

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W POLSCE

ROK (30) VII

LUTY 1951

Nr 2



Wielkie problemy *)

W. Świętosławski

Przeżywana obecnie epoka rozwoju gospodarczego i przemysłowego w Związku Radzieckim i w Państwach Demokracji Ludowej może być scharakteryzowana jako rozwijająca się pod hasłem rozwiązywania wielkich problemów, których stawianie w ustrojach kapitalistycznych było by nie do pomyślenia. Podziwiamy więc gigantyczne przedsięwzięcia Związku Radzieckiego związane czy to ze zmianą klimatu całych obszarów kraju, czy też z wielokrotnym powiększeniem urodzajności gleby, czy też wreszcie z budową wielkich kombinatów, tworzących ze sobą system sprzężonych wytwórni. Stoimy również i my przed wykonaniem wielkiego problemu przemysłowego, stanowiącego podstawę wykonania planu sześcioletniego, podziwiamy ogrom osiągnięć i prac już wykonanych przy odbudowie Warszawy. W tym potoku wielkich zdarzeń i wielkich posunięć gospodarczo-przemysłowych nie należy lekceważyć innych wielkich problemów, zwłaszcza tych, które związane są z masowym przysposobianiem fachowców najlepiej przygotowanych do pełnienia odpowiedzialnej roli w rozwoju gospodarczym, kulturalnym i przemysłowym Polski. Problem ten, jeżeli chodzi o uczelnie wyższe, może być również nazwany wielkim problemem należytego zorganizowania pracy w olbrzymiej fabryce mózgów.

*) Niedawno odbył się przedkongresowy Zjazd Fizyko-Chemików Polskich. Podajemy tu streszczenie jednego z referatów w nadziei, że wzbudzi zainteresowanie wśród „czytelników” Przemysłu Chemicznego.

Dość jest przypomnieć sobie stan uczelni naszych w r. 1945, a nawet jeszcze w latach 1946 i 1947, gdy jednocześnie wypadało walczyć z wielkim brakiem ludzi, pomieszczeń, pracowni, książek, aparatury i najprymitywniejszych urządzeń laboratoryjnych, aby stwierdzić olbrzymi postęp dokonany w tak krótkim czasie.

Jeszcze większych osiągnięć dokonały władze w dziedzinie roztoczenia opieki nad młodzieżą. Przez uwielokrotnienie liczby stypendiów oraz wprowadzenie rygorów, doprowadzono do znacznej intensyfikacji postępów w nauce. Profesorowie wykładają obecnie w przepełnionych audytoriach, a adjunkci i asystenci muszą wyęźać wszystkie swe siły, aby sprostać pracy nauczania w laboratoriach i salach seminaryjnych. Liczba kończących wzrosła pokaźnie i nadal wzrastać będzie szybko. Wobec powyższego stanu rzeczy, zaznaczy się wkrótce bardzo znaczny dopływ fachowców do fabryk i wytwórni oraz do innych placówek, tak czy inaczej związanych z rozwojem gospodarczym lub przemysłowym kraju. Jedno więc z podstawowych zagadnień szkół wyższych względem rodzimego przemysłu zostanie spełnione. Jednakże oprócz tego fakt znacznego dopływu absolwentów szkół wyższych do przemysłu powinien być należycie wyzyskany przez profesorów i docentów szkół wyższych, jak też przedstawicieli kierownictwa wytwórni i fabryk. Należy stworzyć poprzez absolwentów bliski kontakt przemysłu z nauką. Przede wszystkim więc należy stworzyć ramy organizacyjne umożliwiające kończącym szkoły wyższe utrzymywanie dalszego kontaktu ze

szkołą. Pomocą w tym względzie winny być działające dziś organizacje studenckie.

Utrzymywanie bliskiego kontaktu absolwentów ze szkołą macierzystą przyniesie nie tylko korzyść absolwentowi, ale dopomoże również w nawiązaniu bezpośredniej łączności profesury z kierownikami fabryk i wytwórni. Tą drogą mogą być rozwiązywane zagadnienia interesujące bezpośrednio przemysł, mogą być organizowane posiedzenia wspólne z racjonalizatorami, a więc nawiązana bezpośrednia więź nauki z techniką.

Nauczanie młodzieży akademickiej i utrzymywanie bliskiego kontaktu z tymi, którzy szkołę już ukończyli, są to dwa różne sposoby realizacji jednego zagadnienia — służenia rozwojowi przemysłu.

Drugim, z kolei, nie mniej ważnym problemem, którego realizacja zależy niemal całkowicie od pracy profesorów i docentów, jest kształcenie pracowników naukowych i przysposobianie ich do samodzielnej pracy badawczej. Niedocenianie znaczenia tej pracy dydaktycznej profesora odbić się może nadzwyczaj ujemnie na dalszym rozwoju nauki, szkół akademickich oraz na dalszym rozwoju przemysłu. Każda chwila spędzona przez profesora na rozmowie ze swym uczniem, mającym zostać pracownikiem naukowym, wywiera swój wpływ na dalsze kształtowanie się nie tylko myśli twórczej ucznia, ale także na pogłębianie w nim zrozumienia istoty i znaczenia pracy badawczej, poznania mechanizmu tworzenia i warunków, w jakich praca twórcza może się efektywnie rozwijać.

Bylibyśmy jednak w błędzie, gdybyśmy sądzili, że na tym kończy się proces tworzenia nowych obiektywnie istniejących wartości w mózgach tych, którzy mają pracą twórczą znaczyć drogę postępu zbiorowego życia. Nie mniejszą rolę odgrywa dokonywany się proces nieustannego dalszego samokształcenia personelu nauczającego, od asystenta począwszy, a skończywszy na najstarszym profesorze. Jest to związane nie tylko ze stałym i bardzo szybkim rozwojem wszystkich gałęzi wiedzy, ale także z głębokimi zmianami, które się dokonały w naszym i innych krajach Demokracji Ludowej w związku z przejęciem władzy przez robotników i chłopów. Organizatorowie Kongresu Nauki Polskiej przewidzieli to wyraźnie, że prowadzo-

na być musi systematyczna praca w obranym przez nich kierunku i dlatego w ubiegłym roku odbywały się liczne zjazdy i konferencje, wizytacje zakładów uczelnianych i inne posiedzenia, które w wyniku ostatecznym pobudziły do pracy nad należyтым zrozumieniem podstaw ideologicznych i metodologicznych, na których należy oprzeć pracę naukową i dydaktyczną. Jednocześnie w umysłach naszych rozwijała się myśl, jakimi drogami należy kroczyć, aby możliwie przyspieszyć proces postępu technicznego i przemysłowego w naszym kraju, mającym za sobą tak wiele zaległości. Konieczność planowego opanowywania trudności w rozwiązywaniu wielkich problemów technologicznych zarysowała się coraz to wyraźniej. Stawało się coraz bardziej oczywiste, że w chwili obecnej ani naukowcy, ani technicy, ani wreszcie stan naszego przemysłu i nasze możliwości finansowe nie są w stanie stworzyć takich warunków, które by pozwoliły rozwiązać własnymi siłami którykolwiek z wielkich problemów przemysłowych, opanowanych już w Związku Radzieckim i innych krajach.

W wyniku prac kongresowych stopniowo dojrzała krytyka obecnego stanu rzeczy i obiektywna ocena sił, jednocześnie zarysowywała się metoda, którą trzeba zastosować, aby z czasem radykalnie zmienić na lepsze warunki i przygotować siebie samych do pracy wstępnej nad rozwiązywaniem wielkich problemów technologicznych.

W wyniku więc tych prac Kongresowych, inspirujących i pobudzających do myśli, autor tego artykułu zgłosił na Zjeździe Fizyko-Chemiczów następujący wniosek:

Wielkie problemy przemysłowe, jak np. opracowanie nowej metody koksowania węgla słabo spiekających się, ekonomicznego wytwarzania paliw ciekłych za pomocą uwodornienia węgla kamiennych, ulepszenie syntezy Fischera-Tropscha i podniesienie jej rentowności, potaniecie produkcji kwasu siarkowego i cementu z gipsu, jako jednego z surowców, wytwarzanie gazów do syntezy paliw z równoczesnym wytapianiem surowki z rudy i szereg innych tematów technologicznych wymagają:

1. Długoletnich studiów i licznych zespołów specjalistów, a więc uczonych, technologów, termodynamików, konstruktorów i innych fachowców.

2. Olbrzymich środków materialnych dochodzących zapewne do miliardów złotych.

3. Dostatecznie rozwiniętego przemysłu w zakresie budowy aparatury przyrządów samorejestrujących oraz w zakresie wytwarzania materiałów konstrukcyjnych, jak np. nierdzewnej i kwasoodpornej stali, emaliowanych naczyń żelaznych itd.

W chwili obecnej Polska nie posiada warunków do rozwiązywania tak wielkich problemów przemysłowych. Brak jest do tego specjalistów i dostatecznie rozwiniętego przemysłu oraz innych warunków od nas na razie niezależnych. Z tego powodu zarówno główne instytuty badawcze, jak też uczeni pracujący na uczelniach akademickich, mogą rozwiązywać obecnie tematy aktualne, czyniąc zadość zapotrzebowaniom przemysłu w granicach metod stosowanych obecnie w przemyśle polskim i zagranicznym. Taki stan rzeczy trwać długo nie może.

Byłoby rzeczą konieczną, aby Kongres Nauki Polskiej wysunął projekt wstępnego przygotowywania uczonych i technologów polskich do rozwiązywania w przyszłości wielkich tematów techniki wytwarzania dóbr. Wydaje się, że droga do tego celu prowadzi po przez utworzenie kilku lub kilkunastu grup zespołowych, złożonych z odpowiednio dobranych specjalistów, teoretyków i praktyków. Grupom tym byłyby powierzane do opracowywania tematy tego rodzaju, o jakich wspomniano na wstępie. Grupy te miałyby obowiązek zbierać się okresowo w celu przedyskutowywania opracowanych wniosków, projektów i wszelkiego rodzaju opracowań, opartych na pomysłach własnych lub wiadomościach zaczerpniętych z literatury przedmiotu. Należy przypuszczać, że w ten sposób utworzyłobyśmy drogę do pomyślnego rozwiązywania wielkich problemów technologicznych w Polsce.

Zależność między barwą ciał a ich budową chemiczną

E. Trepka

Przegląd dawnych i nowych teorii, zmierzających do wyjaśnienia i ujęcia w ścisłe prawa zależności między barwą ciał a ich budową chemiczną. Podkreślono zasługi A. Poraj-Koszyca jako prekursora nowych poglądów.

Обзор прежних и более новых теорий, стремящихся выяснить и установить правила зависимости цветности химических соединений от их структуры. Подчеркнуты заслуги А. Е. Порай-Кошица — предвестника современных взглядов в этой области.

A survey of early and recent theories to establish rules for the connection between colour and structure of chemical compounds is given. Stress is laid on the merits of A. Poraj-Koszyc as precursor of new ideas in this field.

Wszelkie substancje (związki chemiczne lub ich mieszaniny) reagują na nasz zmysł wzroku jako barwne, gdy pochłaniają promienie światła o długości fal, odpowiadających widzialnej części widma. W zależności od położenia pochłoniętej części widma, widzimy ten lub inny kolor: rezultat wspólnego oddziaływania wszystkich pozostałych, niepochłoniętych promieni. Promienie przepuszczane (lub odbite) przez barwną substancję są dopełnieniem pochłoniętych, gdyż wspólnie z nimi wywołują wrażenie białego światła.

Zjawisko barwności, związane z selektywną absorpcją promieni, oddawna zajmowało fizyków i chemików. Początkowo brano były pod

uwagę głównie barwy widzialne, chociaż promieniowanie, które daje zwykłe widmo, nie różni się zasadniczo od promieniowania, tworzącego obszary ultrafioletowe i podczerwone. W teoriach, zmierzających do wytłumaczenia zależności kolorów od chemicznej budowy, należy brać w rachubę również absorpcję w obszarach, które leżą poza widmem widzialnym.

Bardzo wiele związków organicznych posiada zdolność selektywnej absorpcji właśnie w polu promieni poza-fioletowych. Dopiero wprowadzenie do tych związków określonych grup chemicznych powoduje przesuwanie się prążków absorpcji w kierunku widzialnych kolorów, a później — w stronę pod-czerwieni. Takie

przesunięcie: ultrafiolet \rightarrow żółcień \rightarrow oranż \rightarrow czerwień \rightarrow purpura \rightarrow błękit \rightarrow zieleń, a więc w kierunku dłuższych fal, nazywa się pogłębieniem barwy (zjawisko batochromii), przesunięcie prążków pochłaniania w odwrotnym kierunku nazywa się podwyższeniem barwy (hypsochromia).

Zasadniczą cechą pochłaniania światła przez materię jest nieciągłość tego zjawiska w czasie ¹⁾. Cząsteczka nie pochłania energii promieni świetlnych nieprzerwanie, lecz z przerwami, pobierając z promieni każdorazowo kwant energii (foton).

Cząsteczka wskutek pochłonięcia fotonu przechodzi na wyższy poziom energetyczny, staje się cząsteczką pobudzoną. Stan pobudzenia jest nietrwały. Energia pochłonięta zostaje ponownie wydzielona, częściowo w postaci promieni świetlnych (fale mniejszej częstotliwości drgań w porównaniu z falami pochłoniętymi), częściowo zaś w postaci energii cieplnej, która oddawana jest otoczeniu.

Barwniki są to związki nie tylko obdarzone intensywnym kolorem, lecz ponadto posiadające zdolność trwałego barwienia różnych materiałów, a w pierwszym rzędzie włókien.

Techniczna doniosłość barwników sprawiła, że były one stale przedmiotem zainteresowania naukowego, które oczywiście znacznie wzrosło od czasu wynalezienia syntetycznych barwników organicznych. Kolejno powstające i narastające teorie starały się sprecyzować i ująć w ścisłe prawa zależność pomiędzy własnościami barwników, a ich strukturą chemiczną. Nie można wprawdzie twierdzić, że zagadnienie to zostało całkowicie rozwiązane, jednak wieloletnie wysiłki, zwłaszcza zaś badania ostatnich kilkunastu lat, pozwalają na wytłumaczenie wielkiej ilości faktów, dawniej niezrozumiałych, a jednocześnie stwarzają podstawy pod racjonalną klasyfikację barwników.

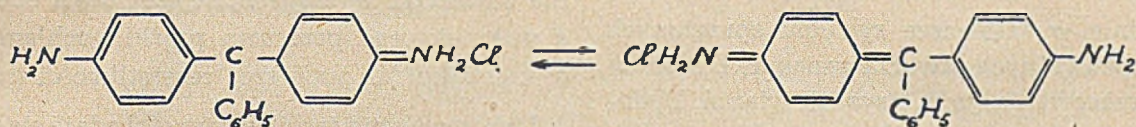
W 1868 r. Graebe i Liebermann ²⁾ ustalili, że wszystkie znane wówczas barwniki ulegają odbarwieniu wskutek redukcji. Nasuwał się więc wniosek o zależności zabarwienia od stanu nienasycenia cząsteczki. Zostało stwierdzone, że barwa nie zależy od składu chemicznego związków, lecz jest wynikiem ich budowy. Udowodnieniu tej zasady szereg prac poświęcił St. Kostanecki.

W r. 1876 O. N. Witt ³⁾ wystąpił ze swoją teorią chromoforową, która posiada pewne znaczenie do dnia dzisiejszego. Aby jakiś organiczny związek był barwny, musi on zawierać określone nienasycone ugrupowanie atomów, zwane chromoforem, które stwarza potencjonalne możliwości zabarwienia. Jako typowe chromofory wymienione były grupy: azowa $—N=N—$, azoksowa $—N=NO—$, nitrozowa $—NO$, nitrowa $—NO_2$, karbonylowa $=CO$, etylenowa $—CH=CH—$, karboimidowa $=C=N—$, azomezynowa $—CH=N—$. Z czasem lista chromoforów znacznie się powiększyła. Cząsteczka zawierająca jeden lub więcej chromoforów nazwana została chromogenem. Chromogen nabiera charakteru barwnika dopiero wówczas, gdy zawiera zdolny do tworzenia soli rodnik, zwany auksochromem. Typowymi auksochromami są zarówno grupy OH i NH_2 , jak ich alkylowe i arylove pochodne: OR, NHR, NH_2 . Wszystkie barwniki mające doniosłość przemysłową należą do kategorii związków aromatycznych. W 1879 r. Nietzki ⁴⁾ stwierdził doświadczalnie, że kolor barwnika ulega pogłębieniu wskutek wprowadzenia do cząsteczki barwnika takich rodników jak: CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 itp., które podnoszą ciężar cząsteczkowy związku.

W r. 1882 Armstrong ⁵⁾ wykazał, że wzory większości barwników mają charakter wyraźnie chinoidowy; wzorom innych barwników również można nadać formę chinoidową.

Obie teorie — chromoforowa i chinoidowa nie tworzą wspólnego systemu, lecz uzupełniają się w pewnym sensie. Były one tylko empirycznym uogólnieniem wielkiego zespołu faktów, bez próby związania fizycznego zjawiska pochłaniania promieni świetlnych z określoną budową cząsteczek organicznych. Pomimo to, a także bez względu na fakt znalezienia w następstwie licznych wyjątków, obie teorie oddały olbrzymie usługi chemii i technologii barwników. Przy ich pomocy można było naogół przewidzieć, czy dany związek będzie posiadał charakter barwnika. Powstała również możliwość — przez wprowadzenie odpowiednich grup chemicznych — zmiany odcienia barwnika w pożądanym kierunku. Stopniowo jednak szukano uogólnień głębszych, które by obejmowały i łączyły teorie chromoforową i chinoidową w jeden ogólny system.

Badając własności niektórych barwników azowych, posiadających budowę chinoidową, Hewitt i Mitchell w 1907 r. zauważyli, ⁶⁾ że barwa związku staje się głębsza w miarę przedłużania łańcucha atomów, połączonych ze sobą



Według hipotezy Baeyera, ta pewna forma tautomerii jest powodem barwności związku.

Szeroko rozbudowana została teoria Wizingera ⁸⁾, oparta na poprzednio uczynionych spostrzeżeniach Pfeiffera i Diltheya, która formułuje koncepcję koordynacyjnie nienasyconych pojedynczych atomów węgla, azotu, siarki i tlenu (zamiast dawnych nienasyconych grup chromoforowych). Obecność koordynacyjnie nienasyconego atomu ma powodować barwność cząsteczki. Nadanie związkom charakteru soli prowadzi do przekształcenia ich w stan jonowy. Według teorii Wizingera rola auksochromów polega na nadawaniu cząsteczce charakteru jonowego, względnie na zwiększaniu ładunków elektrycznych.

Teoria Diltheya — Wizingera umiejętnie wykorzystana spostrzeżenia, dotyczące budowy związków barwnych, szczególnie zaś zjawisko wzrastania intensywności barwy w widzialnej części widma. Słabą stroną teorii jest dosyć dowolny dobór grup chromoforowych oraz auksochromów, jak również niedostateczne, uwzględnienie elektronowych wzorów budowy barwników.

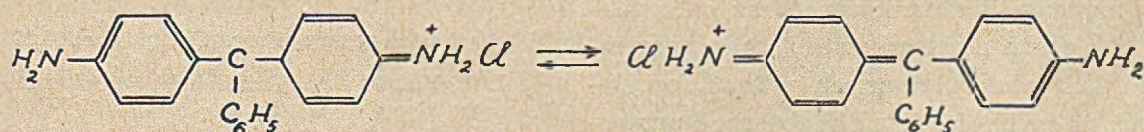
Należy stwierdzić, że wszelkie chemiczne teorie barwności sprowadzały się do czysto zewnętrznego, fenomenologicznego opisywania jakościowej zależności pomiędzy budową a barw-

nością. Opierały się one przy tym na zbadaniu własności ograniczonej ilości barwników i posługiwały się niejednokrotnie niezupełnie udowodnionymi przypuszczeniami.

Prekursorem nowoczesnych poglądów na przyczynę barwności ciał był Poraj-Koszyc, który w 1910 r. wysunął teorię oscylacji podwójnych wiązań ⁹⁾. Gdy promienie białego światła przenikają substancję, fale o częstotliwości drgań, synchronicznej do drgań zachodzących wewnątrz cząsteczki, ulegają interferencji i zanikają. Fale świetlne, których częstotliwość drgań jest asynchroniczna w stosunku do drgań w cząsteczce, są przepuszczane i nadają ciału określoną barwę.

Z czasem, gdy przyjęły się powszechnie poglądy o elektronowej budowie atomów, Poraj-Koszyc przełożył swą dawną teorię na język elektronowy, według którego oscylacja podwójnych wiązań jest równoznaczna z przesuwaniem się elektronów wartościowości.

W r. 1935 Bury, nawiązując do zacytowanych wyżej twierdzeń Baeyera, dotyczących fioletu Doebnera, wykazał zbyteczność przypuszczeń jakoby rodnik kwasowy oscyluje pomiędzy atomami azotu ¹⁰⁾. Wystarczy przyjąć, że przesuwają się elektryczny ładunek jonu, skutkiem czego powstają dwie odrębne struktury:

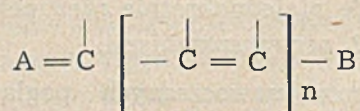


Bury był więc tym, który zwrócił uwagę na możliwość traktowania problemu barwności, jako zjawiska przesuwania się elektronów, nie zaś atomów w cząsteczce. Elektrony, należące

do zewnętrznej strefy elektronowej atomów, zdolne są do drgania z częstotliwością odpowiadającą drganiom promieni ultrafioletowych i widzialnych.

Jak wiadomo — wszystkie związki posiadające podwójne wiązania, a więc i barwniki, wyróżniają się skłonnością do reagowania, co wynika z faktu rozszczepiania się dwu par elektronów i przesunięcia się większości elektronów w stronę jednego z jąder atomowych. Następuje polaryzacja wiązań podwójnych.

Istnienie w cząsteczce systemu sprzężonych wiązań podwójnych stwarza warunki łańcuchowego przesuwania się polaryzacji wiązań. Budowa podstawowa wielu, choć zapewne nie wszystkich, cząsteczek barwników zawiera łańcuch sprzężonych wiązań:



Łańcuch jest zwykle złożony z atomów węgla lub azotu i odpowiada chromoforom Witta. Łańcuch kończy się grupami lub atomami A i B, które mają zdolność trwałego istnienia w dwu bezpośrednio po sobie następujących stanach kowalencji i które odpowiadają auksochromom Witta. W każdym z tych dwu stanów kowalencji, atom A lub B posiada odmienny ładunek elektryczny. Jeżeli te grupy znajdują się na końcach sprzężonego łańcucha, to cały system jest zupełnie zrównoważony, a ładunek łatwo przesuwa się wahadłowo z jednego auksochromowego atomu do drugiego i z powrotem. W tym procesie kolejność pojedynczych i podwójnych wiązań w sprzężonym łańcuchu zostaje odwrócona.

Już niektóre alifatyczne ketono-enolowe (tautomeryczne) związki, a także proste węglowodory aromatyczne, wykazują zdolności selektywnego pochłaniania promieni. Ponieważ jednak oscylacja w tych prostych związkach jest nader szybka, są one w stanie pochłaniać jedynie promienie o wielkiej częstotliwości drgań, czyli promienie ultrafioletowe. Wraz ze zwiększeniem ciężaru cząsteczkowego, oraz przedłużaniem łańcucha sprzężonych wiązań, oscylacja traci na szybkości, i prążki absorpcji przesuwają się w stronę widzialnej części widma. Wraz ze zwiększeniem zdolności tautomerizacji (liczby podwójnych sprzężonych wiązań w cząsteczce) wzrasta intensywność pochłaniania światła. Doniosłość chinoidowej budowy barwników na-

leży interpretować szerzej, niż to czyniły dawne teorie. Chodzi o powstanie w cząsteczce dłuższego lub krótszego łańcucha sprzężonych podwójnych wiązań, otwartego lub zamkniętego w formie pierścienia. Struktura chinoidowa sprzyja powstawaniu łańcucha, który dla pobudzenia cząsteczki wymaga mniejszej ilości energii, a wskutek tego przesuwa prążki pochłaniania w kierunku fal mniejszej częstotliwości drgań.

Mezomeryczna teoria barwności zdaje się uzupełniać i związywać długi szereg uogólnień, wyśnuwanych poprzednio. Daje ona przekonujący dynamiczny obraz zależności barwy od budowy związku. Umożliwia zrozumienie mechanizmu selektywnego pochłaniania fal elektromagnetycznych.

Każda teoria musi być jednak czymś więcej, niż systemem służącym tłumaczeniu faktów: powinna ponadto być drogowskazem do przewidywania i tworzenia nowych zjawisk. Teorie chromoforowa i chinoidowa może były niedoskonałe, ale trzeba przyznać, że pod ich wpływem chemicy odkryli tysiące nowych barwników, stosowanych oddawna w praktyce farbiarskiej.

Można mieć niejaki wątpliwości, czy nowoczesne teorie będą posiadać wpływ równie stymulujący i czy będą podstawą nowego etapu rozwoju przemysłu barwników. Niedaleka przyszłość udzieli odpowiedzi na te pytania.

L i t e r a t u r a

1. A. N. Terenin „Fotochimija Krasitielej“, Moskwa, 1947.
2. C. Graebe i C. Liebermann, Ber. 1, 106 (1868).
3. O. N. Witt, Ber. 9, 522 (1876).
4. Nietzki „Chemie der organ. Farbstoffe“, Berlin, 1901.
5. H. E. Armstrong, Proc. Chem. Soc., 4,27 (1882).
6. J. T. Hewitt i H. V. Mitchell, J. Chem. Soc. 91, 1251 (1907).
7. A. Bayer, Ann. 354, 152 (1907).
8. Wizinger, „Organische Farbstoffe“, Bonn, 1933.
9. A. E. Poraj-Koszyk, Ż.R.Ch.O., 42, 1237 (1910) i „Izbrannyje Trudy“, str. 437. Moskwa, 1949.
10. C. R. Bury, J. Am. Chem. Soc., 57, 2115 (1935).

Projektowanie laboratoriów chemicznych

W. Hennel

Konserwatywizmowi w dziedzinie projektowania laboratoriów przeciwstawiono nowy kierunek, uwzględniający podstawowe wymagania organizacji pracy. Podano tok myślenia oparty na systemie modułów, oraz przebieg postępowania przy opracowaniu projektu laboratorium, podkreślając rolę chemika w pracy zespołowej. Poruszono zagadnienia normalizacji.

Показаны новые направления по проектированию лабораторий, учитывающие также основные требования организации труда. Автор обосновывает проектирование на системе модулов, подчеркивая роль химика в коллективной работе. В статье поданы проблемы нормализации оборудования.

A new principle based on main requirements of labour organization could be taken into consideration, as opposed to the conservatism in designing of chemical laboratories. The new ideas have been illustrated on the basis of module-system. The way of proceeding when working out a laboratory design have been given, with particular reference to the chemists role in this team work. Problems of normalization have been mentioned.

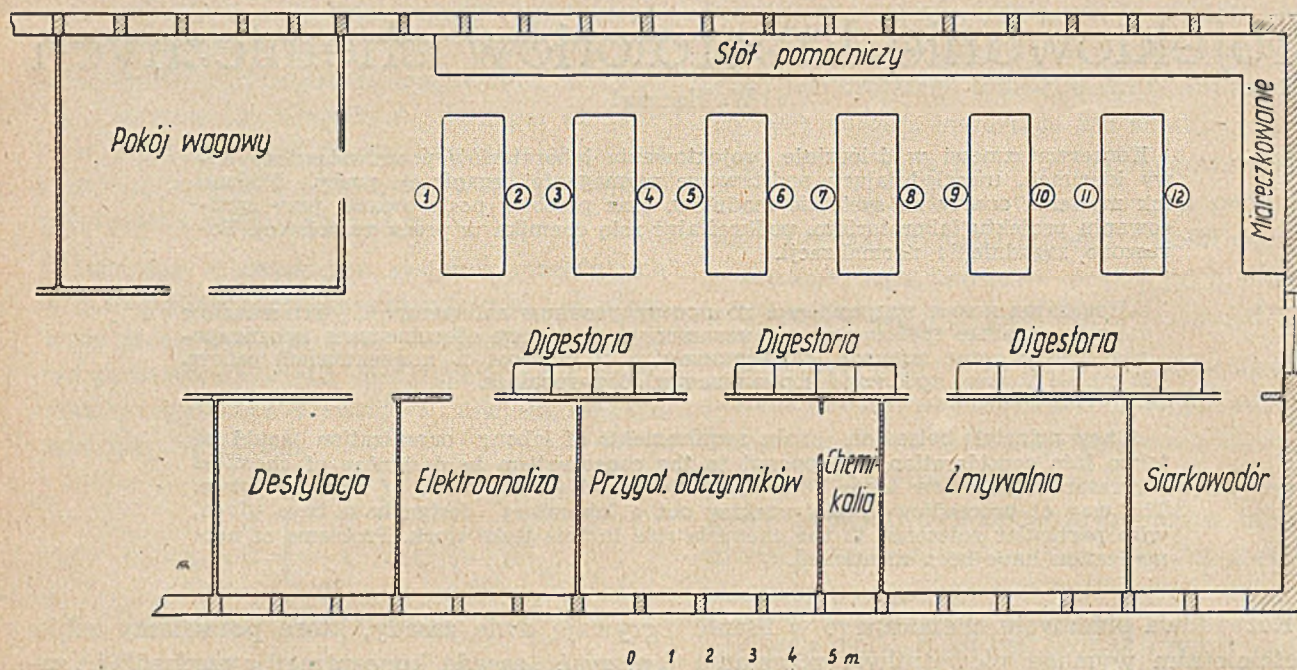
Rozbudowa przemysłu chemicznego w Planie sześcioletnim wymaga niewątpliwie powstania nowych laboratoriów. Dlatego technika projektowania laboratoriów chemicznych dla przemysłu nabiera dzisiaj szczególnego znaczenia.

Chemicy, którzy odegrali tak wielką rolę w postępie przemysłu i poprawie warunków życia codziennego, wykazują na ogół konserwatywizm i niezbyt wielką dbałość o urządzenie własnego warsztatu pracy, którym jest laboratorium. Literatura na temat laboratorium jest na ogół skąpa i niewystarczająca. I tak np. we wstępie do najobszerniejszego dzieła o analizie chemiczno-technicznej Berl-Lunge (1) znajduje się zdanie, że zarówno ruchomości laboratorium, jak i jego ogólne rozplanowanie, opiera się przeważnie na klasycznych wzorach Liebiga. Czyżby ewolucja, którą przeszła chemia od czasów Liebiga, aż tak mało odzwierciedliła się we współczesnym urządzeniu laboratorium? Niemiecka książka o urządzeniach laboratoriów chemicznych i fizykalnych Behre (2), wydana w czasie wojny, jest również pisana w duchu konserwatywnym. Między innymi przemilcza ona całkowicie zagadnienie związku między urządzeniem laboratorium, a nowoczesną organizacją pracy analitycznej. Można powiedzieć, że dopiero literatura bieżąca ostatnich paru lat zaczyna wносить pewne światło w zagadnienie urządzania laboratoriów chemicznych (3).

Z przykrością stwierdzić należy, że racjonalizacja urządzeń kuchni domowej wyprzedziła racjonalizację laboratorium. W projektowaniu racjonalnego laboratorium (jak również i racjonalnej kuchni domowej) dominującą rolę od-

grywają dwie zasady, które pozwalamy sobie nazwać „zasadą koncentracji urządzeń“ i „zasadą kolejności“. Zasada koncentracji urządzeń wyraża dążenie do tego, aby pracownik miał zawsze pod ręką to, co mu jest do pracy potrzebne. Oszczędza się przez to jego czas i energię, eliminując zbyteczne ruchy. Zasada kolejności wymaga, aby porządek rozmieszczania urządzeń odpowiadał kolejności prac, do których służą. W miarę postępu pracy czynność przesuwa się w urządzeniach i w przestrzeni w pewnym określonym kierunku. Obie te zasady są zarówno wymogami organizacji pracy, jak i po prostu wynikiem zdrowego rozsądku, przy czym pierwsza z nich jest uniwersalna i należy ją wszędzie i zawsze stosować.

Ongiś laboratoria przemysłowe gnieździły się w nędznych pomieszczeniach, jak to bywa do dziś dnia w starych fabrykach. W miarę zrozumienia doniosłej roli laboratorium przerzucano się w drugą ostateczność i zaczęto budować obszerne laboratoria „reprezentacyjne“, które z reguły nie uwzględniają zasady koncentracji urządzeń. Przykładem takiego laboratorium jest zespół analityczny dla analiz metali i rud, wybudowany w roku 1936 w Niemczech (4), którego plan podany jest na rys. 1. Wystarczy rzut oka na ten rysunek, aby stwierdzić, że nie liczone się tu z fatygą i stratą czasu analityka, który musi stale dreptać wzdłuż własnego bardzo długiego stołu, przebywając drogę od stołu pomocniczego pod oknem do jednego z digestoriów po drugiej stronie sali poza szerokim chodnikiem. Musi on również robić wypady

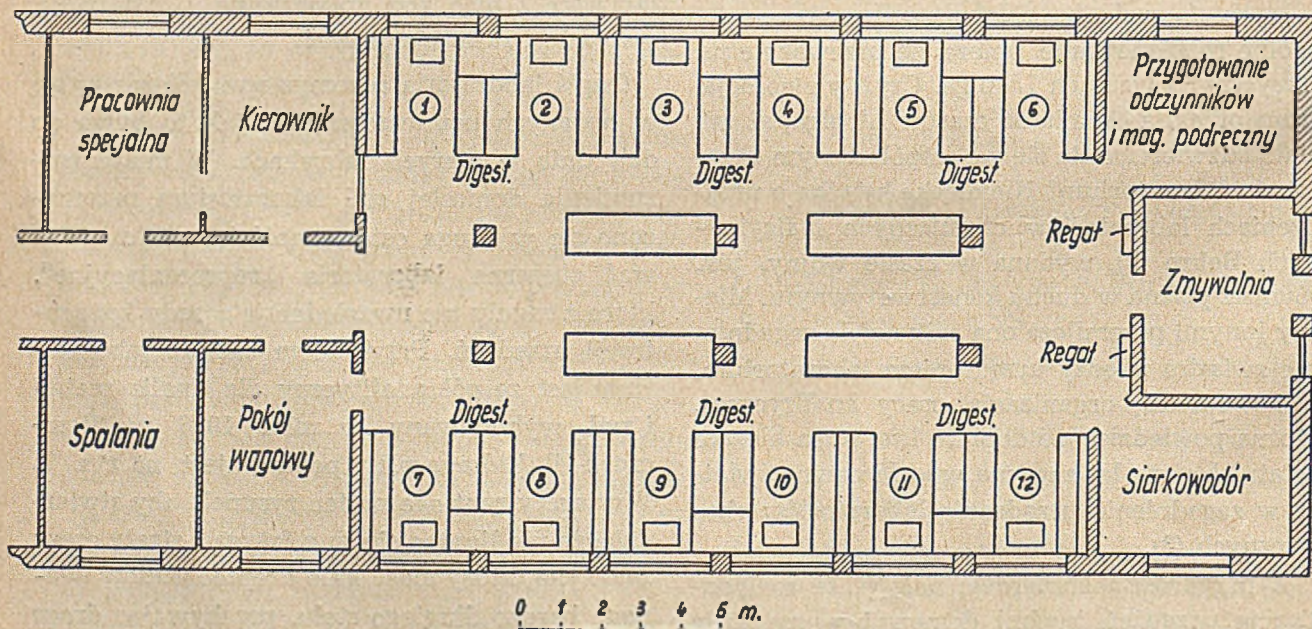


Rys. 1

Sala analityczna z r. 1936

na koniec sali przy każdym miareczkowaniu, poza nieuniknionym stałym odbywaniem drogi do pokoju wagowego, siarkowodorowego, do kierownika pracowni (którego siedziba nie jest objęta rysunkiem) itp. Stosunkowo mała ilość digestoriów pozwala przypuszczać, że przy wykonywaniu analiz seryjnych pracownicy muszą

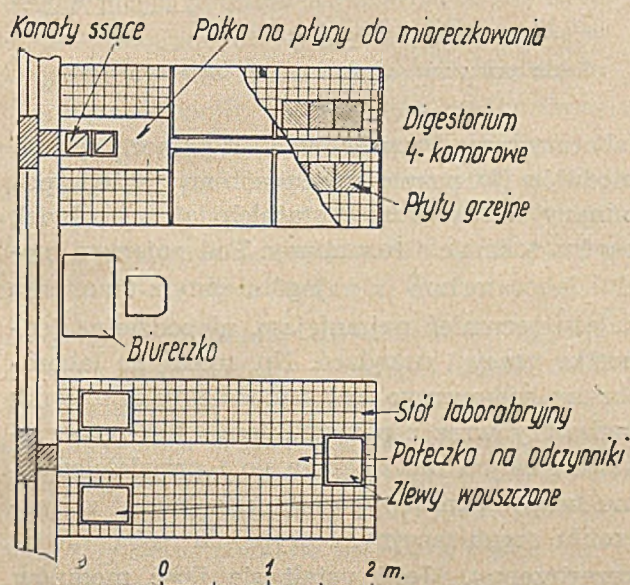
się przy nich tłoczyć. Pracownik, nie znalazłszy dość miejsca w najbliższym digestorium, będzie musiał rozlokować swą pracę w innych digestoriach, choćby na drugim końcu sali, co tym bardziej przyczyni mu chodzenia i utrudni dogłębne przebiegu procesu w poszczególnych naczyniach.



