego równania (2):

$$K = \frac{a^{1/2}}{\tau_\Phi}\left(X_T^{1/2} \ln \frac{X_T^{1/2} + X^{1/2}}{X_T^{1/2} - X^{1/2}} - 2\,X^{1/2}\right)$$

Wyniki drugiej serii doświadczeń podano w tablicy nr 2. Po wyładowaniu z aparatury próbnej katalizator nie wykazywał zmiany struktury ziarn. Spiekania nie zauważono.

Analiza wykazała, że całkowita ilość żelaza występuje w postaci żelaza trójwartościowego.

Tablica 2

Wpływ siarczanu żelaza, wprowadzonego do katalizatora przy jego przygotowywaniu.

Zawartość $FeSO_4$ w katalizatorze w %	Temperatura 450°		Temperatura 485°		Uwagi
	X	K	X	K	
0	0,895	10,5	0,925	16,8	
2	—	—	0,915	15,4	
3,8	0,824	7,6	0,905	14,2	w rzeczywistości: 5% $Fe_2(SO_4)_3$
5,0	0,800	6,8	0,897	13,5	
6,7	0,750	5,7	0,879	11,9	w rzeczywistości: 8,8% $Fe_2(SO_4)_3$
7,0	—	—	0,875	11,9	
10,0	0,588	3,1	0,835	9,8	

Wyniki powyższych prób wykazują, że siarczan żelaza wprowadzony do katalizatora przy jego przygotowaniu ponad normalne składniki wywołuje obniżenie aktywności wprost proporcjonalne do procentu zawartości żelaza.

Współczynnik zatrucia α wyliczono ze wzoru:

$$\alpha = \frac{2{,}303}{g} \cdot \lg \frac{K_n}{K_k}$$

gdzie g — ilość siarczanu żelaza (w g na 1 l masy kontaktowej),

K_n — stała szybkość reakcji na czystym katalizatorze,

K_k — stała szybkości reakcji na katalizatorze, zawierającym siarczan żelaza.

Współczynnik zatrucia przy temperaturze 450° — $\alpha_{450} = 0{,}022$, przy temp. 485° — $\alpha_{485} = 0{,}010$.

Jednocześnie wiadomo, że żelazo wprowadzane w niewielkich ilościach do katalizatorów wanadowych przy ich przygotowaniu nie wywołuje obniżenia aktywności. Holmes i Elder (6) przygotowali szereg próbek takich katalizatorów, wykazujących znaczną aktywność. Poza tym w ZSRR stosują w przemyśle katalizatory, zawierające w swym składzie pewną zawartość żelaza. Znaczy to, że działanie szkodliwe żelaza przejawia się w katalizatorze tylko wówczas, gdy jest ono dodane przy jego przygotowaniu w stosunku ponad optymalnym tlenków w katalizatorze.

Należy zauważyć, że dodawaliśmy do katalizatora siarczan żelazawy, przypuszczając na zasadzie prac. Neumanna (7,8), że taki siarczan może istnieć w warunkach katalizy. Doświadczenia nasze wykazały jednak, że w warunkach katalizy żelazo dwuwartościowe całkowicie przechodzi w trójwartościowe. W dalszym ciągu nieobecność związków żelazawych w tych warunkach potwierdziliśmy przez zbadanie przemysłowej aparatury kontaktowej. W ten sposób doświadczenia nasze raz jeszcze potwierdzają wnioski Boreskowa (9) o niesłuszności teorii Neumanna, który tłumaczy katalizę SO_2 na tlenku żelaza przy temperaturach poniżej 600° tworzeniem $FeSO_4$ w charakterze związku przejściowego.

Wnioski.

1. Siarczan żelaza, wprowadzony mechanicznie na masę kontaktową, nie działa na katalizator w temperaturze procesu w aparatach kontaktowych. Przyjęty w literaturze technicznej pogląd Siecke, że siarczan żelaza powoduje tworzenie powłok na powierzchni katalizatora w aparatach kontaktowych jest niesłuszny.

2. Za przyczynę tworzenia się tych powłok należy uważać kondensację kwasu siarkowego przy obniżaniu temperatury w aparatach. Kwas siarkowy rozpuszcza aktywne składniki katalizatora, a także pył zendry żelaznej, przyniesiony przez gazy z rur. Przy podwyższeniu temperatury w aparaturze kontaktowej część skondensowanego kwasu siarkowego zostaje odparowana, a pozostaje powłoka z granulek katalizatora, sklejonych siarczanami metali.

3. Siarczan żelaza, dodany do katalizatora przy jego przygotowaniu, ponad optymalny stosunek składników, obniża aktywność katalityczną w stosunku prostym do ilości dodanego żelaza. Współczynnik zatrucia ($FeSO_4$) :

$$\alpha_{450} = 0{,}022; \quad \alpha_{485} = 0{,}010$$

Literatura

1. Siecke, Metall und Erz, 20 (1937).
2. Malin, Boreskow i in. Technołogia siernoj kisłoty i siery (1941).
3. Milbauer u. Quadrat, Z. anal. Chem, 50, 601 (1911).
4. Kijura, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 315 (1939).
5. Osame a. Hirai, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 434 (1939).
6. Holmes a. Elder, Ind. Eng. Chem. 22, 471 (1930).
7. Neumann u. Goebel, Z. Elektroch., 34, 734 (1928).
8. Neumann u. Heintke, Z. Elektroch., 43, 246 (1937).
9. Boreskow i Sokołowa, Z. F. Ch., 18, 87 (1941).

H. S.

Szybka analiza ogólna żużla wielkopiecowego

H. Schurk & N. Konopik

I Laboratorium Chemiczne Uniw. w Wiedniu. *Öster. Chem. Zeitung Nr 4, 1950.*

Analizę żużla żelaznego przeprowadza się normalnie, jeśli chodzi o szlaki krzemianowe, pg metod właściwych dla krzemianów [1], [2]) jeśli mamy do czynienia z żużlami tlenkowymi (zawartość $SiO_2 < 15\%$) postępuje się analogicznie, jak przy analizie rud żelaznych i manganowych. [1], [2])

Następujące składniki wymagają tu oznaczenia: krzemionka, tlenki żelaza, glinu, manganu, wapnia i magnezu, siarka w siarczkach i kwas fosforowy.

Dotychczas przy analizie żużla najczęściej stosowane są jeszcze oznaczenia wagowe. to samo ma miejsce przy poszczególnych analizach w zakładach przemysłowych, gdzie stosuje się czasem aż pięciokrotne odważki, [3]) co jest specjalnie wówczas niekorzystne, gdy żużel jest trudno rozpuszczalny i wymaga każdorazowo wstępnego przygotowania do analizy.

Wypracowaliśmy przeto metodę analizy, która pozwala na oznaczenie wszystkich składników żużla z wyjątkiem krzemionki przez miareczkowanie i która posiada następujące zalety:

a) S z y b k o ś ć wykonania: pełną analizę żużla o podanym składzie można przeprowadzić w ca 8 godzin.

b) Dla przeprowadzenia całkowitej analizy potrzebne są tylko d w i e o d w a ż k i (w razie nieobecności siarki w postaci siarczków — tylko jedna).

c) D o k ł a d n o ś ć — otrzymane wyniki są równorzędne z otrzymanymi na drodze oznaczeń wagowych.

Zasadniczo zastosowano tutaj ogólnie znane metody oznaczeń, zbadano ich przydatność dla celów analizy żużla, ewentualnie zmodyfikowano je w miarę potrzeby. Jedynie reakcja bizmutanowa [4]) dla oznaczania manganu została zbadana zasadniczo; znacznie uproszczona stanowi ona obecnie szybką i prawdziwie dokładną metodę oznaczania tego pierwiastka.

Metoda nasza może mieć zastosowanie przy analizie żużli (z wielkich pieców, pieców Siemensa-Martina, żużli fosforanowych), jak również przy analizie tlenkowych i krzemianowych rud żelaznych i manganowych.

Zasada przebiegu analizy

Przygotowanie do analizy przeprowadzamy przy pomocy kwasów lub przez stapianie z Na_2CO_3 + K_2CO_3 (czas trwania 1 godzina).

Krzemionka — odparowanie $HClO_4$, ważenie, jako SiO_2 (czas trwania ~ 1 godzina).

Żelazo, glin i kwas fosforowy oddzielamy od manganu, wapnia i magnezu najczęściej przy pomocy metody octanowej (czas potrzebny ~ 1/2 — 3/4 godziny), a następnie oznaczamy:

Żelazo — metodą Zimmermann-Reinhardt'a z $KMnO_4$, **glin — przez** miareczkowanie soli glinowej 8-oksychinoliny przy pomocy $KBrO_3$ [6]) (łączny czas ~ 1,5 godziny), **kwas fosforowy** — przez mianowanie związku kwasu fosforo-molibdenowego z 8-oksychinoliną przy pomocy $KBrO_3$ [7]) (czas wymagany ~ 1/2 — 3/4 godziny).

Mangan oddzielamy od wapnia i magnezu i oznaczamy metodą bizmutanową (łączymy czas ~ 1 godzina.

Wapń i magnez — najpierw wspólnie: mianowanie żelazocjanków przy pomocy $KMnO_4$ [8]). Magnez obok wapnia: miareczkowanie soli magnezowej 8-oksychinoliny [8]) (czas trwania ~ 2 godziny).

Siarka w siarczkach: jodometrycznie w oddzielnej odważce[9]) (czas trwania ~ 1/2 godziny). Ponieważ oznaczenie siarczków może być łatwo wykonane podczas przygotowania do analizy, można, przy pewnej wprawie, wykonać zupełnie dokładnie całkowitą analizę w ciągu 8 godzin.

Uwagi dotyczące poszczególnych oznaczeń

Postępowanie wstępne i wydzielenie krzemionki nie wymagają bliższego omawiania.

Dla oddzielenia Fe, Al i kwasu fosforowego od Mn, Ca i Mg stosujemy z reguły metodę octanową. Jeśli Mn był już uprzednio oznaczony ilościowo (prawdopodobnie zawsze przy żużlach manganowych), można zastosować szybszą metodę wytrącania przy pomocy amoniaku w obecności większej ilości NH_4Cl; wytrącone przy tym małe ilości manganu nie przeszkadzają ani przy oznaczaniu Fe czy Al, ani — kwasu fosforowego. Jeśli stosunek Fe : P_2O_5 jest mniejszy niż 5 : 1 (żużle fosforanowe) należy dodać dostateczną ilość $FeCl_3$ dla całkowitego strącenia kwasu fosforowego, a Fe oznaczyć w oddzielnej odważce.