Rys. 2

Sala analityczna podzielona na stoiska

Rysunek 2 przedstawia układ zaproponowany przez autora dla rozwiązania laboratorium analitycznego, mającego również za zadanie analizę metali i rud. Na rysunku tym widzimy zespół mniej więcej tej samej wielkości. Właściwa sala analityczna dzieli się na 12 oddzielnych stoisk. Każde stoisko stanowi wyłączny teren działania jednego samodzielnego analityka z pomocnikiem lub bez. Większość z nich składa się z dwóch stołów przeszło trzymetrowej długości ustawionych obok siebie równolegle i biureczka ustawionego w poprzek. W ten sposób do stoiska należy prawa połowa jednego stołu i lewa drugiego (vide rysunek 3). Jeden z tych stołów jest



Rys. 3
Stoisko analityczne

zwykłym stołem laboratoryjnym zaopatrzonym po obu końcach w zlewy wpuszczane, posiadającym półeczkę na odczynniki i wyekwipowanym we wszelkie niezbędne instalacje. Posiada on jak zwykle szafki i szuflady. Na drugim stole w części bliższej okna znajduje się miejsce do miareczkowania z półeczką na płyny miarowe. Na większej jego części stoi szklana klatka, digestorium, o froncie dwumetrowym zaopatrzone w 6 płyt grzejnych po każdej stronie stołu.

Pracownik dysponujący własnym, tak dużym digestorium, wykonywa pod nim wszelkie manipulacje związane przy analizie metali i rud z rozpuszczaniem, odparowaniem i strącaniem na gorąco. W wielu przypadkach pomieści on tam również sączenie seryjne itp. W ten sposób większa część prac odbywa się pod digesto-

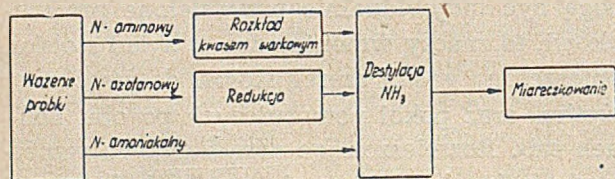
rium. Drugi stół daje wiele miejsca na prace przygotowawcze i pomocnicze, a podręczna stacja miareczkowa pozwala pracownikowi na wykonanie głównych miareczkowań na miejscu. Małe biureczko służy do robienia notatek, obliczeń, studiowania podręczników itd. Pozwala ono na rygorystyczne traktowanie zasady, że nie wolno kłaść książek na stole laboratoryjnym. Biureczko jest lekkim stolikiem drewnianym, który w każdej chwili można przysunąć bliżej jednego lub drugiego stołu, chcąc uzyskać więcej miejsca z przeciwnej strony. Stoisko to jest wcieleniem zasady koncentracji urządzeń. W wycinku sali o powierzchni około 9 m² mieści się zespół najważniejszych urządzeń, a powierzchnia podłogi w obrębie stoiska wynosi niecałe 4 m². Poszczególne stoiska posiadają liczne zalety pracowni indywidualnych, zaś całość zachowuje zalety pracowni zbiorowej. Jak wiadomo ta ostatnia polecana jest zwłaszcza z punktu widzenia organizacji, kierownictwa i kontroli.

Licząc się z tym, że nie wszystkie urządzenia mogą być indywidualnie przydzielone pracownikowi, to znaczy wmontowane w skład stoiska, umieszczono w sali szereg stołów do wspólnego użytku, oraz pokoi pomocniczych po obu końcach sali. Rozmieszczając urządzenia do wspólnego użytku, kierowano się zasadą, która może być najlepiej zilustrowana na przykładzie miareczkowania. Centralna wspólna stacja miareczkowa jest wyekwipowana we wszystkie płyny miarowe potrzebne dla danego zespołu. Na swych indywidualnych stacjach miareczkowych analitycy umieszczają tylko te płyny, którymi najczęściej posługują się przy wykonywaniu danego typu analiz, (zakłada się specjalizację wśród pracowników), gdy jednak wypadnie od czasu do czasu potrzeba miareczkowania innym płynem, korzystają oni ze wspólnej stacji miareczkowej. W myśl tej samej zasady każde stoisko zaopatrzone jest potencjalnie w możliwość np. elektroanalizy. Ten z pośród pracowników, w którego pracach posiada ona dominujące znaczenie, posługuje się zespołem do elektroanalizy seryjnej zmontowanym na własnym stole w swym stoisku. Inni pracownicy, którzy posługują się elektroanalizą sporadycznie, korzystają ze wspólnej stacji elektroanalitycznej na tej samej sali.

Stoły wzdłuż sali (w liniach słupów niosących) służą do wspólnego użytku. Na nich znajduje

się centralna stacja miareczkowa, wyekwipowana w potencjometry i we wszystkie potrzebne płyny, urządzenie do elektroanalizy, kolorometr, wagi techniczne, muflę itp. Suszarki są pozawieszane na słupach w całej sali. Bezpośrednio z salą sąsiadują te pokoje, z którymi pracownik utrzymuje najściślejszy kontakt: pokój kierownika, zmywalnia, przygotowanie odczynników oraz te, w których pracownik sali sam musi pracować: pokój wagowy, pokój siarkowodorowy. W dalszym rzędzie znajdują się pracownie obsadzone przez specjalnych pracowników, jak pokój do spalań i pracownia specjalna, przeznaczona dla bardziej skomplikowanych fizykalnych metod analitycznych, obejmująca np. spektrofotometr, polarograf itp.

Zastosowanie zasady kolejności ogranicza się do tych urządzeń, które służą wyłącznie tylko do wykonywania pewnej określonej pracy, składającej się zawsze z tych samych etapów. Np. analiza rozmaitych związków azotowych w celu oznaczenia azotu przebiega wg prostego schematu rys. 4. Ponieważ w przemyśle azotowym

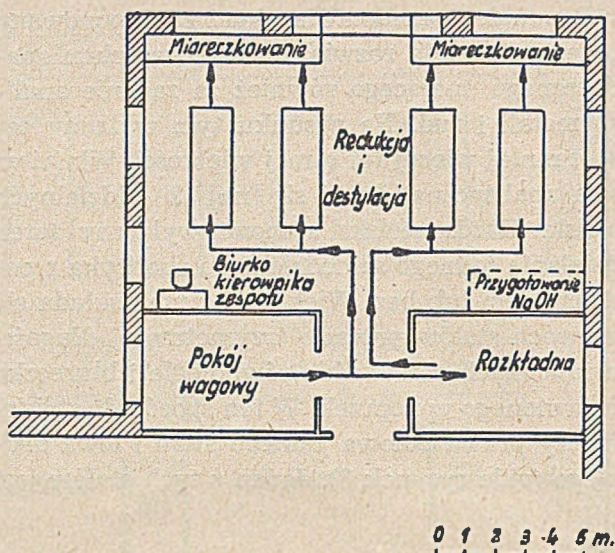


Rys. 4

Schemat przebiegu oznaczania azotu

oznaczenia te wykonywa się masowo, nadaje się ona do zaplanowania specjalnego działu laboratorium, według rys. 5, w którym wcielona jest zasada kolejności. W przeciwieństwie do danego przykładu przeciętne stoisko analityczne należy projektować możliwie uniwersalnie dla rozmaitych analiz i dlatego nie można stosować zasady kolejności. Również urządzenia specjalnych stoisk dla ściśle określonej analizy, która wymaga parokrotnego powrotu do poprzednich czynności, nie zawsze mogą być do tej zasady dostosowane, gdyż wymagałoby to parokrotnego powtarzania w nich tych samych urządzeń. Co zaś tyczy się urządzeń do prac badawczych, to te najbardziej wymykają się ze wszelkich szablonów.

Ustaliwszy i zilustrowawszy na przykładach podstawowe zasady oraz poznawszy granice możliwości ich stosowania, stajemy wobec zagadnienia, od czego należy zacząć projektowanie



Rys. 5

Szkielet pracowni do masowych oznaczeń azotu

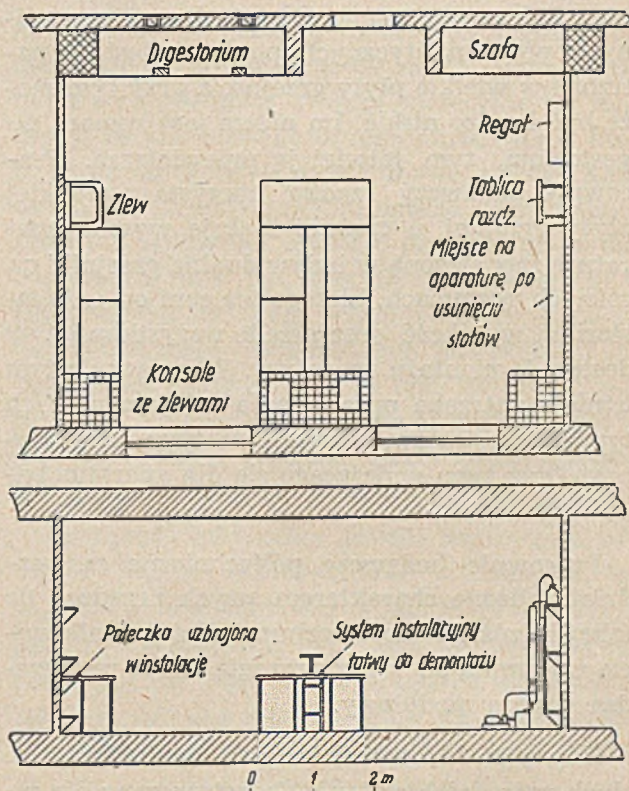
laboratorium. Przychodzi tu z pomocą system modułów (5), pożyteczny sposób myślenia wspomniany w literaturze ostatnich lat, aczkolwiek bardzo rozmaicie rozumiany. Pod pojęciem modułu laboratorium w najogólniejszym znaczeniu należy rozumieć najmniejszą, niepodzielną jednostkę pracy i urządzeń. Np. modułem laboratorium badawczego jest samodzielny pracownik badawczy wraz z pomocnikiem, lub pomocnikami i całym otaczającym go i przydzielonym mu bezpośrednio wyposażeniem. Moduł w znaczeniu organizacyjnym wypełnia sobą moduł przestrzenny. Jeśli ustali się ilość modułów przewidzianą w projektowanym laboratorium oraz ustali całokształt wyekwipowania modułu, a przez to jego wielkość w przestrzeni, zdobywa się podstawę do planowania laboratorium. Jednakże należy pamiętać, że suma modułów nie daje całości laboratorium, albowiem w modułach przewiduje się tylko to, czym bezpośrednio i wyłącznie dysponuje jednostka pracy, czyli tzw. służby bezpośrednie. Do służb bezpośrednich należą: stoły, digestoria, schowki, instalacje rurowe, kanalizacyjne, energetyczne, itp. Poza tym na całość laboratorium składają się również służby pośrednie, z których wszyscy pracownicy mogą wspólnie korzystać. Do tych służb należą: biblioteka, magazyny, warsztaty itp.

Moduły laboratorium dzielą się względem urządzeń na uniwersalne i wyspecjalizowane, np. w wielkim laboratorium analitycznym obok większości modułów uniwersalnych występują

moduły specjalne dla spalań, polarografii itd. Podobnie w laboratorium badawczym większość modułów winna mieć wyposażenie dostosowane do specyfiki danej dziedziny, lecz przy tym możliwie uniwersalne. Nigdy bowiem nie można przewidzieć, co będzie robione w przyszłości. Niektóre zaś moduły laboratorium badawczego posiadają cechy całkowicie indywidualne, jak np. analiza destylacyjna Podbielniaka, mikroskop elektronowy, spektrograf wraz z ciemnią itp. Niektóre z nich mogą wymagać więcej miejsca niż przyjęty moduł przestrzenny i w takim wypadku, dla prostoty planowania całości, należy im przydzielać całkowitą wielokrotność ustalonego modułu przestrzennego. Moduły uniwersalne mogą być umieszczane w oddzielnych pokojach jednomodułowych, bądź grupowane w pokojach dwu- lub wielomodułowych. Zależy to w wysokim stopniu od obranego stylu danej pracowni. W sali wielomodułowej poszczególne moduły mogą być poroździelane prowizorycznymi ściankami, szafami lub stołami. Przykładem sali wielomodułowej jest omawiana powyżej pracownia analityczna (rys. 2).

Między planowaniem uniwersalnego modułu dla celów analitycznych i takiegoż modułu dla celów badawczych istnieje ogromna różnica. O ile w przypadku urządzeń analitycznych można posługiwać się stałymi stołami zaopatrzonymi w instalacje, moduł badawczy należy tak projektować, aby się nadawał do wszelkich z góry nieprzewidzianych transformacji. W laboratoriach nowoczesnych stosują nawet wyjmowane ścianki, które pozwalają na łączenie pokoi jednomodułowych w większe zespoły.

Dla dużego zespołu badawczego złożonego z pracowni jedno, dwu i wielomodułowych autor zaproponował rozwiązanie, które przedstawia schematycznie rys. 6 na przykładzie pokoju dwumodułowego. Taka dwumodułowa pracownia może służyć dwóm niezależnym badaczom, pracującym nad różnymi problemami. Każdy z nich może mieć pomocnika. Jeszcze lepiej nadaje się ona dla zespołu złożonego z kierownika i trzech pomocników, pracujących wspólnie nad jednym tematem. Pokój ten jest w zasadzie wyekwipowany jak zwykle laboratorium przeznaczone dla różnych prac chemicznych, bądź fizyko-chemicznych, czy analitycznych. Charakterystyczną cechą wyekwipowania go dla potrzeb badawczych jest to, że wszystkie stoły są luźno



Rys. 6

Pracownia badawcza dwumodułowa

dostawiane i nie posiadają na sobie żadnych instalacji, zaś wszelkie instalacje związane są z pokojem, a nie ze stołami. Dzięki temu można pokój całkowicie opróżnić z mebli w ciągu paru minut, w celu ustawienia dowolnych aparatur, które mogą czerpać gaz, wodę, prąd itd. ze znajdujących się w pokoju instalacji. Na rysunku widać szereg półeczek na różnych poziomach. Konsolle z wpuszczonymi zlewami kamionkowymi oraz półeczki na poziomie stołu stanowią przedłużenie powierzchni stołów. Są one zaopatrzone w instalacje. Wszystkie półeczki są jednakowej szerokości i dzięki temu mogą być łączone w pionie, tworząc strukturę do zawieszania aparatury, instrumentów pomiarowych, tablic rozdzielczych itp. Najwyższa półeczka obiegająca cały pokój służy do prowizorycznego prowadzenia przewodów elektrycznych z głównej tablicy rozdzielczej do aparatury ustawionej w dowolnym miejscu.

Różnica, która powinna istnieć w rozwiązaniu modułów analitycznych i badawczych, odbija się w konstrukcji wszelkich fragmentów urządzenia. Nawet i digestorium, które przeciętnie uchodzi za sprzęt o charakterze uniwersalnym, winno być odmiennie konstruowane, w zależ-

ności od zastosowania. Digestorium dla seryjnych prac analitycznych powinno być zaopatrzone w wielkie płyty grzejne, a przy tym może być bardzo niskie. Im niższa jest komora digestorium, tym łatwiej ją przewietrzać. Pracownik badawczy rzadko korzysta z wielkiej płyty grzejnej, a częściej buduje wysoką aparaturę zaopatrzoną w indywidualne grzejniki na różnych poziomach, dlatego też ceni on w digestorium wysokość oraz przede wszystkim łatwy dostęp do montażu aparatury. W związku z tym istnieje potrzeba opracowania całkiem nowych typów digestoriów, a zwłaszcza typu analitycznego oraz typu nadającego się dla aparatów badawczych (7).

Pracownie badawcze politechniczne są bardziej zbliżone charakterem swych urządzeń do fabryki, niż do laboratorium i dlatego całkowicie wyłamują się z uproszczenia, które wprowadza system modułowy.

Gdy plan ideowy złożony z modułów i ze służb pośrednich zostanie skonstruowany dla całego zespołu laboratoryjnego, należy się zwrócić z konkretnym tematem do biura budowlanego, a mianowicie powierzyć mu wykonanie planu budynku na podstawie planu ideowego oraz należy sprecyzować zagadnienia z dziedzin specjalnych jak: wentylacja, ogrzewanie, instalacje rurowe, instalacje elektryczne itp. i powierzyć wykonanie projektów poszczególnych specjalistom lub wyspecjalizowanym biuram. Następnie należy koordynować bieg pracy projektodawczej. W tym miejscu chemik napotyka główne trudności, które może opanować jedynie wówczas, gdy zdobędzie pełne zrozumienie metod pracy i sposobów myślenia tych różnych specjalistów. W żadnym wypadku chemik nie może wypuścić ze swych rąk ogólnej inicjatywy, gdyż odbije się to fatalnie na całości. I tak np. architekt pozostawiony sam sobie dąży w pierwszym rzędzie do osiągnięcia pięknych linii i brył, a inni specjaliści dążą do prostoty montażu i ekonomii swych urządzeń. Nikt zaś prócz chemika nie jest w stanie zrozumieć całości kształtu potrzeb laboratorium.

Kardynalnym zagadnieniem, przy rozwiązywaniu którego popełnia się najwięcej błędów, jest wietrzenie laboratorium. Zbędne jest udawanie w tym miejscu, że laboratorium winno mieć doskonale powietrze, zarówno ze względu na zdrowie pracowników, jak i na konser-

wację instrumentów i urządzeń i przebieg wykonywanych analiz. Niestety jednak w wielkiej ilości laboratoriów panują warunki powietrzne poniżej wszelkiej krytyki. Podręczniki specjalne budowy laboratoriów (2,6) z reguły nie podają danych liczbowych i omijają skonkretyzowanie zagadnienia wentylacji. Z drugiej strony dzieła dotyczące techniki wietrzenia przeważnie przemilczają sprawę laboratoriów chemicznych. Poza tym tu i ówdzie można znaleźć w literaturze dane o wentylacji, które są ze sobą sprzeczne, np. we wspomnianym dziele Berl-Lunge powiedziano wyraźnie, że można uważać za wystarczającą jednorazową zmianę powietrza na godzinę w pokoju laboratoryjnym. Wymiana ta może zachodzić dzięki wysysaniu powietrza przez digestorium przy około 15-krotnej na godzinę zmianie powietrza w samej komorze digestorium. Jest to oczywisty nonsens, gdyż nawet stary i ciągle jeszcze uznawany podręcznik Ritschla (8) przewiduje znacznie lepszą wymianę powietrza w biurach, a nawet w pokojach mieszkalnych, zaś dla zwykłej kuchni przewiduje wymianę od 10 do 40 razy na godzinę. Szkoda, że w tym podręczniku nie ma mowy o laboratoriach chemicznych.

Nie wchodząc w szczegółową i ilościową analizę zagadnienia, można w następujący sposób w krótkości zobrazować na czym polega trudność projektowania wentylacji laboratoriów. Wietrzenie winno się składać z wentylacji ogólnej i wywietrzanie digestoriów. Dobre działanie digestorium, dające gwarancję niewydstawiania się złego powietrza z wnętrza digestorium do pomieszczenia przy maksymalnym gazowaniu pod digestorium, wymaga wysysania bardzo znacznych ilości powietrza, co jest kosztowne i powinno być stosowane tylko wówczas, gdy pod digestorium istotnie odbywa się praca. Wywietrzanie ogólne ma za zadanie usuwanie zepsutego powietrza z pomieszczenia, niezależnie od tego, czy w pomieszczeniu są digestoria i czy są one czynne. Z chwilą uruchomienia wietrzenia przez digestorium wymiana powietrza w pomieszczeniu wzrasta wielokrotnie i zachodzi obawa powstawania depresji, na skutek czego zepsute powietrze z innych pomieszczeń mogłoby się cofać do danego pomieszczenia przewodami wentylacji ogólnej. Dlatego ilość powietrza doprowadzana musi być w każdej chwili dostosowana do ilości wysysanej, a więc musi być zmienna zależnie od tego, czy digestoria pracują,

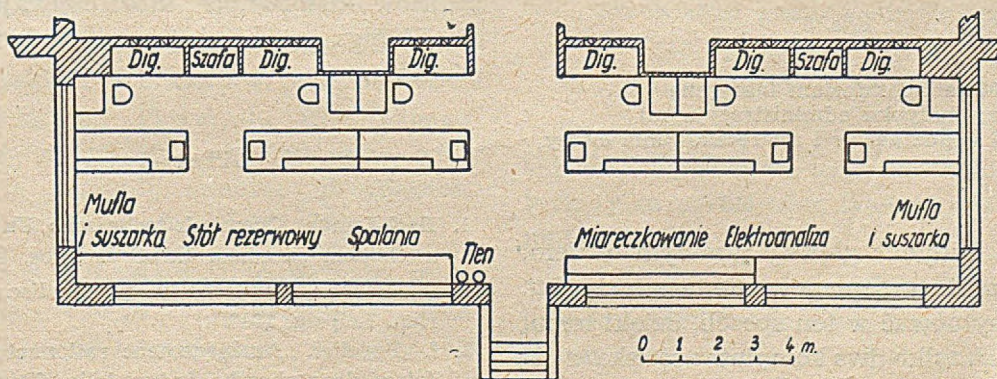
czy nie. Przy dużej wymianie powietrza drogą wywietrzania nie wystarczy samorzutne uzupełnianie powietrza z zewnątrz budynku. Konieczne jest równoczesne doprowadzanie powietrza, czyli nawietrzanie. Szybka wymiana wymaga w zimie nagrzewania powietrza doprowadzanego, gdyż nie zdąży ono ogrzać się w pokoju w zwykły sposób. Przy nawietrzaniu bardzo celowe jest usuwanie pyłu z powietrza, co znakomicie przyczynia się do czystości laboratorium. Idąc o krok dalej można również ustalać wilgotność powietrza, co w rezultacie prowadzi do pełnej klimatyzacji będącej ideałem, aczkolwiek kosztownym. Wszelka przesada w tym kierunku ogromnie podraża koszt utrzymania i budowy laboratorium, należy więc dla danego obiektu znaleźć odpowiadający mu indywidualnie złoty środek. Dlatego racjonalne rozwiązanie tego trudnego i subtelnego zagadnienia wymaga harmonijnej współpracy i wzajemnego zrozumienia chemika, projektującego całość, oraz dobrego specjalisty od wentylacji.

Nie tylko projektowanie wentylacji, ale również i wszelkie inne specjalne projekty wchodzące w skład całości tak zwanej dokumentacji dla budowy laboratorium, a więc projektów instalacji rurowych, oświetlenia, mocy itd. następczą wiele zagadnień. Trudność w ich rozwiązywaniu polega przede wszystkim na tym, że w laboratorium wszelkie instalacje stale przebiegają obok siebie, krzyżują się i zazębiają. Nieogłędne rozwiązanie jednej z nich uniemożliwia lub utrudnia rozwiązanie dalszych.

Autor spotkał się parokrotnie ze zdaniem (wygłaszanym nie przez chemików), że dla Planu 6-letniego powinny być opracowane laboratoria fabryczne znormalizowane, paru różnych wiel-

kości. Przy projektowaniu fabryki zagadnienie laboratorium sprowadzałoby się do wyboru jednej z tych wielkości. Należy sprzeciwić się tendencji do tak łatwego upraszczania spraw, które bynajmniej nie są proste w swej istocie. Każdy zakład przemysłowy następczą swemu laboratorium odmienne zadania, do których to laboratorium musi być specyficznym dostosowane. Dla chemika nie ulega wątpliwości konieczność indywidualnego projektowania fabrycznych laboratoriów analitycznych, a tym bardziej laboratoriów badawczych, którym specyfika danego przemysłu może nadawać wręcz odmienną postać (np. dla elektrochemii, dla biochemii itp.).

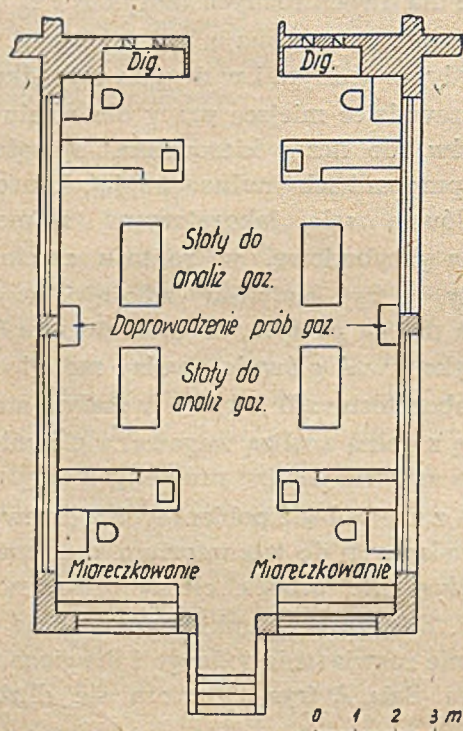
Jako przykład niechaj posłużą następujące zadania. Należy zaprojektować laboratoria fabryczne dla dwóch różnych fabryk A i B. Przypadkowo laboratoria mają być tej samej wielkości, gdyż w jednym i w drugim wypadku należy przewidzieć miejsce pracy dla ośmiu pracowników, nie licząc kierownika i sprzątaczk. W obu przypadkach można przyjąć koncepcję, aby główna sala laboratoryjna zajmowała oszkloną przybudowę, w rodzaju zamkniętej werandy, przy budynku administracyjnym. Różnica polega na tym, że laboratorium A będzie wykonywać głównie analizy metali, natomiast laboratorium B jedynie w małym stopniu liczy się z pełną analizą wagową, a głównie posiada za zadanie analizę próbek gazów przynoszonych z ruchu bądź pobieranych z przewodów doprowadzonych do laboratorium, oraz masowe miareczkowanie próbek cieczy przynoszonych z ruchu. Załączone rysunki przedstawiają schematycznie rozwiązanie jednego i drugiego laboratorium. Sala A (rys. 7) opiera się dłuższym



Rys. 7

Małe laboratoria fabryczne (przy budynku administracyjnym) głównie dla analiz metali

bokiem o główny budynek, aby tą drogą wytworzyć miejsce na 6 digestoriów wpuszczonych do jednej ściany. Jest to z jednej strony najestetyczniejszy sposób rozwiązania digestoriów, a z drugiej umożliwia on bardzo prosty i jednolity układ wietrzenia tych digestoriów. Każde digestorium wchodzi w skład jednego kompletnego stoiska analitycznego. Stoiskami takimi dysponuje sześciu głównych pracowników, dwaj pozostali pełnią funkcje pomocnicze. Resztę urządzenia laboratorium stanowi długi stół pod oszkloną ścianą obejmujący miareczkowanie i elektroanalizę, oraz drugi taki stół, z aparaturą do spalań i miejscem rezerwowym. W przeciwieństwie do poprzedniego układu sala B (rys. 8)



Rys. 8

Małe laboratorium fabryczne
(przy budynku administracyjnym)
głównie dla analiz gazów i miareczkowania cieczy

ze stołami pomocniczymi. Obie te sale mają po około 110 m² i są rozwiązane w tym samym stylu, a przecież różnią się zasadniczo z powodu różnej specyfiki zakładów, dla których służą. Według pomysłu standaryzacji laboratoriów fabrycznych byłyby one identyczne.

Normalizacja, której jak z powyższego widać, nie można zastosować do laboratoriów jako całości, jest bardzo pożądana w stosunku do elementów, z których laboratorium się składa. Projektowanie laboratorium byłoby ułatwione, gdyby można było wybierać gotowe znormalizowane typy stołów, digestoriów itd., zamiast konstruować je indywidualnie dla każdego laboratorium. Mądrze przemyślana normalizacja winna sięgać dalej, aż do najdrobniejszych fragmentów urządzenia laboratoryjnego, gdyż dzisiaj projektantowi nastęcza wiele trudności dobieranie części o niedopasowanych do siebie wymiarach. Np. jak praktyka pokazuje, niemożliwe jest wpuszczenie basenu kamionkowego w stół wyłożony płytkami w ten sposób, by zajmował on miejsce równe wielokrotności płytek, co jest wymagane ze względów estetycznych i wykonawczych. Chyba że projektantowi uda się indywidualnie uzgodnić wymiary basenów z wytwórnią wyrobów kamionkowych, lub specjalne wymiary płytek z wytwórnią, która je produkuje.

Artykuł niniejszy nie wyczerpuje zagadnień związanych z projektowaniem laboratoriów, gdyż tych jest bez liku. Może on jedynie zapoczątkować poruszenie spraw projektowania laboratoriów na łamach polskiej prasy technicznej, gdyż sprawy te, o ile autorowi wiadomo dotychczas nie były poruszane. Może tą drogą wytworzy się umiejętność projektowania laboratoriów chemicznych, która zrywając z tradycją Liebiga przyniesie nowe, doskonalsze rozwiązania.

Literatura

1. Berl-Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, przedruk Edwards Bros, 1943.
2. A. Behre. Chemische u. physikalische Laboratorien, Leipzig, 1940.
3. I. Peyches. Aménagement rationnel des laboratoires de recherche industrielle. Chimie et Industrie Vol 62, N 3, 293 — 301 (1949), poza tym szereg artykułów w czasopismach amerykańskich w latach 1947 — 1950, a zwłaszcza symposium w roczniku 1947 Ind. Eng. Chem.

opiera się o budynek główny węższym bokiem, co znacznie ułatwia rozplanowanie tego budynku. Można ją usytuować w ten sposób, dzięki temu, że posiada ona tylko dwa kompletne stoiska, z digestoriami. Istotną część tego laboratorium stanowią 4 stoły do analiz gazowych odstawione od okien i dostępne ze wszystkich stron. Resztę zaś urządzenia stanowi wielkie stoisko miareczkowe

4. F. Körber. Der Neubau des Kaiser Wilhelm Inst. für Eisenforschung. Stahl u. Eisen XVIII. 253 — 313 (1936).
 5. P. C. Smith. Design of Facilities for Research. Ind. Eng. Chem., 39, 444 — 47 (1947).
 6. The Construction and Equipment of chemical Laboratories. A Raport of the National Research Council. New York, 1930.
 7. T. A. Fijałkowskaja. Wytiażnyje zonty i szkafy. Strojizdat. 1947.
 8. H. Rietschel. Podręcznik ogrzewania i wietrzenia. Polskie wyd. II. Warszawa 1948.
- UWAGA: Obszerny spis najnowszej literatury znajduje się na końcu artykułu K. G. Chesley. A Small Industrial Research Laboratory. Ind. Eng. Chem. 42. 2088 (1950).

Na marginesie artykułu inż. Hennela pt. „Projektowanie laboratoriów chemicznych”

A. Świnarski

Jako jeden z pierwszych miałem możliwość zapoznania się z treścią tego tak bardzo ciekawego artykułu. Nietylko na łamach naszych czasopism technicznych ale i w codziennej naszej pracy zawodowej spotykamy niestety zbyt mało zainteresowania tym problemem. Z tym większą przyjemnością przeczytaliśmy artykuł zaczepiający o tak interesującą każdego chemika sprawę budowy i wyposażenia laboratoriów chemicznych. Artykuł ten siłą rzeczy nie mógł objąć wszystkich spraw wiążących się z tym zagadnieniem, poruszając tylko szkicowo takie tematy jak: możliwość standaryzacji mebli laboratoryjnych, niezmiernie ważne zagadnienie wietrzenia i wentylacji, potrzebną wielkość pomieszczeń. Autor artykułu sam podkreśla niemal zupełny brak nowoczesnej literatury omawiającej te tak ważne zagadnienia. Ten brak źródeł odbija się najjaskrawiej na wyglądzie i wyposażeniu naszych nowych laboratoriów, których ilość rośnie niemal z dnia na dzień. Byłoby rzeczą niezmiernie cenną, gdyby koledzy, mający materiał dotyczący zagadnienia budowy i wyposażenia laboratoriów, podzielili się na gościnnych łamach „Przemysłu Chemicznego” swoim doświadczeniem, obserwacjami, jakie niewątpliwie poczynili odnośnie przydatności takich czy innych urządzeń laboratoryjnych.

Artykuł inż. Hennela uważać możnaby za rozpoczęcie całego cyklu artykułów omawiających sprawę laboratoriów, któreby wyczerpały całość zagadnienia i zebrane mogły stanowić tak bardzo potrzebny, jedyny tego rodzaju podręcznik projektowania i wyposażenia laboratoriów chemicznych. Można byłoby tą

drogą zapełnić bardzo poważną lukę istniejącą nietylko w krajowej ale i zagranicznej literaturze technicznej.

Jakie tematy winny znaleźć dokładne omówienie? — Spróbujmy uschematyzować zagadnienia, by ułatwić każdemu wybór tematu.

1. Najważniejsze meble laboratoryjne i urządzenia: stoły, digestoria, stoły wagowe, stoły miareczkowe, szafy na odczynniki, taborety.
2. Pomieszczenia laboratoryjne, ich kubatura, rozmieszczenie, oświetlenie, ogrzewanie, rodzaje podłóg, typy drzwi i okien, zastosowanie przepisów bezpieczeństwa pracy i przeciw-pożarowych.
3. Wietrzenie pomieszczeń laboratoryjnych, wentylacja digestoriów, tworzywo na przewody i wentylatory, odporność na korozyjne działanie gazów, lakierów i farb.
4. Rozmieszczenie i obliczenie przekrojów przewodów gazu, wody, sprężonego powietrza i próżni.
5. Instalacje elektryczne w laboratorium.

To zestawienie nie wyczerpuje także całości zagadnienia, lecz omówienie chociażby tych tylko problemów dałoby wiele cennego materiału.

Nie jest przytem rzeczą konieczną wyczerpujące omówienie w jednym artykule wszystkich spraw związanych np. z meblami laboratoryjnymi. Podanie pojedynczego urządzenia w praktycznym i nowoczesnym rozwiązaniu będzie już ważnym wkładem w utworzenie dokumentacji tego ważnego zagadnienia.

Nie wątpię, że zrozumienie okazane przez „Przemysł Chemiczny“ dla problemu laborato-

riów chemicznych, będzie w pełni przez nas wykorzystane.

OD REDAKCJI

Drukując artykuł o projektowaniu laboratoriów, stwierdzamy, że temat ten jest istotnie aktualny i ważny ze względu na rozbudowę przemysłu chemicznego i przemysłów pokrewnych w planie 6-letnim. Ponieważ naświetla on tę sprawę w sposób indywidualny i podaje rozwiązania nowe, dotychczas u nas niespotykane, spodziewamy się wśród Czytelników głosów pro i contra, które chętnie wydrukujemy w formie dyskusji nad artykułem.

Niezależnie od tej dyskusji uważamy za bardzo pożądane nadsyłanie artykułów omawiających szerzej poszczególne zagadnienia z dziedziny projektowania i wyposażania labora-

toriów, jak np. o normalizacji elementów wyposażenia, o digestoriach, o urządzeniach do masowej analizy, o halach do prac w skali półtechnicznej itp.

Jednocześnie podajemy głosy niektórych naszych Czytelników i prosimy następujących kolegów o nadstanie swych wypowiedzi w powyższej sprawie:

mgr. Dmowska Wanda	— Gliwice
inż. Ecksztajn Zygmunt	— Tarchomin
dr inż. Mazgaj Wacław	— Mościce
dr Meyer Józef	— Kraków
inż. Minczewski Jerzy	— Warszawa
dr Synowiecki Zdzisław	— Warszawa

Korozja punktowa w roztworach wodnych

W. Szybalski

Korozja punktowa powodowana jest przez powstawanie ogniw RN. Rozległe katodowe powierzchnie wewnętrzne rury, prowadzącej dobrze nawitroną wodę, posiadają wyższy potencjał elektryczny, powodowany pasywowującym działaniem tlenu. Powierzchnie leżące pod naroślami rdzy posiadają niższy potencjał elektrochemiczny, ponieważ dostęp tlenu w tych miejscach jest znacznie zredukowany.

Podano teorię pierwotnego tworzenia się korozji punktowej i podkreślono antykorozyjne własności niektórych wód naturalnego pochodzenia.

Wyjaśniono mechanizm tworzenia powłok ochronnych przez wodę posiadającą antykorozyjne własności.

Причиной пунктовой коррозии является возникновение гальванических элементов „R. N.”

Большая внутренняя катодная поверхность трубы через которую протекает насыщенная воздухом вода характеризуется высшим электрическим потенциалом, вызванным пассивирующим действием кислорода. Поверхность находящаяся под слоем ржавчины отличается низшим электротехническим потенциалом, так как возможность проникновения кислорода в этих местах гораздо меньше.

Дана теория первоначального возникновения пунктовой коррозии и подчеркнуты антикоррозионные свойства некоторых природных вод.

Статья выясняет механизм возникновения защитных оболочек вызванных водой, имеющей антикоррозионные свойства.

The punctual corrosion is caused by arising of local elements „RN“. The cathodic pipe inside surfaces have a higher electric potential effected by oxygen, as passivity agent.

The surfaces under rust excrescences have a lower electric potential because the access of oxygen is considerably reduced.

A theory of origin of the punctual corrosion is given and anti-corrosive properties of some natural waters are stressed out.

The mechanism of producing anti-corrosive covers by natural water with anti-corrosive properties is explained.

Jednym z najgroźniejszych rodzajów korozji przewodów wodociągowych jest korozja punktowa, powodująca niszczenie rur przez przebi- cie w jednym lub kilku miejscach, choć poza

tym powierzchnia rur pozostaje praktycznie nie- naruszona. Ten typ korozji jest pospolity w sie- ciach wodociągowych miast o czym wnioskować można z bardzo obfitej literatury zajmującej się

tym problemem. Mechanizm przebiegu korozji punktowej po dobrym wykształceniu się brodawkowatych narośli, pokrywających owe wżery jest znany w literaturze (np. Evans¹), Uhlig²) i tłumaczymy go działaniem tzw. ogniów o różnie nawietrzanych elektrodach.

Literatura dotychczasowa nie wyjaśnia jednak i nie przedstawia należycie mechanizmu przypadkowego, pierwotnego tworzenia się narośli i wżerów, jak również nie zastanawia się nad własnościami wody, które tę korozję powodują lub też wpływają na jej powstrzymanie. Te właśnie, dotąd nie opracowywane zagadnienia, stanowią temat niniejszej pracy. Teoretyczne wytłumaczenie powodów powstawania korozji punktowej stało się możliwe w związku ze studiami które autor³) przeprowadził nad wpływem Calgonu (polimetrafosforan sodowy) na potencjały elektrod w korozyjnych ogniowach o różnie nawietrzanych elektrodach. Studia te miały na celu znalezienie sposobu zapobieżenia korozji punktowej w wodociągach kopenhaskich.

Potencjał elektrochemiczny żelaza, w wodnym roztworze (o określonej ilości jonów żelaza) lub w wodzie wodociągowej (która w kontakcie z żelazem zawiera zawsze pewne ilości jego jonów) podlega bardzo silnym wahaniom w zależności od ilości tlenu zawartego w danym roztworze i od szybkości jego dyfuzji do powierzchni elektrody.

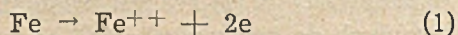
Uszlachetnianie czyli podwyższanie potencjału elektrody, określane jest jako *p a s y w a c j a*. Istnieje dotychczas pewna rozbieżność poglądów co do istoty tego zjawiska*). W naszym wypadku pasywację uważać możemy jako czynnik utrudniający przechodzenie atomów żelaza z powierzchni jego siatki krystalicznej do roztworu. Tzw. prężność roztwórcza metalu decyduje o jego potencjale. Metal, który łatwiej przechodzi do roztworu i wykazuje większą prężność roztwórczą, charakteryzuje się bardziej nieszlachetnym, niższym potencjałem elektrochemicznym. Wyższy, szlachetniejszy potencjał wykazują metale o niższej prężności roztwórczej, która jest powodowana przez silniejsze związanie powierzchniowych atomów w siatce krystalicznej. Termin prężność roztwórcza podany został przez Nernsta i chociaż słowo to

nie ma ścisłego fizyko - chemicznego znaczenia, dobrze obrazuje istotę potencjału elektrochemicznego, związanego z odpornością powierzchni metalu w danym roztworze jego jonów. Każdy czynnik powodujący silniejsze powiązanie i utrwalenie powierzchni siatki krystalicznej metalu wpływa na uszlachetnienie czyli podwyższenie potencjału. Czynnikiem takim może być tlen zaadsorbowany czy też chemicznie związany na powierzchni żelaza. W obecności tlenu żelazo ulega pasywacji i potencjał jego wzrasta w zależności od tego, jak dalece powierzchnia żelaza jest wysycona zaadsorbowanym tlenem. Wysycenie to zależy od szybkości dyfuzji tlenu do powierzchni metalu, ponieważ tlen jest stale zużywany w (1) reakcji utleniania jonów żelazawych do żelazowych (2) i w reakcji depolaryzacji mikroogniów korozyjnych, które powstają wskutek heterogenicznej struktury powierzchni metalu. Depolaryzacja ta polega na utlenianiu warstwy wodoru wydzielającego się na powierzchniach mikrokatodowych (3) i w drobnej mierze na bezpośredniej oksydacji metalicznego żelaza. Równowaga więc, która ustala się pomiędzy tlenem w roztworze, a tlenem zaadsorbowanym na powierzchni żelaza jest uzależniona od stałego transportu cząsteczek tlenu do powierzchni siatki krystalicznej metalu. Wysycenie powierzchniowe żelaza przez tlen i związane z tym uszlachetnienie potencjału zależy od stężenia tlenu w warstewce roztworu, która przylega bezpośrednio do powierzchni metalu. Wartość ta jest funkcją stężenia tlenu w roztworze, zmian szybkości ruchu roztworu w stosunku do powierzchni metalu i wielu innych mniej ważnych parametrów. Wynika z tego, że dwie odizolowane od siebie identyczne elektrody żelazne zanurzone w identycznym roztworze wykazywać będą w zależności od szybkości dyfuzji tlenu do ich powierzchni różne potencjały.

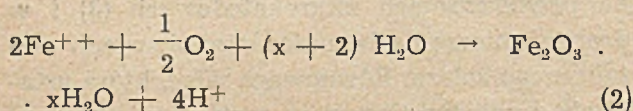
Ogniwo elektryczne, którego siła elektromotoryczna polega na wyżej podanym efekcie różnicy w dyfuzji tlenu do elektrod, nazywa się *o g n i w e m o r ó ż n i e n a w i e t r z a n y c h e l e k t r o d a c h*. W skrócie nazywać je będziemy *o g n i w e m R N*. W praktyce korozyjnej ogniwo RN otrzymujemy (1) przez głębokie i płytkie zanurzenie dwóch elektrod do wody, która znajduje się w powierzchniowym kontakcie z tlenem powietrza, (2) przez

*) Patrz artykuł M. Śmiałowskiego — Przem. Chem. (1950) 70 Nr 2—3.

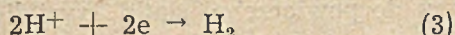
oddzielenie dwóch elektrod diafragmą i przepuszczanie strumienia powietrza wzdłuż jednej elektrody, (3) wprawianie w ruch roztworu zawierającego tlen przy jednej elektrodzie, podczas gdy płyn przy drugiej elektrodzie pozostaje bez ruchu lub porusza się znacznie powolniej**) itp. Elektroda, która podlega silniejszemu nawietrzaniu, posiadać będzie potencjał wyższy i spełniać będzie funkcję katody; elektroda słabiej nawietrzana będzie anodą o niższym, bardziej nieszlachetnym potencjale. W ogniwie krótko spiętym lub spiętym przez stosunkowo nie duży opór, anoda będzie ulegać rozpuszczaniu i reakcję tę możemy napisać w następującej formie:



Jony żelazawe ulegać będą w obecności tlenu utlenianiu, a hydroliza ich powodować będzie zmniejszenie pH w bliskości anody:



Na katodzie będzie zachodziła reakcja:

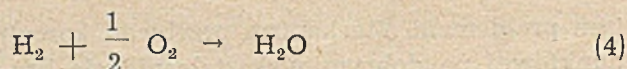


Wodór będzie ulegał utlenianiu (depolaryzacja katody) pod wpływem tlenu występującego w nadmiarze przy powierzchni katodowej:

**) W nauce zachodzi rozbieżność co do poglądów na istotę siły elektrobodźczej, jako różnicy potencjałów między dwiema identycznymi elektrodami, zanurzonymi w tym samym roztworze, który w stosunku do jednej z elektrod porusza się, a w stosunku do drugiej pozostaje w spoczynku (7,8).

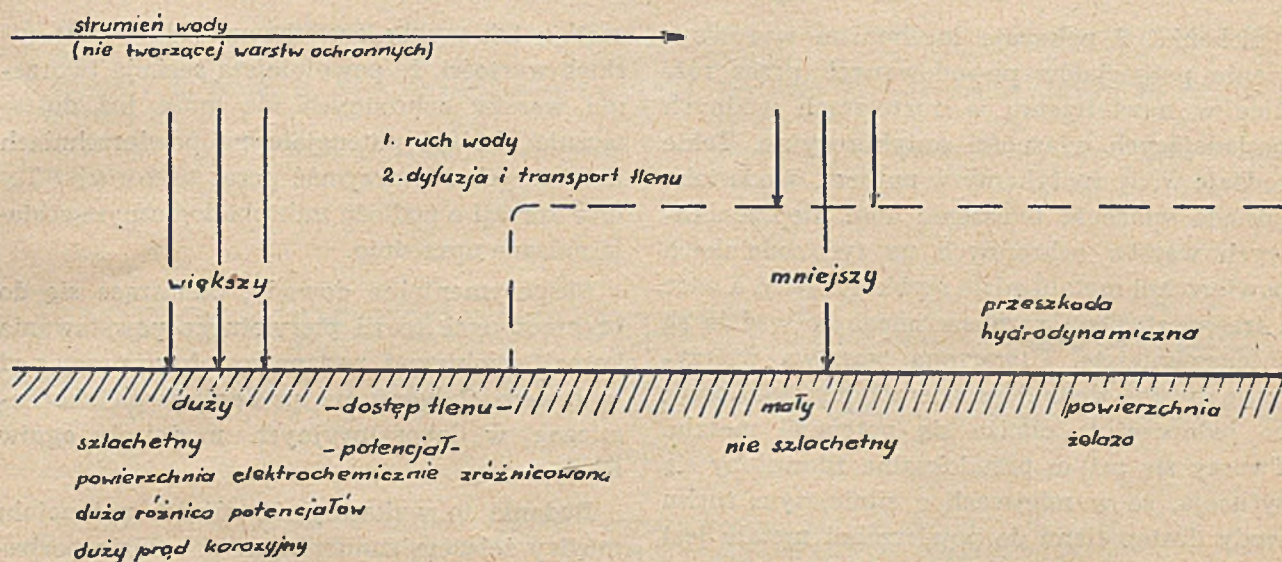
Dość rozpowszechnione jest jednak przekonanie, że powstawanie w tym wypadku siły elektrobodźczej powodowane jest obecnością tlenu, podobnie jak w ogniwach RN; przyczyną może tu być także zmniejszenie stężenia jonów metalu, przez ich usuwanie z najbliższego otoczenia elektrody.

Ze wzoru Nernsta wynika wtedy przesunięcie potencjału w stronę bardziej ujemnego metalu, a nie w stronę bardziej dodatniego, jak to wykazuje doświadczenie w wypadku żelaza, cynku itp. Wykonane pomiary siły elektrobodźczej dały w omawianym wypadku bardzo rozbieżne wyniki od kilku do kilkudziesięciu mV.



Korozja punktowa, połączona z tworzeniem się narośli brodawkowatych, polega właśnie na działalności ogniwn RN typu (3). Wewnętrzna powierzchnia rury żelaznej, prowadzącej wodę, która zawiera rozpuszczony tlen, nigdy nie ma idealnie gładkiej powierzchni. Szybkość przepływu wody nie jest równomierna w każdym punkcie rury żelaznej, co powodować musi nierówne nawietrzanie powierzchni żelaza i powstawanie szeregu silniejszych i słabszych ogniwn RN rozrzuconych po powierzchni wewnętrznej rury. Na każdej anodowej powierzchni tworzyć się będzie narośl rdzy w myśl reakcji (2). Narośl ta utrudni jeszcze bardziej dostęp tlenu do powierzchni żelaza, powodując dalsze obniżenie potencjału w danym punkcie anody. Zdawałoby się zatem, że istnieją wszystkie warunki, aby w każdym punkcie, gdzie jakaś hydrodynamiczna przeszkoda utrudnia dostęp tlenu rozpuszczonego w wodzie, powstawały wżery pokryte z zewnątrz brodawkowatymi naroślami uwodnionych tlenków żelaza. Jednak praktyka wykazuje, że narośle brodawkowate powstają zwykle tylko w dość odległych od siebie przypadkowych punktach nie związanych specjalnie z pierwotnymi nierównościami powierzchni wewnętrznej rury, jak np. źle wykonany szew spawalniczy. Wiadomo również, że niekiedy woda powoduje silną i gęsto ułożoną korozję punktową, niekiedy korozja występuje tylko w nielicznych punktach a czasem nie obserwujemy wcale powstawania narośli brodawkowatych i wżerów. Należy za tym wyjaśnić mechanizm powodujący silne wykształcanie narośli brodawkowatych w niektórych tylko punktach oraz przyjąć, że woda, w zależności od swego rodzaju, posiada w różnym stopniu własność wyrównywania potencjału elektrochemicznego różnie nawietrzanych elektrod.

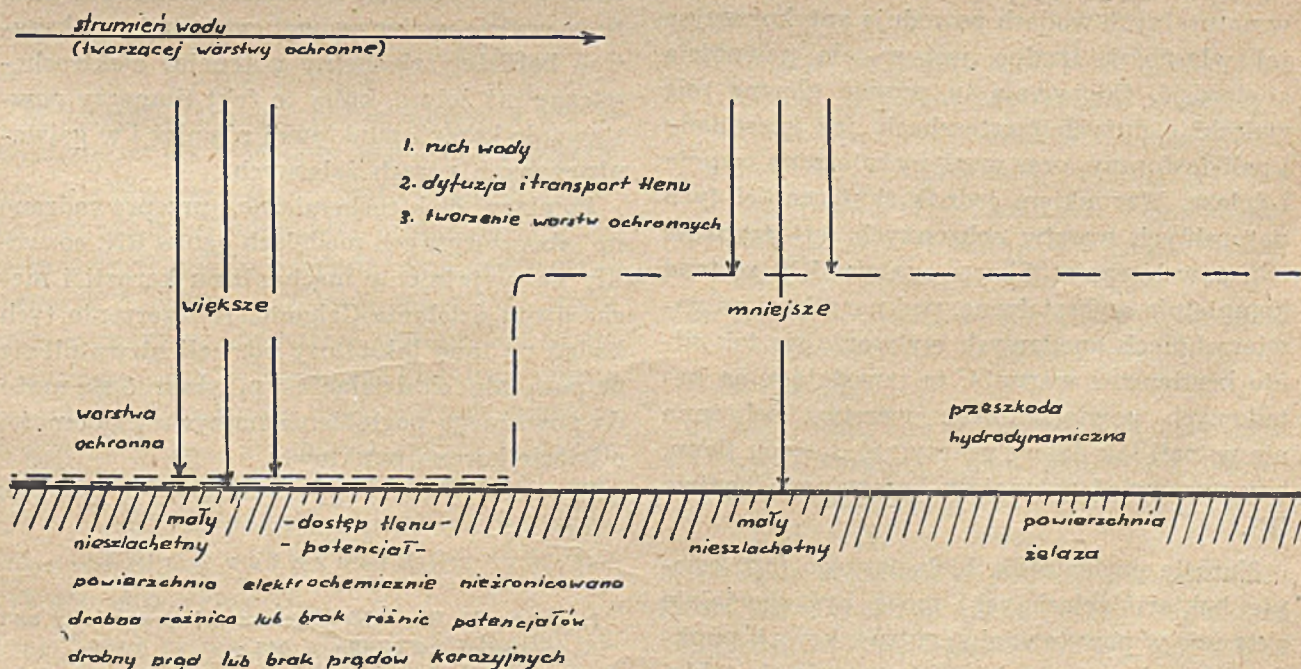
Schemat 1 pokazuje genezę powstawania korozji punktowej w wypadku roztworu, który nie posiada żadnych własności antykorozyjnych. Każda przeszkoda hydrodynamiczna powoduje wtedy powstawanie ogniwa RN z równoczesnym tworzeniem się rdzy na powierzchni anodowej. Przeszkodą hydrodynamiczną może być każde załamanie czy nierówność powierzchni



Rys. 1

żelaza lub osad dowolnego pochodzenia; na rysunku zaznaczono tę przeszkodę w sposób zupełnie wyidealizowany przerywaną linią. Korozja punktowa w tym krańcowym wypadku nie jest groźna, ponieważ punkty anodowe i katodowe położone są wtedy bardzo gęsto i istnieje możliwość, że narosłe rdzy, które rozwijają się zawsze i poza obrębem czynnych w danej chwili powierzchni anodowych, (ponieważ reakcja (2) biegnie w pewnej odległości od anody, tam, gdzie stężenie tlenu jest nieco większe) zleją ze sobą i pokrywają powierzchnię żelaza

równomierną warstwą rdzy, która utrudnia w jednakowym stopniu dostęp tlenu do całej powierzchni żelaza i zatrzymuje w ten sposób korozję, powodowaną przez nierównomierne nawietrzanie. Jeśli nawet nie wszystkie powierzchnie katodowe pokryte zostaną rdzą, to jednak stosunek powierzchni anodowych do powierzchni katodowych jest tak duży, że nie zachodzi obawa skoncentrowanej korozji punktowej, choćby całkowita korozja liczona w sumarycznej ilości żelaza przechodzącego do roztworu była dość duża.



Rys. 2

Schemat 2 pokazuje mechanizm wyrównywania potencjałów powodowanych przez różnice w nawietrzaniu w roztworach wodnych posiadających własności antykorozyjne. Takie rodzaje wody spotykamy w naturze. Woda taka posiada własność tworzenia dość nieprzenikliwych warstw ochronnych na tych odcinkach powierzchni metalu gdzie szybkość wody, a więc i transport tlenu rozpuszczonego w wodzie są intensywniejsze. Utworzona warstwa wstrzymuje dyfuzję tlenu do powierzchni metalu przez co jednocześnie obniża się potencjał metalu. Tworzy się zatem paradoksalna zdawałoby się sytuacja, że w miejscach o silniejszym ruchu wody dostęp tlenu do powierzchni metalu jest po pewnym czasie mniejszy niż w miejscach, gdzie ruch wody jest powolniejszy. Ta warstwa ochronna nie powoduje pasywacji i uszlachetnienia powierzchni wg definicji (1), obniża natomiast potencjał elektrochemiczny przez utrudnienie dostępu czynnika pasywującego jakim jest tlen. Znaczenie tej warstwy ochronnej polega na kompletnym lub częściowym wyrównaniu się potencjałów (powierzchni wystawionych na silniejszy i słabszy prąd wody) odpowiednio do zmniejszonej wypadkowej koncentracji tlenu przy danej powierzchni metalu.

Przez fosfatazację możemy wytworzyć na powierzchni żelaza cienkie, zwarte warstwy ochronne, które działają w sposób wyżej opisany na korozyjne ogniwa RN. Jakie substancje w naturalnych wodach powodują antykorozyjne jej własności, trudno jest z całą pewnością stwierdzić. Odgrywają tu pewnie główną rolę związki o dużych cząsteczkach, jak krzemiany i poli-fosforany oraz węglany mieszane wapnia i żelaza. Warunkiem jednak skuteczności tych naturalnych warstw ochronnych jest szybkość ich powstawania. Skoro ogniwa RN zostaną kompletnie wykształcone, pod naroślami na powierzchniach anodowych wytworzą się tak silnie beztlenowe warunki, że powstająca na katodowych powierzchniach warstwa ochronna nie potrafi tak dalece wstrzymać dostępu tlenu, aby wyrównać potencjały korozyjnego ogniwa RN.

Narośle pochodzenia biologicznego (np. kolonie bakterii żelazistych) mogą być specjalnie aktywne w powstawaniu centrów korozji punktowej, ponieważ w miejscu tworzenia się takiej narośli stężenie tlenu i potencjał elektryczny

zostają tak szybko zredukowane do bardzo niskich wartości, że powolniejsza reakcja tworzenia warstw ochronnych nie może już dostatecznie obniżyć potencjału na powierzchniach katodowych i wstrzymać przez to korozji. Teoria korozji o podłożu mikrobiologicznym została opisana uprzednio.

Eksperymentalne dowody, odnoszące się do przytoczonych teorii pierwotnego powstawania korozji punktowej, podane zostały w pracy nad wpływem Calgonu na potencjały elektrochemiczne w laboratoryjnych modelach ogniwn RN 3).

Badania te wykazały, że różnice potencjału między żelazem zanurzonym w wodzie pozbawionej tlenu, a żelazem omywanym przez wodę nasyconą powietrzem dochodzić mogą do 500 mV. Dodatek Calgonu do wody obniża potencjał nawietrzanej elektrody, ponieważ warstewka Calgonu utrudnia dostęp tlenu do powierzchni katodowej. Wpływ Calgonu na potencjał powierzchni anodowych jest odwrotny, ponieważ Calgon hamuje reakcje pomiędzy jonami żelazowymi, a tlenem i w ten sposób pośrednio powoduje zwiększenie dostępu tlenu do powierzchni anodowych.

Badania te pozwoliły również na teoretyczne wytłumaczenie zjawiska krytycznej maksymalnej korozji przy stopniowym zwiększeniu szybkości strumienia wody, przepływającej przez badaną rurę żelazną. Wykazane zostało również, że w wodzie wodociągowej cynk może wykazywać bardziej szlachetny potencjał elektrochemiczny niż żelazo, który to fakt tłumaczy powstawanie korozji punktowej również i w galwanizowanych rurach żelaznych.

Pomiary elektrochemiczne, przeprowadzane na laboratoryjnych modelach ogniwn RN, pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmu korozji i mechanizmu działania Calgonu. Rozszerzenie tych badań na inne inhibitory pozwoli niewątpliwie na poznanie ich działania i przyczynić się może do poważnego pogłębienia naszych wiadomości o istocie korozji punktowej.

L i t e r a t u r a

1. Evans, U. R. — *Metallic corrosion, passivity and protection* — London, 1946 r.
2. Uhlig, H. H. — *Corrosion Handbook* — New York, 1948.

3. Mansa, J. L. — Szybalski, W. — Acta Chem. Scand (w druku).
4. Newbery, E., Smith, G. A. — Trans. Elchem. Soc. 73 (1938) 261.
5. Chittum, J. F., Hunt, H. — Trans. Elchem. Soc. 71 (1937) 207.
- Fink, C. G., Linford, H. B. — Trans. Elchem. Soc. 72 (1937) 461.
6. Szybalski W. — Technika Morza i Wybrz. (1948) nr 5/6.
- Olsen, E., Szybalski, W. — Acta Chem. Scand. 3 (1949) 1094.

Teoria aparatów opartych na zasadzie przepływu pęcherzyków gazu przez ciecz

Z. Zieliński

Opierając się na ostatnio wydanych pracach badaczy radzieckich: W. I. Dola, M. A. Witkina, S. F. Kryłowa i W. I. Oborina oraz pracach badaczy angielskich: D. W. van Krevelena, P. I. Hoftijzera, H. L. Schielmana, M. C. Molstada i innych, autor podaje — po uzgodnieniu poglądów — w najprostszej formie szereg wzorów. Wzory te umożliwiają obliczanie podstawowych wielkości, określających mechanizm przepływu pęcherzyków przez ciecz oraz wielkości potrzebnych do obliczenia wymiany masy między pęcherzykami a cieczą. Wymiana masy będzie przedmiotem drugiej części pracy.

На основании изданных в последнее время исследовательских трудов советских ученых: В. И. Доля, М. А. Виткина, С. Ф. Крылова, В. И. Оборина и английских исследователей Д. В. Кревелена, П. И. Гофтийзера, Х. А. Шильмана, М. Ц. Мольштата и др. подан в наиболее простой форме ряд математических расчетов. Эти расчеты дают возможность исчисления основных величин, определяющих механизм передвижения пузырьков в жидкости и величин необходимых для исчисления обмена массы пузырьков и жидкости. Обмен массы будет темой второй части труда.

The author based his work on the recent Russian research by W. I. Dal, M. A. Witkin, S. F. Krylow and W. I. Oborin and of the English scientists: D. W. van Krevelen, P. I. Hoftijzer, H. L. Schielman, M. C. Molstad etc. After adjusting the results suggest the simplest formulas which allow calculating the main quantities to find the mechanism of the flow of gas-bubbles for gas-liquid contacting system. The mass transfer will be the subject of the second part of this work.

W S T Ę P

W ostatnich czasach można zauważyć wzrost zainteresowania aparatami opartymi o przepływ pęcherzyków gazu przez ciecz. W prasie zagranicznej głównie radzieckiej i angielskiej pojawiły się artykuły, w których znajdujemy opracowania doświadczalne związane z tym tematem, oraz próby stworzenia ogólniejszej teorii. Przyczyny tego wzmożonego zainteresowania się właśnie tym typem aparatów należy doszukiwać się w tym, że głębsza analiza wykazała wyższość tych aparatów nad innymi np. opartymi o zasadę kroplową (natryskowe) lub spływającego filmu. Jako główne zalety tych aparatów można wymienić:

- a) Łatwe rozwiązanie konstrukcyjne do odprowadzania ciepła wydzielającego się w czasie absorpcji czy to fizycznej czy po-

łączonej z egzotermiczną reakcją chemiczną. Np. w półkowych wieżach absorpcyjnych przez zastosowanie ochłodzonego dna można odprowadzić wywiązujące się ciepło nawet w wypadku silnej egzotermii.

- b) Równomierne i niezawodne rozprowadzenie fazy gazowej w fazie ciekłej.
- c) Łatwe do osiągnięcia i większe rozwinięcie powierzchni wymiany czy to masy czy ciepła.
- d) Małe ilości cieczy absorbującej, oraz omińnięcie cyrkulacji niewygodnej i kosztownej szczególnie przy konieczności użycia silnie żrących środowisk.

Niniejsza praca ma za zadanie udostępnienie zainteresowanym wglądu w całość zagadnień i dotychczasowych osiągnięć w tej dziedzinie. Nadto przez uporządkowanie materiału i dorzucenie paru nowych rozwiązań formalnych umożli-

liwia przeliczenie istniejących aparatów i zaprojektowanie nowych.

Praca została podzielona na dwie części. 1-szą, która traktuje o mechanizmie przepływu pęcherzyków gazu przez ciecz i podaje najważniejsze wzory, umożliwiające obliczenia, względnie opisuje urządzenie umożliwiające wyznaczenie charakterystycznych wielkości, 2-gą, która traktuje o mechanizmie wymiany masy między składnikami fazy gazowej a fazą ciekłą.

CZĘŚĆ PIERWSZA

O mechanizmie przepływu pęcherzyków gazu przez ciecz

Rodzaje przepływów

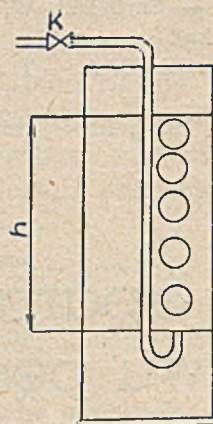
Obserwując przepływ pęcherzyków gazu o średnicy $\delta = 1,5$ mm przez wodę lub wodne roztwory zauważymy, że przy pewnym wydatku zmienia się charakter przepływu. Wydatek ten będziemy nazywali wydatkiem krytycznym.

Zjawiska towarzyszące przepływowi dla wydatku niższego od krytycznego są zupełnie odmienne od zjawisk towarzyszących przepływowi przy wydatkach wyższych.

Możemy to obserwować w następującym prostym aparacie. Do szklanego cylinderka wstawia się rurkę (kapilarę) wygiętą w górę. Gaz przez gazomierz i kurek K służący do regulowania przepływu przepuszczany jest przez ciecz. Wysokość zalania liczona od otworku, na którym wywiązują się pęcherzyki, do menisku wynosi h . Przy pomocy tego aparatu bez trudności stwierdzamy:

1) Dla przepływów niższych od wydatku krytycznego:

- pęcherzyki gazu odrywają się od końca kapilary w równych odstępach czasu;
- po oderwaniu się, poruszają się na krótkiej przestrzeni (ca 0,1 mm) ruchem przyspieszonym, aż do uzyskania pewnej stałej prędkości „ V ”. Z tą prędkością poruszają się przez całą ciecz aż do jej opuszczenia;
- pęcherzyki unoszą się pionowo w górę w równych odstępach od siebie;
- średnica baniek „ δ ” jest niezależna od wydatku.



Rys. 1. Aparat do obserwowania zjawisk towarzyszących przepływowi gazu przez ciecz.

Przez powolne odkręcanie kurka K na opisanym aparacie zwiększamy wydatek. Odstęp między pęcherzykami w miarę jego wzrostu będzie malał, aż dojdziemy do stanu, w którym jeden pęcherzyk dotyka drugiego.

Prędkość tworzenia się jednego pęcherzyka jest wtedy równa prędkości jego unoszenia się w cieczy. Wydatek przy którym to następuje nazwalimy krytycznym. Właściwości przepływu opisane od a—d obowiązują jeszcze dla wydatku krytycznego.

Dla wydatku większego od krytycznego stwierdzimy na tym samym aparacie:

- pęcherzyki płyną nieprzerwaną strugą, pęcherzyk oderwany od kapilary jest jak gdyby unoszony przez pęcherzyk wywiązujący się;
- prędkość unoszenia się pęcherzyków zależy od wydatku;
- pęcherzyki wędrują w górę po drodze lekko odchylonej od pionu;
- średnica pęcherzyków zmienia się z wydatkiem.

Celem jednoznacznego opisywania zjawisk wprowadzimy dwie nazwy:

- „Przepływem pojedynczym” (perleniem) będziemy nazywali taki przepływ gazu przez ciecz, przy którym pęcherzyki są samodzielnie występującymi indywidualami. Kształt ich może być (jak później zobaczymy) różny, poruszać się mogą po linii prostej lub krzywej ze stałą lub różną prędkością.
- „Przepływem złożonym” (barbotażem) będziemy nazywali taki przepływ przy którym pęcherzyki na siebie oddziałują (dotykają siebie, łączą się w większe pę-

chęrzyki itp.) W aparaturze spotykamy się z obydwojoma przepływami. Dla obu zatem musimy podać matematyczne wzory umożliwiające obliczenie charakterystycznych wielkości jak:

- średnicę pęcherzyka, względnie średnicę kuli jaką zajmowałaby objętość danego odkształconego pęcherzyka, będziemy je oznaczali przez δ względnie δ_z ;
- prędkość unoszenia się w cieczy v ;
- powierzchnię wymiany międzyfazowej A.

Za wielkości znane lub dające się uzyskać bez trudności będziemy uważali:

- wydatek przepływu W^* ;
- średnicę otworu na którym wywiązują się pęcherzyki d ;
- wysokość zalania (od otworu do górnego przecisku cieczy) h .

II. Przepływ pojedynczy (perlenie)

A. Wrunek niezależności średnicy pęcherzyka δ od wydatku przy przepływie pojedynczym możemy wyrazić:

$$\delta = f(W^*) = \text{const.} \dots (1)$$

$W^* < W^*_k$

gdzie: W^*_k oznacza wydatek krytyczny np. cm^3/sek .

Z kolei wyznaczmy zależność średnicy pęcherzyka od średnicy otworu na którym się wywiązują czyli:

$$\delta = \varphi(d) \dots (2)$$

Zależność tę znajdujemy przez porównanie siły z jaką pęcherzyk jest unoszony z siłą z jaką przylega do otworu.

Siła unoszenia wynosi:

$$P_1 = \frac{4}{3} \left(\frac{\delta}{2} \right)^3 \pi \cdot (\rho_c - \rho_g) g \dots (3)$$

gdzie:

ρ_c = gęstość cieczy g/cm^3 ;

ρ_g = gęstość gazu g/cm^3 ;

g = przyspieszenie ziemskie cm/s^2 .

Siłę przylegania znajdujemy ze wzoru:

$$P_2 = \pi \cdot d \cdot \sigma \dots (4)$$

gdzie: σ oznacza napięcie powierzchniowe erg/cm^2 .

Pęcherzyk oderwie się od otworu, gdy obie siły będą sobie równe tzn.:

$$\frac{\pi}{6} \delta^3 (\rho_c - \rho_g) g = \pi \cdot d \cdot \sigma$$

z czego uzyskujemy:

$$\delta = C_1 d^{1/3}$$

$$C_1 = \sqrt[3]{\frac{6 \delta}{(\rho_c - \rho_g) g}} \dots (5)$$

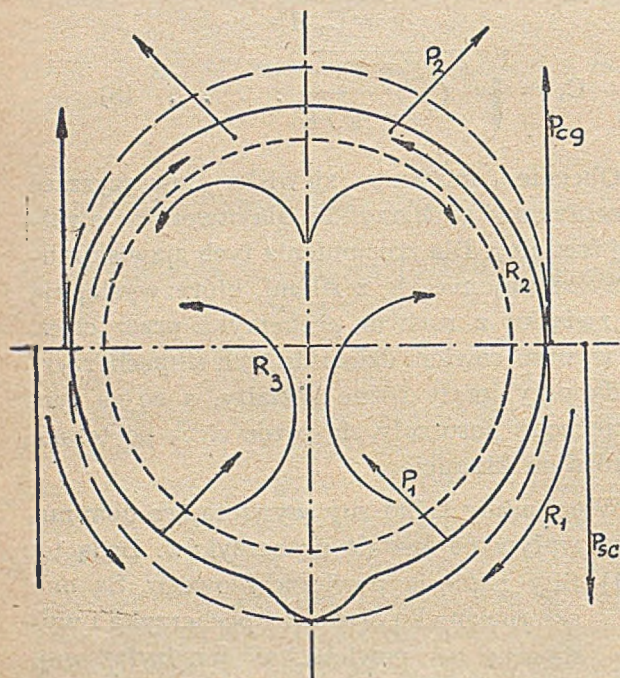
Obecnie opiszemy zjawiska towarzyszące przepływowi pęcherzyków dla otworków o różnej średnicy. Dla zrozumienia tych zjawisk musimy zaznajomić się z siłami, które występują w związku z ruchem pęcherzyka przez ciecz. W wyniku bowiem działania tych sił pęcherzyki będą przybierały różne kształty, a co za tym idzie będą poruszały się przez ciecz po torach o różnym kształcie.

Wymienimy tylko siły wywierające dominujący wpływ na kształt pęcherzyków. Będą to:

- Siły napięcia powierzchniowego. Są one skierowane ku środkowi pęcherzyka i występują na powierzchni międzyfazowej. Natężenie ich maleje ze średnicą pęcherzyka i zależy od własności cieczy i gazu, głównie lepkości i gęstości.
- Siły, których źródłem są prądy w cieczy. Do tych należą:
 - Prądy termiczne, powstające dzięki różnicy temperatur spowodowanej czy to przez wymianę ciepła czy reakcję chemiczną w efekcie wymiany masy.
 - Prądy wynikające z mieszania cieczy przez przepływający gaz, prądy wynikające z dopływu i odpływu cieczy do aparatu.
 - Siły pochodzące ze strugi cieczy opływającej pęcherzyk w wyniku jej ruchu w górę. Poruszający się pęcherzyk wyobrażamy sobie jakby osłonięty dwiema warstewkami: gazową i ciekłą, leżącymi po obu stronach międzyfazowej powierzchni.

W miarę poruszania się pęcherzyka w górę, wypychana ciecz opływa go kuliście strugą łączącą się u jego dołu. Dzięki siłom tarcia między strugą a warstewką cieczy, cząstki tej ostatniej zaczynają poruszać się w dół.

To powoduje nacisk a zarazem deformację warstewki gazowej. Równocześnie dzięki siłom tarcia między warstewką ciekłą a gazową następuje ruch gazu w warstewce gazowej w górę. W wyniku tych działań pęcherzyk zostaje na dole ściskany a na górze rozrzedzany. Mechanizm tych działań tłumaczy rysunek 2.



Rys. 2

Układ sił deformujących pęcherzyk.

P_{sc} — Siły tarcia między strugą cieczy opływającą pęcherzyk, a warstewką cieczy,

P_{cg} — Siły tarcia między warstewką cieczy, a warstewką gazu,

P_1 — Siły zagęszczające gaz,

P_2 — Siły rozrzedzające gaz,

R_1 — Ruch cieczy w warstewce cieczy,

R_2 — Ruch gazu w warstewce gazu,

R_3 — Ruchy wirowe w pęcherzyku jako wynik odkształcenia.

(Na podstawie prac W. I. Dal, M. A. Witkina).

Kształt pęcherzyków zależeć będzie od tego, która siła, względnie wypadkowa których sił, odgrywa dominującą rolę.

Najwyraźniej występują zmiany kształtu pęcherzyka ze zmianą średnicy otworu, na którym się wywiązują, dla wody i wodnych roztworów.

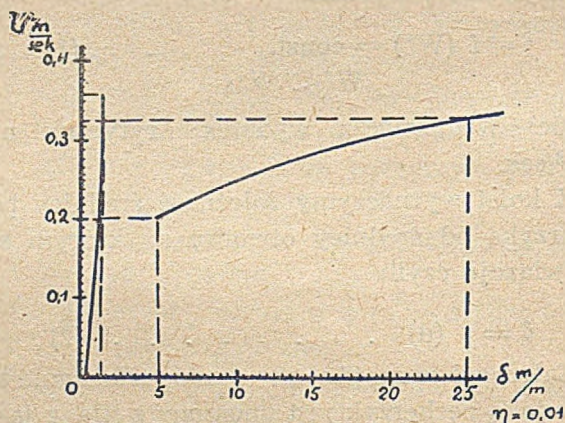
I tak dla:

- a) pęcherzyków o średnicy $\delta = 1,5$ mm występuje kształt kulisty. Ruch w górę odbywa się po linii prostej. Prędkość unoszenia się wzrasta gwałtownie ze wzrastającą średnicą. Pęcherzyk pozostaje pod dominującym wpływem sił napięcia powierzchniowego.

- b) Dla pęcherzyków o średnicy od 1,5 — 6 mm występują silne deformacje powodujące, że tor unoszenia się jest linią krzywą, często należącą do grupy spiral. Nadto powodują one spadek prędkości z narastającą średnicą (patrz rys. 3). Dominującą rolę w tym wypadku odgrywają siły pochodzące z ruchów cieczy.

- c) Dla pęcherzyków o średnicy $\delta > 6$ mm, występuje kształt grzybków. Wędrują one albo pionowo w górę, albo po linii lekko odchylonej od pionu. Prędkość unoszenia się wzrasta ze wzrastającą średnicą. Znajdują się one pod dominującym wpływem sił tarcia i wynikających z nich nacisków i rozrzedzeń.