Oznaczenie żelaza metodą Zimmerman-Reinhardt'a nie przedstawia żadnych trudności.

Glin można oznaczać jako sól glinową 8-oksychinoliny [6]) obok Fe i kwasu fosforowego aż do 50 mg Al przy 100 mg kwasu fosforowego w ca 100 ml roztworu. $^0Fe^{3+}$ przednio przeprowadzamy w żelazocjanek, który nie reaguje z oksychinoliną w roztworze amoniakalnym. Wytrącona sól glinowa 8-oksychinoliny rozpuszcza się najłatwiej (pg naszych doświadczeń) w gorącym HCl (1 : 3) i mianuje $KBrO_3$ z czerwienią metylową jako wskaźnikiem. Punkt końcowy daje się ściśle uchwycić przy pomocy jodometrycznego mianowania odwrotnego. Jakkolwiek oznaczanie Fe w przesączu po osadzie soli Al jest możliwe, nie polecamy tego, ze względu na konieczność usunięcia nadmiaru oksychinoliny, co wymaga bardzo wiele czasu.

Objętościowe oznaczanie kwasu fosforowego metodą oksychinolinową jest specjalnie korzystną metodą przy analizie żużla, z jednej strony da się ono przeprowadzić w obecności wszystkich metali, występujących w żużlach, z drugiej — nawet bardzo małe ilości kwasu fosforowego możemy na tej drodze oznaczyć z dużą dokładnością. Jednakże mała zawartość fosforu w żużlach z hut żelaznych może sprawić, że inne metody oznaczeń dadzą niedokładne wyniki tak, że może powstać potrzeba dodatkowej odważki. W podanym przebiegu analizy jest to tylko wtedy konieczne, jeśli część fosforu występuje w postaci fosforynów, a przygotowanie do analizy nastąpiło przy pomocy kwasów.

Oddzielenie Mn od Ca i Mg: dla analizy żużla najlepiej nadaje się podwójne strącanie bromem w roztworze amoniakalnym [10]), jest ono łatwe

do przeprowadzenia i nie uniemożliwia następnego oznaczenia Ca i Mg.

Oznaczanie manganu przy pomocy reakcji bizmutowej

Ponieważ standartowa metoda oznaczania Mn pg Volhard-Wolffa, pomimo wielu proponowanych poprawek, nie jest bynajmniej zadowalniająca, zbadaliśmy dokładnie metodę bizmutanową i sprawdziliśmy jej przydatność w analizie żużla [11]). Metoda polega na tym, że Mn^{2+} w roztworze kwasu azotowego utlenia się na zimno przy pomocy meta-bizmutanu sodowego ($NaBiO_3aq$) ilościowo do Mn^{7+}, roztwór zostaje odsączony od nadmiaru bizmutanu i mianowany przy pomocy odpowiedniego roztworu. Chociaż metoda ta była wielokrotnie uznawana [12]) za najdokładniejsze objętościowe oznaczenie Mn, nie znalazła szerokiego zastosowania, prawdopodobnie dlatego, że bizmutan sodu nie zawsze można otrzymać w handlu, a brak było przepisu na łatwy sposób przygotowania tego odczynnika. Poza tym uważano metodę tę za kłopotliwą [13]),) chociaż więc wprowadzono ją jako reakcję rozdzielczą do analizy metali [14]), nie zyskała sobie jeszcze popularności.

Proponowane przez nas uproszczenia metody dotyczą sposobu sączenia i miareczkowania roztworu Mn^{7+}. Zamiast podawanego w literaturze sączka azbestowego [4]) zastosowaliśmy sączek ze szkła jenajskiego G4 (~ 50 mm średnicy), przemyty gorącym stężonym HNO_3, który to sączek — w przeciwieństwie do azbestowego—nie działa redukująco na roztwór Mn^{7+}; poza tym zbyteczne jest przemywanie odfiltrowanego bizmutanu 3% HNO_3, wystarczy woda destylowana. Następnie miareczkujemy Mn^{7+} w roztworze kwasu azotowego bezpośrednio kwasem arsenawym aż do przejścia zabarwienia czerwonego w zielone.

Zalety metody są następujące:

a) Roztwór mianowany kwasu arsenawego można przechowywać przez dłuższy czas bez zmiany miana.

b) Zmiana zabarwienia występuje bardzo ostro, przechodząc przez barwy pośrednie: rubinową, brunatno - czerwoną, zielonawo - brązową aż do zielonej tak, że przeoczenie momentu przejścia, czy przemianowanie jest praktycznie niemożliwe.

c) Przeprowadzenie oznaczenia jest znacznie prostsze niż odważanie soli Mohra (lub pipetowanie odpowiedniego roztworu) wraz z miareczkowaniem odwrotnym przy pomocy $KMnO_4$.

Wyniki otrzymane przy pomocy tak zmodyfikowanej metody okazały się doskonałe: na zasadzie rezultatów większej serii pomiarów stwierdzono, że błąd doświadczalnia leży poniżej 0,1 mg (przy ogólnych ilościach Mn od 20 mg do 1 mg). Dla ilości Mn powyżej 20 mg i poniżej 1 mg nie sprawdzono jeszcze metody. Jako wzorzec stosowano szczawian manganu ($MnC_2O_4 . 2 H_2O$), w którym oznaczono zawartość Mn (30,69%) z teoretyczną dokładnością. Jedyna wada metody polega na tym, że jony chlorowców (specjalnie Cl^-) przeszkadzają i muszą być usunięte przed oznaczeniem (np. przez odparowanie z H_2SO_4). Jak wykazały liczne próby, spośród metali przeszkadza reakcji tylko cer i kobalt, a także duże ilości chromu. [4])

Oznaczenie wapnia i magnezu pg Flaschka [8]) nadaje się doskonale przy żużlu i umożliwia szybką, a — przy starannym wykonaniu — również dokładną analizę ilościową obu pierwiastków, która na innej drodze wymaga wiele czasu. Poza tym zjawisko, które Flaschka uważa za wadę metody, a mianowicie, że przy obecności dużej ilości Mg mianowanie początkowo przebiega w mętnym roztworze, może być tutaj uznane za jej zaletę, gdyż jest dodatkową wskazówką końcowego punktu oznaczenia, ponieważ blisko tego punktu zmętnienie zanika.

Ponieważ w żużlu zawartość Ca jest z reguły większa od zawartości Mg, trzeba, chcąc otrzymać dokładne wyniki przy oznaczaniu Mg metodą oksychinolinową, strącać dwukrotnie. Jeśli żużel zawiera siarkę w postaci siarczków (związaną z Ca, rzadziej z Fe lub Mn), musi być ona oznaczona w oddzielnej odważce (drugiej), stosujemy przy tym zwykle mianowanie jodometryczne. Roztwór jodanu i jodku wprowadzamy do kolby, ewakuujemy dokładnie i dodajemy gorący HCl. Po starannym przemyciu lejka wpłukujemy żużel, gorącą wodą; nie przereagowany jod mianujemy przy pomocy $Na_2S_2O_3$.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Przygotowanie bizmutanu sodu. [15], [16]) Rozpuszczamy 120 g azotanu bizmutu w koniecznej

do całkowitego rozpuszczenia ilości stężonego HNO_3 (ca 20 ml, d=1,42). Z 200 g NaOH przygotowujemy ług 60% i ogrzewamy do wrzenia. Roztwór azotanu bizmutu wkraplamy powoli do roztworu ługu przy jednoczesnym wprowadzaniu silnego strumienia chloru. W celu otrzymania produktu drobnokrystalicznego, łatwego do sączenia, roztwór musi być w czasie wkraplania utrzymywany w stanie wrzenia. Po odstaniu osad jest dekantowany i przemywany gorącym 40% NaOH dla usunięcia resztek Bi^{3+}, a następnie — zimną wodą do kompletnego wymycia chloru. Suszymy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. Otrzymany żółto-brunatny proszek zawiera 88 — 95% $NaBiO_3$ (amerykański produkt handlowy 79%) — Wydajność ca 90%.

Wykonanie analizy

Przygotowanie: Drobno sproszkowany żużel odsiewamy i suszymy w temperaturze nie przekraczającej 150°. Odważki powinny wynosić 0,2 — 0,5 g.

Jeżeli rozpoczynamy analizę stapianiem z Na_2CO_3 + K_2CO_3, stapianie przeprowadzamy w platynowym tygielku w temperaturze jasnoczerwonego żaru, czas stapiania 3/4 godziny. Jeśli działamy na żużel kwasami (HCl, HNO_3, HF, woda królewska lub $HClO_4$), rozpuszczanie zachodzi szybciej, gdy kwas ogrzać do wrzenia i następnie wprowadzać żużel przy silnym mieszaniu. (Należy oddać pierwszeństwo metodzie stapiania z sodą przed metodą rozpuszczania w kwasach!).

Krzemionka. Roztwór w kwasie solnym lub azotowym zadajemy równą objętością $HClO_4$ i odparowywujemy aż do wydzielenia gęstych par $HClO_4$, tj. do gęstości syropu.

Po oddzieleniu metodą octanową lub przy pomocy amoniaku (dodawać dużo NH_4Cl!) osad Fe, Al i P_2O_5 rozpuszczamy w HCl i oznaczamy:

Żelazo metodą Zimmermann - Reinhardt'a (w 25 ze 100 ml).

Glin: w 50 ze 100 ml po strąceniu jako sól 8-oksychinoliny. W tym celu roztwór zadajemy winianem sodowo-potasowym, alkalizujemy NH_3, dodajemy KCN dla wytworzenia kompleksowych połączeń z Fe i redukujemy w temperaturze wrzenia przy pomocy Na_2SO_3. Następnie ochładzamy do 70° i strącamy, dodając kroplami 3% roztwór oksychinoliny w kwasie octowym. Po dodaniu kilku kropli skoncentrowanego roztworu NH_3 ogrzewamy na kąpieli wodnej aż do zbicia się osadu, pozostawiamy do kompletnego ostygnięcia, filtrujemy i przemywamy gorącą wodą. Osad rozpuszcza się łatwo w goroącym HCl (1 : 3). Po ostudzeniu dodajemy 1g KBr i trochę czerwieni metylowej, mianujemy przy pomocy $KBrO_3$ do żółtego zabarwienia i ściśle określamy koniec miareczkowania przez jodometryczne mianowanie odwrotne.