Podkreślamy, że podział ten obowiązuje tylko dla wody i wodnych roztworów. Są ciecze dla których zanika przedział od 1,5 — 6 mm. Dotychczasowy materiał doświadczalny nie pozwala na wysunięcie ogólnych wniosków. Ścisłe rzecz biorąc dla każdego układu gaz/ciecz powinno się wyznaczyć krzywą przedstawioną na rys. 3.



Rys. 3

Prędkość unoszenia pęcherzyka w wodzie (D. W. van Krevelen, P. I. Hoftijzer)

B. Zależność szybkości unoszenia się pęcherzyka od średnicy przy przepływie pojedynczym czyli:

$$v = \Psi(\delta) \dots \dots \dots (6)$$

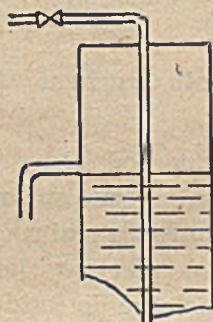
Teoretycznie rzecz biorąc nie wiele można powiedzieć o kształcie funkcji Ψ . Do czasu ogólnej teorii należy ją każdorazowo wyznaczać eksperymentalnie. Wykonanie eksperymentu nie nastęrcza żadnych trudności. Do opisanego w poprzednim rozdziale aparatu wsta-

wiamy kapilary o różnych średnicach d . Przez aparat przepuszczamy gaz z tym samym wydatkiem. Przy małych wydatkach czas potrzebny na przebycie wysokości zalania mierzymy wprost stoperem. Przy prędkościach wyższych lub pęcherzykach odkształconych użyjemy następującej metody. Znany nam aparat zmieniamy w następujący sposób. Na poziomie menisku cieczy umieszczamy rurkę przelewową. Po puszczaniu gazu z danym wydatkiem przepływu, z aparatu wypłynie objętość cieczy odpowiadająca objętości gazu znajdującego się w cieczy. Po podzieleniu tej objętości przez wysokość zalania dostaniemy:

$$\frac{V}{h} = V_h \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}} \right] \dots \dots \dots (7)$$

V_h jest to objętość cieczy wypartej przez pęcherzyki przepływającego gazu z wydatkiem W^* na jednostkę wysokości zalania. Dzielać wydatek:

$$W^* = \frac{V}{t} = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sek}} \right]$$



Rys. 4. Aparat pomiarowy z rurką przelewową.

przez V_h dostaniemy:

$$\frac{V}{\tau} \cdot \frac{V}{h} = \frac{h}{\tau} = V \dots \dots \dots (8)$$

Kreśląc uzyskane z pomiaru wyniki dla danej cieczy i gazu w stałej temperaturze względem średnicy pęcherzyka δ (obliczonej dla danego d przy pomocy wzoru 5) dostajemy kształt funkcji Ψ

Dla wody i wodnych roztworów przebieg równania (6) przedstawia rysunek 3.

C. Obecnie podamy zależność

$$A = \chi(w^*, V, \delta, h) \dots \dots \dots (9)$$

gdzie: A oznacza powierzchnię wymiany. Powierzchnia pęcherzyka kulistego w spoczynku wynosi $A_{(s)} = \delta^2 \pi$. W naszym wypadku spotykamy się jednak z pęcherzykami w ruchu. Czas, przez który pęcherzyk przepływa przez słup cieczy, wynosi:

$$\tau = \frac{h}{V}$$

Z zależności:

$$W^* = \frac{n V_{(i)}}{t} = \frac{n \pi \delta^3 v}{6h} = \frac{n \pi \delta^2 (\delta v)}{6h} = \frac{A_{(e)} \delta v}{6h} \dots \dots \dots (10)$$

gdzie:

- n = oznacza ilość pęcherzyków,
- $V_{(i)}$ = objętość jednego pęcherzyka
- $A_{(e)}$ = całkowita efektywna powierzchnia wymiany,

Z ostatniego równania dostajemy:

$$A_{(e)} = \frac{6 h W^*}{\delta v} \dots \dots \dots (11)$$

W ten sposób i przy pomocy podanych wzorów uzyskujemy wartości charakterystyczne dla omawianych aparatów przy przepływie pojedynczym. Obecnie uogólnimy nasze równanie na przepływ złożony.

III. Przepływ złożony (barbotaż).

A. Kresem przepływu pojedynczego jest jak wiemy przepływ dla wydatku krytycznego. Warunek, przy którym zachodzi zmiana jednego przepływu w drugi, możemy wyrazić formalnie:

$$\frac{d \delta}{d \tau} = w = v \dots \dots \dots (12)$$

gdzie: w oznacza szybkość tworzenia się pęcherzyka.

Po przekroczeniu wydatku krytycznego ustala się przepływ określony jako przepływ złożony. Średnica pęcherzyka zmienia się z wydatkiem. Niech czas tworzenia się jednego pęcherzyka wynosi t wówczas:

$$\delta = w t$$

Wydatek:

$$W^* = \frac{\pi}{6} \delta^3 n = \frac{\pi \delta^3}{6} \cdot \frac{v}{\delta} = \frac{\pi}{6} \delta^2 v \dots \dots \dots (13)$$

$\frac{v}{\delta}$ jest to ilość pęcherzyków na drodze przebytej w jednostce czasu.

Z równania (13) otrzymamy:

$$\delta = \sqrt[2]{\frac{6W^*}{\pi v}} = f(W^*, v) \quad (14)$$

dla $W^* > W^*_k$

Wzór (14) jest wzorem odpowiadającym wzorowi (1).

(v wyznaczamy przy pomocy wzoru 8).

Dla przepływu złożonego możemy znaleźć wyrażenie, które umożliwi obliczenie średnicy pęcherzyka przepływającego przez dowolną ciecz bez uciekania się do eksperymentalnego wyznaczania prędkości.

B. Ogólna teoria przepływu złożonego.

Ogólną teorię przepływu złożonego wyprowadzamy przez przyjęcie dwu analogii.

- 1) z ciągłym przepływem gazu,
- 2) z ruchem kul, wykonanych z ciała stałego, w cieczy.

Z pierwszej zapożyczamy bezwymiarową liczbę Reynoldsa:

$$Re = \frac{v \delta \rho_c}{\eta_c} \quad (15)$$

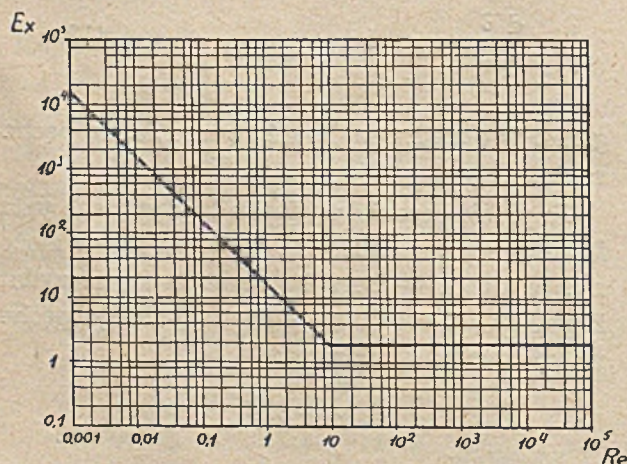
v = prędkość unoszenia się pęcherzyka,

δ = średnica pęcherzyka,

ρ_c = gęstość cieczy,

η_c = lepkość cieczy.

Z drugiej bezwymiarową grupę tzw. grupę ekspansyjną:



Rys. 5.

Zależność grupy ekspansyjnej od liczby Reynoldsa. (P. W. von Krevelen, P. J. Hoftizjer).

$$Ex = \frac{g \cdot \delta \cdot (\rho_c - \rho_g)}{v^2 \rho_c} \quad (16)$$

gdzie: g oznacza przyspieszenie siły ciężkości

ρ — gęstość gazu.

Kreślę zależność $Ex = f(Re)$ dla całego szeregu punktów uzyskanych dla przepływu pojedynczego i złożonego, różnych gazów i cieczy. Dostaniemy punkty rozrzucone po obu stronach prostych przedstawionych na rys. 5. Na wykresie tym widzimy, że dla $Re \approx 10$ następuje zmiana w przebiegu zależności. $Ex = f(Re)$.

Wskazuje to, że mamy do czynienia jak gdyby z dwoma zupełnie odmiennymi ruchami.

Pierwszy opisany linią pochyłą, której równanie przedstawia się:

$$Ex = \frac{g \delta (\rho_c - \rho_g)}{v^2 \rho_c} = \frac{18}{Re} \quad (17)$$

nazwiemy przez analogię ruchem laminarnym.

Drugi opisany prostą poziomą o równaniu:

$$Ex = \frac{9 \delta (\rho_c - \rho_g)}{v^2 \rho_c} = 2 \quad (18)$$

będziemy nazywali ruchem turbulentnym (burzliwym).

Zaznaczamy, że ten podział na dwa typy „laminarny i turbulentny“ nie ma nic wspólnego z dwoma poznanymi rodzajami ruchu „pojedynczy i złożony“. Tak pierwszy jak i drugi rodzaj ruchu może należeć do każdego z obu typów. Dla każdego typu znajdziemy wydatek krytyczny, przy którym ruch pojedynczy przejdzie w ruch złożony. Tak samo nie należy mieszać pojęcia ruchu laminarnego czy turbulentnego w przewodach z ruchem laminarnym lub turbulentnym pęcherzyka. Po tym co powiedziano wyznaczmy zależność:

$$\delta = \varphi(W^*)$$

$$\text{dla } W^* > W^*_k \quad (19)$$

W tym celu z równania (14) obliczamy

$$v = \frac{6 W^*}{\pi \delta_2} \quad (20)$$

(Ważne tylko dla ruchu złożonego).

Po wstawieniu tej wartości w równanie 18 dostaniemy:

$$g \cdot \delta (\rho_c - \rho_g) = 2 \rho_c \frac{36 W^{*2}}{\pi^2 \delta^4}$$

z którego uzyskujemy zależność o średnicy od wydatku dla ruchu turbulentnego:

$$\begin{aligned} R_c > 10 \\ \delta t &= C_2 W^{* 0,1} \\ C_2 &= \sqrt[5]{\frac{72 \rho_c}{g \pi^2 (\rho_g - \rho_c)}} \end{aligned} \quad (21)$$

Po wstawieniu 20 w równanie 17 dostajemy:

$$\begin{aligned} \delta_r &= C_3 W^{* 0,25} \\ C_3 &= \sqrt[4]{\frac{18 \eta_c}{\pi_g (\rho_c - \rho_g)}} \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie δ_r oznacza średnicę pęcherzyka w zależności od wydatku dla ruchu laminarnego $R_c < 10$

Porównywując znalezione wartości na δ (21) i (22) z wartością znaną dla przepływu pojedynczego (5) znajdziemy warunek, przy którym przepływ pojedynczy zmienia się w przepływ złożony i odwrotnie.

(Dla wydatku krytycznego bowiem muszą obowiązywać równania 5 i 21 lub 5 i 22).

I tak dla ruchu turbulentnego:

$$\begin{aligned} C_1 \sqrt[3]{d} &= C_2 W^{* 0,1} \\ W_k^* &= C_{1,k} d^{5/6} \\ C_{(k,1)} &= \sqrt[2]{\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^5} \end{aligned} \quad (23)$$

Dla ruchu laminarnego:

$$\begin{aligned} C_1 \sqrt[3]{d} &= C_3 W_k^* 0,25 \\ W_k^* &= C_{(1,k)} \cdot d^{4/3} \\ C_{(k,1)} &= \sqrt[4]{\frac{C_1}{C_3}} \end{aligned} \quad (24)$$

Między wartościami wydatku krytycznego obliczonymi a wyznaczonymi eksperymentalnie zachodzi zupełna odpowiedniość.

Najważniejszym wnioskiem z naszych rozważań nad związkiem między średnicą a wydatkiem przepływu jest:

Średnica pęcherzyka przy przepływie pojedynczym nie zależy od wydatku przepływu, natomiast zmienia się ze średnicą otworu wylotowego (np. w dzwonku, czy w dnie sitowym). Średnica pęcherzyka przy przepływie złożonym zależy od wydatku, natomiast nie zależy od wielkości otworu wylotowego.

C. Następną zależnością (prowadząc tok rozumowań jak dla przepływu prostego) będzie:

$$v = \psi, [\delta (W^*)] = \psi (W^*) \quad (25)$$

Zależność prędkości unoszenia się od wydatku.

Wartość v uzyskujemy z równań 17 i 18 po rozwiązaniu ich względem siebie.

I tak:

a) dla ruchu laminarnego:

$$v_1 = \frac{g (\rho_c - \rho_g)}{18 \eta_c} \delta^2 \quad (26)$$

b) dla ruchu turbulentnego

$$v_1 = \sqrt[2]{\frac{g (\rho_c - \rho_g)}{2 \rho_c}} \sqrt[2]{\delta} \quad (27)$$

D. Na zakończenie podamy powierzchnię wymiany dla przepływu złożonego.

Z uwagi na to, że

$$\Sigma A = n \pi \delta^2$$

ΣA oznacza sumę powierzchni pęcherzyków wynika:

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma A}{h} &= \frac{n \pi \delta^2}{h} = \pi \delta \\ \text{bo...} \quad \frac{n}{h} &= \frac{1}{\delta} \quad (\text{p. wzór 13}) \end{aligned} \quad (28)$$

W ten sposób zostały omówione wszystkie wielkości potrzebne do kontrolowania czy obliczenia aparatu opartego na zasadzie przepływu pęcherzyka gazu przez ciecz. Znajomość liczbowej wartości tych wielkości jest niezbędną do obliczenia wymiany czy to ciepła czy masy między fazą gazową i ciekłą. Teoria tej wymiany i zastosowanie praktyczne będą przedmiotem części drugiej.

Rozwój przemysłu środków ochrony roślin w ZSRR.

A. Szymański

P. Z. Z. A.

Artykuł omawia rozwój przemysłu środków ochrony roślin w Związku Radzieckim, poczynając od okresu przedrewolucyjnego aż po dobę dzisiejszą. Przemysł ten charakteryzuje się stałym rozwojem i postępem, zaspakajając w całej pełni potrzeby gospodarki państwowej.

Ostatni okres powojenny wykazuje stałe powiększanie się asortymentu środków ochrony roślin pochodzenia organicznego.

Описано развитие промышленности гербицидов в СССР от дореволюционного периода до нашего времени. Для этой области промышленности характерно постоянное ее развитие, которое вполне удовлетворяет всем потребностям народного хозяйства.

В период после войны в ассортименте гербицидов появились также гербициды органические.

The development of insecticides and fungicides industry including the years from before the Revolution until the present time has been discussed. This industry is marked by a steady development and progress fully supplying the needs of national economy.

A regular increase of assortment of organic insecticides and fungicides is characteristic for the post-war years.

Przemysł środków ochrony roślin na poziomie, na jakim istnieje on teraz w ZSRR, jest wynikiem stalinowskich pięciolatek. Sytuacja przed rewolucją przedstawiała się następująco. Straty w gospodarce carskiej Rosji na skutek szkód wyrządzanych przez różnorodne szkodniki i choroby roślin wynosiły ok. 2,430 miln. rubli, co równało się rocznemu budżetowi cesarstwa. Nie rozporządzano zaś ani produkcją środków ochrony ani też aparatury.

Importowano pewne ilości takich chemikaliów, jak związki arsenowe (w r. 1911 — 2.800 t. w 1914 — 5095 t), siarczan miedzi, siarczan żelazawy, chlorek baru i inne. Rzecz jasna nie pokrywały one zapotrzebowań.

Rewolucja październikowa regulując wiele innych spraw zajęła się i tą dziedziną, tworząc oddział ochrony roślin przy narodowym Komitecie RSFSR, na razie jednak wojna domowa i interwencja nie pozwoliły na zajęcie się problemem walki ze szkodnikami i chorobami roślin.

W następstwie wojen istniejące ogromne nieuprawne tereny stworzyły dogodny warunki dla rozmnażania się groźnych szkodników (szarańcza). W latach 1921—1926 wg orientacyjnych danych sama tylko szarańcza uszkodziła i zniszczyła zasiewy na terenie około 1 miln. ha. Groźna sytuacja przyspieszyła podjęcie walki

ze szkodnikami rolnymi i w 1925 r. organizowane są pierwsze samoloty ekspedycyjne do walki z szarańczą przy pomocy środków chemicznych.

Władze Związku Radzieckiego przywiązują poważne znaczenie do prac badawczych w dziedzinie insekto-fungicydów, zwanej u nas fitofarmacją. W tymże roku ustawodawstwo wydało szereg zarządzeń dotyczących kwarantanny, mającej na celu zapobieganie rozszerzaniu się w kraju szkodników i chorób roślin.

Oczywiście w pierwszych latach po rewolucji październikowej przemysł chemiczny nie mógł zaspokoić zwiększających się potrzeb rolnictwa. Brak było w kraju ważnych nieorganicznych preparatów jak związki arsenowe, fluorowe i fluorokrzemowe i suche zaprawy, nie mówiąc już o insektycydach i fungicydach organicznego pochodzenia. W nieznacznych ilościach produkowano chlorek baru i siarczan miedzi.

Przełomowym etapem w rozwoju przemysłu fitofarmaceutycznego w ZSRR był rok 1931. W roku tym zorganizowano produkcję zieleni paryskiej, arseninu sodowego i zaprawy AB (opartej na węglanie miedzi). Dalszy rozwój produkcji środków ochrony roślin wymagał poważnego wzmocnienia na odcinku prac badawczych w tej dziedzinie. W tym celu w maju 1931 r. w ramach przemysłu chemicznego zorganizowa-

no Naukowo-Badawczy Instytut Insekto-fungicydów, włączając doń pracowników z Instytutu Mineralogii Stosowanej z moskiewskiego oddziału W.J.Z.R.A. W nowoutworzonym Instytucie koncentrowały się podstawowe prace naukowo-badawcze nad chemizmem, technologią środków ochrony roślin a także nad ich własnościami owadobójczymi i grzybobójczymi.

Dla usprawnienia organizacyjnego złączono ten Instytut z Naukowym Instytutem Nawożenia (N.J.U.) i utworzono Zjednoczony Instytut (NJUJF) ze specjalnym oddziałem insekto-fungicydów (1933).

W końcu pierwszej Stalinowskiej pięciolatki położono podstawy pod przemysł środków ochrony roślin i przemysł ten mógł już w 1932 r. w pełni zaspokoić zapotrzebowania na preparaty do walki ze szkodnikami i chorobami roślin.

W drugiej pięciolatce produkcja środków ochrony roślin opierała się prawie wyłącznie na połączeniach nieorganicznych takich, jak: chlorek baru, siarczan miedzi, fluorokrzemian sodowy, fluorek sodowy, zieleń paryska, arsenian sodowy, siarka, preparat AB i inne. W 1934 r. opracowano produkcję związków arsenowych w oparciu o surowiec krajowy. Na skutek rozbudowy przemysłu arsenowego produkcja podstawowych insekto-fungicydów zwiększyła się w 1937 r. w porównaniu z rokiem ostatnim pierwszej pięciolatki 5 do 6 razy.

Jeszcze większe perspektywy otworzyły się przed tym przemysłem w trzeciej pięciolatce, która weszła do historii Związku Radzieckiego jako pięciolatka chemii. Ogólny rozwój przemysłu chemicznego pozwolił wykorzystać dla rolnictwa szereg organicznych związków, opracować recepturę i technologię produkowania nowych preparatów i znacznie rozszerzyć asortyment nieorganicznych preparatów.

Stworzenie w trzeciej pięciolatce krajowego przemysłu arsenowego dało możliwość zaopatrzenia rolnictwa w pełnowartościowe preparaty jak arsenian wapnia, arsenin wapnia i inne.

W tejże pięciolatce rozwiązano technologicznie zagadnienia produkcji preparatów insektobójczych, opartych na pyrethrum, anabazynie

i nikotynie. W fabrykacji tej wykorzystano do ekstrakcji tych surowców aparatury, służące do ekstrakcji tłuszczów i olejków eterycznych.

Prace prof. Orechowa nad własnościami insektobójczymi rośliny *Anabasis aphylla*, pochodzącej z Azji Środkowej, doprowadziły w r. 1920 do wprowadzenia siarczanu anabazyny w charakterze nowego insektycydu kontaktowego, dorównującego w skuteczności nikotynie.

Z początkiem drugiej wojny światowej Związek Radziecki dysponował asortymentem około 50 preparatów fitofarmaceutycznych do walki ze szkodnikami i chorobami roślin. Asortyment ten odpowiadał podstawowym zapotrzebowaniom rolnictwa.

W rezultacie prac nad ochroną roślin zlikwidowano przed wojną najgroźniejszego szkodnika — szarańczę, doprowadzono do minimum zakażenia zasiewów roślin zbożowych, ze specjalnie dobrymi wynikami prowadzono walkę ze szkodnikami buraków i innych roślin uprawnych.

Mówiąc o dorobku i rozwoju produkcji w dziedzinie środków ochrony roślin, trzeba specjalnie podkreślić znaczenie prac naukowo-badawczych, które wytyczyły podstawowe kierunki produkcji tych środków i pozwoliły rozwiązać cały szereg zagadnień technologicznych, związanych z ich zastosowaniem w rolnictwie. W pierwszym swym etapie szły one w kierunku opracowania środków ochrony roślin niezbędnych dla krajowej gospodarki i w kierunku udzielania przemysłowi chemicznemu pomocy w opanowaniu procesów produkcyjnych, a także w kierunku rozwiązywania problemów o charakterze teoretycznym, jak: ustalenie związku pomiędzy toksycznością niektórych grup związków organicznych a ich budową, badania fizyko-chemiczne związków nieorganicznych, opracowanie obiektywnych metod oceny fizycznych własności insektycydów, badania trwałości preparatów, mechanizm działania niektórych trujących żołądkowych, opracowanie aktywnych dodatkowych substancji powiększających toksyczność podstawowego preparatu, badanie przepuszczalności tkanki chitynowej owadów względem niektórych związków organicznych, przenikanie chemicznych połączeń przez tkanki nasienia itd. Równocześnie z pracami w dziedzi-

nie insektycydów i fungicydów nieorganicznych położono duży nacisk na badania nad własnościami owado- i grzybobójczymi licznych syntetycznych związków organicznych, a także poszukiwano własności owadobójczych pośród bogatej flory ZSRR.

Dla wykorzystania dla celów fitofarmaceutycznych tych produktów organicznych, które już przemysł produkował, przeprowadzono badania nad polimeryzacją i depolimeryzacją formaliny, ustaleniem własności fumigacyjnych i toksycznych w odniesieniu do szkodników spichrzowych chlorpikryny, tlenku etylenu i cyjanu wapnia, badania nad zapalnością par dwusiarczku węgla, dwuchloroetanu i tlenku etylenu.

W pierwszym okresie prac nad rozwojem przemysłu fitofarmaceutycznego duże znaczenie przywiązywano do oszczędnej gospodarki niektórymi deficytowymi surowcami. Poza koniecznością oszczędzania arszeniku sytuacja gospodarcza wymagała wielkiej oszczędności miedzi, rtęci, sody kaustycznej i szeregu produktów pochodzenia organicznego.

Prace nad zastąpieniem zieleni paryskiej doprowadziły do preparatów o zmniejszonej zawartości czynnych składników (As_2O_3 i CuO).

W zastępstwie cieczy bordoskiej były zbadane dokładnie dwa preparaty: sole miedziowe sulfonowanego surowego antracenu i sole miedziowe sulfonowanego beta-naftolu, dającego znaczną oszczędność miedzi w porównaniu z cieczą bordoską. Jednakże w większości wypadków prace nad wykorzystaniem produktów ubocznych (odpadków) nie dały dodatnich rezultatów, ponieważ substancje te mają zmienny skład, zawierają niewielkie ilości toksycznego składnika i przeróbka ich na produkt wysokiej wartościowy wypada często drożej, niż produkt z surowców deficytowych.

W okresie wielkiej wojny opanowano produkcję nowego preparatu do walki z komarami — tioldwufenyloaminy. Preparat ten nie jest toksyczny dla ludzi, zwierząt, ptactwa wodnego i ryb i obecnie stosowany jest w Związku Ra-

dzieckim jako larwicyd. Prace nad fizyko-chemicznymi własnościami doprowadziły do uszlachetnienia takich środków, jak fluorokrzemian sodowy i preparaty siarkowe. Rezultatem wielkich naukowo-badawczych prac był preparat „Hexachloran“ (nazwy fantazyjne — „Gam-meksan“, „Hexalo“, „666“, „BHC“ — jest to sześćchlorocyklohexan rozcieńczony talkiem). Po raz pierwszy otrzymał go Faraday w 1825 r. przez chlorowanie benzolu na świetle słonecznym. W 1871 r. znany uczyony rosyjski H. H. Zinin stwierdził, że sześćchlorocyklohexan w roztworze alkoholowym można zredukować cynkiem do benzolu. Pierwsze opublikowane wiadomości o własnościach insektobójczych Hexachloranu odnoszą się do 1931 r. W 1942 i 1943 r. badania przeprowadzone w Anglii wykazały, że najbardziej toksycznym jest izomer Gamma (zawartość Gamma izomeru w technicznym produkcie wynosiła 10 — 12%).

Prace angielskich toksykologów i entomologów poznane zostały w Związku Radzieckim z końcem 1945 r. Przed radzieckimi badaczami stanęły w pierwszym rzędzie zagadnienia opracowania procesów technologicznych tego cennego preparatu, badania nad własnościami fizyko-chemicznymi, opracowanie najwygodniejszej postaci gotowych preparatów, a także wyjaśnienie działania toksycznego na rozliczne owady i zwierzęta. W końcu 1946 r. opracowano technologiczny schemat tej produkcji i zmontowano półtechniczną doświadczalną aparaturę dla produkcji. Doświadczenia przeprowadzone w 1947 r. na tej aparaturze dały podstawy do przemysłowej produkcji Hexachloranu w ZSRR. W okresie tym badania nad działaniem Hexachloranu na owady, rośliny i zwierzęta przyjęły w Związku Radzieckim ogromne rozmiary i zajmowało się nimi ponad 40 organizacji badawczych w różnych warunkach klimatycznych na najróżniejszych obiektach.

W rezultacie ścisłego kontaktu radzieckich badaczy z technikami, produkcja Hexachloranu została opanowana w ciągu bardzo krótkiego czasu, a produkt wszechstronnie zbadany w walce z różnymi szkodnikami w rozlicznych rejonach Związku Radzieckiego.

P. W. Sazonowy i A. A. Bogdarinoj odkryli nieznaną dotąd właściwość Gammexanu oddziaływania na wzrost roślin, co jeszcze bardziej zwiększyło jego znaczenie na odcinku walki o wysokie plony. Wysoka toksyczność Hexachloranu w stosunku do owadów, kompletna nieszkodliwość dla ludzi i zwierząt w warunkach praktycznego zastosowania, dostępne surowce, niska cena gotowego preparatu, a także możliwość stosowania go w różnych postaciach (proszki, emulsje, aerozole, zawiesiny, roztwory) są to cechy, które stawiają środek ten w szeregu najbardziej wartościowych insektycydów. Nic też dziwnego, że Hexachloran w ciągu krótkiego czasu zajął czołowe miejsce w produkcji, która dzięki wysokiemu tonażowi tego preparatu mogła zmniejszyć asortyment insektycydów. W ten sposób zostało znacznie uproszczone zadanie przemysłu chemicznego zaopatrzenia rolnictwa w środki ochrony roślin.

Produkcję rtęcio-organicznej zaprawy ziarna NJUJF-2, środka niezwykle ważnego dla rolnictwa, poprzedziły głębokie wszechstronne badania przeprowadzone nad związkami rtęcio-organicznymi. Badania te doprowadziły do opracowania zapraw o zawartości rtęci, obniżonej z 16,6% na 1,5%. Podwyższyło to poważnie znaczenie zapraw rtęciowo-organicznych i stworzyło realne podstawy dla organizacji produkcji preparatu NJUJF-2 w Związku Radzieckim. Wieloletnie prace nad badaniem nowej zaprawy prowadzone przez kilkadziesiąt rolniczych instytucji naukowo-badawczych wykazały wszechstronne zalety tej zaprawy.

Druga opracowana z kolei zaprawa rtęcio-organiczna NJUJF-1, której aktywnym składnikiem jest etylo-rtęcio-fosforan była z powodzeniem wyzyskana w okresie wielkiej wojny dla ochrony przed gniciem materiałów drzewnych i innych.

Naukowe instytuty i laboratoria radzieckie rozporządzają znaczną liczbą szczegółowo opracowanych receptur i technologicznych schematów produkcji nowych skutecznych środków ochrony roślin. Należą tutaj: lepy sadownicze, skoncentrowane emulsje mineralno-olejowe z toksycznymi dodatkami, nowe zaprawy ziarna,

nowe fungicydy i insektycydy, wreszcie herbiocydy selektywne.

W latach wojny światowej produkcja środków ochrony roślin spadła gwałtownie na skutek zniszczenia szeregu fabryk w strefie okupowanej; niektóre oddziały fabryk ewakuowanych były unieruchomione względnie przestawione na produkcję innych artykułów.

Jednakże nawet w tych groźnych latach problemy chemicznej ochrony roślin nie były zaniedbane. W listopadzie 1944 r. z inicjatywy Narodowego Komisarjatu Przemysłu Chemicznego ZSRR oraz Naukowego Instytutu Nawożenia i Insekto-Fungicydów zwołana została konferencja naukowo-techniczna, poświęcona zagadnieniom technologicznym i zastosowaniu środków ochrony roślin. W pracach konferencji wzięło udział ok. 60 organizacji naukowo-badawczych wyższych uczelni, fabryk, a także przedstawiciele Ministerstwa Rolnictwa, Zdrowia i innych.

Konferencja przedyskutowała podstawowe zagadnienia związane z metodami walki chemicznej w dziedzinie ochrony roślin. Obrady te miały zasadnicze znaczenie dla rozwoju prac w zakresie fitofarmaceutycznym i dały wskazania dla nowych kierunków prac badawczych.

Zadania Przemysłu Chemicznego w latach powojennych obejmują nie tylko podwyższenie produkcji opanowanych już preparatów, lecz wprowadzenie nowych i skuteczniejszych środków chemicznych, zmierzających do zaspokojenia potrzeb rolnictwa w walce ze szkodnikami, chorobami roślin, z chwastami i pasożytami zwierząt domowych.

Jubileuszowy rok 1947 okazuje się znamienny dla rozwoju chemicznych metod ochrony roślin w Związku Radzieckim. Asortyment fitofarmaceutyków, stosowanych tam w rezultacie wieloletnich naukowych i technicznych prac, liczący ok. 50 preparatów, uzupełnił się dwoma uniwersalnymi insektycydami (sześcioclorocyklohexan i DDT), dalej — rtęcio-organicznymi zaprawami do ziarn zbożowych (preparat NJUJF-2), preparatem do walki z gryzoniami

(fosforek cynku) i fungicydem dla roślin zielonych (siarka koloidalna) o wysokiej toksyczności.

Z 5 wymienionych nowoprowadzonych preparatów 3 stanowią preparaty organiczne i stosunek ten podkreśla poważną rolę, jaką produkty organiczne zaczęły odgrywać w fitofarmacji.

Pierwszy etap prac przemysłu chemicznego w okresie powojennym wskazuje na wielkie możliwości otrzymania w dostatecznej ilości i jakości środków ochrony roślin i utwierdza w przekonaniu, że wszechstronne wykorzystanie

złobyczy nauki pozwoli zaspokoić w całej rozciągłości zapotrzebowania gospodarki państwowej.

Literatura

W. J. Orłow, K. A. Gar i M. G. Gabrielow. „Rozwój promyslności sielsko choziajstwiennych jadochimokatow (insektafungicydow) za 30 let”.

Chimicheskaja Promyslnost Nr 11 (341) 25, 1947.

J. H. B. Berobrazow, A. W. Mołczanow—„Geksachloran“. Goschmizdat 1949 r.

AK. I. S. WAWIŁÓW

W dniu 25 stycznia 1951 r. zmarł w Moskwie po ciężkiej chorobie, w wieku lat 60, prezes Akademii Nauk ZSRR — akademik **Siergiej Iwanowicz Wawilow**. Nauka Radziecka poniosła niepowetowaną stratę. W pełnym rozkwicie sił twórczych zmarł wielki uczyony, wybitny działacz państwowy i społeczny, niezmordowany bojownik o prymat nauki radzieckiej, płomienny propagator wielkich idei komunizmu.

Od najwcześniejszych lat życia S. I. Wawilow przejawiał wielkie zainteresowanie fizyką. W czasie studiów uniwersyteckich był uczniem P. N. Lebediewa.

W r. 1914, po ukończeniu studiów uniwersyteckich, proponowano mu pozostanie na katedrze fizyki, jednakże Wawilow odrzucił tę propozycję i wraz z innymi postępowymi uczonymi opuścił uczelnię na znak protestu przeciwko prześladowaniom przodujących uczonych przez policyjny system carski.

Po odbyciu służby wojskowej w okresie I wojny światowej, S. I. Wawilow od pierwszych dni rewolucji październikowej prowadzi szeroką działalność pedagogiczną i naukowo-badawczą. Całe jego życie związane jest z działalnością Uniwersytetu Moskiewskiego, Moskiewskiej Wyższej Szkoły Technicznej, Instytutu Fizyki i Biofizyki, Państwowego Instytutu Optycznego i Instytutu Fizycznego im. P. N. Lebediewa Ak. Nauk. ZSRR.

Ogłosił on ponad 100 prac głównie z dziedziny optyki.

Jego przeszło 15 lat trwające badania w zakresie fotoluminescencji roztworów, uwieńczone wielkimi odkryciami naukowymi w tej tak mało zbadanej dziedzinie, pozwoliły na stworzenie ogólnej teorii fotoluminescencji.

W r. 1931 S. I. Wawilow zostaje wybrany członkiem-korespondentem, a w r. 1932 — rzeczywistym członkiem Akademii Nauk ZSRR.

Siergiej Iwanowicz Wawilow był człowiekiem o wielkiej i wszechstronnej wiedzy i wiele uwagi kierował na ogólne zagadnienia historii i metodologii nauki. Liczne jego prace poświęcone były filozofii przyrodoznawstwa z twórczym zastosowaniem wielkiej nauki Lenina — Stalina i wykazaniem, że osiągnięcie współczesne przodujących nauk potwierdzają prawa materializmu dialektycznego i zaprzeczają idealistycznym wymysłom burżuazyjnych filozofów i fizyków.

W czasie drugiej wojny światowej S. I. Wawilow jako pełnomocnik Państwowego Komitetu Obrony ZSRR oddał wszystkie swe siły dla obrony ojczyzny.

W r. 1945 wybrany został prezydentem Akademii Nauk ZSRR. Na tym stanowisku wykazał wielki talent organizatorski i w dużym stopniu przyczynił się do wielkiego rozwoju tej placówki, dzięki wysiłkom której udało się nauce rosyjskiej nie tylko dorównać osiągnięciom nauki światowej, ale w wielu dziedzinach je przewyższyć.

Wawilow realizował w życiu wskazówki Stalina o zachęcaniu i pociągnięciu do nauki najszerzych warstw ludowych. Stał na czele masowego ruchu uczonych rosyjskich w kierunku rozpowszechniania zagadnień politycznych i naukowych wśród mas pracujących. Sam był doskonałym popularyzatorem i świetnym autorem prac popularyzujących naukę. Był również głównym redaktorem Wielkiej Encyklopedii Radzieckiej.

Szeroko znana jest także działalność Wawilowa jako płomiennego bojownika o pokój światowy. Bezinteresowna służba wielkiemu dziełu Lenina — Stalina i interesom życiowym narodu zyskała mu głęboką miłość i poważanie ze strony ludu pracującego i najwyższe uznanie ze strony rządu ZSRR.

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Nowy aparat gazomierniczy

J. Waclawik

Zaprojektowano i wykonano przyrząd o prostej konstrukcji do dokładnego określenia ilości gazu wywiązanego w reakcji. Przyrząd nadaje się do zastosowania w laboratoriach fabrycznych i badawczych. Podano przykłady zastosowania, wykazujące dużą zgodność wyników z teoretycznymi.

Описан проект и произведен аппарат простой конструкции для точного определения количества газов полученных в реакции. Аппарат применим в заводских и научно-исследовательских лабораториях.

Поданы примеры его применения, которые соответствуют теоретическим данным.

A new apparatus of simple construction serving to determining quantity of gas evolved during the reaction has been designed and manufactured. The apparatus can be used in industrial and research laboratories. The examples of use which give a proof of good agreement with theoretical data are given.

Przyrządy do oznaczeń gazomierniczych są niezbędne w każdym laboratorium analitycznym. Stosować je można do oznaczeń gazów, które w warunkach pomiaru stosują się w przybliżeniu do praw gazu doskonałego.

Najistotniejszą częścią takiego przyrządu jest biureta, w której odmierza się otrzymany w reakcji gaz. Objętość odczytywana jest zwykle przy pomocy naczynia poziomującego, co nie jest bardzo dokładne, poza tym każdy taki aparat jest wrażliwy na zmiany temperatury otoczenia. Biureta pomiarowa musi być starannie wykonana i sprawdzona, co często jest kłopotliwe i wskutek czego jest bardzo kosztowne. Ograniczona jest również co do objętości, zwykle około 100 ml.

W celu usunięcia tych niedogodności zaprojektowano i wykonano przyrząd gazomierniczy, oparty nie na bezpośrednim mierzeniu objętości gazu, lecz na ważeniu cieczy wypartej przez wytworzony w reakcji gaz. Biurety gazowej aparat nie posiada.

Aparatów budowanych na tej zasadzie jest dosyć dużo, zwykle nie są one jednak dokładne, a używa się ich do oznaczeń przybliżonych.

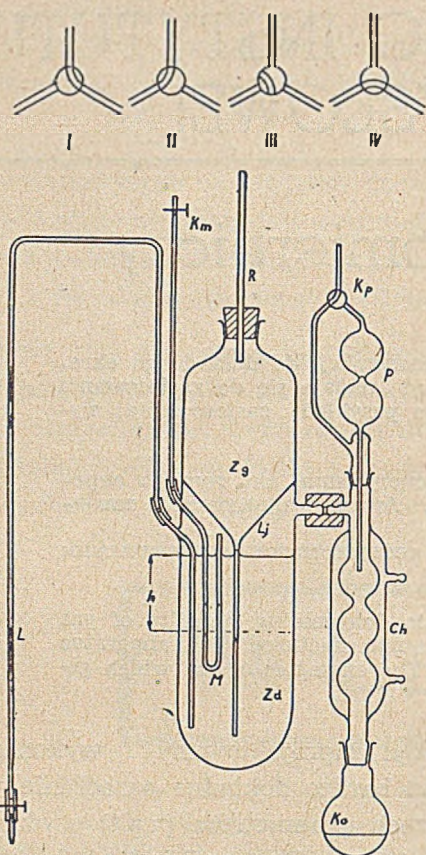
Do dokładnego określenia ilości gazu wywiązanego w reakcji trzeba oznaczyć możliwie dokładnie trzy jego parametry: objętość (v), prężność (p) i temperaturę (t).

Przyrząd zaprojektowany i wykonany pozwala na bardzo dokładne oznaczenie wszystkich trzech parametrów (v,p,t) wydzielonego w reakcji gazu. Przyrząd jest nieduży, co pozwala na umieszczenie go w całości w termostacie wodnym. Przy wymiarach $30 \times 15 \times 6$ cm posiada pojemność około 200 ml gazu. Jeśli to jest konieczne dla doprowadzenia reakcji do końca, lub przyspieszenia reakcji, można przyrząd wyjąć z termostatu, ogrzać kolbkę w której przebiega reakcja i po zakończeniu znowu całość umieścić w termostacie.

Opis przyrządu

Przyrząd pokazany na rys. 1 składa się z następujących części: kolbki (Ko), w której zachodzi reakcja, chłodnicy (Ch), pipety (P) i zbiornika cieczy (Zd i Zg).

Pipeta składa się z dwu kulek oddzielonych przewężeniem. Napełnia się ją odczynnikiem, z którym ma reagować substancja analizowana. Jeśli odczynnika potrzeba więcej napełniamy obie kulki, jeśli mniej — górną kulkę. Pipetę napełniamy odczynnikiem aż do samego kranu, aby gaz nad odczynnikiem nie pozostawał pod ciśnieniem zmniejszonym o wysokość słupa odczynnika. Napełnianie pipety wykonujemy przez zanurzenie górnego wylotu pipety do naczynia z odczynnikiem i wessanie przez kran



Rys. 1

przy pomocy pompy wodnej lub gruszki gumowej (rys. 3). Nadmiar wessanego odczynnika wypuszczamy przez kran z powrotem i kran ustawiamy w położeniu II (rys. 1.). Odczynnik z kranu i rurki trzeba usunąć przez odessanie lub wydmuchnięcie. Tak napełnioną pipetę nakłada się na chłodzić (Ch). Chłodzić połączona jest boczną rurką ze zbiornikiem cieczy napełnionym wodą destylowaną.

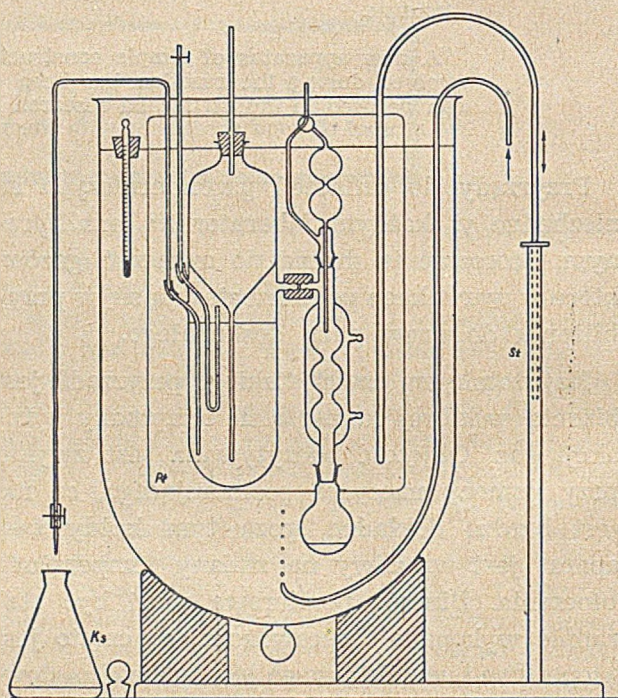
Zbiornik cieczy składa się z dwu części: dolnej — właściwego zbiornika (Zd) i górnej — zbiornika zapasowego (Zg). Obie części oddzielone są wtopionym lejkiem (Lj). Gdy w dolnej części zbiornika wzrastać będzie ciśnienie z powodu wydzielanego gazu w kolbce, ciecz przez rurkę lejka przedostanie się do górnej części. Przy spadku ciśnienia ciecz wróci do dolnej części zbiornika.

Z dna zbiornika dolnego wyprowadzony jest lewarek (L), który przechodzi ponad krawędzią termostatu (rys. 2) i zakończony jest poniżej poziomu dna zbiornika. Na końcu zamknięty jest ściskaczem. Lewarkiem tym można wy-

puszczać wodę ze zbiornika, w miarę jak wywiązujący się w kolbce reakcyjnej gaz będzie ją wypychał do górnej części zbiornika. Górna część zbiornika połączona jest z atmosferą przez rurkę (R).

Wbudowany wewnątrz zbiornika dolnego, manometr wodny (M), pozwala na utrzymanie w przyrządzie stałego (atmosferycznego) ciśnienia na początku i na końcu wykonywania oznaczenia. Działanie manometru można wyłączyć przez zamknięcie kranu (Km).

Cały zestawiony przyrząd umocowany jest na płytce z materiału nie ulegającego działaniu wody (Pł rys. 2). Umocowujemy go tak, aby



Rys. 2

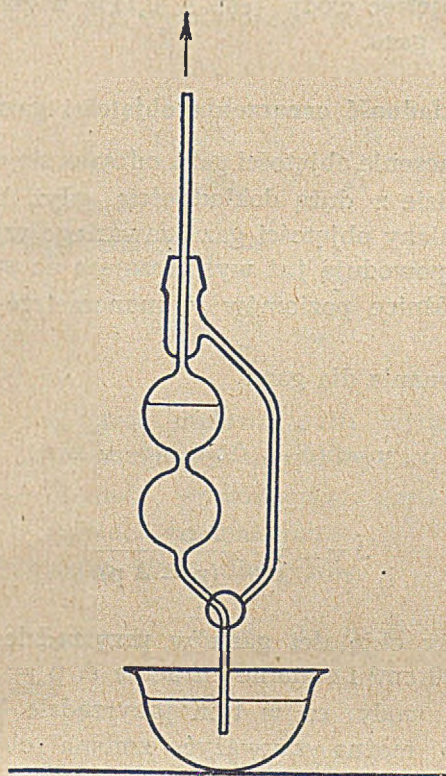
pipetę (P) i kolbkę (Ko) można było zdejmować. Do płytki przymocowany jest pręt wygięty w kształcie litery U, przy pomocy którego całość umieszczamy w otworze statywu (St). Statyw zrobiony jest z płyty i przymocowanej do niej prostopadle rury. W ten sposób cały przyrząd może być podnoszony i umieszczany, względnie wyjmowany z termostatu. Jako termostat może służyć 10-litrowy klosz szklany napełniony wodą, lub odpowiedniej wielkości akwarium. Dogodny i łatwy do regulowania sposób mieszania wody w termostacie pokazany jest na rys. 5.

*) B.G.I.Ch.P. Tom 2, 1951 r.

Wykonanie oznaczenia

Zstawiamy przyrząd, jak to pokazane jest na rys. 2. Manometr napełniamy zabarwioną wodą. Zbiornik (Zd) napełniamy wodą destylowaną przez górną część zbiornika (Zg), aż poziom wody w rurce lejka zbliży się na kilka mm do rozszerzenia rurki. Lewarek napełniamy całą wodą, tak aby w nim nie pozostawały pęcherzyki powietrza.

W kolbce (Ko) umieszczamy odważoną próbkę substancji analizowanej. Pipetę napełniamy odczynnikiem, jak to pokazane jest na rys. 3.



Rys. 3.

Jeśli odczynnika potrzeba dużo, napełniamy nim całą pipetę, jeśli wystarczy mniej — napełniamy górną kulkę. Pipeta składa się z dwu kulek oddzielonych przewężeniem, które umożliwia utrzymywanie się odczynnika w górnej kulce. Pipetę napełniamy aż do kranu, aby gaz nad odczynnikiem nie przestawał pod ciśnieniem zmniejszonym o wysokość słupa odczynnika.

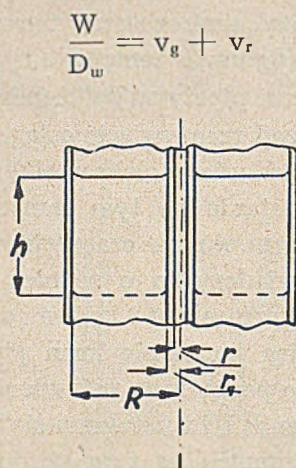
Ustawiamy kran pipety (Kp) w położeniu II (rys. 1) i otwieramy kran manometru (Km). Ciecz w obu rurkach manometru ustawi się na tym samym poziomie, co świadczy o istnieniu wewnątrz przyrządu ciśnienia atmosferycznego.

Cały przyrząd umieszczamy teraz w termostacie. Po osiągnięciu temperatury termostatu, ustawiamy kran pipety w położeniu III (rys. 1).

Jeśli przyrząd rzeczywiście osiągnął temperaturę termostatu, wtedy ciecz w obu rurkach manometru pozostanie na tym samym poziomie. Jeśli po pewnym okresie czasu zjawi się różnica poziomów, świadczy to o różnicy temperatur przyrządu i termostatu i trzeba jeszcze poczekać, ustawiając ponownie kran pipety w położeniu II. Po ponownym ustawieniu kranu pipety w położeniu III i ustaleniu się wody w obu rurkach manometru na tym samym poziomie, zamykamy kran manometru (Km). Przestrzeń wewnątrz gazowa przyrządu posiada wtedy temperaturę termostatu i znajduje się pod ciśnieniem atmosferycznym. Wtedy ustawiamy powoli kran pipety w położeniu IV, aby odczynnik przez chłodnicę wpadał kroplami do kolbki (Ko) z substancją. Wywiązujący się w kolbce gaz wypiera wodę z dolnej części zbiornika (Zd) przez rurkę lejka do górnej części zbiornika (Zg). Przez lewarek (L) wypuszczamy wodę do starowanej kolbki z korkiem szlifowanym (Ks) w miarę, jak gaz wywiązujący się w kolbce reakcyjnej wypiera wodę do górnej części zbiornika. Kolbka wewnątrz nie musi być sucha, ale szlif musi być dobry i suchy. Wystarczy ważyć z dokładnością do 0,01 g. Po całkowitym opróżnieniu pipety z odczynnika i po zakończeniu reakcji wydzielania gazu w kolbce, wypuszczamy lewarkiem tyle wody do kolbki (Ks), aby poziom wody w rurce lejka był o 15 — 20 mm wyższy niż w zbiorniku. Świadczy to o pewnym małym nadciśnieniu w przyrządzie. Wtedy otwieramy kran manometru (Km). Ciecz w rurkach manometru ustawi się na różnych poziomach. Wypuszczamy teraz powoli po kropli wodę lewarkiem (L), aż poziomy w manometrze się wyrównają, czyli osiągamy wewnątrz przyrządu znowu ciśnienie atmosferyczne (stałe). Zawartą w kolbce wodę ważymy.

Objętość gazu

Po wypuszczeniu wody do kolbki (Ks) poziom wody w zbiorniku (Zd) obniżył się o pewną wysokość h (rys. 4). Objętość wody w kolbce równa się objętości wytworzonego gazu w reakcji i objętości wody w rurce lejka o długości h .



Rys. 4.

- W — ciężar wody zważonej w kolbce (Ks)
 D_w — ciężar właściwy wody w temp. termostatu
 v_g — objętość gazu wytworzonego
 v_r — pojemność rurki lejka o dług. h .

$$v_g = \pi \cdot R^2 \cdot h - \pi \cdot r_1^2 \cdot h$$

$$v_r = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

- R — wewnętrzny promień przekroju zbiornika Zd (rys. 4)
 r — wewnętrzny promień przekroju rurki lejka
 r_1 — zewnętrzny promień przekroju rurki

Z tych trzech równań wyrażamy zależność V_g od W , R , r i r_1 .

$$\frac{v_r}{v_g} = \frac{r^2 \cdot h}{R^2 \cdot h - r_1^2 \cdot h} = \frac{r^2}{R^2 - r_1^2}$$

$$v_g = \frac{W}{D_w} \cdot \frac{R^2 - r_1^2}{R^2 - r_1^2 + r^2}$$

Z zależności tej wynika, że objętość gazu jest zawsze mniejsza od objętości wody zważonej w kolbce i im większa będzie różnica między R i r , tym bardziej zbliży się objętość wody wypartej do objętości gazu wywiązanego z reakcji.

Dla danego przyrządu wielkość

$$\frac{R^2 - r_1^2}{R^2 - r_1^2 + r^2} = B$$

jest stała i wylicza się ją.

Więc objętość gazu

$$v_g = \frac{W}{D_w} \cdot B$$

Dla

$$R = 3,0 \text{ cm}$$

$$r_1 = 0,2 \text{ cm}$$

$$r = 0,1 \text{ cm}$$

$$B = \frac{900 - 4}{900 - 4 + 1} = 0,9988$$

czyli objętość wody jest o 0,11% większa od objętości gazu.

Dokładność oznaczenia objętości gazu.

Wyznaczenie objętości gazu odbywa się w tym przyrządzie z dużą dokładnością, gdyż bardzo małe zmiany objętości gazu zawartego w przyrządzie powodują już wystarczające do zauważenia różnice poziomów w manometrze wodnym.

Z równania dla gazu

$$p \cdot v = (p - \Delta p) \cdot (v + \Delta v)$$

$$\Delta v = v \cdot \frac{\Delta p}{(p - \Delta p)}$$

Przy objętości gazu w przyrządzie $v = 100 \text{ cm}^3$ i zmianie ciśnienia $\Delta p = 2 \text{ mm}$ słupa wody, co w tym przyrządzie bardzo łatwo można zauważyć, zmiana objętości

$$\Delta v = 100 \cdot \frac{0,2}{1000 - 0,2} = 0,02 \text{ cm}^3$$

Czyli przy niedokładności wyrównania poziomów w obu rurkach manometru nawet o 2 mm popełniamy błąd o 0,02%.

Obliczenia

Procent składnika s w próbce:

$$\% s = \frac{m_s \cdot 100}{A}$$

- m_s — ciężar składnika s w próbce A
 A — ciężar próbki

Jednemu molowi gazu wydzielonego M_g odpowiada pewna ilość moli składnika

$$M_g = k \cdot M_s$$

spółczynnik k wynika z reakcji, np:



więc

$$\frac{m_s}{m_g} = \frac{k \cdot M_s}{M_g}$$

m_g — ciężar wydzielonego gazu
czyli

$$\% s = \frac{m_g \cdot k \cdot M_s}{M_g} \cdot \frac{100}{A}$$

Ciężar wydzielonego gazu

$$m_g = \frac{M_g}{V_o} \cdot v_{og}$$

V_o — objętość molowa gazu wydzielonego w warunkach normalnych

v_{og} — objętość wydzielonego gazu w warunkach normalnych.

Z równania stanu dla gazów

$$v \cdot p = v_o \cdot p_o \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

obliczamy

$$v_o = \frac{v \cdot p \cdot T_o}{p_o \cdot T}$$

Ponieważ gaz znajduje się nad wodą, więc ciśnienie wewnątrz aparatu równe ciśnieniu atmosferycznemu (p) składa się z ciśnienia cząstkowego gazu (p_g) i ciśnienia cząstkowego nasyconej pary wodnej (f).

$$p = p_g + f$$

Więc objętość gazu wydzielonego w warunkach normalnych

$$v_{og} = \frac{v_g \cdot (p - f) \cdot T_o}{p_o \cdot T}$$

v_g — objętość gazu wydzielonego pod ciśnieniem cząstkowym gazu ($p-f$)

p — ciśnienie atmosferyczne

f — ciśnienie nasyconej pary wodnej w temperaturze termostatu (znajdujemy z tablic)

T_o — temperatura 0°C w skali bezwzględnej

T — temperatura termostatu w skali bezwzględnej.

Jak już poprzednio podano.

$$v_g = \frac{W}{D_w} \cdot B$$

Więc procent wagowy składnika w próbce

$$\% s = \frac{k \cdot M_s \cdot W \cdot B \cdot (p - f) \cdot T_o \cdot 100}{V_o \cdot D_w \cdot p_o \cdot T \cdot A}$$

W zastosowaniu do seryjnych oznaczeń w stałej temperaturze (termostatu wodnego), wzór ten można uprościć, ponieważ wyrażenie

$$\frac{k \cdot M_s \cdot B \cdot T_o \cdot 100}{V_o \cdot D_w \cdot p_o \cdot V} = K$$

jest wielkością stałą.

Czyli ostatecznie

$$\% s = K \cdot \frac{W \cdot (p - f)}{A}$$

Jeśli reakcja wywiązywania gazu zachodzi bardzo wolno w temperaturze pokojowej, można w tym przyrządzie przyspieszyć ją przez podgrzanie. Jeśli gaz rozpuszcza się znacznie w cieczy poreakcyjnej, można ciecz w kolbce (Ko) zagotować w celu wypędzenia gazu.

Oznaczenie wykonujemy wtedy jak opisano poprzednio, do czasu aż wywiązywanie gazu zmniejszy się. Wtedy cały przyrząd wyjmujemy z termostatu, włączamy przepływ zimnej wody do chłodnicy (Ch) i małym palniczkiem podgrzewamy kolbkę doprowadzając ciecz do wrzenia. W czasie, gdy przyrząd wyjęty jest z termostatu, nie wypuszczamy wody ze zbiornika lewarkiem, lecz pozwalamy wodzie na przejście do górnej części zbiornika. Po zakończeniu podgrzewania, studzimy kolbkę w podstawionej zlewce z zimną wodą (temp. termostatu), opróżniamy chłodnicę z zimnej wody i cały przyrząd wstawiamy ponownie do ter-

mostatu, przy czym chłodnicę napełniamy wodą z termostatu. Czekamy kilka minut na wyrównanie temperatury przyrządu z temperaturą termostatu. W tym czasie część wody z górnej części zbiornika wróciła z powrotem do dolnej części zbiornika.

Resztę wody z górnej części zbiornika wypuszczamy lewarkiem po ustaleniu się temperatury do starowanej kolbki, jak to było opisane poprzednio.

Przy odczytywaniu stanu barometru uwzględnić trzeba poprawkę na temperaturę i położenie. Tabela poprawek powinna być umieszczona koło barometru.

W celu sprawdzenia przyrządu oznaczono w nim zawartość CO_2 w czystym p.a. węglanie wapnia, zawartość cynku w cynku elektrolitycznym 99,8% i zawartość soli amonowych w czystym siarczanie amonu.

Wyniki przedstawione są w tabelce:

Odważono g		% CO_2 teoret.	% CO_2 oznacz.
CaCO_3	H_2O		
0,3609	81,50	43,96	42,7
0,3632	87,25	—	43,72
0,3340	81,01	—	43,60
0,3526	87,85	—	44,07

Odważono g		% Zn. teoret.	% Zn. oznacz.
cynku	H_2O		
0,2323	87,87	99,8	100,03
0,2307	87,44	—	100,2
0,3058	115,06	—	99,65
0,2046	77,29	—	100,2
0,3024	113,96	—	99,73
0,2314	86,95	—	99,83

Odważono g		% siarcz. amonu teoret.	% siarcz. amonu oznacz.
siarczanu amonu	H_2O		
0,3089	57,76	100	98,99

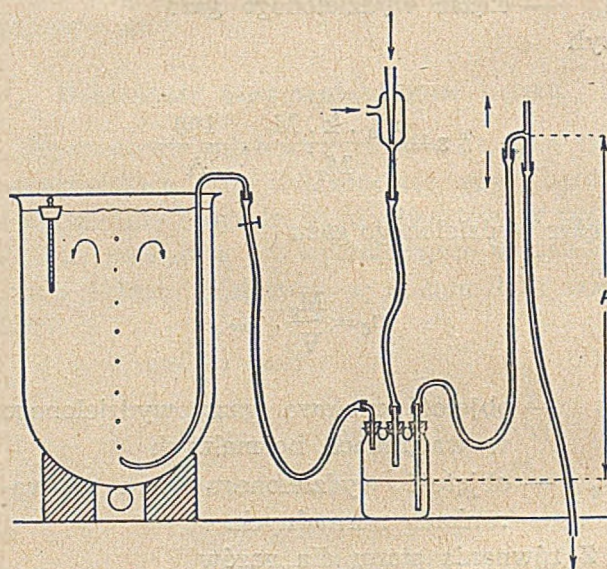
Używając przyrządu do oznaczenia CO_2 w węglanach, oddzielono wodę w dolnej części zbiornika od fazy gazowej warstwą oleju parafinowego, aby uniknąć znacznego rozpuszczania CO_2 w wodzie. Natomiast w kolbce reakcyjnej umieszczono razem z próbką kawałek parafiny. W czasie wygotowywania resztek

CO_2 z cieczy poreakcyjnej parafina się topiła i pokrywała cienką warstwą cieczy w kolbce.

W termostacie warstewka ta zastygała na cieczy izolując ją w ten sposób od fazy gazowej.

Manometr napełniono roztworem wodnym jakiejś barwnej soli nieorganicznej (np. siarczanu miedzi) słabo zakwaszonym, z dodatkiem szczypty zwilżacza (np. dreft).

W celu utrzymania jednakowej temperatury w całym termostacie, woda znajdująca się w nim jest stale mieszana. Wygodny sposób mieszania pokazany jest na rys. 5. Do jednego



Rys. 5.

otworu flaszki Wulfa wprowadzony jest przewód wylotowy laboratoryjnej pompy wodnej. Przez drugi otwór wyprowadzony jest od dna flaszki szeroki przewód ruchomy zakończony szeroką T-rurką. Z trzeciego otworu z przestrzeni górnej flaszki wyprowadzony jest cienki przewód, którego wylot doprowadzono do dna termostatu.

Gdy uruchomimy pompę, do flaszki doprowadzamy wodę z zassanym powietrzem. We flaszce następuje rozdzielanie. Woda wychodzi przez szeroki przewód z dna, a powietrze wychodzi przez górny przewód do termostatu.

Podnosząc lub obniżając wylot przewodu doprowadzającego wodę regulujemy ciśnienie gazu we flaszce. Gaz we flaszce będzie się znajdował pod ciśnieniem słupa wody H (na rys. 5), który musi być większy od słupa wody termostatu. Szybkość doprowadzania powietrza mie-

*) B.G.I.Ch.P. Tom 2, 1951 r.

szającego do termostatu regulujemy ściskaczem śrubowym na przewodzie powietrznym. Kran wodny przy pompie wystarczy słabo odkręcić. Nadmiar zassanego przez pompę powietrza wychodzi przez przewód wodny, ale można tak wyregulować pompę, aby nie ssała za dużo powietrza.

W opisanym przyrządzie można wykonać wiele oznaczeń gazomierniczych z dużą dokład-

nością i szybko w ciągu 15—30 minut. Np. oznaczanie węglanów, wolnego cynku w pyłe cynkowym, oznaczanie wolnych metali w mieszaninie z tlenkami w katalizatorach, oznaczenie soli amonowych itp.

Konstrukcja przyrządu jest prosta; przyrząd nie posiada skalowanej biurety, jest łatwy do wykonania i nadaje się do zastosowania w laboratoriach fabrycznych i badawczych.

Witaminy i antywitaminy K III*)

Budowa związków o działaniu anty-K

I. Chmielewska, J. Hennig, M. Młodkowska-Iwaszkiewicz

W celu ustalenia kształtu cząsteczki dwóch czynnych grup związków o działaniu antyprotrombinowym — 3 — podstawionych pochodnych, 2,4 — dwuoksochromanu i 2 — hydroksy, 1,4 — naftochinonu — dokonano pomiarów widm absorpcji odpowiednich ketonów i ketali (tabl. 1 — 4).

Przeprowadzono analizę budowy szeregu opisanych w literaturze związków czynnych i stwierdzono, że większość z nich posiada, wzgl. może wytworzyć w warunkach biologicznych układ, nadający „fenantrenowy“ kształt cząsteczce, tzn. formę, warunkującą według hipotezy, podanej w komunikacie II czynność antyprotrombinową.

Для определения формы двух активных групп соединений, которые отличаются антипротромбинным действием — 3 подставных производных, 2,4 — диоксохромана и 2 — гидроксиды, 1,4 нафтохинона — были сделаны исчисления спектра поглощения соответственных кетонных и кеталей.

Анализ строения ряда активных соединений описанных в литературе подтверждает, что большинство из них дает или может дать в биологических условиях систему, которая дает феноантреновую молекулярную форму, обуславливающую (на основании гипотезы поданной во II сообщении) антипротромбинное действие.

In order to determine the shape of molecule of two groups of compounds having antiprothrombic activity: 3-substituted derivatives of 2,4-dioxochromane and 2-hydroxy 1,4-naphthoquinone, the absorption spectra of corresponding ketones and ketals have been measured (tab. 1—4). Analysis of structure of described in the literature active compounds shows that the majority of them can produce (in biological conditions) a system which gives to the molecule the „phenanthrene“ shape, i. e. a system stimulating the antiprothrombic activity. This is in agreement with hypothesis brought forward in the paper part II.

Stwierdzona przez nas czynność antyprotrombinowa 2. hydroksy-3 (α -fenylo- β -acetylo) etylo- 1. 4-naftochinonu (IIIa) i jego pochodnych pozwoliła na dokładniejsze sprecyzowanie chemizmu działania dikumarolu. Według naszej hipotezy grupą czynną związków zarówno o działaniu K jak i anty-K jest grupa wodorotlenowa o charakterze zbliżonym do glukozydowej, zaś konieczną do działania strukturą cząsteczki jest obecność trzech skondensowanych pierścieni (typ fenantrenu) z podwójnym wiązaniem między pierścieniem B i C, przy czym heterocyklowy pierścień C może być zarówno sześciocząłkowy jak i pięciocząłkowy. Obecność grupy metylenowej w położeniu 2 pierścienia B powoduje działanie

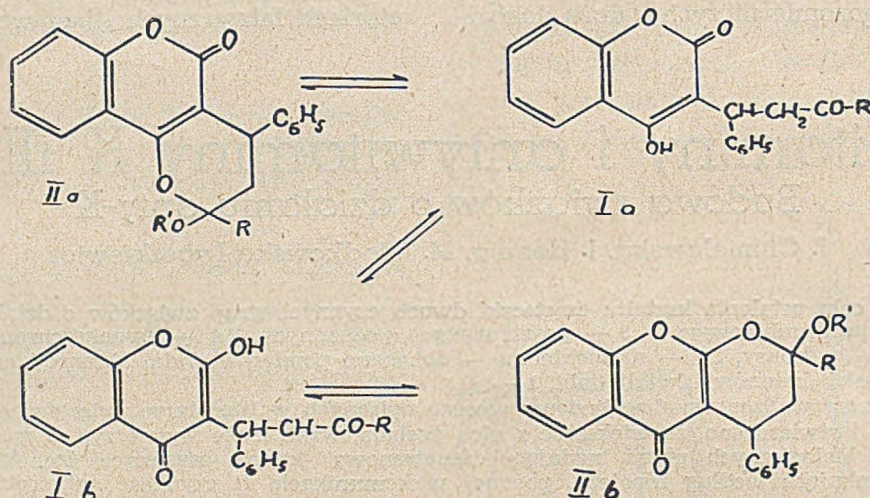
witaminowe, zastąpienie jej tlenem — antywitaminowe.

W celu potwierdzenia słuszności powyższej hipotezy zajęliśmy się ustaleniem na podstawie pomiarów widm absorpcji struktury, a ściślej kształtu cząsteczki dwóch typów związków o działaniu antyprotrombinowym, a mianowicie pochodnych 2. 4-dwuketochromanu (4-hydroksykumaryny) i 2-hydroksy- 1. 4-naftochinonu. Jak zaznaczyliśmy uprzednio, podstawowym podobieństwem obu układów jest zdolność do przegrupowań tautomerycznych. Możliwość występowania 2. 4-dwuoksochromanu w dwóch for-

*) I-B.G.I.Ch.P. I, 288 (maj 1950)

*) II-B.G.I.P. I, 740 (grudzień 1950).

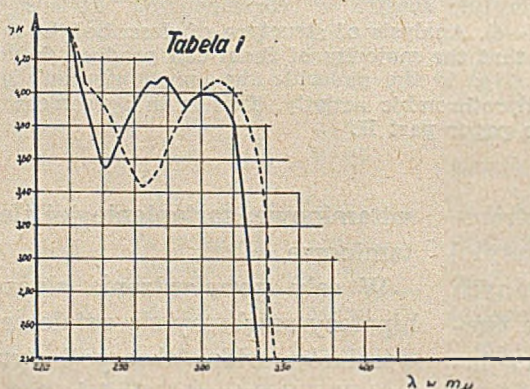
mach tautomerycznych jako 4-hydroksykumaryny i 2-hydroksychromanu^{1) 2)} nasuwała przypuszczenie, że jego 3- podstawione pochodne, zawierające grupę karbonylową w położeniu 2 lub 3 łańcucha, mogą tworzyć ketale zarówno o szkieletcie „fenantrenowym“, jak i „antracenyowym“.



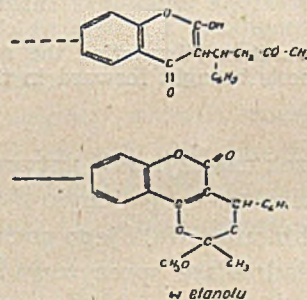
Jak wynika z pracy I k a w y, S t a h m a n n a i L i n k a³⁾, wybitną czynność antyprotrombinową, równą 3/5 czynności dikumarolu, posiada otrzymany przez nich metyloketal 3 (α -fenylo- β -acetylo) etylo- 2. 4-dwuoksochromanu. Jak widać z wykresu (tabl. I), typowo „kumarynowa“ krzywa absorpcji w nad-

kumaryna⁴⁾. Natomiast krzywa absorpcji³⁾ (α -fenylo- β -acetylo) etylo- 2.4-dwuoksochromanu (tabl. I), o przegięciu przy λ 230 $m\mu$ (log K 4,05), λ min. 265 $m\mu$ (3,45) jest bardzo zbliżona do widma chromonu¹⁾, co wskazuje, że związek ten w roztworze alkoholowym posiada budowę „chromonową“ I b

Podane przez Linka i wsp.^{3a)} widmo dikumarolu — najbardziej czynnego związku tej grupy — posiada typowo „kumarynowy“ charakter. Ketal IIa o strukturze „kumarynowej“ wykazuje ilościowo większą czynność biologiczną, niż keton o budowie Ib. Należy zatem przyjąć,



fiolecie: λ min. 240 $m\mu$ (log. K 3,54), λ max. 270 $m\mu$ (4,10), 280 (4,10), 305 (4,02) potwierdza wzór (IIa R = CH₃, R' = CH₃) podany dla tego związku przez wyżej wymienionych badaczy. Prawie identyczne widmo posiadają 4-metoksykumaryna¹⁾, oraz 3-etylo-4-hydroksy — i 3 (α -hydroksy- β -trójchloro) etylo-4-hydroksy-



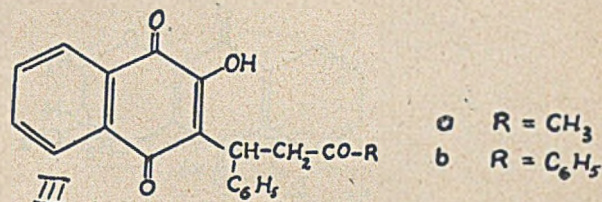
że formą czynną jest układ kumarynowy, nadający „fenantrenowy“ kształt cząsteczce.

Jak wiadomo na podstawie badań szeregu autorów^{5) 6) 7)}, 3. podstawione pochodne 2-hydroksy-1.4-naftochinonu, do których należy druga grupa związków o działaniu antyprotrombinowym, przy odpowiedniej budowie łańcucha bocznego łatwo tworzą przechodzące w

siebie nawzajem produkty cyklizacji o strukturze orto- lub para-chinonu i „fenantrenowym“, wzg. „antracenyowym“ kształcie cząsteczki. Krzywe absorpcji odpowiednich pochodnych ochinonów różnią się dość znacznie od izomerycznych pochodnych p-chinonów 7, 8); fakt ten przyjęliśmy za podstawę naszych badań.

Powtarzając opisaną przez Z a u g g a⁹⁾ metodę otrzymywania metyloketalu 3-(α -fenylo- β -acetylo)-etylo-3-hydroksy-1.4-naftochinonu stwierdziliśmy, że, zależnie od warunków reakcji, powstają dwa związki. Opisany przez Z a u g g a ketal o t.t. 144—145° wytwarza się już w czasie ogrzewania ketonu IIIa w metanolu bez dodawania chlorowodoru. Podobne zjawisko zaobserwował Hocker¹⁰⁾ w przypadku 3-podstawionej pochodnej 2-hydroksy-1.4-naftochinonu zawierającej grupę aldehydową w położeniu 3 łańcucha bocznego. Jeżeli natomiast ogrzewać oczyszczony 3(α -fenylo- β -acetylo) etylo-2-hydroksy-1.4-naftochinon (IIIa) z metanolem w roztworze chlorowodoru, powstaje ketal znacznie trudniej rozpuszczalny w metanolu. Przekryształizowany z benzenu związek ten topi się w t. 192—193°. Ogrzewanie ketonu IIIa w metanolu z dodatkiem H₂SO₄ (3 — 10%) powoduje prawdopodobnie wytworzenie się mieszaniny obu ketali, bowiem t.t. otrzymanego produktu, jakkolwiek w każdym przypadku ostra, ulega podwyższeniu ze wzrostem stężenia kwasu.

W celu przeprowadzenia badań zarówno fizycznych, jak i biologicznych na większej liczbie związków otrzymaliśmy w wyniku kondensacji 2-hydroksy-1.4-naftochinonu z benzaloacetofenonem)3 (α -fenylo- β -benzoilo) etylo-2-hydroksy-1.4-naftochinon (IIIb) o t.t. 113—114°.

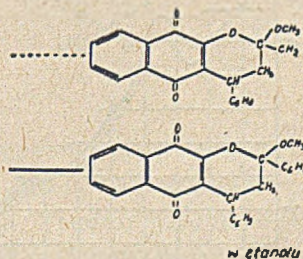
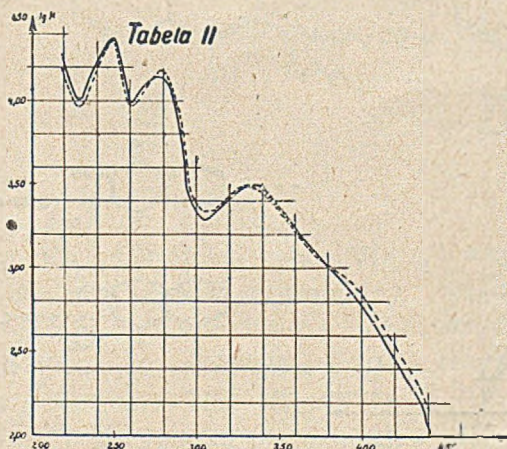


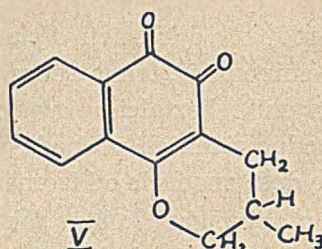
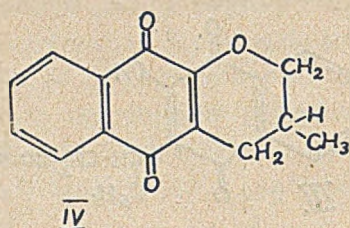
Związek ten w przeciwieństwie do związku IIIa nie rozpuszcza się w roztworze dwuwęglanu, lecz dopiero w rozcieńczonym ługu. Również nieco trudniej przekształca się w ketale, nie wystarcza w tym przypadku gotowanie w alkoholu. Mimo to powstają również dwa metyloketale: łatwiej rozpuszczalny w metanolu o t.t. 162—163° i trudniej rozpuszczalny o t.t. 216—217°. Oprócz ketonu o t.t. 113—114° otrzymaliśmy drugi o składzie identycznym, lecz o t.t. 140°. Daje on te same ketale co i keton pierwszy. Jaka jest przyczyna różnic t.t., dotychczas nie stwierdziliśmy. Zarówno keton IIIb, jak i jego ketale łatwiej, niż keton IIIa i jego pochodne ulegają przemianom, przechodząc w związki o zabarwieniu czerwonym. Oczyszczone metyloketale związku IIIb, podobnie jak metyloketale związku IIIa są żółto zabarwione i dają jasno-żółte roztwory w alkoholu.