Kwas fosforowy: 20 ze 100 ml. Dodajemy 30 ml skoncentrowanego HCl i rozcieńczamy roztwór do 100 ml. Następnie dodajemy 20 ml 10% molibdenianu amonu (ilość minimalna nawet przy bardzo małych ilościach P!) i 20 ml roztworu oksychinoliny w kwasie solnym (0,6 g oksychinoliny. rozpusza się w 1 ml stężonego HCl i rozcieńcza do 100 ml) i ogrzewamy w ciągu 30 minut na kąpieli wodnej. Filtrujemy i przemywamy od śladów Fe 3% roztworem NaCl i 3% roztworem HCl. Osad zmywamy z sączka mieszaniną: 20 ml alkoholu, 10 ml stężonegoHCl i 20 ml H_2O (ogrzane do 70°). Mianowanie jak przy oznaczeniu glinu.

Wskazane jest natychmiast, po oddzieleniu metodą octanową lub przy pomocy amoniaku, przeprowadzić również oddzielenie Mn od Ca i Mg; doświadczenie bowiem uczy, że powstają wówczas większe objętości roztworów, które mogą być odparowane bez straty czasu podczas oznaczania Fe, Al, P_2O_5 i Mn.

Oddzielenie Mn przeprowadza się metodą ogólnie stosowaną.

Mangan — metoda bizmutanowa: osad rozpuszczamy przy pomocy SO_2, dodajemy trochę HNO_3 (d = 1,135) i ogrzewamy do wrzenia. Dla wstępnego utlenienia dodajemy $NaBiO_3$ małymi porcjami, zagotowujemy i usuwamy powstający osad MnO_2 aq, względnie fioletowe zabarwienie Mn^{7+} przy pomocy niewielkiej ilości SO_2. Dla usunięcia powstających tlenków azotu gotujemy parę minut i chłodzimy roztwór do temperatury ca 12°. Zimny roztwór rozcieńczamy przy pomocy HNO_3 (d = 1,35) tak dalece, aby na 100 ml przypadło nie więcej niż 0,1 g Mn i dodajemy niewielki nadmiar $NaBiO_3$ (2,6 g na każde 0,1 g Mn). Utlenianie zachodzi w erlenmajerce z dziobkiem przy lekkim

wstrząsaniu w ciągu 1 minuty. Obecnie rozcieńczamy roztwór równą objętością zimnej wody, filtrujemy przez lejek G4, myjemy zimną wodą i mianujemy kwasem arsenawym (zmiana barwy czerwonej na zieloną).

Wapno i magnez: Oznaczenie przeprowadzamy pg metody Flaschka. Jako wskaźnik zamiast czerwieni obojętnej może być zastosowana czerwień fenolowa.

Siarka w siarczkach: Oznaczenie wymaga oddzielnej odważki (ca 0,3 g). Do kolby wprowadzamy 5 ml 0,1 n roztworu jodanu i jodku, starannie ewakuujemy i dodajemy 20 ml gorącego stężonego HCl; sączek przemywamy wielokrotnie wodą, wpłukujemy próbkę żużla gorącą wodą, wstrząsamy dobrze w ciągu kilku minut. Po wprowadzeniu powietrza pozostały w kolbie niezużyty jod mianujemy przy pomocy $Na_2S_2O_3$.

Literatura

1. G. Lunge-E. Berl, Ch.-techn. Untersuchungsm. II/2 1337 f. Berlin 1932; Erg. Bd. II, 670 f, 764 f, Berlin 1939.
2. W. W. Scott, Standard Meth. of Chem. Anal., I, 562 f; II, 2020 f. New York 1939. Repr. 1946.
3. G. Lunge-E. Berl, II/2, 1340/41 — Berlin 1932.
4. T. R. Cunningham — R. W. Coltman, Ind. Eng. Chem. 16, 58 (1924).
5. I. Cadariu, Chem. Ztg. 68, 12 (1944).
6. R. Berg, „Oxin" Sammlg. W. Böttger: Die chemische Analyse S. 46, Stuttgart 1935.
7. R. Berg, loc. cit. S. 12.
8. H. Flaschka, Mh. Chem. 80, 506 (1949).
9. I. M. Kolthoff — H. Menzel, Die Massanalyse, II, 420 (1931).
10. G. Lunge — E. Berl, Erg. Bd. II, 696; s. a. C 1927, II, 2557.
11. H. Schurk „Eingehende Behandlung", Uniw. Wien 1950.
12. W. W. Scott, loc. cit. S. 555 f.
13. R. G. Lunge — E. Berl II/2, 1390/1.
14. Analyse der Metalle, I. Schiedsverfahren, S. 242 f. Berlin 1942.
15. Gmelin, Hdb. d. anorg. Ch., Bd. Natrium, Syst. Nr. 21, 984. Berlin 1928.
16. R. Scholder — H. Stobbe, Z. anorg. Allgem. Chem., 247, 392 (1941).

Przegląd najbardziej znanych metod oznaczania witamin

O. Wiss

(wyciąg)

Instytut Chemii Fizjologicznej Uniwersytetu, Szwajcarski Instytut dla Spraw Witamin, Bazylea.

Chimia, vol. 4, fasc. 6. 1950.

Poznanie struktury i synteza poszczególnych witamin jest w ścisłym związku z ogólnym postępem chemii organicznej, przede wszystkim dzięki rozbudowie metod wyodrębniania.

W nowszych czasach nauka o witaminach może zawdzięczać swój rozwój zagadnieniom przemiany materii wśród mikroorganizmów. Cały szereg witamin ważnych również dla świata zwierzęcego został w ten sposób wykryty. Metody oznaczania witamin są również zależne od rozwoju tej gałęzi wiedzy.

Początkowo stosowano prawie wyłącznie rozwlekłą biologiczną metodę (na zwierzętach) przy poznawaniu wartości witamin. Chemiczne badania witamin umożliwiły później opracowanie licznych chemicznych metod ich oznaczania. W oparciu o kierunki mikrobiologiczne można było również opracować zupełnie nową metodykę oznaczania witamin.

W poniższych rozważaniach podany jest krótki przegląd najbardziej znanych metod oznaczania witamin.

I. Metody biologiczne

Do oznaczania witamin metodami biologicznymi używa się zwierząt doświadczalnych, u których objawy awitaminozy są łatwe do zaobserwowania. Najczęściej stosuje się w tym wypadku białe myszki.

Zwierzętom tym podaje się pokarm, zawierający wszystkie potrzebne dla ich normalnego rozwoju substancje za wyjątkiem witaminy, która ma być oznaczona.

Do oznaczenia potrzebny jest standart, to jest witamina dokładnie mianowana, której działanie porównywuje się z działaniem nieznanego preparatu, podając jednakowe ich ilości dwu różnym grupom zwierząt. Stosuje się tu dwie metody:

1. oznaczanie dawki profilaktycznej (przed wywołaniem awitaminozy),
2. oznaczanie dawki leczniczej (po wystąpieniu objawów awitaminozy na skutek nie podawania danej witaminy).

Autor omawia następnie metody stosowane do oznaczania poszczególnych witamin.

Witaminę A oznacza się na podstawie jej wpływu na wzrost młodych szczurów. Inna metoda opiera się na obserwowaniu zmian cyklicznych nabłonka pochwy u samiczek szczura. Brak witaminy A powoduje rogowacenie tego nabłonka tak, jak to ma miejsce w okresie rui.

W wypadku awitaminozy D obserwuje się pod rentgenem rozwój względnie różne stadia zdrowienia krzywicy w nasadach kości długich w okolicy stawu kolanowego.

Miarą działania witaminy C jest jej wpływ na wzrost lub na rozwój zębów u świnek morskich (szczury są niewrażliwe na brak tej witaminy).

Przy oznaczaniu witamin z grupy B napotyka się na duże trudności. Częściowo są one związane z wyborem pokarmu, który winien zawierać wszystkie substancje potrzebne zwierzęciu do życia za wyjątkiem danej witaminy. Ze względu na to, że w ciągu ostatnich lat wykryto szereg nowych, ważnych dla życia substancji, które występują obok witamin z grupy B, nigdy nie ma pewności, czy objawy przypisywane brakowi jednej witaminy rzeczywiście odnoszą się do niej, a nie do jakiejś innej niepoznanej dotychczas substancji. Nie należy się więc opierać na objawie tak ogólnym, jak zahamowanie wzrostu, lecz brać pod uwagę objawy bardziej specyficzne.

Inna trudność polega na tym, że pomiędzy witaminami z grupy B a różnymi związkami wchodzącymi w skład pożywienia zachodzi wiele zależności, które wpływają na wyniki doświadczeń.

W celu zwiększenia dokładności opisanych wyżej metod wykreśla się krzywe standartowe, na których potem odczytuje się otrzymane wartości.

Dokładność wyników zależy od ilości zwierząt użytych do doświadczenia, ich płci (od tego bowiem uzależniona jest intensywność ich wzrostu) i od wahań wyników w obrębie jednej grupy zwierząt.

II. Metody chemiczne.

Badania witamin osiągnęły wielki rozwój w latach 30-ych bieżącego stulecia. Rozwój ten został zapoczątkowany przez Jansena, który wyodrębnił w roku 1926 witaminę B_1.

Dzięki pracom Windausa, Karrera, Kühna, Warburga, Reichsteina i in. wyodrębniono, ustalono budowę chemiczną, wreszcie dokonano częściowo syntezy witamin A, B_1, B_2, C i D. Odkrycie w nowszych latach takich witamin, jak witamina E, witamina K, biotyna, kwas foliowy wiąże się bezpośrednio z chemicznymi badaniami. Stosunkowo wcześnie próbowano oznaczyć na drodze chemicznej witaminę A, jeszcze zanim znana była dokładnie jej struktura. Oznaczenie tej witaminy, podane przez Carr i Price i stosowane do dnia dzisiejszego, oparte jest na reakcji z trójchlorkiem antymonu. Podczas reakcji tworzy się niebieski barwnik, który w krótkim czasie zostaje rozłożony.

Obok witaminy A reagują w podobny sposób również inne związki, które zawierają pierścień jononowy, przede wszystkim karoteny.

Witaminę A można również oznaczyć na drodze spektrograficznej. Substancja wykazuje w ultrafioletowej części widma przy 3280 Å charakterystyczne intensywne maksimum absorbcji ($E^{1\%}_{1cm} = 2100$). Metoda ta znajduje przede wszystkim zastosowanie dla oznaczeń zawartości witaminy w tranie wątrobianym, przy czym, na ogół stosuje się 1% roztwór alkoholowy. Otrzymana ekstynkcja pomnożona przez współczynnik przeliczeniowy 1900 daje ilość jednostek witaminy na gram badanej substancji.

Witamina B_1 zostaje według Jansena dla chemicznych oznaczeń przeprowadzona w alkalicznym roztworze w tiochrom. Tiochrom jest substancją intensywnie fluoryzującą, zupełnie więc małe jej ilości mogą być oznaczone na drodze fluorometrycznej.