Pomiar absorpcji wykazał, że w granicach błędu krzywe, otrzymane dla wszystkich czterech metyloketali: dwóch ze związku IIIa i dwóch ze związku IIIb, są identyczne (tabl. II) λ max. 250 m μ (log. K 4,36), 280 (4,18), 330 (3,47).

Jeżeli porównamy te dane z wielkościami, znalezionymi przez E t t l i n g e r a¹¹⁾ dla β -metylodwuhidropyrano-1.4-naftochinonu (IV) λ max. 250 m μ (log K 4.37), 281 (4,13), 333 (3,45) to zauważymy wielkie ich podobieństwo.

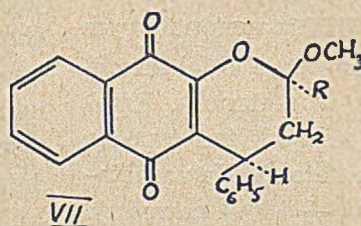
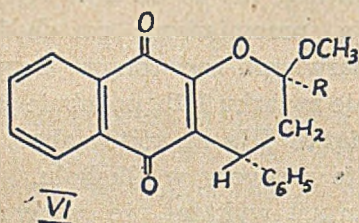
Żółta barwa i typ absorpcji wskazują zatem, że oba metyloketale związku IIIa i oba metylo-





ketale związku IIIb, mimo różnic w rozpuszczalności, t.t. i ilościowo różnej czynności biologicznej (ketale o wyższej t.t. są mniej czynne, niż ketale o niższej t.t.), posiadają strukturę p. chinonu, a więc „antracenyowy“ kształt cząsteczki. Wyżej wymienione różnice są prawdopodobnie spowodowane różną budową przestrzenną, wynikającą z izometrii typu cis — trans (VIa, VIb, VIIa, VIIb).

Jak podaliśmy wyżej ketony IIIa i IIIb rozpuszczają się trudno w alkoholu, przy czym podczas gotowania następuje przemiana ich w ketale (IIIb częściowo). Zwróciło naszą uwagę nie żółte lecz pomarańczowo-czerwone zabarwienie rozcieńczonych roztworów związków IIIa i IIIb w etanolu. Roztwory ketali zawierające $1/20000$ mola/litr są prawie bezbarwne, natomiast roz-



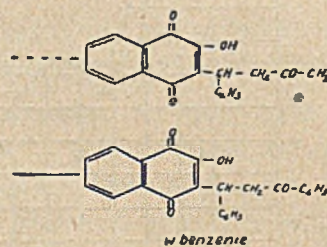
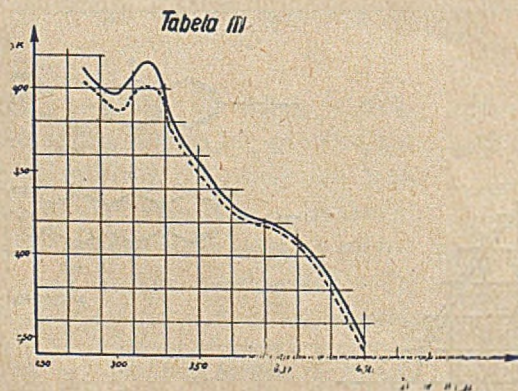
- a R = CH₃
b R = C₆H₅

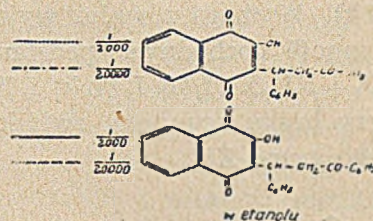
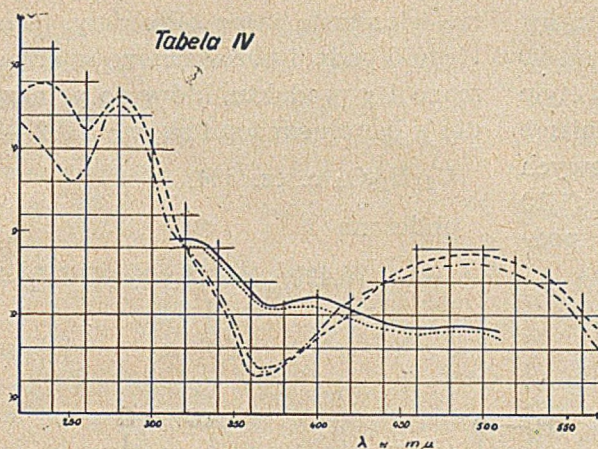
Krzywe absorpcji ketonów IIIa i IIIb w benzenie (tabl. III) są również prawie identyczne.

Zaznacza się w porównaniu z widmem ketali przesunięcie w stronę fal dłuższych. To samo zauważymy, porównując podane przez E t t l i n g e r a¹¹⁾ widmo absorpcji hydrolapacholu (3 (3-metylo) — butylo-2-hydrokso-1,4-naftochinonu) i β-metylodwuhydropyrano-4-naftochinonu.

twory ketonów o tym samym stężeniu posiadają barwę intensywniejszą, niż w stężeniu $1/2000$ mola/litr. Pomiar absorpcji wykazał, że związane to jest ze zmianą charakteru krzywej (tabl. V), przy czym uzyskaliśmy znów wyniki identyczne dla obu ketonów IIIa i IIIb.

Dodanie chlorowodoru lub kwasu octowego powoduje natychmiastową zmianę zabarwienia





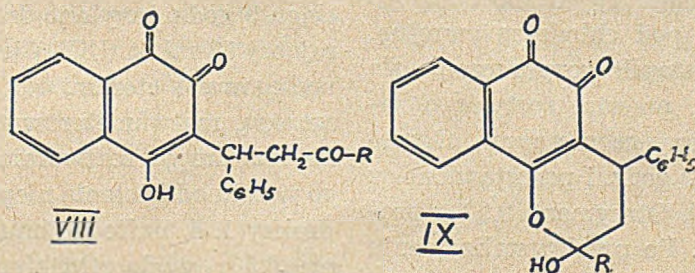
na jasno-żółte i zmianę charakteru krzywej absorpcji — otrzymane widmo jest identyczne z widmem roztworu benzenowego.

Jeżeli porównamy wielkości otrzymane dla ketonów IIIa i IIIb w roztworze 95% alkoholu i w stężeniu $1/20000$ mola/litr (przy dalszym rozcieńczeniu krzywa nie ulega zmianie), z wielkościami, otrzymanymi dla ketali VIa, VIb, VIIa, VIIb, zauważymy znaczne przesunięcie absorpcji w stronę fal dłuższych. Jest to zjawisko charakterystyczne dla izomerów o budowie o. chinoidowej — te same różnice występują między widmem α i β lapachonu, izopropylofurano. 1. 4. naftochinonu i izopropylofurano. 1. 2. naftochinonu⁸) itp.

Należy zatem przypuścić, że w rozcieńczonych roztworach etanolowych ketonów IIIa i IIIb następuje przesunięcie równowagi na korzyść formy o. chinoidowej otwartej (VIII), lub cyklowej (IX).

2. 4-dwuoksychromanu Ib i IIa) pozwala przypuszczać, że czynną formą jest struktura o. chinoidowa i związany z nią fenantrenowy kształt cząsteczki (IX).

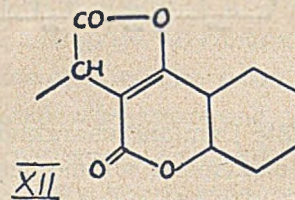
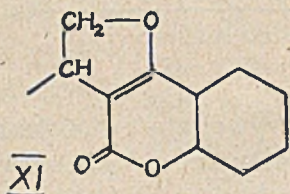
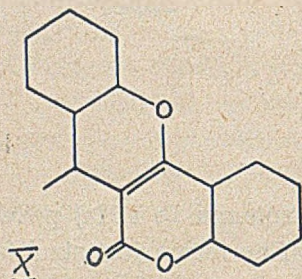
Jeżeli zrobić przegląd czynnych antyprotrombinowo pochodnych 2. 4-dwuoksychromanu (4. hydroksykumaryny) (zestawienia Link i wsp.¹²) Grüssner¹³), Prochazka¹⁴), to okazuje się, że znaczna większość związków posiada potencjalną zdolność wytwarzania „fenantrenowej” struktury ketalowej. Są to: 1) dikumarol i jego pochodne, podstawione w grupie metylenowej, 2) 3. podstawione pochodne 4-hydroksykumaryny, zawierające w położeniu 3 łańcucha grupę karbonylową, 3) 3. podstawione pochodne 4-hydroksykumaryny, zawierające co najmniej trójwęglowy łańcuch boczny (Grüssner) — w tym przypadku należy przyjąć możliwość tworzenia się w warunkach



Zarówno ketony IIIa i IIIb, jak i ketale VIa, VIb, VIIa, VIIb obniżają poziom protrombiny we krwi (prof. H. Kowarzyk i wsp.). Ilościowo silniejsze działanie związków IIIa i IIIb w porównaniu ze związkami VIa, VIb, VIIa, VIIb (przeciwnie niż w przypadku pochodnych

biologicznych grupy karbonylowej przy atomie węgla 2 lub 3, co jest możliwe np. w wyniku β -oksydacji. Trudno jedynie według naszej hipotezy wyjaśnić dość znaczną czynność następują-

cych trzech pochodnych 4-hydroksykumaryny: 3-fenyl- (1/80 Link), 3-benzyl- (1/90 Link), 3 (α -hydroksy- β -trójchloro)- etyl (1/30 Fucik). Wymaga również wyjaśnienia wyraźna czynność pochodnych podstawowych w 3 grupę X i XI, X (1/15 Link) i XI (1/10 Fucik), przy braku czynności związku podstawionego grupą XII.



Opisane przez Smitha¹⁵) czynne antyprotrombinowo 3-podstawione pochodne 2-hydroksy-1.4-naftochinonu nie posiadają wprowadzie, jak zbadane przez nas związki, grupy karbonylowej w łańcuchu bocznym, jednakże jej wytworzenie się w warunkach biologicznych nie jest wykluczone: fotochemiczna β . oksydacja w łańcuchu bocznym związków o podobnej budowie została stwierdzona niedawno przez Etlingera¹⁶).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

A. Synteza

1. Metyloketale 3 (α . fenyl- β . acetylo) etylo.
 2. hydroksy. 1. 4. naftochinonu (VIa i VIIa).
- (t.t. oznaczone w bloku bez poprawki).

a) ketal o t.t. 143—144°.

1 g ketonu IIIa zadano 10 ml bezwodnego metanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną. Po upływie 1 godz. nastąpiło rozpuszczenie się produktu wyjściowego, powstał roztwór o zabarwieniu pomarańczowo-czerwonym. Ogrzewano jeszcze w ciągu 4 godz. i pozostawiono w chłodni do krystalizacji. Otrzymano 0,90 g produktu o t.t. 143—144°. Po przekrystalizowaniu z alkoholu t.t. nie ulega zmianie.

OCH₃ obliczono 9,28% znalezione 9,3%

b) ketal o t.t. 192—193°.

1 g ketonu IIIa zadano 20 ml metanolu, zawierającego 6—8 % HCl. Podczas ogrzewania nastąpiła zmiana charakteru osadu, wydzielili

się włosowate jasno-żółte igły. Ogrzewano w ciągu 5 godz. i pozostawiono w chłodni. Otrzymano 1 g produktu, który po przekrystalizowaniu z benzenem topił się w t. 192—193°.

C₂₁H₁₈O₄ c. cz. 334

obliczono

C = 75,42% H = 5,40% OCH₃ = 9,28%

znaleziono

75,27% 5,52% OCH₃ 9,3 %

c) mieszanina ketali a i b.

W wyniku ogrzewania ketonu IIIa z metanolem, zawierającym 3—10% H₂SO₄ (20 ml na 1 g ketonu) otrzymano produkty o t.t. 151—152°, 162—164°, 176—178° zależnie od stężenia użytego kwasu.

OCH₃ obliczono 9,28% znalezione 9,3%, 9,2%, 9,4%.

Związki opisane w p. a, b i c posiadają jednokowe widma absorpcyjne.

2. 3 (α . fenyl- β . benzoilo) etylo. 2. hydroksy. 1. 4. naftochinon (III).

8,7 g (1/20 mola) 2. hydroksy. 1. 4. naftochinonu i 10,4 g (1/20 mola) benzaloacetofenonu w 60 ml pirydyny z dodatkiem kilku kropli pipeirydyny ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godz. i wylano do wody z lodem, zawierającej 80 ml st. HCl. Ciemno zabarwioną masę wylugowano eterem, odsączono część nierozpuszczoną, roztwór eterowy wyciągnięto trzykrotnie nasyconym roztworem dwuwęglanu sodowego w celu oddzielenia nieprzereagowanego 2. hydroksy 1. 4. naftochinonu, następnie wielokrotnie 0,5% wodorotlenkiem sodowym. Warstwa ługu barwiła się intensywnie czerwono, przy czym w przypadku zbyt wysokiego stężenia wytrącała się sól sodowa produktu IIIb, którą można rozpuścić przez dodanie większej ilości wody. Wydajność surowego 3 (α . fenyl- β . benzoilo) etylo. 2. hydroksy. 1. 4. naftochinonu, otrzymanego po zakwaszeniu roztworu wynosiła 7,4 g t.t. 108—110°. W celu oczyszczenia surowy pro-

dukt rozpuszczono w eterze i wyciągnięto ponownie najpierw nasyconym roztworem kwasnego węgla, następnie wodorotlenkiem sodowym. Wytrącony po zakwaszeniu osad przekrystalizowano z metanolu. t. t. 113—114°.

$C_{25}H_{18}O_4$ c. cz. 382

obliczono

C = 78,53% H = 4,71% OCH_3 = 8,1%

znaleziono

78,46% 4,67% 7,9%

Z kilku porcji kondensacji otrzymano keton o nieostrej t. t. Po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z metanolu t. t. wynosiła 140°.

$C_{25}H_{18}O_4$ c. cz. 382

obliczono

C = 78,53% H = 4,71% OCH_3 = 8,1%

znaleziono

78,68% 4,90% 8,3%

Działaniem metanolowego roztworu HCl otrzymano z tego ketonu te same ketale, co i z ketonu o niższej t. t.

3. *Metyloketale 3 (α fenilo. β benzoilo) etylo. 2. hydroksy. 1.4 naftochinonu (VIb, VIIb).*

Kilkugodzinne gotowanie ketonu o t. t.

113—114° w metanolu powoduje częściowe wy-

tworzenie się ketalu; osad, wytrącony przez wy-

lanie do wodnego roztworu ługu zawierał

3—5% grup OCH_3 . 1 g ketonu zadano 20 ml

metanolu, zawierającego 6% HCl i ogrzewano

pod chłodnicą zwrotną. Początkowo nastąpiło

rozpuszczenie się produktu wyjściowego, jed-

nakże w miarę ogrzewania wydzieliał się ketal

w postaci jasno-zabarwionych, puszystych igieł,

często z domieszką cięższych, nieco intensywniej

zabarwionych kryształów. Wydajność 0,95 g.

Podczas gotowania mieszaniny w metanolu na-

stępuje rozdzielanie: część łatwiej rozpuszczal-

na krystalizuje po oziębieniu w postaci lekkich

igieł o t. t. 161—162° (prod. A). Część nieroz-

puszczalna w metanolu po przekrystalizowaniu

z benzenu topi się w t. 216—217° (prod. B).

$C_{26}H_{20}O_4$

obliczono

C = 78,78% H = 5,05% OCH_3 = 7,8%

znaleziono (prod. A)

78,47% 4,90% 7,6%

„ (prod. B)

78,97% 4,85% 8,0%

B. Widma absorpcyjne

Pomiary widm absorpcyjnych wykonano w Oddziale Fizycznym Instytutu — kierownik mgr. J. Świętosławska — Ścisłowska. (Wspólnie z D. Ciecierską, przy współpracy technicznej M. Kędzińskiego).

Pomiary widm absorpcji wykonywano przy pomocy spektrofotometru Beckmanna, Model DU. Jako źródła promieniowania w nadfiolecie używano niskowoltażowej lampy wodorowej, stanowiącej wyposażenie przyrządu. Szerokość spektralną wiązki dostarczanej przez monochromator regulowano przy pomocy szczeliny o zmiennej szerokości. Szerokość spektralna wiązki w powyższych pomiarach wahała się w granicach od 1 — 4 m μ . Wykresy załączone przedstawiają zależność $\lg K$ od λ , przez K oznaczano molarną absorpcję właściwą (Molar absorptivity) zgodnie z terminem zaproponowanym przez Brodego¹⁷⁾. K liczbowo równa się więc wartości absorpcji $\lg_{10} \frac{I_0}{I}$ gdzie I_0 jest to natężenie energii promienistej przepuszczonej przez rozpuszczalnik, I zaś przez próbkę badaną o tej samej grubości warstwy), jaką wykazuje roztwór o stężeniu 1 mol/litr przy grubości warstwy absorbującej równej 1 cm.

Wykresy tabl. 1, 2 i 3 punktowane są co 10 m μ , tab. 4 co 20 m μ .

Literatura

1. Z powodu nie włączenia pracy Macierewicza, Chmielewskiej, Ścisłowskiej „Budowa pyrononów“ do t. 24 Roczników Chemii (1950) odnośnik 13 w komunikacie I B. G. I. Ch. P. 288 (maj) 1950 i odnośnik 10 w komunikacie II B.G.I.Ch.P. 1, 740 (grudzień) 1950 należy skreślić.
2. Arndt C. A. 44, 1103, f (1950).
3. J. Am. Chem. Soc. 66, 902 (1944).
- 3a. J. Biol. Chem. 138, 523 (1941).
4. Ikawa, Link, J. Am. Chem. Soc., 72, 4373 (1950).
5. Hooker, J. Chem. Soc. 65, 76, 321, 717 (1894), J. Am. Chem. Soc. 58, 1202 (1936).
6. Fieser, J. Am. Chem. Soc. 48, 2922 (1926), Fieser i Fieser Organic Chemistry (1944).
7. Ettinger, J. Am. Chem. Soc. 72, 3085, 3090 (1950).
8. Cooke, J. Chem. Soc. 878 (1939).
9. J. Am. Chem. Soc. 71, 1890 (1949).
10. J. Am. Chem. Soc. 58, 1207 (1936).
11. J. Am. Chem. Soc. 72, 3091 (1950).
12. J. Biol. Chem. 153, 5 — 24 (1944).
13. Jubile Vol. E. Barrel 1946 238 — 252.
14. Chemie 10, 138 — 143 (1940).
15. J. Pharmacol. 160, (1944), Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 61, 398 (1946), 64, 45 (1947).
16. J. Am. Chem. Soc. 72, 3666 (1950).
17. Brode, J. Opt. Soc. Am. 39, 1022 (1949).

ZE ŚWIATA

MODYFIKACJE OLEI SCHNĄCYCH ZA POMOCĄ POCHODNYCH KWASU MALEINOWEGO

(„Kunststoffe“, marzec 1950 r.)

W ciągu ostatnich paru lat w technice lakierniczej znalazły szerokie zastosowanie oleje schnące tego typu jak olej lniany i olej sojowy, modyfikowane bezwodnikiem maleinowym. Przyłączenie bezwodnika maleinowego do nienasyconych kwasów tłuszczowych o wiązaniach niesprężonych, dzięki wprowadzeniu do cząsteczki aktywnej grupy bezwodnikowej kwasu dwukarboksylowego daje w rezultacie nowe możliwości reakcyjne.

Pierwszy patent dotyczący modyfikacji oleju lnianego za pomocą bezwodnika maleinowego pochodzi z r. 1935. Proces polegał na ogrzewaniu oleju z 10% dodatkiem kwasu lub jego bezwodnika w temperaturze 200°. Przez dodanie gliceryny lub innego wielowodorotlenowego alkoholu osiągnęto obniżenie liczby kwasowej oleju. W następnych latach pojawia się szereg prac rozwijających to zagadnienie. Produkty modyfikacji okazały się wartościowymi surowcami dla przemysłu lakierniczego, znalazły także zastosowanie jako zmiękczacze dla nitrolakierów. Substancje powstające w wyniku estryfikacji produktów addycji również znalazły zastosowanie przemysłowe.

W dalszym okresie pojawiają się patenty omawiające sposoby prowadzenia reakcji, zastosowanie katalizatorów. Dzięki wyzyskaniu katalitycznego działania tlenu zaczęto pracować w temperaturach niższych i otrzymywać produkty jaśniejsze.

W związku z usiłowaniami teoretycznego wytłumaczenia przebiegu reakcji wysunięto szereg hipotez. Pierwsza teoria, tak zwana „cyklobutanowa“ miała dość słabe podstawy doświadczalne. Teoria Wheelera, oparta na dokładnych badaniach przebiegu reakcji pomiędzy bezwodnikiem maleinowym a estrami kwasów olejowego, linolowego i linolenowego, dawała już konkretne rozwiązania szeregu zagadnień. Dalsze badania, szczególnie zaś prace Aldera, Paschera i Schmitza przyczyniły się znacznie do wyjaśnienia budowy produktów reakcji z bezwodnikiem maleinowym.

Odnosnie olejów schnących należy zaznaczyć, że reakcję pomiędzy bezwodnikiem maleinowym a olejem lnianym najłatwiej będzie wytłumaczyć, rozpatrując produkty addycji jako podstawione bezwodniki kwasu bursztynowego, które w łańcuchach bocznych posiadają wiązania sprężone.

Przy zastosowaniu tlenu jako akceptora wodoru zauważono przy reakcjach przyłączenia omawianego typu przejście wiązania pomiędzy węglami z niesprężonego w sprężone. Dokładne badania tego zjawiska przeprowadzono na przykładzie estru metylowego kwasu linolowego.

Analityczna kontrola addycji została rozwiązana przez wykorzystanie reakcji barwnej bezwodnika maleinowego z dwumetyloaniliną.

Ważne oznaczenie grup bezwodnikowych w produkcie reakcji zostało również rozwiązane w sposób stosunkowo prosty. Bezwodniki kwasów dwuzasadowych mogą reagować z aniliną w sposób dwojaki: tworząc anile, albo kwasy anilowe. Przy specjalnie dobranych warunkach, w środowisku acetonu reakcja tworzenia kwasu anilowego przebiega ilościowo. Kwas anilowy można miareczkować ługiem wobec fenoloftaleiny. Oznaczeniu tej anilowej liczby kwasowej musi towarzyszyć oznaczenie liczby kwasowej i liczby zmydlenia w zwykły sposób. Ze względu na to, że oleje modyfikowane bezwodnikiem maleinowym zmydlają się trudno, oznaczenie przeprowadza się roztworem KOH w alkoholu butylowym.

Oznaczenie współczynnika załamania światła i liczby jodowej rzuca także pewne światło na przebieg reakcji. Z zanikaniem wiązań podwójnych w bezwodniku maleinowym wzrasta refrakcja. Liczba jodowa jednocześnie zmniejsza się. Ponieważ bezwodnik kwasu maleinowego podczas oznaczania liczby jodowej metodą Wijasa nie daje wyniku, oznaczona tą metodą liczba jodowa obrazuje nam jedynie przelączenie jodu do wiązań podwójnych w olejach.

Wyłaniającym się w toku rozważań zagadnieniem jest sprawa reaktywności olejów modyfikowanych, w zależności od tego ile bezwodnika maleinowego związało się z olejem. Sprawa ta jest specjalnie ważna ze względu na estryfikację za pomocą wielowodorotlenowych alko-

holi. Im więcej substancja modyfikowana zawiera bezwodnika maleinowego, tym większy jest procent glicerydu (w przypadku zastosowania gliceryny) w produkcie estryfikacji. Przy dużym procencie zastosowanego bezwodnika maleinowego, w czasie estryfikacji ciężar cząsteczkowy wzrasta tak znacznie, że może nastąpić żelowanie. Należy o tym pamiętać przy uszlachetnianiu olejów lnianego, sojowego i podobnych, gdyż przy przekroczeniu norm praktycznych można otrzymać produkt bezwartościowy. Zdolność do żelowania zależy także od natury użytego do estryfikacji alkoholu. Jeżeli np. użyjemy glikolu etylenowego ilości bezwodnika maleinowego muszą być jeszcze mniejsze niż przy estryfikacji gliceryną lub trójmetylopropanem. Jeszcze większych ostrożności wymaga estryfikacja pentaerytrytem.

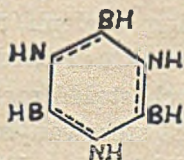
Należy jeszcze wspomnieć o innym rodzaju powiększenia cząsteczki przy otrzymywaniu olejów modyfikowanych tego rodzaju. Przy odpowiednio podniesionej temperaturze nie jest wykluczona reakcja pomiędzy grupami bezwodnikowymi produktów addycji, a wiązaniami estrowymi trójglicerydów, co powodowałoby w następstwie powiększenie cząsteczki. Przypuszczenie to potwierdza fakt, iż podczas ogrzewania olejów modyfikowanych, w nieobecności alkoholu wielowodorotlenowego wzrasta wiskoza.

W porównaniu z olejami schnącymi, oleje „maleinowe“ dużo szybciej gęstnieją przy podgrzewaniu, co jest specjalnie ważne przy otrzymywaniu olejów zagęszczonych i farb olejnych. Powierzchnie pokryte olejami „maleinowymi“ szybko wysychają i są odporne na działanie wody. W niektórych wypadkach oleje tego typu dużo lepiej wytrzymują działanie atmosferyliów niż dobre gatunki olejów zagęszczonych.

H. B.

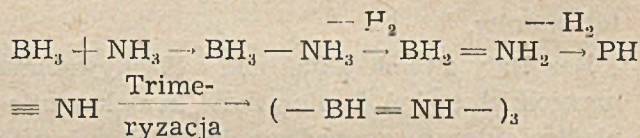
„BORAZOL“ — NIEORGANICZNY BENZEN $B_3N_3H_6$ I JEGO POCHODNE

(Oster. Chemik. Zeitung, 51 183).



Zreferowano liczne prace E. Wiberga i jego współpracowników nad „nieorganicznym ben-

zenem“ tj. takim benzenem, w którym funkcję każdej pary sąsiednich atomów węgla spełnia para bor-azot, posiadająca tę samą liczbę elektronów zewnętrznych. Wyjaśnia to odrazu stwierdzone doświadczalnie wielkie podobieństwo własności fizycznych i chemicznych borazolu i benzenu. Podobną wymianę węgla przez sąsiadujące z nim w układzie periodycznym pierwiastki bor i azot mamy w przypadku azotku boru i grafitu, które wykazują dużą zbieżność we własnościach fizycznych. Ciekły borazol otrzymuje się działaniem NH_3 na borowodory B_2H_6 lub B_4H_{10} w temp. do $300^\circ C$ z wydajnością do 47%. Ubocznie powstają substancje stałe, podobne do naftalenu, o sumarycznym wzorze $(BNH_k)_n$, gdzie $k = 0, 1, 2$ lub 4 , a w których pierścien „aromatyczny“ borazolu lub jego destrukty powtarzają się wielokrotnie. Schemat reakcji (w oparciu o uchwycone i zbadane produkty pośrednie i ich alkiłowane pochodne) można przedstawić następująco:



Budowę borazolu analogiczną do benzenu udowodniono bezspornie badaniami dyfrakcji elektronów, widma ramanowskiego i podczerwonego, oraz pomiarem parachory, a na drodze czysto chemicznej przez zbadanie procesu powstania i hydrolizy obu izomerów B— i N—trójmetyloborazolu oraz sześciometyloborazolu. Borazol jest bezbarwną cieczą o temp. wrz. $53^\circ C$, rozpuszcza tłuszcze, pachnie podobnie do benzenu, spala się na B_2O_3 , N_2 i H_2O . Odznaczają się wielką trwałością termiczną: wytrzymuje $300^\circ C$ bez rozkładu, powyżej $500^\circ C$ rozkłada się powoli na H_2 i $(BNH)_n$. Tlen w temp. pokojowej nie działa na niego. Woda rozkłada go powoli na H_2 , NH_3 i H_3BO_3 . Jego roztwór wodny redukuje $KMnO_4$. Przyłącza chlorowce i chlorowcowodory dając pochodne „nieorganicznego“ cykloheksanu (reakcje odwracalne). Daje nietrwałe związki metoksyłowe. W porównaniu z benzenem wchodzi więc dużo łatwiej w różne reakcje. Oczekuje się ciekawych działań fizjologicznych borazolu.

Z. B.

MODYFIKOWANIE KATALIZATORÓW

(Zur. Obszcz. Chimii XX, 11, 1981 i 1991).

C. Z. Roginskij na zasadzie prac eksperymentalnych nad promotorowaniem katalizatorów wysunął koncepcję, że domieszki dodawane do katalizatora zmieniają energię aktywacji procesu katalitycznego w ten sposób, że bardzo małe ich ilości obniżają tę energię i promotorują katalizator, duże zaś ilości podwyższają energię i powodują zatrucie katalizatora.

W tymże laboratorium od szeregu lat prowadzono szczegółowe badania kinetyki reakcji katalitycznego utleniania węglowodorów. W szczególności badano utlenianie izooktanu; w charakterze katalizatorów stosowano chromiany miedzi lub magnezu z nadmiarem zasadowego tlenku oraz pięciotlenek wanadu.

Badania te pozwoliły na sprecyzowanie i skorygowanie hipotezy Roginskij'ego co do mechanizmu dwoistego wpływu domieszek na działalność katalityczną. Doprowadziły one mianowicie do sprecyzowania pojęcia „modyfikowania“ katalizatorów.

Rezultaty swoich badań nad oddziaływaniem niewielkich stężeń domieszek na kontakty utleniające autorzy sprowadzają do następujących wniosków:

1. Zmiana rzędu reakcji — normalnie obniżenie rzędu.
2. W obrębie jednego rzędu reakcji — równokierunkowa zmiana energii aktywacji i współczynnika przedwykładniczego.
3. Równoczesne osiągnięcie maksimum na krzywych zależności energii aktywacji i współczynnika przedwykładniczego od stężenia domieszek.
4. Zależność liniowa energii aktywacji od logarytmu współczynnika przedwykładniczego.
5. Równokierunkowa zmiana energii aktywacji i współczynnika przedwykładniczego działając łącznie doprowadza automatycznie w różnych temperaturach do zmiany stosunku aktywności kontaktu.
6. Nie ma jednoznacznego związku między aktywnością a stężeniem domieszek, istotnego przy normalnym traktowaniu działania domieszek, zarówno dla powierzchni jednorodnych jak i niejednorodnych.

7. W różnych zakresach temperatur ta sama ilość domieszki może odgrywać rolę bądź promotora, bądź trucizny katalizatora.

Dzięki tym результатам można było uzupełnić teorię Roginskij'ego, okazało się bowiem, że cały szereg domieszek oddziałuje nie tylko na energię aktywacji procesu katalitycznego, ale jednocześnie i równokierunkowo zmienia wielkość współczynnika przedwykładniczego, doprowadzając w ten sposób do całego szeregu specyficznych zmian wielkości aktywności katalitycznej. Ten szereg zjawisk, nie dający się ująć terminologią promotorowania i zatrucia, został przez Roginskij'ego określony jako „modyfikowanie“ katalizatorów.

Zjawisko modyfikowania nie może być wytłumaczone przez blokowanie jednorodnej i niejednorodnej powierzchni, gdyż blokowanie części odcinków aktywnych w dowolnych warunkach powinno doprowadzić do zmniejszenia sumarycznej aktywności katalizatora. Nie można również wyjaśnić tych zjawisk przez przypuszczenie powstawania określonych związków chemicznych domieszek z katalizatorem, ponieważ substancje modyfikujące zmieniają kinetyczne charakterystyki katalizatora w sposób ciągły swoicie prawidłowy.

Dla kontaktów chromowych z nadmiarem tlenku zasadowego domieszkami modyfikującymi są silne kwasy nieograniczone, dla pięciotlenku wanadu o silnie wyrażonych własnościach kwaśnych — związki zasadowe.

Naturalnie oczekujemy przy modyfikacji nie zwykłej zmiany wielkości absolutnej aktywności, lecz zasadniczej zmiany jakości powierzchni prowadzącej do bardziej skomplikowanych zmian oddzielnych stadiów procesu.

Z powyższego autorzy wysnuwają wniosek, że powszechnie przyjęta teoria, określająca katalizator jako substancję obniżającą energię aktywacji reakcji, nie wytrzymuje krytyki.

Dla dodatkowego potwierdzenia tych wniosków przeprowadzono w tym laboratorium pracę nad utlenianiem etylenu na tych samych chromowych kontaktach modyfikowanych dodaniem różnych stężeń metakrzemianu sodu oraz domieszkami stosowanymi w poprzedniej pracy. Zbadano także kinetykę utleniania izooktanu na pięciotlenku wanadu (bez domieszek i z dodatkiem NaOH) w cokolwiek innych warunkach.

kach doświadczalnych. Badania potwierdziły wnioski poprzednie.

NOWE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE TŁUSZCZÓW

(*Chemia Nr 11, 1950, str. 252*).

Specjalne znaczenie jako źródło białka i tłuszczów posiada olej sojowy. Tłuszcze otrzymane z niego stosowane są nie tylko dla celów jadalnych, ale dla przemysłu lakierniczego, produkcji żywic gliptalowych i w wielu innych dziedzinach.

Ekstrahowanie oleju sojowego z nasion daje 95—98% wydajności, wobec 70—80% przy prasowaniu. Dzięki przezwycięzeniu trudności związanych z konstrukcją aparatu ekstrahującego typu ciągłego, ostatnio prawie wyłącznie otrzymujemy olej sojowy przy pomocy tej metody. Do ekstrahowania używa się benzyny, siarczek węgla lub trójchloroetylen. Przy nasionach lnianych, bawełnianych itp., o większej niż 50% zawartości oleju, korzystniej gospodarczo jest wydobywać główną część oleju przez prasowanie, a ekstrahować dopiero pozostałość z wytłoczyn.

Oleje roślinne wymagają najczęściej oczyszczania, przy którym rozróżniamy: mechaniczne wzbogacanie i rafinację właściwą.

Wzbogacanie obejmuje usuwanie wody i grubszych zanieczyszczeń. W stosunku do stosowanych dotychczas osadzania i filtracji, nowoczesne odwirowywanie podwyższa znacznie wydajność zakładu produkcyjnego i może być stosowane zarówno do wstępnego, jak i do ostatecznego oczyszczania. Ulepszono również metody filtracji.

Ogólnym mianem rafinacji określamy zespół czynności, którym poddaje się oleje przy oczyszczaniu. Należy tu usuwanie szlamu, odkwaszanie, odbarwianie i odwanianie. Przeprowadzanie odkwaszania w sposób ciągły przy pomocy ługu sodowego (ostatnio częściowo zastępowanego przez tańszą sodę) w specjalnych naczyniach reakcyjnych i następne odwirowanie otrzymanego mydła po za innymi zaletami wpływa na zmniejszenie strat oleju o 30%. Ostatnio zastosowano również proces ciągły do odbarwiania olejów. W tym celu mieszanina oleju ze środkiem adsorpcyjnym jest rozpylana w próżni przy 54° C dla usunięcia wody i roz-

puszczonego tlenu. Po ogrzaniu do 105—115° C następuje powtórne rozpylenie w próżni, po czym przepuszcza się mieszaninę przez dwie włączone jedna za drugą prasy filtracyjne i chłodzi do 54° C. Plusy tej metody: szybkość procesu, odbarwienie, uodpornienie oleju na utlenianie, zmniejszenie zawartości w nim mydła, poprawa smaku i oszczędność adsorbenta.

Metoda jednoczesnego odkwaszania i odwaniania polega na wprowadzaniu przesyconej pary wodnej w wysokiej próżni.

Przy frakcjonowaniu olejów tłuszczowych przede wszystkim oddestylowuje się odszczepione kwasy tłuszczowe, które mogą być ponownie odbudowywane do glicerydów, lub służyć do produkcji żywic gliptalowych, amin, emulgatorów itp. Z nowych metod frakcjonowania należy wspomnieć o sposobie Emersona krystalizacji ciągłej (umożliwia oddzielenie np. kwasu olejowego od stearowego), jak również o frakcjonowaniu przy pomocy rozpuszczalników selektywnych. Na tej ostatniej drodze obok odkwaszania można przeprowadzać rozdzielanie składników nasyconych od nienasyconych, a także otrzymywać szereg cennych produktów pobocznych (np. z tranu rybiego udało się w jednej frakcji skoncentrować witaminę A). Jako rozpuszczalniki selektywne stosowane są najczęściej propan i furfuroł. Praktycznie rafinacja na tej drodze przechodzi bez strat.

Destylacja molekularna okazała się tutaj także pożyteczna dla uzyskania pewnych produktów, przede wszystkim koncentratów witaminowych.

Przy hydrolitycznym rozszczepianiu tłuszczów równoległe z dawniej stosowanymi metodami obecnie prowadzi się reakcje w autoklawach pod ciśnieniem lub w otwartych naczyniach w temp. 100° C w środowisku kwaśnym w obecności katalizatorów (najczęściej kwasów alkylo-arylo-sulfonowych).

Dotychczasowe metody destylacyjne oddzielania kwasów tłuszczowych zostały ulepszone przez zastosowanie nowoczesnych komór destylacyjnych, nowoczesnych metod ogrzewania (Dowtherm) i instalacji próżniowych; pozwoliło to na obniżenie temperatury procesu i osiągnięcie lepszych wydajności w krótszym czasie.