Jako dalszą możliwość oznaczania witaminy B_1 należy wymienić barwną reakcję z kwasem dwuazobenzenosulfonowym, która została po raz pierwszy zastosowana przez Kinersleya i Petersa.

Przy oznaczaniu witaminy B_2 najwłaściwsza jest droga fluorymetryczna. Według R. Kühna można przez naświetlanie w alkalicznym roztworze z danej substancji otrzymać lumiflawinę. Oznaczenie w tym wypadku staje się bardziej specyficzne.

Poza tym nadaje się dla chemicznych oznaczeń z pośród innych przedstawicieli witamin grupy B jeszcze kwas nikotynowy, względnie amid kwasu nikotynowego.

Wolny kwas nikotynowy lub amid kwasu nikontynowego po hydrolizie reaguje z cyjankiem bromu i daje z aromatycznymi aminami jak np.

z siarczanem p-metyloaminofenolu, aniliną lub aminoacetofenonem zabarwione połączenia. Oznaczenia te zostały opracowane przez Bandiera, Halda, Melnicka i Fielda, Wanga, Kodicka i in.

Inne oznaczenia witamin grupy B wchodzą w grę jedynie w wypadku substancji czystych.

Dla oznaczenia witaminy C stosujemy reakcję Tillmana z dwuchloro - fenolo - indofenolem, która polega na tym, że kwas askorbinowy posiada mocne własności redukujące i powoduje odbarwienie przez uwodornienie dwuchloro - fenolo - indofenolu. Witamina C jest głównie oznaczana na podstawie tej reakcji przez miareczkowanie.

Można również wykonać te oznaczenia metodą kolorymetryczną. Roe i Oesterling poddają kwas askorbinowy reakcji z dwunitrofenylohydrazyną i powstały hydrazon oznaczają kolorymetrycznie.

Dla witaminy D zostały również opracowane chemiczne metody oznaczeń. Bruckmann stosuje w tym wypadku również trójchlorek antymonu, który daje żółty barwnik w przeciwieństwie do oznaczeń witaminy A z tym samym odczynnikiem.

Według Scholta - Eggera zadaje się witaminę D kwasem nadchlorowym i przeprowadza w zabarwione sole węglowe przez dodanie różnych aromatycznych aldehydów. Dalsze metody opierają się na zdjęciach widma absorpcyjnego. Witamina D wykazuje przy 2650 Å charakterystyczne optimum absorpcji. Należy nadmienić, że stosowanie chemicznych i również spektrograficznych metod w wypadku witaminy D ogranicza się w praktyce jedynie do substancji czystych.

Z szeregu chemicznych metod oznaczania witaminy E należy przede wszystkim wymienić metodę Koflera, w której tokoferol przez traktowanie kwasem azotowym daje czerwień tokoferolu, która z orto-fenylodwuaminą daje fluoryzującą pochodną fenazyny. Dalsze metody zostały opracowane przez Karrera, Emmerie, Furtera, Meyera i in.

Pewne znaczenie ma również oznaczenie naftochinonu, który często znajduje zastosowanie jako zastępcza witamina K. Naturalna witamina K zawiera oprócz naftochinonu jeszcze resztę fitolu. Jest rzeczą znamienną, że naftochinon posiada większe działanie biologiczne niż naturalna witamina. Przez działanie na naftochinon w roztworze alkalicznym cysteiną powstaje wg Scudi i Buhsa żółty barwnik.

III. Metody mikrobiologiczne

Badania wykazały, że szereg witamin niezbędnych dla życia zwierząt spełnia jednocześnie niezmiernie ważną rolę w procesach przemiany materii drobnoustrojów. Należą tu przede wszystkim witaminy z grupy B. Fakt ten umożliwił między innymi ilościowe oznaczanie tych witamin.

Metody bakteriologiczne oznaczania witamin opierają się na tych samych zasadach, co metody biologiczne z tą różnicą, że zamiast zwierząt doświadczalnych używa się bakterii.

Najczęściej służą do tego celu bakterie, powodujące kwaszenie się mleka.

Kolonia bakteryjna musi być w odpowiedni sposób przygotowana do doświadczenia, aby żadne uboczne czynniki nie mogły wpłynąć na jej wzrost.

Pożywka, na której znajdują się kolonie, musi zawierać wszystkie potrzebne do rozwoju składniki za wyjątkiem danej witaminy. Witaminę, wysterylizowaną w autoklawie, wkrapla się w odmierzonej dokładnie ilości na przygotowaną w ten sposób kolonię.

Po skończeniu doświadczenia, to znaczy po kilku lub kilkunastu dniach, (zależy to od rozwoju użycia bakterii) sprawdza się wynik, miareczkując powstały kwas mlekowy (w wypadku bakterii zakwaszających mleko), lub mierzy się intensywność zmętnienia zawiesiny bakteryjnej. Przy użyciu grzybów waży się pod koniec doświadczenia suchy produkt.

Analogicznie do metod biologicznych wyniki odczytuje się na krzywej wykreślonej uprzednio na podstawie działania witaminy standartowej.

IV. Ogólne wnioski

Oznaczenie witamin napotyka w ogólności na duże trudności, szczególnie, gdy są one składnikami złożonych mieszanin. Witaminy występują na ogół w bardzo małych stężeniach i tylko bardzo czułe reakcje mogą je wykryć. Np. normalna dzienna dawka dla dziecka witaminy D stanowi 100 jednostek, czyli dzienna dawka określonego pokarmu winna zawierać zaledwie 10 γ skutecznej witaminy.

Witaminy są to związki organiczne o bardzo skomplikowanej budowie. W związku ze swoją funkcją fizjologiczną są bardzo czynne pod względem chemicznym i z tego powodu łatwo ulegają rozkładowi. Nieraz wystarczą nieznaczne zmiany w cząsteczce, (wprowadzenie grupy hydroksylowej lub przesunięcie wiązania podwójnego) by zupełnie zatrzymać skuteczność działania witaminy. Metody chemiczne należy więc bardzo dokładnie różnicować.

Przy oznaczaniu witaminy A należy sprawdzić, czy ta ostatnia występuje jako taka, czy też musi być oznaczona jej prowitamina. Jako źródło naturalnej witaminy A wchodzi w grę jedynie tran wątrobiany. W tym wypadku można zastosować zarówno reakcję Carr - Price, jak również metodę spektrograficzną. Reakcję Carr-Price należy stosować ostrożnie, gdyż daje pozytywne wyniki również z substancjami o podobnej budowie. Dalsze trudności mogą powstać z tego powodu, że tran zawiera substancje, które hamują przebieg reakcji. Oznaczenie spektrograficzne daje jedynie w tym wypadku dokładne wyniki, gdy krzywe absorpcji odpowiadają czystej witaminie co nie zawsze ma miejsce. Celowe jest w takich wypadkach zmydlanie. Bardzo celowe jest wykorzystanie obu metod oznaczeń na tej samej próbie. Zgodność wyników daje duży stopień dokładności.

W preparatach o składzie skomplikowanym, jak np. w środkach żywnościowych i paszy, nie otrzymujemy zadawalających wyników przez stosowanie metod chemicznych i spektrograficznych. W takich wypadkach stosujemy metodę biologiczną.

Celem wykrycia prowitamin w materiale naturalnym nie można stosować reakcji Carr - Price, gdyż obok prowitamin, które zawierają niezmieniony pierścień β -jononowy, również inne pochodne karotenu biologicznie nieczynne dają tę reakcję.

Rozdzielenie poszczególnych składników za pomocą metody chromatograficznej jest dla celów analitycznych zbyt skomplikowane i nie może być brane pod uwagę.

Dla oznaczenia prowitaminy w materiale naturalnym pozostaje więc metoda biologiczna.

Dla oznaczania witaminy B_1 można stosować zarówno chemiczną, jak i mikrobiologiczną, a w mniejszym stopniu również biologiczną metodę. Metoda chemiczna jest odpowiednia dla wypadków prostych. W niektórych wypadkach metoda chemiczna nie nadaje się, gdyż przeszkadza tu fluorescencja własna. Absorpcja przy pomocy ziemi Fullera daje wyniki lepsze jedynie w tym wypadku, gdy ta autofluorescencja nie jest zbyt wielka, to znaczy nie większa, niż to powoduje witamina B_1.

Szersze zastosowanie znajdują w tym wypadku metody mikrobiologiczne, które są bardzo czułe. Można dla kontroli stosować również metody biologiczne.

Bardzo celowe jest porównanie otrzymanych wartości na drodze chemicznej z wartościami, które otrzymane zostały na drodze mikrobiologicznej. Daje to duży stopień dokładności, gdyż źródłem błędów tych dwóch metod są zupełnie różne dziedziny.

Dla oznaczenia witaminy B_2 i innych przedstawicieli grupy B stosujemy metody mikrobiologiczne. W wielu wypadkach jedynie dla substancji czystych jest tu również możliwe stosowanie metod chemicznych.

Dla oznaczenia witaminy C okazały się metody biologiczne częstokroć nieczułe i niedokładne, metody chemiczne mają w tym wypadku lepsze zastosowanie. Starsza metoda, polegająca na stosowaniu dwuchloro - fenolo - indofenolu została uzupełniona przez reakcję Roe - Oesterlinga. Przewagą tej nowej metody jest większa czułość. Dla witaminy D, podobnie, jak przy witaminie A, stosuje się metody chemiczne, spektrograficzne i biologiczne. Przewagę w tym wypadku mają metody biologiczne, jako bardziej czułe, gdyż działanie witaminy jest skuteczne w bardzo niewielkich jej stężeniach.

Przy oznaczaniu witaminy E stosuje się metodę fluorometryczną, biologiczna jest w tym wypadku długotrwała i niedokładna.

Zawartość witaminy K oznaczamy przy pomocy metod biologicznych. Gdy preparat zawiera metylo-naftochinon, można stosować również proste metody chemiczne.

Z podanego zestawienia wynika, że w ciągu ostatniego dziesięciolecia zostały wykryte różne proste metody oznaczania witamin, które w wielu wypadkach mogą zastąpić długotrwałe i skomplikowane metody biologiczne.

Przy oznaczaniu witaminy A i witaminy D, szczególnie, gdy występują one, jako części składowe skomplikowanych mieszanin, mają metody biologiczne jeszcze duże znaczenie.

Metody chemiczne wpłynęły w dużym stopniu na badania struktury witamin i dokonanie ich syntezy. Metody te znajdują zastosowanie tylko w wypadku takich substancji, które zawierają witaminy w dużym stężeniu.

Metody mikrobiologiczne są często dobrym uzupełnieniem metod biologicznych.

Literatura

1. Christian Bomskov, Methodik der Vitaminforschung, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 1935.
2. Katharine H. Coward. The Biological Standartisation of the Vitamins, Baillière, Tindall and Cox, London 1938.
3. J.H. Burn, Biologische Auswertungsmethoden, Julius Springer Verlag, Berlin 1937.
4. Fritz Gsirtner, Chemisch-prysikalische Vitamin Bestimmungsmethoden, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1941.
5. The Association of Vitamin Chemists, Inc., Methods of Vitamin Assay, Interscience Publishers, Inc., New York 1947.
6. E. C. Barton - Wright, Practical Methods for the Microbiological Assay of the Vitamin B Complex and Essential Amino Acids, Ashe Laboratories, Ltd., London.
7. P. B. Müller, Vitaminsbestimmungen in Lebensmitteln mit chemischen Methoden. Mitt. Lebensm. Hyg. 40,359 (1949).

Konserwowanie ziemniaków za pomocą hormonów syntetycznych

Streszczenie

(Science et Vie, 1949, I, 40)

Znana jest różnica cen ziemniaków starych i nowych na wiosnę, której nie usprawiedliwia w dostatecznym stopniu jakość obu produktów. Staje się jasne, że możliwie długie przechowanie ziemniaków w dobrym stanie jest zagadnieniem, któremu warto poświęcić więcej uwagi i pracy.

Pierwszorzędną rolę odgrywa tu gatunek (odmiana) ziemniaków, prawie równie ważną jest temperatura przechowywania, której optimum leży ok. 0° C, dalej wilgotność i światło.

Celem zapobiegania kiełkowaniu i stratom z tym związanym, stosuje się wyrywanie kiełków — proces ręczny, uciążliwy, względnie metodę Schribaux, która polega na moczeniu ziemniaków w ciągu 10 godz. w 2% kwasie siarkowym, lub metodę Fourmont — z SO_2.

Obie te metody są stare i bardzo niewygodne w użyciu, to też prawdziwym postępem było dopiero zastosowanie syntetycznych hormonów do zahamowania wzrostu.

Hormony roślinne, zwane auksynami, działają na rośliny specyficznie, podobnie jak hormony ludzkie. Są to związki dobrze już dziś znane, otrzymywane syntetycznie. W ostatnim czasie przekonano się, że istnieje duża grupa związków organicznych o całkiem odmiennej budowie, które działają analogicznie, a nieraz nawet silniej od hormonów. Związki te nazwano heteroauksynami.

Produkcja ich jest względnie prosta i obecnie prowadzona na wielką skalę.

Związki, które mają znaczenie techniczne, należą do trzech grup: kwasu indolilooctowego, naftylooctowego i chlorofenoksyoctowego. Działalność ich zasadniczo skierowana jest na stymulację (pobudzanie) czynności wzrostowych, ale tylko przy odpowiedniej koncentracji; w razie zwiększenia stężenia, działają one hamująco i tę właśnie okoliczność wykorzystuje się przy konserwacji ziemniaków.

Doświadczenia prowadzono z dwoma produktami: Rhizopon C, (otrzymywany przez N. V. Amsterdamsch Chiminefabriek, a sprzedawany we Francji pod nazwą Agermine) oraz Ipnogerm, wyrabiany przez firmę Rhône-Poulenc.

W obydwu wypadkach czynikiem działającym jest ester metylowy kwasu alfa-naftylooctowego, którego prężność par jest tak wysoka, że działa bez stosowania bezpośredniego kontaktu. Do rozcieńczenia stosowany jest talk w ilości — 99% w wypadku użycia Agerminy, a fosforan wapnia z minimalnym dodatkiem trójchlorodwunitrobenzenu przy stosowaniu Ipnogermu. Dawki stosowane: 150 g/100 kg ziemniaków w pierwszym wypadku, 300—600 g/100 kg w drugim; ilość ta nie jest szkodliwa dla ludzi i dla zwierząt, nawet w wypadku spożycia ziemniaków w łupinach.

Otrzymano bardzo ciekawe wyniki przede wszystkim w sprawie najlepszego momentu rozpoczęcia traktowania, którym jest moment uka-

zania się kiełków, traktowanie zarówno wcześniejsze jak i późniejsze daje gorsze wyniki.

Znaczenie zastosowania odpowiedniego rozcieńczenia widać chociażby z takiego przykładu, że znacznie skuteczniej działa 200 g substancji 1%, niż 100 g substancji 2%.

Najlepsze wyniki, jakie osiągnięto, pozwalają obniżyć straty z 32% na 15,8%.

Ogólnie biorąc, wypracowano następujący sposób postępowania: ziemniaki pudruje się, warstwami grubości 2—3 ziemniaków w momencie ukazywania się pierwszych kiełków; o ile mają być przechowywane bardzo długo, pudruje się je jeszcze raz (marzec — kwiecień); pryzma powinna być przez okres tygodnia nakryta (gazety, blacha itp.) dla uniknięcia zbyt intensywnego parowania hormonu.

Na uwagę zasługuje fakt, że ziemniaki konserwowane przy pomocy hormonów, są jędrne, o miąższu białym, w przeciwieństwie do zwykłych, pomarszczonych z czarnymi plamami, o niemiłym zapachu.

Ostatnio w USA wprowadzono bardzo dogodną formę stosowania tego środka w postaci kawałeczków papieru (Konfetti), impregnowanych hormonem; dozowanie jest bardzo łatwe, a wymieszanie znacznie dokładniejsze.

Z. S.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

„Chemikalia“ —

Inż. J. Pfanhauser, wyd. III, Warszawa 1950, Nowa Księgarnia Techniczna, R. Reichenbach, str. 204.

Konieczność szybkiego ustalenia, czy dany produkt odpowiada przyjętym wymaganiom, stwierdzenie jego tożsamości i zastosowania — oto zagadnienia, z którymi spotykamy się stale w sprawach, które są związane z produkcją, przerobem i zbytem produktów przemysłu chemicznego. Ustalenie jakości produktu, właściwa jego klasyfikacja możliwa jest tylko w oparciu o przyjęte normy. Brak tych ostatnich zmusza często opiniodawcę do szukania norm obcych (często niewłaściwych i niemożliwych do zastosowania w odniesieniu do krajowych produktów) i odsyła go do literatury towaroznawczej, która u nas jest niesłychanie skąpa.

Ukazanie się na rynku księgarskim książki polskiej z tej dziedziny należy powitać z radością, a fakt wydrukowania już III wydania wykazuje, że częściowo wypełnia ona lukę, jaka istnieje w chemicznym towaroznawstwie.

Praca inżyniera Pfanhausera obejmuje krótkie opisy sposobu fabrykacji, własności, prób tożsamości, prób czystości i zastosowania ok. 400 najczęściej spotykanych artykułów chemicznych. Autor uwzględnia przy tym w wypisach wydane dotychczas polskie normy a w szeregu przypadków daje zestawienie norm polskich i zagranicznych.

Książka ta, jako podręcznik ułatwiający laikom zapoznanie się z właściwościami i zastosowaniem towarów, z którymi mają do czynienia, powinna się znaleźć w ręku wszystkich pracowników chemicznych działów zaopatrzeniowych, chemicznych central handlowych i biur sprzedaży.

Celem książki jest również stworzenie możliwości porozumienia między chemikami, którzy na ogół operują prawidłowym słownictwem chemicznym i handlowcami którzy u nas dotychczas niestety ciągle jeszcze używają swoistego przestarzałego „żargonu chemicznego“.

Omawiana książka winna też ze względów czysto dydaktycznych wyraźnie precyzować prawidłowe słownictwo chemiczne, tym bardziej, że operuje materiałem, który nie nastręcza pod tym względem trudności. Poszczególne produkty powinny być omawiane pod nazwą prawidłową, jak: NaOH — pod wodorotlenek sodowy, C_6H_8 — pod naftalen, $C_2H_5OC_2H_5$ — pod eter etylowy, K_2CO_3 — pod węglan potasu itd. Nazwy handlowe natomiast powinny być podane jedynie jako synonimy, a takie, jak witryol, siarczyk, grynszpan i cynkwajs powinny być wyraźnie zaznaczone jako nazwy niewłaściwe. Umieszczanie tych nazw jako synonimów w książce pogarsza jeszcze bardziej trudną sytuację w słownictwie chemicznym w Polsce.

W kilku przypadkach brak w książce w ogóle nazwy właściwej, np. „eter mrówkowy i octowy“ powinny niewątpliwie figurować pod nazwami mrówczanu i octanu etylu. Nazwy te są

jednak wcale nie wymieniane w pracy omawianej.

Obok wyżej wymienionych usterek są w książce również niedociągnięcia merytoryczne. Niesłusznie np. zestawione są jako synonimy wodorotlenek sodu i ług sodowy. Są to bowiem różne pojęcia nawet, jeżeli laicy w języku potocznym używają ich jako synonimów. Trudno jest również mówić o „gazowym kwasie solnym". utożsamiać amoniak gazowy z wodnym jego roztworem itp.

Zupełnie ogólnikowo jest potraktowany rozdział o masach plastycznych, którego treść nasuwa szereg zastrzeżeń; niewłaściwy jest podział, niesłuszne określenia. Np. nie można nazywać „Cellonu" związkiem acetylocelulozy z estrami kwasu ftalowego; nie można również podawać, że z „nitrocelulozy w obecności lotnych rozpuszczalników (alkohol, benzol, aceton) wytwarza się celuloid".

Błędy omówione powyżej wynikły może na skutek zbytniego uwzględniania słownictwa „żargonowego". Należałoby jednak zwrócić szczególną uwagę na te błędy, aby korzystający nie przyswajali sobie błędnych pojęć. W następnych wydaniach można byłoby błędy te łatwo usunąć.

III wydanie książki zostało znacznie rozszerzone przez omówienie nowych artykułów chemicznych. Autor zmienił również słusznie układ treści, czyniąc go bardziej jednolitym, przejrzystym, łatwym do posługiwania się i bardziej zrozumiałym dla laików.

Bardzo cenny jest dział trucizn przemysłowych, ważny w pracy fabrycznej i dla magazynów, a na ogół zupełnie nieznany ogółowi pracowników. W związku z nim nasuwa się myśl, czy nie należałoby w następnym wydaniu książki uwzględnić toksyczności i środków zaradczych przy zatruciach wszystkimi omawianymi artykułami. *J.M.*

„Płynne paliwa silnikowe" — prof. dr inż. Ewy Neyman - Pilatowej.

Poziom książki jest niejednolity. Część książki, która daje opis podstawowych własności benzyn i zasad pracy silnika spalinowego, podana jest w formie popularnej i przystępnej, odpowiedniej dla szkół średnich.