Homologi kwasów tłuszczowych o 8 — 10 atomach węgla stanowią produkty wyjściowe do

otrzymywania: esencji, perfum, olejków zapachowych, dezynfektyków, środków flotacyjnych, barwników, środków farmaceutycznych, wysokowrzących rozpuszczalników i zmiękczaczy dla tworzyw sztucznych, gumy, wosków i żywic. Cokolwiek wyższe homologi stosują się do produkcji mydeł toaletowych, kremów do golenia. Frakcja kwasu palmitynowego — do tworzyw sztucznych, maści i produktów kosmetycznych, a także do otrzymywania środków piorących i zwilżaczy. Frakcja kwasu stearowego — ma podobne zastosowanie oraz stanowi dodatek do kauczuków i stosuje się w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Frakcje zawierające mieszaniny nienasycone stanowią cenny surowiec przy wyrobie mydeł, żywic gliptalowych, specjalnych środków smarnych, emulsji olejowych, środków flotacyjnych, emulgatorów, zwilżaczy oraz środków nasycających w garbarstwie i przemyśle tekstylnym. Pozostałość po destylacji jest źródłem produktów do wyrobu materiałów izolacyjnych, farb malarских, pasty do podłóg i atramentu. Specjalnie silnie nienasycone frakcje stosuje się w produkcji szybko-schnących farb i lakierów.

T ł u s z c z e s y n t e t y c z n e otrzymywane są przez estryfikację kwasów tłuszczowych uzyskanych drogą syntezy z węglowodórów parafinowych lub olefin (które mogą być otrzymywane bezpośrednio z gazu wodnego). Ostatnio w Niemczech badano możliwości stosowania tych tłuszczów do celów jadalnych, co spotyka się jednak z pewnymi zastrzeżeniami. Natomiast jest tendencja zastąpienia w przemyśle przez tłuszcze syntetyczne tych tłuszczów naturalnych, które mogłyby się nadawać jako jadalne.

Pochodne tłuszczów i kwasów tłuszczowych mają szerokie zastosowanie w technice. Z alkoholi tłuszczowych otrzymywane są alkoholsulfonaty stosowane jako środki piorące i zwilżające. Aminy wyższych kwasów tłuszczowych stosowane są w przemyśle kauczuku i zapraw żywicznych oraz do poprawy jakości i połysku atramentu, jako rozpuszczalniki wosków i żywic oraz produkty wyjściowe przy fabrykacji zmiękczaczy i środków hydrofobowych. Otrzymywane z amin nityle stosowane są jako zmiękczacze włókien syntetycznych, środki smarne przy przedzeniu nici oraz jako środki flotacyjne. Działają one również odstrasza-

ją na insekty, a dla ludzi są bezwonne. Ostatnio wyprodukowano dwuaminy kwasów tłuszczowych w charakterze środków emulgujących i zabójczych dla zarodników. Sole czwartorzędowych zasad amonowych posiadają wybitne wła-

MIKROCHEMICZNA METODA OZNACZANIA SIARCZYNÓW, TIOSIARCZANÓW, SIARCZKÓW. WODY UTLENIONEJ I ALDEHYDU MRÓWKOWEGO

(*Coll. des Trav. Chim. de Tch. XV, 3—4, 1950*)

Koloidalny dwutlenek manganu ulega łatwo redukcji w środowisku słabo kwaśnym pod wpływem wody utlenionej, w środowisku alkalicznym pod wpływem siarczynów, tiosiarczanów i siarczków. Bibuła nasycona koloidalnym MnO_2 zanurzona do roztworu octanu benzydyny zabarwia się na niebiesko na całej powierzchni oprócz miejsc na które oddziaływały powyższe substancje redukujące — miejsca te pozostają jako białe plamy. Plama wywołana przez aldehyd mrówkowy na bibule nasyconej MnO_2 pod wpływem octanu benzydyny nabiera jasno zielonej barwy. Inne aldehydy (benzoesowy, salicylowy) dają coprawda również zielone plamy, ale znacznie jaśniejsze, łatwe do zidentyfikowania. Reakcje te wyzyskano jako metodę mikrochemicznego oznaczania SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^0 , H_2O_2 i aldehydu mrówkowego. Chlorki, bromki, azotany, siarczany, fluorki, krzemiany, molibdeniany, wolframiany, winiany, cytryniany ew. szczawiany dają w warunkach reakcji z MnO_2 plamę fiołkową przez co zmniejszają czułość rozpoznania.

Czułość podanych reakcji, wyrażona w jednostkach międzynarodowych, jest następująca:

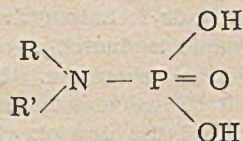
0,1/B/0,003	dla wody utlenionej
0,5/B/0,003	„ siarczynów
0,2/B/0,003	„ tiosiarczanów
0,1/B/0,003	„ siarczków
4/B/0,003	„ aldehydu mrówkowego.

DZIAŁANIE OWADOBÓJCZE PEWNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH FOSFORU

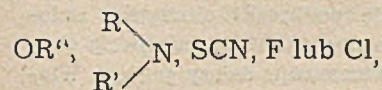
(*Chimie » Industrie Nr 9, 1950, str. 287*.)

Pomiędzy organicznymi związkami fosforu znamy wiele wyborowych insektycydów, jednakże zależność między ich budową a własnościami owadobójczymi nie jest dotychczas należycie wyjaśniona.

Usiłując znaleźć tę zależność autorzy zbadali szereg związków pochodnych fosfonoaminowych z podstawnikami przy azocie, o ogólnym wzorze:



w których grupy OH były podstawiane przez:



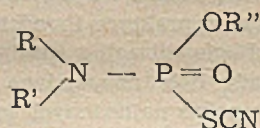
Wpływ rodników R, R' przy azocie

Okazało się, że cięższe rodniki przy azocie wzmagają aktywność owadobójczą, dla estrów optimum tej aktywności otrzymujemy przy: $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$.

Dla pochodnych sulfocyjanowych, chloro- i fluoropochodnych najwyższą wartość owadobójczą otrzymujemy przy $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$. Z drugiej strony im podstawienie przy azocie jest kompletniejsze, tym bardziej zdaje się wzrastać toksyczność.

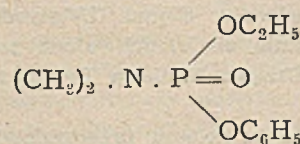
Wpływ podstawników grup OH

W wypadku zastąpienia obu grup OH przez różne podstawniki powstaje związek kompletnie asymetryczny, gdyż trzy podstawniki grupy fosfonowej są różne, jak to ma miejsce np. przy pochodnych sulfocyjanowych:



gdzie stwierdzono maksymalną wartość owadobójczą.

Jednakże asymetria ta sama przez się nie wystarcza do nadania związkowi bardzo silnego działania owadobójczego, jak o tym świadczy przykład estru dwumetylofosfonoamino-etylo-wo-fenolowego:



Jeśli obie grupy OH są zastąpione przez rodniki OR'' (wypadek estrów) maksymalna czynność owadobójcza występuje przy rodnikach allylowych. Gdy R'' jest fenylem, owadobójczość praktycznie spada do zera. Zastępowanie grup OH przez chlorowce wykazało wyższość chloropodstawionych nad pochodnymi fluoru.

Jeśli w grupie $\equiv \text{P} = \text{O}$ zastąpić tlen przez siarkę, cząsteczka staje się bardziej odporna na wilgoć, jednakże jej czynność owadobójcza wydaje się spadać.

Podano metody syntez poszczególnych insektycydów tej grupy i przegląd wyników otrzymanych przy zwalczaniu: świerszcza polnego, wołka zbożowego, larw żuka kolorado i muchy (*Calliphora erythrocephala*).

IŁOŚCIOWE STRĄCANIE TRÓJWARTOŚCIOWEGO ŻELAZA W FORMIE ŁATWEJ DO SĄCZENIA I PRZEMYWANIA

(*Magyar Kémiai Folyóirat* Nr 4 1950).

Autor proponuje metodę następującą: Po strąceniu żelaza trójwartościowego przy pomocy niewielkiego nadmiaru amoniaku, do roztworu dodaje się 2 ml nasyconego na zimno roztworu siarczanu hydrazyny i utrzymuje w pobliżu temperatury wrzenia, przy sporadycznym mieszaniu, w ciągu 5 — 10 minut. Osad zagęszcza się i osiada dobrze na dnie, przyjmując czarno-brunatne zabarwienie. Należy unikać gotowania i zbyt długiego mieszania. Osad prawdopodobnie jest mieszaniną wodorotlenków: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $2\text{Fe}(\text{OH})_2$. Przez wyżarzanie przeprowadzamy go w Fe_2O_3 . Analizy sprawdzające z chemicznie czystym tlenkiem żelazowym wykazują bardzo dobrą zgodność z obliczonymi wartościami. Czystość tlenku sprawdzono również jodometrycznie.

KRONIKA

NA DRODZE DO STWORZENIA WIELKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Komitet Organizacyjny Ministerstwa Przemysłu Chemicznego został powołany uchwałą Prezydium Rządu z dn. 8.XI.50 r.

W skład weszli ob. ob.: Rumiński, Ackerman, Taban, Ulak, Rozmus i Axt. Komitet Organizacyjny miał za zadanie dokonanie wszelkich przygotowań niezbędnych do utworzenia Urzędu Ministerstwa Przemysłu Chemicznego oraz związanej z tym reorganizacji przemysłu chemicznego.

Na 87 posiedzeniu Sejmu Ustawodawczego RP w dniu 30 grudnia ub. r. uchwalona została ustawa o utworzeniu Urzędu Ministra Przemysłu Chemicznego.

Dla stworzenia polskiemu przemysłowi chemicznemu dogodnych warunków do zwycięskiego wykonania Planu 6-letniego Sejm, na przełomie pierwszego i drugiego roku tego Planu, przyjął ustawę o utworzeniu odrębnego Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

Odpowiedzialne są zadania nowoutworzonego Ministerstwa. Musi ono bowiem stworzyć odpowiednie formy organizacyjne dla operatywnego kierowania przemysłem chemicznym i przemysłami z nim związanymi: papierniczym, gumowym, tworzyw i włókien sztucznych.

Skoncentrowanie kierownictwa przemysłu chemicznego z przemysłami z nim spokrewnionymi w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego, sprawna, operatywna realizacja tego kierownictwa — ułatwi przemysłowi chemicznemu wykonanie stojących przed nim zadań. Ułatwi zakładom pracy, załogom robotniczym i personelowi inżyniersko - technicznemu fabryk chemicznych walkę o jak najracjonalniejsze gospodarowanie, o wprowadzanie nowoczesnej technologii, o maksymalne wykorzystanie krajowej bazy surowcowej (Kujawy, Krakowskie, Opolskie, Kieleckie itd.), walkę o stałe obniżanie kosztów własnych.

Prezydent RP mianował inż. Bolesława Rumińskiego ministrem przemysłu chemicznego i jednocześnie odwołał go ze stanowiska ministra Przemysłu Rolnego i Spożywczego.

NARADA W GLIWICACH W DNIU 15—17 GRUDNIA 1950 R.

Zarząd Główny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zorganizował w dniach 15—17 bm. w Gliwicach naradę roboczą Przedstawicieli Technicznych Klubów Racjonalizacji i Techniki. Wzięli w niej udział przedstawiciele 62 Klubów działających w przemysłach: chemicznym, gumowym, materiałów wiążących, papierniczym, koksochemicznym, i włókien sztucznych.

Celem narady było ułatwienie pracy Przedstawicieli Technicznych przez zapoznanie ich z najnowocześniejszymi zdobyczami chemii, metodami pracy inżynierii chemicznej i najnowszymi metodami analizy. Ponadto zostały omówione zadania i prace Klubów Racjonalizacji i Techniki.

Na podkreślenie zasługuje wysoki poziom obrad, które pozwoliły siłom technicznym rozproszonym po wytwórniach całego kraju zetknąć się bezpośrednio z najwybitniejszymi naukowcami. Przed naradą uczestnicy otrzymali 3 tomy wydawnictw „Chemia i Technika“, omawiających wyczerpująco materiał naukowy, stanowiący przedmiot narady. Wykłady były zatem dopełnieniem znanego już materiału, przy czym każdy z wykładców obrał najodpowiedniejszą metodę dla zapoznania uczestników ze sposobami stosowania wyłożonego materiału przy rozwiązywaniu zadań wynikających z pomysłów racjonalizatorskich.

Naradę otworzył wiceprzewodniczący Zarządu Głównego SIT Przemysłu Chemicznego inż. Bartoszewicz,

który wskazał, iż praca w zakresie poszczególnych wąskich specjalności doprowadza bardzo często do zasklepienia się w nich. Stanowi to znaną formę wtórnego analfabetyzmu technicznego. SIT Przemysłu Chemicznego swój wkład w rozwój racjonalizacji pojmuje jako podniesienie kadr technicznych na poziom pozwalający na pokonanie trudności, wynikających z u-nowocześnienia naszego przemysłu. Następnie prof. Bretsznajder omówił „Nowe metody pracy przemysłu chemicznego“, podkreślając żywiołowy rozwój tego przemysłu, który stwarza nieraz w praktyce takie sytuacje techniczne, że wyprzedzają one rozwiązania teoretyczne. Jednocześnie podkreślił olbrzymie zadania i trudności, jakie ma do pokonania inżynieria chemiczna, której rozwój warunkuje dalszy postęp. Wiele bowiem było w świecie wynalazków chemicznych, które nie mogły być wprowadzone w życie, gdyż inżynieria chemiczna nie dysponowała odpowiednim materiałem do wykonania koniecznej aparatury.

Prof. dr Leśniński omówił postępy przemysłowej syntezy organicznej.

W zakres najnowszych metod analizy wprowadzały wykłady wygłoszone przez: prof. dr Trzebiatowskiego „O rentgenografii“, prof. dr Kemulę „Polarografia“, mgr Ścisłowską — „Podstawy spektrochemii stosowanej“.

Znakomity uczony i wynalazca polski prof. dr Hobler zapoznał uczestników z pracami inżynierii chemicznej omawiając na konkretnych przykładach „Ruch ciepła i masy“. Po wykładzie przeprowadził seminarium, poświęcone sposobom stosowania obliczeń. Seminarium dało słuchaczom pogląd na to, jakimi drogami należy podchodzić do zagadnień usprawnienia aparatury chemicznej. Wykład prof. dr Hoblera był poprzedzony wykładem dr. doc. Ciborowskiego, który omówił metody matematyczne w inżynierii chemicznej. Położył on przy tym głównie nacisk na metody uproszczone, dostępne i konieczne w praktyce Przedstawicieli Technicznych Klubów Racjonalizacji i Techniki.

Wszystkie wykłady były uzupełniane przezroczami, a ponadto odbył się pokaz najnowszych urządzeń i aparatów, służących do analizy.

Na zakończenie uczestnicy uchwalili jednogłośnie wniosek stwierdzający celowość a nawet konieczność tego rodzaju narad roboczych zarówno na odcinkach branżowych jak również w zakresie szerszym od narady odbytej.

Ponadto powołano komisję, złożoną z przedstawicieli 6 reprezentowanych przemysłów, która ma stanowić ciało doradcze dla spraw racjonalizacji przy Zarządzie Głównym SIT Przemysłu Chemicznego oraz redakcji Przemysłu Chemicznego, jako organu Stowarzyszenia.

Przedstawiciele komisji byłiby zobowiązani do organizowania narad Zarządów Klubów Racjonalizatorskich w swoim zakresie branżowym i do zaopatrzenia Klubów w komplety Chemii Stosowanej.

Na naradzie tej również wpłynęła prośba grona jej uczestników do przedstawicieli nauki o zorganizowanie korespondencyjnego kursu z zakresu matematyki i inżynierii chemicznej oraz o kontynuowanie wydawania „Chemii i Techniki“.

UROCZYSTE POSIEDZENIE W WARSZAWIE W 150 ROCZNICĘ ZAŁOŻENIA TOWARZYSTWA PRZYJACIÓŁ NAUK

W dniu 23 listopada br. w 150-tą rocznicę założenia Towarzystwa Przyjaciół Nauk, którego spadkobiercą i kontynuatorem stało się Towarzystwo Naukowe Warszawskie, w sali głównej Pałacu Staszica w Warszawie odbyło się uroczyste posiedzenie z udziałem najwybitniejszych uczonych polskich i zagranicznych. Na posiedzenie przybyli: wiceministrowie szkół wyższych i nauki E. Krassowska i H. Golański oraz uczeni — delegaci na II Światowy Kongres Obronców Pokoju z rektorem Uniwersytetu Węgierskiego prof. L. Kalmanem na czele.

Z DZIAŁALNOŚCI PODSEKCCI CHEMII FIZYCZNEJ I KONGRESU NAUKI POLSKIEJ

W celu należytego wypełnienia najważniejszych zadań, jakie Kongres postawił przed każdą z Podsekcji tj. przeprowadzenia krytycznej oceny dotychczasowego dorobku i opracowania planu pracy na przyszłość, ze szczególnym uwzględnieniem udziału danej dyscypliny w realizacji Planu 6-letniego, Podsekcja Chemii Fizycznej przeprowadziła szereg narad dyskusyjnych i akcji terenowych, których wyniki pozwoliły na sformułowanie jej też kongresowych.

Pierwsza akcja objęła zapoznanie się z dotychczasowym dorobkiem fizykochemii. Przy współudziale Komisji Chemii Fizycznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego rozpisano ankietę do wszystkich Zakładów Chemii Fizycznej i Inżynierii Chemicznej Wyższych Uczelni w Polsce. Tą drogą zebrano znaczny, aczkolwiek nie pełny materiał, dotyczący rozwoju tych Zakładów. Już ta pierwsza akcja wskazała na wyraźną bezplanowość i silnie zaznaczone przyczynkarstwo w pracach większości Zakładów, oraz potwierdziła aktualność prac przedkongresowych mających m. in. za zadanie konsolidację poczynań poszczególnych placówek naukowych.

Równocześnie za pośrednictwem Departamentu Technicznego P.K.P.G. otrzymano tematykę prac fizykochemicznych przemysłowych instytutów naukowo-badawczych. Tematyka ta pozwoliła ustalić w zarysach potrzeby gospodarki narodowej odnośnie fizykochemii. Z otrzymanych materiałów okazało się, że częstokroć przemysł nasz nie umie jeszcze czerpać z dorobku nauki i że na odcinku powiązania teorii z praktyką mamy jeszcze wiele pracy przed sobą.

W tym samym czasie Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ wykonała wstępne prace dla przygotowania polskiej bibliografii fizykochemicznej, sporządzając alfabetyczny spis większości prac ogłoszonych w czasopiśmie polskich za okres ostatnich 30 lat, obejmujący blisko 1000 pozycji.

W celu uzyskania dokładnych i wyczerpujących informacji o obecnie wykonywanych pracach badawczych, o stanie kadr, bibliotek, lokali, zaopatrzenia, warsztatów itp. delegaci Podsekcji przeprowadzili wizytacje wszystkich Zakładów Chemii Fizycznej i In-

żynierii Chemicznej Wyższych Uczelni w Polsce. Na podstawie nadesłanych sprawozdań opracowano krytyczną ocenę stanu Polskiej Fizykochemii. Ocena ta obejmowała całokształt bazy materiałowej i osobowej oraz tematykę prac badawczych.

Wszystkie te akcje dostarczyły wiele ciekawego materiału, nie pozwalały jednak na wszechstronną i wnikliwą analizę możliwości rozwojowych Polskiej Fizykochemii. Do tego celu posłużyła szeroko zakrojona akcja opracowania trzydziestu trzech referatów działowych, obejmujących swym zakresem wszystkie ważniejsze kierunki badań fizykochemicznych oraz czterech referatów, omawiających generalnie dla całej fizykochemii i inżynierii chemicznej problemy kadr, zaopatrzenia, metodologii i planowania pracy naukowej.

Przez cały czas rocznego istnienia Podsekcji odbywały się regularne narady grupy organizacyjnej Podsekcji i zebrania prezydium, na których poddawano krytycznej ocenie otrzymane materiały, oraz zapoznawano się z nowoczesną, postępową metodologią marksistowską w przyrodznawstwie.

W ramach prac przedkongresowych zorganizowano zebranie dyskusyjne Podsekcji Chemii Fizycznej i Podsekcji Fizyki, które raz jeszcze podkreśliło konieczność ścisłej współpracy fizyków z fizykochemikami. Życie wskazuje, że pomimo tradycyjnego wiązania fizykochemii z chemią jest ona — jako nauka tzw. „pograniczna“ — w równym stopniu powiązana z fizyką.

Na podstawie zebranych materiałów i przeprowadzonych dyskusji Podsekcja przygotowała tezy na I Kongres Nauki Polskiej, które — w myśl wskazań Prezydium Komitetu Wykonawczego Kongresu — poddano krytyce szerokiego grona pracowników naukowych, zainteresowanych bezpośrednio lub pośrednio fizykochemią polską, zebranych w grudniu ub. r. w Warszawie na zorganizowanym przez Podsekcję Zjeździe Fizyko-Chemików Polskich.

Ostateczna redakcja też objęła krytyczną analizę dorobku fizykochemii polskiej od czasów Jędrzeja Śniadeckiego po dzień dzisiejszy oraz ocenę bazy osobowej i materialnej zakładów badawczych. Wysunięto środki dla zwalczania trudności na jakie napotyka normalny bieg prac naukowych i wskazano podstawy metodologii marksistowskiej pracy badawczej z dziedzin fizykochemicznych. Wreszcie nakreślono plan pracy na przyszłość, uwzględniając przede wszystkim udział fizykochemii w realizacji Planu 6-letniego oraz konieczność stworzenia warunków dla przygotowania kadr fizykochemicznych niezbędnych dla rozwiązania ważnych dla Polski Ludowej wielkich problemów przemysłowych.

Na wniosek Podsekcji, Zjazd Fizyko-Chemików Polskich uchwalił utworzenie szeregu stałych komisji, których celem będzie w najbliższej przyszłości zespołowe opracowanie najbardziej żywotnych zagadnień natury organizacyjnej i metodologicznej na terenie polskiej Fizykochemii.

W planie prac Podsekcji na najbliższą przyszłość przewidziana jest czynna współpraca z innymi Podsekcjami Sekcji Chemii i Technologii Chemicznej, a zwłaszcza z Podsekcją Chemii i Technologii Orga-

nicznej, Polimerów i Włókiennictwa, utrwalenie współpracy z Podsekcją Fizyki oraz nawiązanie kontaktu z Podsekcjami nauk biologicznych i medycznych.

Przewidywane też jest nawiązanie kontaktu oraz współpracy z organizacjami gospodarki narodowej, a szczególnie z przemysłem chemicznym.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

WZORCOWE METODY BADANIA TRWAŁOŚCI WYBARWIEŃ

Laboratorium Kolorystyczne
Politechniki Warszawskiej
PWT, Warszawa, 1950, str. 51.

Wydana przez PWT 50-stronicowa książeczka pt. „Wzorcowe Metody Badania Trwałości Wybarwień” stanowi w polskim piśmiennictwie technicznym, pierwszy zbiór metod stosowanych do określania odporności wybarwień na materiałach włókienniczych w stosunku do różnych czynników zewnętrznych.

Potrzebę tego rodzaju wydawnictwa odczuwał przemysł włókienniczy oddawna, gdyż w sposobach oceny trwałości wybarwień panowała u nas duża dowolność, co prowadzić mogło do poważnych nieporozumień między wytwórcą a odbiorcą.

Czym jest trwałość wybarwienia rozumie każdy konsument wyrobów włókienniczych, obserwując np. płowienie odzieży na świetle lub zmiany zabarwienia zachodzące w procesach prania, prasowania itd. Określenie ilościowe tych zmian stanowi jednak dużą trudność i jest tematem poważnych badań naukowych.

Zupełnie obiektywne metody oceny trwałości wybarwień, przy obecnym stanie wiedzy, nie zostały jeszcze wypracowane, więc trwałość wybarwień określona drogą porównywania zmian wybarwień badanych z wzorcowymi, poddając je jednoczesnemu działaniu tych samych czynników. Ujednolicenie tych metod badania jest podstawą oceny trwałości wybarwienia, a co za tym idzie umożliwiła ściśle określenie wymagań stawianych barwionym artykułom przemysłu włókienniczego. Ponieważ ta druga sprawa jest zależna przede wszystkim od jakości zastosowanych barwników, więc metody badania trwałości wybarwień są czynnikiem umożliwiającym sprecyzowanie warunków, jakim winny odpowiadać barwniki. Innymi słowy, planowanie produkcji właściwych barwników jest niemożliwe bez ustalenia metod badania trwałości wybarwień.

Laboratorium Kolorystyczne, doceniając potrzebę tego rodzaju wydawnictwa, umieściło je na pierwszym miejscu swego planu wydawniczego. Z konieczności wybrano drogę uproszczoną tj. wykorzystania materiałów wypracowanych w krajach o dużej tradycji kolorystycznej, wybierając te metody, które w warunkach polskich wydawały się najbardziej właściwe. Podkreślić należy usiłowania opracowania własnych oryginalnych metod co uwidacznia się w próbie trwałości „na tarcie”.

Zaletą dziełka jest dość jasny układ, jak również umieszczenie na końcu dokładnych przepisów barwie-

nia wzorców, co umożliwia przygotowanie ich w laboratoriach farbiarskich bez posługiwania się literaturą dodatkową.

„Wzorcowe Metody Badania Trwałości Wybarwień” nie stanowią narazie prawnie obowiązujących norm, mimo iż materiały obce, z których korzystano przy opracowaniu, były nimi. Byłoby zbyt ryzykowne przesądzać z góry przydatność metod zagranicznych dla warunków polskich. Dla przykładu można przytoczyć, że trwałość wybarwień na czynniki klimatyczne ma zupełnie inne znaczenie w Związku Radzieckim, na którego obszarze istnieją wszystkie klimaty świata, a inne w krajach małych o jednakowym klimacie na całym terenie.

Doświadczenia praktyczne, rozwój badań naukowych nad trwałością wybarwień i wogóle rozwój kolorystyki w Polsce stworzą dopiero podstawy do opracowania ściśle obowiązujących form, normujących badania trwałości wybarwień.

J. L.

KORROZJA CHIMICZESKOJ APPARATURY I KORROZJONNOSTOJKIJE MATERIAŁY

I. Klinow. Goschimizdat, Moskwa, 1950, str. 291, form. A5, rys. 112, tabl. 35, nakł. 5000 egz.

Polskie brzmienie tytułu książki powinno być: „Korozja aparatury chemicznej oraz materiały odporne na korozję”.

Zjawisko korozji, zwłaszcza korozji żelaza, znane od wieków zawsze wymagało od ludzi nakładu wielkich środków materialnych i energii na jej zwalczanie.

Książka Klinowa po raz pierwszy w literaturze technicznej naświetla w sposób naukowy i jednocześnie popularny samą istotę zjawiska korozji metali, powodujące korozję warunki zewnętrzne, wpływ składu chemicznego oraz struktury na skłonność do korozji w warunkach zwykłych.

W przemyśle chemicznym zjawisko korozji występuje szczególnie w jaskrawy sposób i niezajomość czynników powodujących korozję może spowodować błyskawicznie całkowite zniszczenie cennych aparatów i całych urządzeń. Mamy tutaj do czynienia z wielką mnogością substancji chemicznych agresywnych, których działanie jest potęgowane przez podwyższoną temperaturę lub ciśnienie, względnie najrozmaitsze kombinacje tych czynników. To też w związku ze wspaniałym rozwojem przemysłu chemicznego zachodzi konieczność usystematyzowania wiedzy z jednej strony o czynnikach powodujących korozję, z drugiej zaś — o własnościach tworzyw od-

pornych na korozję, przydatności ich do budowy aparatury chemicznej oraz sposobach zastosowania.

Omawiana tutaj książka Klinowa jest właśnie takim dziełem na czasie, dokładnie naświetlającym w sposób naukowo-techniczny zjawiska korozji w ogóle, a w szczególności korozję aparatury chemicznej i podającym sposoby zapobiegania tej korozji; podano również przegląd tworzyw odpornych na korozję oraz technikę ich stosowania.

Omawiana książka nadaje się do użytku jako podręcznik dla uczelni technicznych wyższych i średnich, jak również do użytku pracowników technicznych w przemyśle chemicznym oraz przy budowie aparatury chemicznej.

Poruszane są w niej zagadnienia:

Korozja metali. Prawa zasadnicze, rodzaje korozji, stan krystaliczny metali.

Elektrochemiczna teoria korozji, korozja atmosferyczna.

Zależność korozji stopów od ich składu oraz struktury, wpływ różnych czynników na korozję.

Korozja chemiczna oraz błony pasywujące.

Typy zniszczeń korozyjnych, metody badań i oceny korozji.

Materiały żelazne i stopy; metale kolorowe i stopy; wpływ różnych czynników na proces korozyjny.

Metalowe powłoki ochronne.

Materiały niemetalowe, tworzywa szklane.

Sztuczne tworzywa krzemianowe wypalane i nie-wypalane.

Tworzywa naturalne organiczne, masy plastyczne. Materiały oparte na podstawie kauczuku.

Podano wykazy literatury.

S. R.

CHEMIA STRUKTURALNA WĘGLOWODANÓW

(Structural Carbohydrate Chemistry)

E. G. V. Percival, London, 1950, str., 246.

Dziełko wydane pod powyższym tytułem jest zasadniczo przeznaczone dla słuchaczy chemii w szkołach wyższych i przeznaczone specjalnie dla specjalizujących się w dziedzinie węglowodanów. Może ono jednak służyć zarazem potrzebom badaczy naukowych jak i pracowników przemysłu cukrowniczego, celulozowego, papierniczego, fermentacyjnego itp., jako źródło obrazujące współczesny stan wiedzy o cukrach i pokrewnych związkach.

Treścią książki są wyłącznie zagadnienia budowy węglowodanów, ich charakterystyczne właściwości strukturalne i stosunki zachodzące między poszczególnymi ich grupami. Pod tym punktem widzenia omówione są: jednocukrowce (monosacharydy), oligosacharydy czyli wielocukrowce niższe (dwu-, trój- do sześciocukrowców), polisacharydy (wielocukrowce), jak skrobia, celuloza, glikogen, inulina, ksylan, dalej bezwodniki cukrów i aminocukry, kwasy uronowe i poliuronidy, naturalne glukozydy, alkohole cukrowe, kwas askorbinowy (witamina C), gumy i śluz roślinne o charakterze węglowodanów (np. pektyny), wreszcie złożone związki typu węglowodanów, zawierające azot i siarkę.

Ogólne właściwości aldoz i ketoz (zagadnienia izomerii, przekształceń etc.), znane z podręczników chemii organicznej, autor omawia pokrótce, przypominając prace E. Fischera; szczegółowo rozpatruje budowę cukrów i wielocukrowców tudzież wymienionych wyżej związków na podstawie wyników badań W. N. Hawortha, datujących się od 1925 r., a które doprowadziły ostatecznie do rozwiązania zagadnienia struktury cukrów przez przyjęcie dla nich układów pierścieniowych: 6-członowego (pyrazonowego) i 5-członowego (furanowego) obok starego układu o otwartym łańcuchu węglowym. Całość obrazu uzupełnia synteza cukrów. Dużo miejsca autor poświęcił złożonym związkom węglowodanowym, jak skrobia, celuloza itp., przez które to substancje węglowodany łączą się z dziedziną związków wielkocząsteczkowych, odgrywających dziś tak znaczną rolę w technice.

Bogaty materiał opisowy badań, przejrzysty układ tekstu, liczne i wyraźne wzory w wysokim stopniu ułatwiają czytelnikowi zapoznanie się z ogromem pracy włożonej i wkładanej wciąż w tę fascynującą dziedzinę chemii organicznej, jaką jest chemia węglowodanów.

W. W.

OCZYSTKA OT SIERY KOKSOWALNOGO I DRUGICH GORIUCZICH GAZÓW

N. N. Jegorow, M. M. Dmitriew, D. D. Zykow. Metalurgizdat, 1950, str. 238.

Książka omawia metody oczyszczania palnych gazów od siarkowodoru i organicznych połączeń siarki.

Metody o znaczeniu raczej teoretycznym są potraktowane bardziej ogólnikowo, przy czym autorzy podają powody utrudniające zastosowanie tych metod w praktyce, natomiast metody, mające praktyczne zastosowanie w przemyśle są omawiane obszernie i zawierają opisy, rysunki i wyliczenia aparatury, szczegółowo ujęte procesy chemiczne wraz z wyliczeniami i wskaźniki produkcyjne.

Książka podaje poza tym warunki, jakim powinien odpowiadać gaz, poddawany odsiarkowywaniu i sposoby wykorzystania otrzymanego siarkowodoru w jednych metodach, względnie siarki w innych.

Książka zawiera wstęp, omawiający własności palnych gazów i szereg rozdziałów traktujących kolejno o:

I. Odsiarkowywaniu metodą suchą, a więc przy pomocy wodorotlenków żelaza i węgla aktywnego.

II. Odsiarkowywaniu metodą moką, drogą utleniania siarkowodoru.

III. Odsiarkowywaniu kombinowanymi mokrymi metodami.

IV. Metodach odsiarkowywania w cyklu zamkniętym, przy pomocy różnych związków pochłaniających.

V. Oczyszczaniu gazów od organicznych związków siarki.

VI. Przygotowaniu gazu do odsiarkowywania. Autorzy omawiają szkodliwy wpływ innych zanieczyszczeń i sposób ich usuwania.

VII. Wykorzystaniu siarkowodoru otrzymanego w procesach zamkniętych, a więc metodach kontak-

towego utlenienia tego gazu do siarki, względnie przeróbki na kwas siarkowy.

VIII. Rozdział poświęcony jest ocenie i porównaniu poszczególnych metod odsiarkowywania gazów palnych.

Odpowiedzi Redakcji

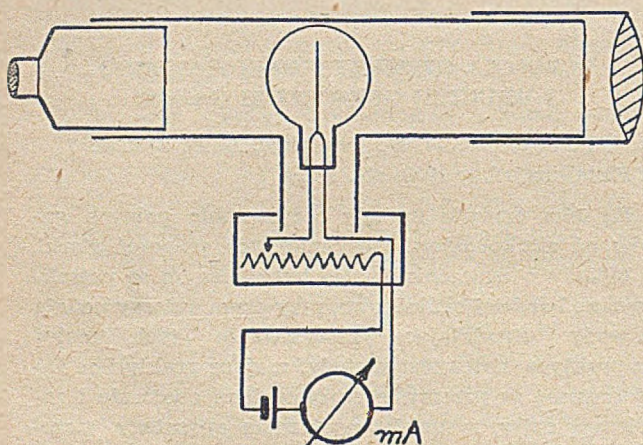
PYTANIE:

W jaki sposób można łatwo zmierzyć temperaturę w piecu, gdy przekracza ona 1600° — np. w piecu karbidowym?

K. Z.

ODPOWIEDŹ:

W tym przypadku przyrządem nadającym się do tego celu jest pirometr optyczny zanikowy. (Patrz rysunek).



Pomiar odbywa się w sposób następujący:

1) Ustawiamy okular tak, aby ostro widzieć nitkę w żarówce znajdującej się w przyrządzie.

2) Ustawiamy obiektyw tak, aby przez pirometr wyraźnie widzieć wnętrze pieca, przy czym odległość, w jakiej stoimy, jest dowolna. Najczęściej obserwuje się piec z odległości 3—4 m.

3) Włączamy prąd w obwodzie pirometru i zmieniając opór rozżarzamy włókno żarówki. Włókno żarówki rozżarzamy tak, aż aby jego szczyt zniknął na tle wnętrza pieca.

O ile włókno rozżrane jest zbyt słabo, to widzimy je ciemne na jaśniejszym tle pieca; jeżeli zaś rozżarzimy je mocno, to będziemy widzieli jasną nitkę na tle ciemniejszego wnętrza pieca.

4) W momencie zaniku szczytu włókna na tle wnętrza pieca odczytujemy na miliamperomierzu temperaturę.

Książka przeznaczona jest dla inżynierjno-technicznych pracowników przemysłu chemicznego, znajdują oni w niej szereg rad i wskazówek, które w wielu wypadkach pomogą w trudnościach pracy zawodowej.

Miliamperomierz zwykle posiada dwie skale, jedna np. na zakres $700 - 1400^{\circ}$, druga — $1000 - 2100^{\circ}$. Przy zastosowaniu skalibrowanej przesłony z odpowiednio zabarwionego szkła odczytujemy wskazania temperatury na drugiej skali (wyższy zakres temperatur).

Celem osłabienia działania oślepiającego oko promieniowania w wyższych temperaturach, np. od 1200° , stosujemy 1 lub 2 filtry z czerwonego szkła, zakładane na okular.

Stosując odpowiednio skalibrowane przesłony można zakres pomiaru temperatury doprowadzić do 3000° , a nawet do 4000° .

Oczywiście przyrząd taki musi być wycechowany przez dostawcę.

Sam pirometr jest bardzo wygodny w użyciu, nie niszczy się (co pewien czas tylko wymienia się baterię, którą jest zwykła bateria do latarek kieszonkowych), a przy pewnej wprawie można odczytywać temperaturę z dokładnością $\pm 5^{\circ}$.

Pirometry tego typu produkcji radzieckiej są do nabycia za pośrednictwem Centrali Technicznej, Warszawa, ul. Flory 9.

J. F. G.

PYTANIE:

Co to są cegły ogniotrwałe dynamidonowe?

Inż. H.

ODPOWIEDŹ:

Wyroby dynamidonowe są to materiały ogniotrwałe specjalne o charakterze kwaśnym. Zawierają one 55 — 70% Al_2O_3 . Wyrabiamy je dodając do niewielkiej ilości najwyższego gatunku gliny ogniotrwałej szamotu [którym jest boksyt ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) lub sylimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) poddane uprzednio wypaleniu w temp. ok. 1400°].