Natomiast druga część książki, traktująca o metodach otrzymywania paliw, utrzymana jest na poziomie szkół wyższych. Całość jest cenna pod względem dydaktycznym, wprowadza czytelnika w podstawowe zagadnienia paliw. Praca daje przegląd nowoczesnych metod produkcji paliw z uwzględnieniem ciekawych szczegółów dla technologów, które dotyczą wydajności poszczególnych procesów i własności uzyskanych w nich produktów, a w poszczególnych wypadkach (np. przy benzynach syntentycznych) kalkulacji procesu.

Należy zaznaczyć, że nagła śmierć autorki w r. 1945 przerwała wyżej opisaną pracę. Manuskrypt jej został wręczony prof. dr inż. Zdzisławowi Tomasikowi, który zaktualizował jej treść i uzupełnił niektóre ustępy.

„Wyroby z żywic polichlorowinylowych" — A. S. Gulajewa ukazały się w lutym 1950 r. w przekładzie (z rosyjskiego) inż. M. Jarzyńskiej, nakładem Wydawnictw Chemicznych CZPCh Warszawa, (Druk. Państwowe Bielskie Zakłady Graficzne, Oddział 4 w Cieszynie), w ilości 3.000 egzemplarzy, objętości 5 arkuszy, formatu A 5.

Książka podaje krótki zarys otrzymania chlorku winylu, polimeryzacji i kopolimeryzacji oraz właściwości i zastosowania żywic polichlorowinylowych. Omawia otrzymywanie plastykatu i wyrobów z niego i daje krótki przegląd składu najważniejszych mieszanek oraz maszyn używanych do ich przeróbki.

Książka przeznaczona jest dla majstrów, techników i personelu technicznego przemysłu polichlorku winylu. Jest cenną pomocą dla kadr personelu powstającego przemysłu mas plastycznych.

W lutym 1950 roku wyszła z druku, nakładem Wydawnictw Chemicznych CZPCh. Warszawa, książka inż. T. Błeszyńskiego pt. **„Spawanie szyn ferromitem"** w ilości 1000 egzemplarzy, objętości 5 arkuszy formatu A 5.

W pracy swej autor rozwinął opis przygotowania „Ferromitu" i jego składu oraz opis techniki spawania i potrzebnych do tego urządzeń i materiałów. Opisy te zostały opracowane na podstawie doświadczenia przy robotach spawania, wykonanych dla PKP.

Z pracy tej korzystać będą majstrowie i technicy.

Wydanie drukiem książki inż. Błeszyńskiego o spawaniu szyn jest pożytecznym wkładem do polskiej literatury technicznej tego zagadnienia. H. Z.

Wystawa aparatury naukowo-badawczej w Politechnice

W ciągu lipca i sierpnia czynna była w Gmachu Politechniki Warszawskiej wystawa aparatury naukowo - badawczej. Wystawa ta składała się z eksponatów ZSRR, krajów Demokracji Ludowej, NRD i Polski i miała za zadanie zapoznanie zakładów produkcyjnych, laboratoriów naukowych i fabrycznych z możliwościami zaopatrzenia się w sprzęt badawczo - naukowy.

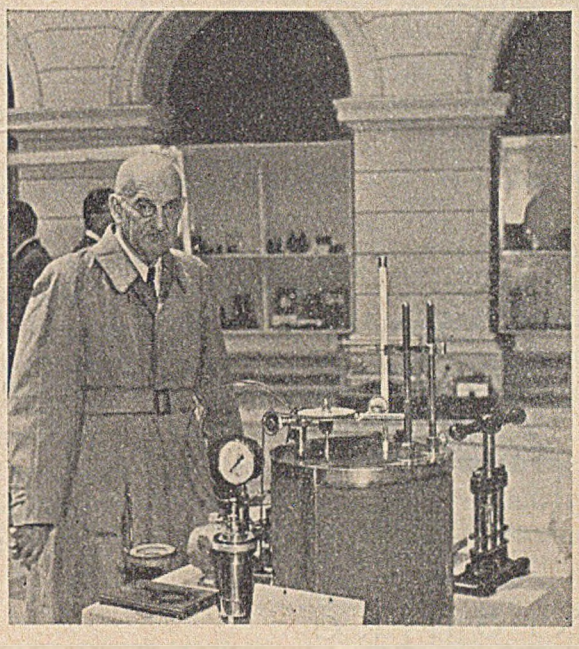
Uzupełnienie zniszczeń wojennych, konieczne inwestycje, związane z ogólnym postępem techniki i potrzebami naszego przemysłu i nauki w związku z realizacją wielkich zagadnień planu 6-letniego, doskonale wyjaśniają, jak ważną sprawą było urządzenie takiej wystawy.

Pokazanie szerszym warstwom społeczeństwa wielkich osiągnięć pod tym względem ZSRR pozwoli zwalczyć stary przesąd wpojony zresztą

Monochromator uniwersalny do różnych badań widmowych ZSRR

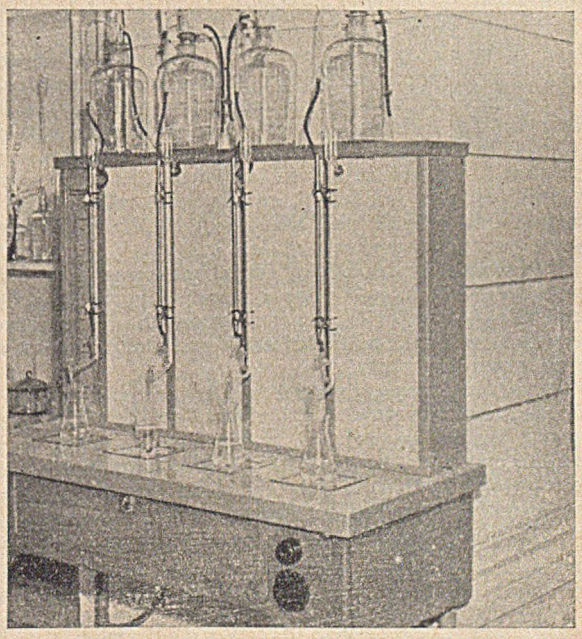
przez rządy przedwrześniowe, że wszelka doskonałość aparatów precyzyjnych musi pochodzić z zachodu.

Na wystawie widzieliśmy cały szereg aparatów radzieckich, począwszy od prostych aparatów szkolnych do precyzyjnych aparatów do badań wytrzymałości materiałów. Bardzo bogato był reprezentowany dział mikroskopów warsztatowych. Dział fizyki obejmował aparaty do badań widmowych — spektrografy kwarcowe i szklane b. precyzyjne, dotychczas wyrabiane jedynie w Anglii i Stanach Zjednoczonych.



Kalorymetr — Węgry

Bardzo ciekawy był dział kalorymetrów, które nadają się do celów przemysłowych i laboratoryjnych. Poza tym polarymetry, duży asor-



Stół do miareczkowania z mieszadłem magnetycznym NRD

tyment przyrządów geograficznych, hydrometeorologicznych.

Dział miernictwa elektrycznego obejmował nowoczesne b. precyzyjne amperomierze, woltomierze elektrodynamiczne w osłonie magnetycznej klasy 0,2. Cenną zaletą tych mierników jest bardzo duża skala (około 30 cm) z podziałką noniuszową.

Z aparatów do dokładnych pomiarów laboratoryjnych należy wymienić jeszcze galwanometry. Związek Radziecki wystawił jeszcze szereg oscylografów.

Czechosłowacja zaprezentowała ciekawe aparaty naukowo - badawcze, jak np. aparaty rentgenowskie do badań przemysłowych, aparat do prześwietlania bloków stalowych i żelaznych, aparat do badania struktury wyrobów metalowych na zasadzie elektromagnetyzmu, aparat ultradźwiękowy i różne przyrządy pomiarowe.

Na Węgrzech można zaobserwować znaczny rozwój przemysłu precyzyjnego i elektrotechnicznego. Na wystawie oglądaliśmy cały szereg aparatów do badań strukturalnych, przybory optyczne, fizykochemiczne oraz elektrotechniczne.

Niemiecka Republika Demokratyczna wystawiła aparaty optyczne firmy Zeiss, aparaty elektryczne pomiarowe fal centymetrowych najwyższej precyzji, oscylografy dziewięciopętlicowe i zastawy jenajskiego szkła laboratoryjnego.

Przemysł krajowy zaprezentował mikroskopy, maszyny i przyrządy elektrotechniczne, zaś Instytuty Naukowo - Badawcze wystawiły prototypy aparatów mechanicznych, fizyko - chemicznych i telekomunikacyjnych, które zostaną włączone do produkcji w planie 6-letnim.

Sprawa importu aparatury naukowo - badawczej z krajów kapitalistycznych jest dla Polski stosunkowo ciężka. Wystawa tej aparatury pokazała, że Polska może się uniezależnić od tego importu i oprzeć postęp nauki i techniki li tylko na zaprzyjaźnionych krajach Obozu Pokoju.

Kronika

KONFERENCJA BADAWCZA PRZEMYSŁU ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN I ZWIERZĄT

Przemysł ten, u nas niedoceniony, wykazał w ostatnim dziesięcioleciu kolosalne postępy zarówno pod względem wynalezienia nowych, bardziej uniwersalnych środków (DDT), względnie bardziej selektywnych (herbicydy typu metoxonu), jak wreszcie pod względem ekonomicznym — obniżenie importowanych dóbr z zagranicy (zmniejszenie procentu rtęci w zaprawach).

Dziedzina ta, w której przed wojną zasłużoną sławą cieszyła się Fabryka „Azot", jest stosunkowo młoda i dosyć łatwo będzie można wyrównać osiągnięcia zagranicy i odrobić zaległości wojenne. Kadry, ta najważniejsza baza produkcji, są szczupłe, młody narybek kształci się jednak pod ich okiem, brak tylko możliwości pracy na większą skalę.

Przewiduje się daleko idące rozszerzenie zakresu prac badawczych, połączone z poważną rozbudową Centralnych Laboratoriów Doświadczalnych dla rozpracowywania w skali półtechnicznej problemów opracowanych przez Instytuty.

Szczególną uwagę zwróci się w najbliższym czasie na zagadnienie tzw. „Hormonów roślinnych", które oprócz bardzo ważnej roli niszczenia chwastów, regulowania wzrostu, kwitnienia i owocowania roślin, stosowane są również do ochrony składowanych przez zimę ziemniaków przed kiełkowaniem i niszczeniem.

Dane z literatury wskazują, że w ten sposób można zmniejszyć straty zimowania z 32% na około 16%, nie wliczając w to lepszej jakości miąższu.

Jakie to ma znaczenie dla naszego kraju, jednego z głównych producentów ziemniaków w Europie i jakimi wielkimi sumami wyrazi się taka oszczędność — nie trzeba chyba udawadniać.

Bardzo ciekawy i powodujący długą dyskusję wniosek podał dyrektor „Azotu", długoletni robotnik tej firmy; szło o opracowywanie i wypróbowywanie prototypów aparatów takich, jak opryskiwacze, opylacze itp. w warsztatach wytwórni i oddawanie gotowych modeli do produkcji seryjnej.

W ten sposób wykorzystałoby się długoletnie doświadczenie konstruktorów i fachowców warsztatowych i możliwości praktycznego wypróbowania we własnej Stacji Doświadczalnej.

Projekt ten, jako pozwalający uniknąć formalistyki biurowej i „urzędowania" władz, został entuzjastycznie poparty przez zebranych. Uznano również za konieczne nawiązanie ściślejszej łączności między producentem a placówkami badawczymi w rodzaju Instytutu w Puławach. Dział Postępu Technicznego CZPChem, utworzony w jesieni 1949 r., ma na celu zabezpieczenie wykonania planu 6-letniego przez przygotowanie danych do modernizacji procesów technologicznych i urządzeń produkcyjnych, opracowanie nowych produktów w skali laboratoryjnej i półtechnicznej oraz przygotowanie nowych kadr dla produkcji i prac badawczych.

Jednym ze środków, pozwalających dokonać przekroju obecnego stanu na danym odcinku, są urządzane okresowo branżowe konferencje badawcze, na których wygłaszane są naukowe referaty na aktualny temat, przy czym kierownicy CLD składają sprawozdania z wykonanych prac. Wyczerpująca i możliwie wszechstronna dyskusja, w której udział biorą najwybitniejsi znawcy danej gałęzi przemysłu, a często również przedstawiciele Wyższych Uczelni, Instytutu itp., kończy się zwykle wytyczeniem kierunków na najbliższą przyszłość, względnie sformułowaniem dezyderatów.

Jedną z ostatnich konferencji była konferencja farmaceutyczna, w której oprócz przedstawicieli przemysłu brali udział również przedstawiciele Wyższych Uczelni, Instytutu, sfer naukowo-lekarskich i autorów. W wyniku dyskusji stwierdzono, że przemysł farmaceutyczny ma kolosalne zaległości do odrobienia i że specjalnie na tym polu prace badawcze muszą być intensywnie prowadzone.

Niezbędnym warunkiem postępu prac jest wyposażenie w odpowiednią, najnowszą literaturę fachową, krajową i zagraniczną, możność uzyskania aparatury pomiarowo-laboratoryjnej oraz ożywienie wymiany naukowej z zagranicą, specjalnie z krajami demokracji ludowej przez osobiste kontakty fachowców (uczestnictwo w kongresach, wystawach i targach).

Zebrani stwierdzili, że w kraju posiadamy surowce do poważnej rozbudowy przemysłu witamin, który jak dotąd, znajduje się w stadium początkowym.

Szereg ciekawych prac już rozpoczęto, konieczna jest tylko planowa gospodarka, aby uniknąć marnotrawstwa ludzi i sprzętu.

AKCJA WYNALAZCZOŚCI I RACJONALIZACJI W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM

Wśród całokształtu zagadnień naszego postępu technicznego w przemyśle na czoło wysuwa się niewątpliwie akcja racjonalizacji i wynalazczości pracowniczej, która daje Państwu miliardowe oszczędności. W szerokich masach pracowniczych wyzwalają się talenty racjonalizatorów i wynalazców, dla których Rząd Ludowy potrafił stworzyć odpowiednie warunki rozwoju, odpowiedni klimat społeczny i psychologiczny, w którym inicjatywa oddolna znalazła dla siebie ujście.

Dotychczasowy rozwój racjonalizacji w przemyśle chemicznym ilustruje następujące zestawienie:

W 1948 r. — ilość wniosków zgłoszonych wynosiła 185
„ „ zatwierdzonych 119
„ „ odrzuconych 66

Roczna oszczędność wynikła z zastosowania tych 119 usprawnień, wyniosła 72,2 miln. zł. Nagrody wypłacone racjonalizatorom wynosiły 5,2 miln. zł.

W 1949 r. — ilość wniosków zgłoszonych wynosiła 333
„ „ zatwierdzonych 280
„ „ odrzuconych 53

Roczna oszczędność wynikła z zastosowania tych 280 usprawnień wynosiła 105,5 miln. zł. Nagrody wypłacone racjonalizatorom wynosiły 5,3 miln. zł.

W I kw. 1950 r. —
ilość wniosków zgłoszonych wynosiła 467
„ „ zatwierdzonych 170
„ „ niezałatwionych 170
„ „ odrzuconych 127

Roczna oszczędność tych 170 usprawnień zatwierdzonych przypuszczalnie wyniesie 139,9 miln. zł. Nagrody wypłacone racjonalizatorom wynosiły 4,7 miln. zł.

Pod względem wysokości rocznej oszczędności usprawnień na czoło wysuwają się: Z.Z.P. Koksochem. — roczna oszczędność 47,7 miln. zł., Zjedn. Przem. Nieorg. — 37,5 miln. zł.

W zestawieniu tym charakterystyczny jest bardzo silny wzrost ilości zgłoszonych wniosków w I kw. 1950 r. w stosunku do całorocznej ilości 1949 i 1948 r. Także i jakość usprawnień uległa polepszeniu — w I kw. 1950 r. nieznaczna ilość usprawnień przyniosła roczną oszczędność przekraczającą milion zł.

Efekt gospodarczy usprawnień I kwartału 1950 r. jest większy, niż w ciągu roku 1948 i 49.

Z usprawnień I kw. 1950 r., które dały poważne oszczędności, wymienić należy następujące:

1. Inż. Mrowec Stanisław — Z.P.F. „Bonarka“ — Zastosowanie koksiku do mieszanki piecowej celem zmniejszenia zużycia gazu i zapobieżenia tworzenia się nalepów. Roczna oszczędność 22,6 miln. zł.

2. Drożdżewski Aleks. i tow. — „Erg“ — Usprawnienie odstojników. Roczna oszczędność 8,7 miln. zł.

3. Czarnecki Stefan i tow. — „Boruta“ — Usprawnienie metody produkcji chlorowodorku dwuanizydyny. Roczna oszczędność 2,1 miln. zł.

4. Kowalski Ewald i tow. — Z.Z. Koksochem. — Wykonanie płyt żelbetonowych do pokrywania dachów w zastępstwie pumeksowych. Roczna oszczędność 2,5 miln. zł.

5. Gerlicz Witold i tow. — Metoda produkcji kwasu Gamma, umożliwiająca użycie aparatury żelaznej. Roczna oszczędność 3,3 miln. zł.

6. Sekuła Alfred — Z. Z. Koksochem. Knurów — Przebudowa koryt dla koksu. Roczna oszczędność 1,1 miln. zł.

7. Klonowski Głuchowski — Z. Z. P. Farb i Lakierów — Spoiwo oleju. Roczna oszczędność 896.000 zł.

8. Paschen Robert — „Farmacja“ — Konstrukcja pieców autoklawowych. Roczna oszczędność 1,1 miln.

9. Müller Ignacy — Koksochemia — Odprowadzenie pary skondensowanej. Roczna oszczędność 316.000 zł.

Do pomyślnego rozwoju akcji racjonalizatorskiej przyczyniają się w dużej mierze utworzone kluby Techniki i Racjonalizacji. Klubów tych mamy obecnie w przedsiębiorstwach, zakładach i wytwórniach podległych CZPChem. 43. W ciągu roku 1949 powstało ich 38.

TECHNIKUM TWORZYW SZTUCZNYCH

W roku szkolnym 1950/51 powstaje z inicjatywy Centralnego Zarządu Przemysłu Gumowego i Tworzyw Sztucznych pierwsze i na razie jedyne w Polsce Technikum Tworzyw Sztucznych. Nowa 4-letnia szkoła koedukacyjna powstaje w Piastowie pod Warszawą. Młodzież zdobędzie w nowej szkole zawód o bardzo szerokich perspektywach rozwoju.

74 NOWYCH TECHNIKÓW-CHEMIKÓW

74 byłych robotników, skierowanych przez przemysł chemiczny na studia w Państwowym Technikum Przemysłu Chemicznego w Gliwicach, złożyło w bieżącym roku egzamin dojrzałości i uzyskało stopień technika.

NOWE UCHWAŁY KOMITETU POSTĘPU TECHNICZNEGO

Na posiedzeniu w dn. 20 maja br. Komitet Postępu Technicznego powziął uchwałę w sprawie organizacji komórek normalizacyjnych we wszystkich instytucjach gospodarczych, w biurach konstrukcyjnych i instytucjach naukowo-badawczych.

W r. 1950 PKN przedstawił przewodniczącemu PKPG ponad 1.100 norm do zatwierdzenia. Niezależnie od Polskich Norm, resorty gospodarcze opracują normy wewnętrzne, które po próbnym okresie w przemyśle przejmie PKN, w celu przeniesienia ich do poziomu Polskich Norm.

Przed PKN postawiono zadanie rewizji tzw. norm luksusowych, dotyczących materiałów deficytowych.

Komitet Postępu Technicznego przyjął uchwałę w sprawie stosowania w przemyśle promieni podczer-

wonych w sprawie automatyzacji niektórych urządzeń przemysłowych i stworzenia w ramach Min. Przemysłu Ciężkiego ośrodka dyspozycyjnego w związku z akcją automatyzacji w dziedzinie energetyki, górnictwa, hutnictwa, komunikacji, chemii, cukrownictwa itd. KPT powziął uchwałę w sprawie stworzenia sieci stacji mikrofilmowych pod kierownictwem Gł. Instytutu Dokumentacji Technicznej.

POWSZECHNA REJESTRACJA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW

W dniu 18 lipca br. Sejm zatwierdził Ustawę Rządową o Powszechnej Rejestracji Inżynierów i Techników i powierzył jej wykonanie Naczelnej Organizacji Technicznej. Prezydium Rady Głównej NOT na wniosek Sekretarza Generalnego powołało Główną Komisję Rejestracji Inżynierów i Techników, która stanowi organ doradczy i opiniodawczy i w której skład wchodzą przedstawiciele: PKPG, Gł. Instytutu Pracy, Gł. Urzędu Statystycznego, CRZZ oraz z urzędu Kierownik Rejestru.

W najbliższym czasie zostanie powołany Główny Pełnomocnik Rejestracji, którego zadaniem będzie przeprowadzanie rejestracji w ścisłym porozumieniu z odpowiednimi władzami i instytucjami państwowymi. W dalszym etapie organizacji powołani zostaną Wojewódcy Inspektorzy Rejestracyjni oraz pełnomocnicy okręgowi. Inżynierowie i Technicy zarejestrowani otrzymają zaświadczenia z odbytego obowiązku.

Szeroko przeprowadzona propaganda akcji rejestracyjnej za pomocą prasy, radia, kina i plakatów, winna zmobilizować świat techniczny do wykonania obowiązku rejestracji.

Powszechna rejestracja inżynierów i techników przeprowadzona będzie w okresie od 1 do 20 października br.

NORMY

Następujące normy z zakresu chemii zostały wydane drukiem przez PKN:

w grudniu 1949:

C H E M I A

P r z e t w o r y n a f t o w e.

		Cena zł
PN/C-04028	Punkt anilinowy. Pomiar	40.—
C-04037	Benzyny. Oznaczanie efektu termicznego z kwasem siarkowym . .	40.—
C-04038	Paliwa. Oznaczanie jakościowe czteroetylku ołowiu	40.—
C-04043	Paliwa. Oznaczanie zawartości spirytusu	40.—
C-04090	Oznaczanie zawartości soli merkaptanowej	40.—
C-04093	Próba na korozję. Oznaczanie jakościowe	40.—
C-96025	Paliwa samochodowe. Warunki techniczne	40.—
C-96038	Paliwo traktorowe (Nafta traktorowa)	40.—

W a r u n k i t e c h n i c z n e.

C-96059	Oleje turbinowe. Warunki techniczne	40.—
C-96085	Oleje silnikowe. Warunki techniczne	40.—

P r z e t w o r y n i e o r g a n i c z n e.

C-84021	Fosforan trójsodowy	40.—
C-84022	Azotyn sodowy	40.—
C-84030	Siarka techniczna (2 ark.)	80.—

M a t e r i a ł y w y b u c h o w e.

C-84031	Sól przemysłowa (2 ark)	80.—
C-86001	Mączka drzewna (2 ark)	80.—
C-86004	Chlorek potasowy (2 ark)	80.—
C-86005	Nitrogliceryna (2 ark)	80.—

H U T N I C T W O

PN/H-04023	Analiza surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie tytanu	40.—
H-04025	Analiza surówki, żeliwa i stali. Oznaczanie arsenu	40.—
H-04355	Próba twardości metali sposobem Rockwella (2 ark)	80.—

w styczniu 1950:

C H E M I A

P r z e t w o r y n a f t o w e.

PN/C-04044	Paliwa. Oznaczanie miana wodnego mieszanek spirytusowych	40.—
C-04069	Liczba zmydlenia. Oznaczanie . .	40.—
C-04077	Oznaczanie zawartości popiołu . .	40.—

M a t e r i a ł y w y b u c h o w e.

C-84020	Fosforan dwusodowy	40.—
C-84029	Dwuchromian potasowy techniczny (2 ark)	80.—
C-97005	Anilina techniczna (2 ark)	80.—

H U T N I C T W O

PN/H-04112	Analiza rud żelaznych. Oznaczanie arsenu	80.—
H-04116	Analiza rud żelaznych. Oznaczanie wanadu (metoda potencjometrycznego miareczkowania)	80.—
H-82201	Ołów	40.—

Przez śmiałą krytykę i samokrytykę
zwalczajmy nasze braki,
błędy i słabości!

DO AUTORÓW „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO"

1. Autorzy, którzy pragną otrzymać odbitki swoich artykułów, proszeni są o zamawianie i podawanie ilości tychże na maszynopisach artykułów przesyłanych do redakcji.
2. Koszty związane z drukiem odbitek ponoszą autorzy.
3. Zamówienia na odbitki nadsyłane przez autorów w czasie, gdy artykuły poszły już do druku, nie będą mogły być honorowane.

ERRATA

W artykule „Wyodrębnienie grafitu metodą flotacyjną" — J. Tabaczyńskiego w Nr 4 z 1950 r., na str. 156 zauważono następujące omyłki w druku:

Szpalta I, wiersz 17 od dołu:
opuszczono przed *) zdanie: „Wynika stąd, że ciężar takich cząsteczek jest mniejszy od sumy sił ciśnienia hydrostatycznego i napięcia powierzchniowego".

Szpalta I, wiersz 11 od dołu:
odnośnik **) po słowach „...ilością wody", powinien być przeniesiony do wiersza 3 od dołu po słowach: „...środków pianotwórczych".

W Nr 6 z czerwca 1950 r. w „Przeglądzie Prasy Zagranicznej" str. 371 zauważono następujące omyłki w druku.:

Szpalta 8, wiersz 17 od dołu:
powinno być — wiązania chelatowe,
wydrukowano — łańcuchy Chelat.

W artykule „Zestaw laboratoryjny do odmineralizowania wody" — Z. Błaszkowska i H. Tatur w Nr 7—8

str. 430	powinno być	zamiast
szpalta I w 4 od góry we wzorze	20,04	40,08
szpalta I w 12 od dołu we wzorze	20,04	40,08

W artykule „Rapidy i Rapidogeny" — L. Nowak w numerze bieżącym:

str. 493 w reakcji na dole stronicy:
we wzorze p-toluidyny opuszczono grupę CH_3

str. 496
we wzorze XXIV zamiast grupy COOH umieszczono omyłkowo OH
we wzorze XXV zamiast grupy CHCOOH umieszczono omyłkowo CH_2
we wzorze XXVII opuszczono grupę HSO_3

W artykule „Alfa-naftylotiomocznik — selektywna trucizna gryzoniobójcza" — D. Imielska i J. Kulesza w numerze bieżącym zauważono następujące omyłki:

str. 524, szpalta I
we wzorze „Promuritu" w grupie dwuazotiomocznikowej opuszczono grupę NH_2
we wzorze „Castrixu" przy węglu 5-tym opuszczono grupę CH_3

„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. Doc. Z. Macierewicz. Zdolność do reakcji Związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań.

Część 2.

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 — złotych 200.—

Stron 168

TOM II.

Chemia syntetycznych środków lekarskich.

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

Cena — 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. I. Chmielewska. Charakterystyka antybiotyków.
6. Prof. K. Bassalik. Istota fermentacji tlenowych.
7. Prof. K. Bassalik. Fermentacje tlenowe wywoływane 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.

Cena — złotyh 450.—

Stron 368.

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.

Cena — złotych 450.—

Stron 438.

TOM X.

Osiągnięcia i problemy współczesnej chemii i technologii.

(Odbitka z „Roczników Chemii" 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 promieniotwórcze w nauce i technice.

Cena — zł 350.—

W miesiącu wrześniu ukazał się w druku:

TOM V.

Współczesne problemy inżynierii chemicznej

1. Dr. J. Ciborowski. Procesy podstawowe inżynierii chemicznej.
2. Inż. A. Pilc. Zagadnienia bezpieczeństwa w przemyśle chemicznym.
3. Inż. K. Laidler. Reaktory dla reakcji chemicznych, a w szczególności dla reakcji katalitycznych.
4. Inż. T. Hobler. Ruch mas cz. I.
5. Inż. T. Hobler. Ruch mas cz. II.
6. Inż. T. Hobler. Ruch mas cz. III.
7. Inż. St. Wein. Wymienniki ciepła.
8. Dr. St. Namysłowski. Postępy w budowie aparatury tłuszczowej.
9. Inż. L. Sobolewski. Zarys chłodniczych urządzeń absorpcyjnych.
10. Inż. W. Płaskura. Zasady techniki próżni.
11. Inż. Br. Szulisławski. Pompy próżniowe i pomiary próżni.
12. Dr. Zb. Zieliński. Postępy technologii karbidu i główne wytyczne konstrukcji pieców elektrycznych.
13. Inż. K. Kulawik. Elektrofiltry i prostowniki.

Cena — zł 1.300.—

Stron 784.

Do nabycia we wszystkich księgarniach DOMU KSIĄŻKI oraz w Księgarni Technicznej NOT, Warszawa, Czackiego 3/5.

Prezydium Miejskiej Rady Narodowej **w Bydgoszczy** — Gazownia —
poszukuje od zaraz:

1 chemika z wyższym wykształceniem (Politechnika wzgl. Uniwersytet) względnie średnim wykształceniem (Liceum Chemiczne) do laboratorium

Warunki zgodne z umową zbiorową. Zgłoszenia w Gazowni przy ul. Gen. Stalina 42, pokój 104

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

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

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

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.
Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Redaktor inż. F. Wajngot.
Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO Nr. I-4680/112.

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

18. 8. — 10. 10. 50. 3560 egz. Objętość 6½ ark. Papier druk. sat. V kl. A1
Zakł. Graf. RSW „Prasa", W-wa, Smolna 10. Z. 2039. B-127165.

Czasopisma Techniczne NOT

Tytuł czasopisma	Prenumerata		Nr konta P.K.O.
	kwartalna	roczna	
Przegląd Techniczny	450.—	1.800.—	I—8503/113
Horyzonty Techniki	250.—	1.000.—	I—7417/112
Mechanik	400.—	1.600.—	I—624
Przegląd Mechaniczny	600.—	2.400.—	I—4665
Przegląd Spawalnictwa	250.—	1.000.—	I—9437
Technika Lotnicza	150.—	600.—	I—8100
Przegląd Elektrotechniczny	300.—	1.200.—	I—4242/113
Wiadomości Elektrotechniczne	180.—	720.—	I—4242/113
Energetyka	450.—	1.800.—	I—15593
Przegląd Telekomunikacyjny	300.—	1.200.—	I—4430
Wiadomości Telekomunikacyjne	150.—	600.—	I—4430
Przegląd Budowlany	675.—	2.700.—	I—1022/110
Inżynieria i Budownictwo	1.000.—	3.500.—	I—1505/110
Przegląd Geodezyjny	360.—	1.440.—	I—130/110
Przemysł Chemiczny	500.—	2.000.—	I—4680/112
Przegląd Papierniczy	360.—	1.440.—	I—15595
Papiernik	150.—	600.—	I—15595
Gospodarka Wodna	300.—	1.200.—	I—1960/113
Gaz, Woda i Technika Sanitarna	400.—	1.600.—	I—1133/113
Technika Morza i Wybrzeża	600.—	2.400.—	XI—5508/112
Przemysł Rolny i Spożywczy	250.—	1.000.—	I—4629/113
Gazeta Cukrownicza	600.—	2.400.—	I—1544
Przemysł Drzewny	400.—	1.200.—	I—16205
Szkło i Ceramika	450.—	1.800.—	VII—731/114
Materiały Budowlane	400.—	1.500.—	I—8211