Osiągamy w ten sposób dużą ilość Al_2O_3 w gotowym wyrobie. Z otrzymanej masy suchej (lub pół-suchej) formuje się cegły i wypala.

Wyroby te są bardzo odporne na działanie chemiczne żużli i ogrzewanych substancji, ponieważ Al_2O_3 po wypaleniu bardzo trudno wchodzi w reakcję nawet z substancjami o charakterze zasadowym, np. CaO. Z tego względu stosowane są np. do wykładania strefy spiekania obrotowych pieców cementowych.

J. F. G.

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

Opracowany przez

OŚRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK II

WARSZAWA, LUTY 1951

NR 2

Przeгляд Bibliograficzny Chemii ujęto w dziesięć następujących grup

1. Chemia Fizyczna
2. Chemia Nieorganiczna
3. Chemia Organiczna
4. Analiza Chemiczna
5. Technologia Nieorganiczna
6. Technologia Organiczna
7. Inżynieria Chemiczna
8. Aparatura Chemiczna. Materiały Konstrukcyjne.
9. Związki wielocząsteczkowe i tworzywa sztuczne
10. Związki biologiczne czynne.

Nagłówek każdej analizy dokumentacyjno-bibliograficznej składa się z trzech części: pierwsza cyfra oznacza bieżący numer analizy bibliograficznej w danym roczniku „Przeгляdu”, przy czym gwiazdką oznaczono dokumenty znajdujące się w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej, środkowe cyfry są symbolem klasyfikacji dziesiętnej znak L1 jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, ostatnie cyfry oznaczają bieżący numer i rok „Przeгляdu Bibliograficznego”.

I. CHEMIA FIZYCZNA

- | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|
| 142x | 664.1:536.48 | L1 — 2,51 | 145x | 536.63 | L1 — 2,51 |
| <p>Brammayer J. J., Deeg J. F., Vehaart M. L. A. i inni. Ekstrakcja soku w niskich temperaturach i zastosowanie wymienników jonowych w cukrownictwie. „Extraction du jus à basse temperature et emploi d'échangeurs d'ions dans l'industrie du sucre de betterave”. Chimie et Industrie, Paryż, mies., t. 63, Nr 5, maj 50, s. 512. A 4, 6 str., 16 wykr., 2 tabl. — Opis drugiej serii pomiarów, w której badano wpływ temperatury i ilości użytego dwutlenku siarki na: krzywe Brix, polaryzacje, pH, lepkość. Podano wnioski praktyczne.</p> | | | <p>Babałow A. F. (Tbilisskij Institut Ochrany Truda). Sposób oznaczania ciepła właściwego wilgotnych, kapilarnie porowatych materiałów. „Sposob opredienija udielnoj tieplojemkosti kapillarnoporistych wlaźnych materialów”. Zaw. Lab., mies., t. 16, Nr 2, luty 50, s. 235. B5, 1 str., 2 poz. bibl. — Doświadczalna metoda oznaczania ciepła właściwego wilgotnych materiałów porowatych, która daje dokładniejsze wyniki, niż obliczanie ciepła właściwego według wzoru.</p> | | |
| 143x | 541.124:541.128.12 | L1 — 2,51 | 146x | 642.975:535.822 | L1—2,51 |
| <p>Antipina T. W., Frost A. W. Kinetyka reakcji katalitycznych na powierzchni jednorodnej. „Kinetyka kataliticheskich reakcij na odnorodnoj powierchnosti”. Uspechi Chim., t. 19, Nr 3, maj-czerwiec 50, s. 342. B5, 18,5 str., 4 rys., 3 tabl., 38 poz. bibl. — Rozpatrzono szereg równań, ujmujących kinetykę niejednorodnych reakcji katalitycznych. Zanalizowano reakcje przebiegające w przepływie ze zmianą objętości na jednorodnej powierzchni katalizującej w warunkach, gdy nie wydziela się ciepło reakcji i gdy zjawiska dyfuzyjne i konwekcja zachodzą na tyle szybko, że nie wykazują wpływu na szybkość badanych przemian. Rozpatrzono metodę oznaczania bezwzględnych współczynników absorpcji.</p> | | | <p>Pernoux E. (Laboratoire d'Optique Electronique. Université de Lyon). Zastosowanie mikroskopu elektronowego do badań nośników katalizatorów. „Emploi du microscope électronique dans l'étude des supports de catalyseurs”. J. Chim. Phys., Paryż, mies., t. 47, Nr 3—4, marzec-kwiec. 50, s. 233. A4, 1 str., 1 poz. bibl. — Ziemię okrzemkową traktowaną kwasami mineralnymi zmieniają swą strukturę. Badania pod mikroskopem elektronowym wykazały, iż przyczyną jest tworzenie się żelu krzemionkowego.</p> | | |
| 144x | 541.123 | L1 — 2,51 | 147x | 662.611:662.66 | L1—2,51 |
| <p>Kandiner H. J., Brinkley S. R. Jr. Obliczanie zależności w równowagach złożonych. „Calculation of Complex Equilibrium Relations”. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 5, maj 50, s. 850. A4, 6 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Szczegółowe wskazówki do badania i analizy złożonych równowag, istniejących między szeregiem indywidualów wobec lub w nieobecności fazy stałej. Przykład: spalanie gazu pod ciśnieniem 40 atm., bądź przy tworzeniu, bądź bez powstawania stałego C. Metody liczbowego rozwiązywania równań, określających równowagę.</p> | | | <p>Mertens E. Pierwsze stadium reakcji spalania węgla. „La combustion primaire du carbone”. J. Chim. Phys., Paryż, mies., t. 47, Nr 3 — 4, marzec-kwiec. 50, s. 353. A4, 2,5 str., 1 rys., 1 wykr., 9 poz. bibl. — Tlen łączy się z węglem w pierwszym stadium reakcji na CO, a nie, jak dotąd przypuszczano, na CO₂. Autor stwierdził to na graficie, przez wprowadzanie inhibitorów przerywających reakcję łańcuchową utleniania się CO do CO₂, oraz przez szybkie chłodzenie produktów spalania.</p> | | |

Chemia fizyczna

- 148x 536.712 L1 — 2,51
Dudlaux J. **Równania stanu typu van der Waalsa.** „Les équations d'état du type van der Waals“. J. Chim. Phys., Paryż, mies., t. 47, Nr 3—4, marz.-kwiec. 50, s. 201. A4, 2 str., 2 wykr., 2 poz. bibl. — Izoterma wg równania van der Waalsa nie wyznacza punktu, w którym sprężany gaz przechodzi w stan ciekły. Punkt ten powinna cechować styczna równoległa do osi v. Wyznaczają go bardzo dokładnie izotermy na hipotezie stopniowej asocjacji cząstek gazu przy sprężaniu.
- 149x 535.37:661.874.2 L1 — 2,51
Haberlandt H., Schroll E. (Uniwersytet w Wiedniu). **Luminizujące strefy wzrostu na blendzie cynkowej z Bleiberg-Kreuth.** „Lumineszierende Anwachsen in der Zinkblende von Bleiberg-Kreuth“. Experientia, Bazylea mies., t. 6, Nr 3, 15. III. 50, s. 91. A4, 1,1 str., 1 fot., 7 poz. bibl. — Na kryształach blendy cynkowej z Kreuth-Bleiberg dostrzeżono w świetle ultrafioletowym różnobarwne wstęgi na niektórych płaszczyznach kryształów. Powodem zjawiska jest obecność śladów niektórych metali jak: Cd, Ag, Fe, Mn, Cu, które jako aktywatory powodują barwną luminiscencję, np. ślady srebra — niebieską itd.
- 150x 545.3:547.21 L1 — 2,51
Stewart P. E., Bonner W. A. (Stanford University, Calif.). **Polarograficzne badanie niższych nitroparafin w środowisku niealkalicznym.** „Polarographic Study of Lower Nitroparaffins in Nonalcaline Media“. Anal. Chem. Easton, mies., t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 793. A4, 2 str., 4 tab., 11 poz. bibl. — Polarograficzne badanie niższych nitroparafin przeprowadzano w środowisku wodnym z dodatkiem odpowiedniego buforu. Stwierdzono liniową zależność potencjału półfali od pH roztworu dla tych samych stężeń. Stwierdzono, że przy stężeniach 2×10^{-3} do 6×10^{-5} molowych dla wszystkich pH zostaje spełnione równanie Ilkovic'a. Rodzaj i stężenie elektrolitu podstawowego ma wyraźny wpływ na potencjał półfali.
- 151x 543:535.33.072 L1 — 2,51
Shreve O. D., Heether M. R. (Philadelphia Laboratory, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Philadelphia, Pa). **Metoda upraszczająca rejestrację, segregację i porównywanie widm podczerwonych.** „Method for Facilitating Recording, Filing, and Intercomparison of Infrared Spectra“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 836. A4, 1 str., 1 fot., 1 rys. — Uproszczony sposób rejestrowania widm podczerwonych, otrzymywanych na spektrofotometrze Beckmana IR-2, wynikający z niewielkiej przeróbki tego aparatu. Otrzymane zdjęcia nakleja się na specjalne kartony, których dziurkowanie ułatwia segregację widm.
- 152x 539.16.08 L1 — 2,51
Stern M. O. (Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, California). **Masy ciężkich izotopów.** „The Masses of the Heavy Isotopes“, Rev. Modern Phys., Lancaster, mies., t. 21, Nr 2, kwiec. 49, s. 316. A4, 5,5 str., 3 rys., 1 wykr., 1 tab., 94 poz. bibl. — Wychodząc ze znanych mas izotopów ołowiu, Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} , i Pb^{209} , obliczono i podano w formie tabelki masy wszystkich izotopów o liczbie masowej $A > 202$. Obliczenia dokonano na podstawie krytycznie rozpatrzonych danych rozpadu promieniotwórczego.
- 153x 667.622.324 L1 — 2,51
Miescher K., Rometsch R. **Biel normalna.** „Ueber Normalweiss“. Experientia, Bazylea, mies., t. 6, Nr 8, sierp. 50, s. 302. A4, 1,5 str., 3 wykr., 3 poz. bibl. — Wzorec białości sporządza autor z siarczanu baru strąconego w roztworze chemicznie czystego $BaCl_2$ i Na_2SO_4 . Płytki wzorcowe sporządza się pod ciśnieniem z samego $BaSO_4$ lub z dodatkiem żelatyny. Wpływ zanieczyszczeń i otoczenia na jakość płytek wzorcowych.
- 154x 66.021.97:66.022.38 L1 — 2,51
Ruell D. A. **Interpretacja wyników analiz flotacyjnych i sedimentacyjnych.** „The Interpretation of the Results of Float and Sink Analyses“. Fuel, Londyn, mies., t. 29, Nr 9, wrzes. 50, s. 211. A4, 4 str., 2 wykr., 4 tab., 2 poz. bibl. — Nowa metoda polega na wykreślaniu krzywych: a) stosunku cząstek pływających do zawartości w nich popiołu, b) stosunku cząstek w osadzie do zawartości w nich popiołu, c) stosunku (najcięższych lub najlżejszych) cząstek pływających do frakcji zawartego w nich popiołu, d) stosunku ciężaru właściwego cieczy ciężkiej do wydajności cząstek pływających. Krzywe te rozszerzono przez dodanie nowych, określających jakościowo i ilościowo produkt pozostający z surowego węgla po odrzuceniu czystego węgla i frakcji o danej zawartości popiołu.
- 155x 541.63 L1 — 2,51
Fieser F. (Cambridge Mass). **Steryiczny przebieg reakcji związków przestrzennych.** „Steric Course of Reactions of Steroids“. Experientia, Bazylea, mies., t. 6, Nr 8, 15.VIII.50, s. 312. A4, 4 str., 3 poz. bibl. — Steryiczny przebieg reakcji przy atomie siatki związku zależy od wpływu sił działających w promieniu van der Waalsa. Są to siły interradialne. Reakcje grup funkcyjnych powodowane są przez siły inne, extraradialne. W położeniu 17 i 12 obie te siły interradialne i extraradialne działają przeciwnie, w położeniu 11 i 5 zgodnie. W reakcjach podstawienia i przyłączenia do podwójnego wiązania podstawnik umieszcza się na stronie α związku.
- 156x 539.172.4 L1 — 2,51
Sentfle F. E., Leavitt W. Z. (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts). **Aktywności promieniotwórcze wzbudzone przez neutrony termiczne.** „Activities Produced by Thermal Neutrons“. Nucleonics, New-York, mies., t. 6, Nr 5, maj 50, s. 54. A5, 10 str., 1 wykr., 1 tab., 4 poz. bibl. — Podano tablice i wykres, bardzo upraszczające obliczenia aktywności promieniotwórczej izotopów przy naświetlaniach neutronami termicznymi wg wzoru.

$$- 0,693 t/T - 0,693 \theta/T$$

$$A_t = (\sigma f N k) (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda \theta}, \text{ gdzie}$$

A_t — oznacza aktywność w danym momencie, σ — przekrój czynny w cm^2 , f — strumień neutronów — ilość neutronów $cm^2/sek.$, N ilość atomów pierw. w tarczy, k — stosunek ilości atomów danego izotopu do ogólnej ilości atomów pierwiastka, t — czas naświetlania, θ — czas od zakończenia naświetlania, T — okres półtrwania. Posługując się podaną tablicą i wykresem można szybko obliczyć aktywność w danym momencie oraz potrzebny czas naświetlania dla otrzymywania żądanej aktywności.

Chemia fizyczna

157x 541.143:535.214.6 L1 — 2,51

Tchakirian A., Volklinger H. **Wpływ światła na kondensację par materiałów sublimujących umieszczonych w zatopionej rurce.** „Influence de la lumière sur la condensation des vapeurs de corps sublimables enfermés dans une enceinte“. J. Chim. Phys., Paryż, mies., t. 47, Nr 3 — 4, marz.-kwiec. 50, s. 203. A4, 1 str., 7 poz. bibl. — Małe ilości substancji sublimujących umieszczone w zatopionej rurce szklanej, zawiniętej w czarny papier z okienkiem średnicy kilku mm, w świetle dziennym, dają po 30 — 40 dniach osad kryształów w miejscu, gdzie wpada światło. Autorzy tłumaczą zjawisko fotoforezą.

158x 542.65:547.05 L1 — 2,51

Tipson R. S. (Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pa.) **Teoria, zakres i metody rekrytalizacji.** „Theory, Scope, and Methods of Recrystallization“. Anal. Chem. Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 628. A4, 8,5 str., 20 wykr., 3 tab., 27 poz. bibl. — Zastosowanie rekrytalizacji do rozdzielania i oczyszczania związków organicznych. Dyskusja warunków, w których można wyodrębnić jedną czystą substancję, względnie rozdzielić ilościowo dwie. Zastosowanie krystalizacji ciągłej w przeciuprądzie i zwykłej warstwowej. Podano schematy krystalizacji warstwowej i frakcjonowanej w przeciuprądzie i podział składników między fazy po przeprowadzeniu cyklu krystalizacji.

159x 543.8:547.917:541.03 L1 — 2,51

Malm C. J., Genung L. B., Lapham G. B. (Eastman Kodak Company, Rochester N. Y.) **Oznaczenie lepkości estrów celulozy metodą spadania kul.** „Cellulose Ester Viscosities by the Ball-Drop Method“. Anal. Chem., mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 656. A4, 5 str., 2 fot., 6 wykr., 2 tab., 9 poz. bibl. — Uproszczona metoda Hoepplera. Oznacza się czas spadania kulki w cieczy w stojach szklanych. Dla kontroli ruchu lepkość (dane porównawcze) oznacza się w sekundach. Można dokonać przeliczenia na lepkość absolutną lub kinematyczną. Lepkość zależy od szeregu warunków. Nie można osiągnąć ściślej proporcjonalności wyników lepkości, otrzymanych w roztworach rozcieńczonych i stężonych.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

160x 545.82:546.65.04 L1 — 2,51

Moeller T., Brantley J. C. (University of Illinois, Urbana, Ill.) **Ziemia rzadkie.** „The rare earths“. Anal. Chem., t. 22, Nr 3, marz. 50, s. 433. A4, 7,5 str., 9 wykr., 6 tabl., 26 poz. bibl. — Badano widma absorpcyjne pierwiastków ziem rzadkich w granicach 2200—10.000 Å. Podano metodę postępowania dla oznaczania tym sposobem prazeodymu, neodymu, samaru, europu, tulu i yterbu z dokładnością do $\pm 1\%$. Otrzymano z większymi błędami dane dla gadolinu i erbu.

161x 541.12.034.6:546.27 L1 — 2,51

Speiser R., Naiditch S., Johnston H. L. (The Ohio State University) **Prężność par substancji nieorganicznych. II B₂O₃.** „The Vapor Pressure of Inorganic Substances. II B₂O₃“. J. Am. Chem. Soc. Waszyngton, mies., t. 72, Nr 6, czerw. 50, s. 2578 B₆, 2 str., 1 wykr., 2 tab., 4 poz. bibl. — Prężność pary oznaczono metodą Knudsen, mierząc szybkość przepływu przez mały otwór w blaszce platynowej. Prężności par i ciepło parowania oznaczono w dwóch przypadkach — dla pary składającej się z B₂O₃ i B₄O₆. Wielkość cząsteczek w fazie gazowej nie jest znana.

162x 620.191:669 L1 — 2,51

Fontana M. G. **Korozja.** „Corrosion“. Ind. Chem. Eng. Easton, mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 63A. A4, 1,5 str. 1 tabl. Teoria, przykłady i mechanizm szczególnego rodzaju korozji, która ma miejsce na styku powierzchni dwóch metali przy tarciu tych powierzchni pod obciążeniem.

163x 662.76:662.749.2.001 L1 — 2,51

Clapier M. **Podniesienie wartości koksu w gazowniach.** „Valorisation du coke dans les usines à gaz“. Journal des Usines à Gaz, Paris, mies., t. 74, Nr 6, czerw. 50, s. 144. A4, 3 str. — Analiza ekonomiczna i techniczna zagadnienia. Wskazanie sposobów podniesienia wartości koksu.

III. CHEMIA ORGANICZNA

164x 547.831 L1 — 2,51

Coppini D. **Pochodne 3,4-dwuoksychinoliny.** „Derivati 3,4-dirossichinolinici“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 1, stycz. 50, s. 36 B₅, 5,5 str., 7 poz. bibl. — Metoda syntezy 3,4-dwuoksychinoliny z kwasu kinurenowego poprzez kwas 3-bromokinurenowy, kwas 3,4-dwuoksychinolino — 2-karbonowy i następująca dekarboksylacja tego kwasu. Udowodniono wejście atomu bromu do pierścienia pirydynowego w położeniu 3. Stwierdzono, że temperatura topnienia 3,4-dwuoksychinoliny zmienia się w dość szerokich granicach, w zależności od szybkości ogrzewania. Podano także metody otrzymywania pochodnych kwasu 3,4-dwuoksychinolino-2-karbonowego i 3,4-dwuoksychinoliny.

165x 546.17—8 : 547.677.7 : 547.75 L1 — 2,51

Caronna G. **Reakcja przy użyciu kwasu azotowodorowego w roztworze kwasu siarkowego.** — **Komunikat VII. Przemiana cyklicznych α — dwuketonów w fenantrenindony.** „Reazioni con acido azotidrico in soluzione solforica. — Nota VIII. Sulla trasformazione degli α — dichetoni ciclici in fenantridoni“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 3, 4, 5, marz.-kwiec.-maj 50, s. 211. B₅, 5,5 str., 6 poz. bibl. — Badano mechanizm reakcji cyklicznych α — dwuketonów z kwasem azotowodorowym. W szczególności przeprowadzono reakcję fenantrenchinonu z kwasem azotowodorowym. Działając na jeden mol tego dwuketonu dwoma molami kwasu azotowodorowego, otrzymuje się fenantrenindon; działając jednym molem — otrzymuje się monoamid kwasu dwufenowego, który pod działaniem drugiej drobinny kwasu azotowodorowego przechodzi w fenantrenindon z wydzieleniem cząsteczki amoniaku. Analogiczną reakcją przeprowadzono także z retenchinonem.

Chemia organiczna

166x 542.958:668.81:547.569.1 L1 — 2,51

Finzi C., Leandri G. **Badania nad tiofenolami. Dwusulfazon linearny.** „Ricerche sui tiofenoli. Il disolfazone lineare“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 3, 4, 5, marz.-kw.-maj 50, s. 307. Bs, 11 str., 7 poz. bibl. — Synteza barwników „sulfazonowych“, analogicznych do sulfazonu, lecz posiadających większą ilość grup chromoforowych. Otrzymano z dobrą wydajnością kwas 1,3-dwunitrobenzeno-4,6-dwutioglikolowy, będący związkiem podstawowym do otrzymania dwusulfazonu. Przez redukcję tego kwasu otrzymano benzoketohydrotiazynę, która przez utlenienie daje dwusulfazon. Lecz utlenienie nie idzie w pożądanym kierunku. Starano się otrzymać kwas 1,3-dwunitrobenzeno-4,6-dwusulfooctowy, który przez redukcję powinien dać dwusulfazon. Redukcję przeprowadzono w bardzo łagodnych warunkach. Otrzymany dwusulfazon jest benzobis-(sulfonitroketo-1,4)-tiazyną. Stwierdzono łatwość sprzęgania tego związku z pochodnymi dwuazowymi, w wyniku których otrzymuje się związki tetrazowe o wybitnych własnościach barwiących.

167x 547.787.07 L1 — 2,51

Caronna G. **Reakcje przy użyciu kwasu azotowodorowego w roztworze kwasu siarkowego. Komunikat IX. Synteza oksazoli.** „Reazioni con acido azotidrico in soluzione solforica. Nota IX. Sintesi ossazolica“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 3, 4, 5, marz.-kw.-maj 50, s. 217. Bs, 2 str., 8 poz. bibl. — Działając kwasem azotowodorowym na benzoilaoeton otrzymano 2-metylo-5-fenilo-oksazol. Przeprowadzono także reakcję między acetyloacetone i kwasem azotowodorowym i otrzymano 2,5-dwumetylo-oksazol. Autor tłumaczy ten przebieg reakcji powstawaniem acylo-aminoketonów jako produktów pośrednich.

168x 542.97:547.565.2 L1 — 2,51

Oliverio A., Castelfranchi G. **Działanie chlorku acetylu na chinony. Komunikat II. Pochodne dwuchlorowe eteru trójmetylowego.** „Azione del cloruro di acetile sui chinoni. Nota II. Dicloro derivati dell'ossidronone - trimetiletere“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 3, 4, 5, marz.-kw.-maj 50, s. 267. Bs, 9 str., 3 poz. bibl. — Badano reakcję między 2,5-dwumetoksychinonem i chlorkiem acetylu w obecności chlorku glinu. Otrzymano związek, któremu przypisano budowę pochodnej dwuchlorowej oksyhydrochinonu, w której dwie grupy wodorotlenowe są zmetylowane, a trzecia zacetylowana. Ponieważ nie udało się stwierdzić położenia atomów chloru, przeprowadzono syntezę pochodnych chlorowych oksyhydrochinonu. Otrzymano 1-acetoksy-2,5-dwumetoksy-3,6-dwuchlorobenzen i cały szereg związków pośrednich, których syntezę podano.

169x 542.97:547.565.2.07 L1 — 2,51

Oliverio A., Castelfranchi G. **Działanie chlorku acetylu na chinony. Komunikat III. Jednochloropochodne eteru trójmetylowego oksyhydrochinonu.** „Azione del cloruro di acetico sui chinoni. Nota III. Monocloro derivati dell'ossi-idrochinone-trimetiletere“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 3, 4, 5, marz.-kw.-maj 50, s. 276. Bs, 5 str., 4 poz. bibl. — Opis syntezy monochloropochodnych eteru trójmetylowego oksyhydrochinonu, celem wyjaśnienia budowy związku, otrzymanego działaniem chlorku acetylu w obecności chlorku glinu na 2,5-dwumetoksychinon.

170x 543.8:547.94 L1 — 2,51

Pavilini T., Gambarin F. **Związek fenazykowy brucyny.** „Composto fenazinicco dalla brucina“. Gazz. chim. ital., Rzym, mies., t. 80, Nr 3, 4, 5, marz.-kw.-maj 50, s. 220. Bs, 7,5 str., 10 poz. bibl. — W toku badań nad barwną reakcją François, służącą do identyfikacji brucyny, przeprowadzono próbę wyjaśnienia tej reakcji. Na podstawie wzoru strukturalnego brucyny wg. Preloga, autorzy dochodzą do wniosku, że w wyniku reakcji François otrzymano związek fenazykowy, dla którego podano trzy możliwe struktury. Zwrócono uwagę na pewną analogię strukturalną w stosunku do pyocyjaniny i chlororafiny. W konkluzji stwierdzono, że reakcja François może służyć także do stwierdzania grup fenolowych lub ich eterów w pierścieniach indolowych i chinolinowych.

171x 542.943.6:547.944.6 L1 — 2,51

Cech J., Santavy F. **Utlenienie kolchicyny działaniem wody utlenionej w środowisku alkalicznym.** „Oxydace kolchiceinu per oxydein vodiku v alkalickem prostredi“. Chemické Listy, Praga, mies., t. 43. Nr 7, 10 lip. 49, s. 156. A4, 4 str., 31 poz. bibl. — Działając wodą utlenioną na kolchicynę uzyskano w środowisku alkalicznym N-acetylokolchinol oraz substancję bezpostaciową. Po zmetylowaniu związek ten można wyizolować chromatograficznie lub przez wykryształizowanie. Autorzy, na podstawie tych badań proponują wzór kolchicyny.

172x 542.852.1:547.514 L1 — 2,51

Szujkin N. J., Nowikow S. S., Tułupowa E. D. (Instytut organiczkiej chemii Akademii Nauk SSSR). **O wpływie węglowodorów różnych grup na izomerizację cyklanów pięcioczłonowych w obecności chlorku glinowego.** „O wlijanii uglewodorow razlicznych klasow na izomerizaciju pjaticzłonnych ciklanow w prisutstwiei chloristogo aluminiija“. Izv. AN SSSR, chim., Moskwa, 2-mies., Nr 3, maj-czerw. 50, s. 278. Bs 3,5 str., 4 tab., 6 poz. bibl. — Zbadano wpływ węglowodorów aromatycznych, cykloheksanowych i parafinowych na izomerizację cyklanów pięcioczłonowych w obecności chlorku glinowego. Stwierdzono, że w przyjętych warunkach reakcji zmiana ilości węglowodorów sześcioczłonowych nie wpływa w sposób istotny na izomerizację pentametylenów, obecność zaś większych ilości węglowodorów aromatycznych w sposób wyraźny tłumii izomerizację.

- Chemia organiczna 177x 547.556.31:541.65:535.375.5 L1 — 2,51
- 173x 547.655.6.07 L1 — 2,51
 Molho D., Mentzer C. Nowy sposób syntezy 2-hydroksy-1,4-naftochinonu. „Nouveaux procédés de synthèse de la 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone“. *Experientia*, Bazylea, t. 6. Nr 1, mies., 15.I.50, s. 11, A₄, 1 str. — Podano metodę uzyskiwania 2-hydroksy-1,4-naftochinonu przez działanie H₂O₂ na α -naftol w wodnym roztworze NaOH. Podano również stare metody otrzymywania przez utlenianie 2-metoksynaftalenu za pomocą CrO₃ lub (CH₃COO)₂Pb i odmetylowanie.
- 174x 547.496.3 L1 — 2,51
 Schlenk W. (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen). Połączenia addycyjne tiomocznika. „Thioharnstoff - Einschlussverbindungen“. *Experientia*, Bazylea, mies., t. 6, Nr 8, 15.VIII.50, s. 292. A₄, 1 str. — Uzyskano połączenia addycyjne tiomocznika zarówno z wieloma związkami alifatycznymi (ketony, estry, chlorki), jak i z 5, 6, a nawet 8-pierścieniowymi. Natura chemiczna odgrywa podrzędną rolę, główną — postać i wielkość partnera addycyjnego. Mocznik przyłącza nierozgałęzione związki alifatyczne, tiomocznik natomiast rozgałęzione, oraz połączenia cykliczne.
- 175x 545.84:547.84 L1 — 2,51
 Weygand F., Wacker A., Schmied - Kovarzik V. (Inst. Chem., Uniwersytet w Heidelbergu). Chromatograficzne rozdzielanie kwasów 2-amino-6-hydroksypteridynokarbonowego-8 od 2-amino-6-hydroksypteridyno-karbonowego-9, „Papierchromatographische Trennung von 2-Amino-6-oxy-pteridincarbonsäure-8 und 2-Amino-6-oxy-pteridin-carbonsäure-9“. *Experientia*, Bazylea, mies., t. 6, Nr 5, 15 maja 50, s. 184, A₄, 1 str. 2 poz. bibl. — Opracowano chromatograficzną metodę rozdzielenia powyższych kwasów przy użyciu rozpuszczalnika o podanym składzie. Rozdział jest dobrze widoczny w promieniach lampy kwarcowej. Podano przepis uzyskiwania obu kwasów.
- 176x 542.941:547.254.6:547.636 L1 — 2,51
 Awe W., Reinecke I. (Tech. Hochschule, Braunschweig). O redukcyjnym działaniu związków organo - magnezowych na związki grupy as-dwuaryl-trójchloroetanu typu DDT. „Über die reduzierende Einwirkung von Organo-Mg-Verbindungen auf as-Diaryl-trichloräthane vom Typus des DDT“. *Experientia*, Bazylea, mies., t. 6, Nr 5, 15 maja 50 r., s. 185, A₄, 1 str., 1 tab., 4 poz. bibl. — Na skutek redukcyjnego działania związku Grignarda uzyskano, działając jodkiem metylomagnezowym na DDT, głównie trzy typy związków, w których przeważają pochodne stilbenu. Reakcja przebiega podobnie przy użyciu silnie redukcyjnych środków.
- 177x 547.556.31:541.65:535.375.5 L1 — 2,51
 Stammreich H. (Uniwersytet Sao Paulo, Brazylia). Widmo Ramana azobenzenu. „Das Raman - Spektrum des Azobenzols“. *Experientia*, Bazylea, mies., t. 6, Nr 6, 15 czerw. 50, s. 224, A₄, 1 str., 1 tab., 4 poz. bibl. — Oznaczono 12 częstotliwości w widmie Ramana o różnej intensywności, posługując się żółtą linią widma He. Różne częstotliwości wywołane są oscylacją obu pierścieni benzenowych azobenzenu oraz wiązania -N=N-.
- 178x 532.13:661.728.82 L1 — 2,51
 Malm C. J., Tanghe L. J., Smish G. D. Wpływ soli na lepkość roztworów octanu celulozowego. „Salt Effect in Cellulose Acetate“. *Ind. Eng. Chem.*, mies., t. 42, Nr 4, kwiec. 50, s. 730. A₄, 4, 5 str. 2 wykr., 10 tab., 11 poz. bibl. — Wpływ soli na lepkość roztworów octanu celulozowego zależy od: rodzaju soli i rozpuszczalnika, ilości soli, pH roztworu, liczby grup karboksylowych w octanie celulozowym oraz od stopnia jego hydrolizy.
- 179x 544:543.851 L1 — 2,51
 Buckles R. E., Thelen C. J. (State University of Iowa, Iowa City, Iowa). Jakościowe wykrywanie estrów kwasów karboksylowych. „Qualitative Determination of Carboxylic Esters“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 676. A₄, 2,5 str., 14 poz. bibl. — Przez działanie hydroksylaminy na estry, chlorki kwasowe i bezwodniki powstają kwasy hydroksycyanowe. Dają one charakterystyczne zabarwienia z chlorkiem żelazowym. Pozwala to wykrywać estry wobec innych związków organicznych.
- 180x 545.3:547.82:577.1 L1 — 2,51
 Ciusa W., Prato M. Jednoczesne oznaczenie kwasu nikotynowego i amidu kwasu nikotynowego. II. Oznaczenie ich w soczewce ocznej i w płynie ocznym. „Die gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides. II. Ihre Bestimmung in der Augentflüssigkeit und in der Augenflüssigkeit“. *Mikrochim. ver. Mikrochim. Acta*, t. 35, Nr 1, stycz. 50, s. 27. B₆, 1,5 str., 1 tab. — Zastosowanie metody oznaczania kwasu nikotynowego i amidu kwasu nikotynowego, opisanej w *Mikrochimie ver. Mikrochim. Acta*, t. 35, Nr. 1, stycz. 1950, s. 20, do badania zawartości oka wołowego. W soczewce ocznej stwierdzono amid kwasu nikotynowego, zaś w płynie ocznym stwierdzono kwas nikotynowy.

IV. ANALIZA CHEMICZNA

181x 545.6 L1 — 2,51

Wiberlly S. E., Bassett L. G. (Rensselaer Polytechnic Institute Troy, N. Y.). Podczerwone prążki absorpcyjne grupy n-butyłowej. „Infrared Absorption Band of n-Butyl Group“. *Anal. Chem.*, Easton, mies. t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 841. A₄, 1 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Na podstawie badań przeprowadzonych na szeregu związków, wyciągnięto wniosek, że obecność prążka absorpcyjnego w obszarze 734 do 742 cm⁻¹ świadczy o obecności związku, zawierającego grupę n-butyłową, związana z inną grupą funkcyjną, zawierającą tlen lub azot.

- Analiza chemiczna
182x 544.62:545.82 L1 — 2,51
- Braun W. G., Fenske M. R. (The Pennsylvania State College, State College, Pa). **Widma Ramana**. „Raman Spectra“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 1, stycz. 50, s. 11. A₁, 3 str., 1 fot., 56 poz. bibl. — Omówienie literatury z dziedziny zastosowania widm Ramanowskich do celów analitycznych za okres 1948 r.
- 183x 545.82:546.11-3.02 L1 — 2,51
- Thornton V., Condon F. E. (Phillips Petroleum Company, Barlesville, Okla). **Spektrometryczne oznaczenie w podczerwieni tlenu deuteru w wodzie**. „Infrared Spectrometric Determination of Deuterium Oxide in Water“. Anal. Chem. mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 690. A₄, 1 str., 1 wyk., 2 poz. bibl. — Tlenek deuteru oznacza się z natężenia prążka 3,98 μ w widmie podczerwonym, otrzymanym z badanej próbki, rozcieńczonej wodą destylowaną tak, aby pomiar znalazł się w granicach kalibracji. Oznaczenie trwa 10 minut. W granicach zawartości 0-3% D₂O — dokładność $\pm 0,03\%$.
- 184x 545.82:547.831.2 L1 — 2,51
- Moeller T., Cohen A. J. (University of Illinois, Urbana, Ill). **Analizy zastoso- wanie pochodnych 8-hydroksy-chinolinowych galu i talu**. „Analytical Applications of 8-Hydroxyquinoline Derivatives of Gallium and Thallium“. Anal. Chem., mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 686. A₄, 4 str., 4 wyk., 2 tab., 17 poz. bibl. — Należy stracić 8-hydroksychinoliniany galu (III) i talu (III), rozpuścić osad w chloroformie i badać spektrofotometrycznie przy 392,5 m (Ga) i 400-402 m (Tl). Dokładność $\pm 1\%$. Najlepsze stężenia 0,4-1,8 mg w litrze chloroformu. Przeszkadzają jony Al, In, Sn (II), Cu (II), Bi, Fe (II i III), Ni, Co.
- 185x 542.938:547.288.4 L1 — 2,51
- Prodinger W. (Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule, Graz). **Badania nad hydrolizą acetoksymu**. „Untersuchungen über die Hydrolyse des Acetoxims“. Z. Anal. Chem., Wiesbaden, t. 130, Nr 1, 49, s. 38. B₃, 3,5 str. — Stopień shydrolizowania acetoksymu $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ oznaczano z ilości wydzielającego się i oddestylowanego acetonu. Podano zależność stopnia hydrolizy od ilości użytego do hydrolizy roztworu kwasu siarkowego.
- 186x 545.8:547.814.5 L1 — 2,51
- Gage T. B., Wender S. H. (University of Oklahoma, Norman, Okla). **Ilościowe oznaczenie pewnych glikozydów 3-flawonolu**. „Quantitative Determination of Certain Flavonol-3-glycosides“. Anal. Chem. Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 708. A₄, 3 str., 1 rys., 3 wyk., 2 tabl., 7 poz. bibl. — Rozdzielanie metodą chromatografii rozdzielczej (na bibule) mieszanin podwójnych: rutyny, kwercytyny, izokwercytyny, robininy, ksantoraminy, i potrójnych: nityny, kwercytyny i izokwercytyny. Mieszaniny zawierające 10-40 ν każdego barwnika, rozdziela się na bibule Whatmana No. 1 w mieszaninie n-butanol-kwas octowy-woda. (40-10-50% obj.). Plamy ekstrahuje się 0,5% wodnym roztworem chlorku glinowego i oznacza spektrometrycznie zawartość barwnika.
- 187x 543.852 ÷ 854 L1 — 2,51
- Mitchell J. Jr., Smith D. M. (Polychemical Department, E. J. du Pont de Nemours Company, Wilmington). **Oznaczenie aldehydów w obecności ketonów. Oznaczenie kwasów, estrów i alkoholi w obecności aldehydów**. „Determination of Aldehydes in Presence of Ketones. Determination of Acids, Esters, and Alcohols in Presence of Aldehydes“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 746. A₄, 4 str., 5 tabl., 23 poz. bibl. — Nowa makrometoda oznaczania aldehydów w obecności ketonów polega na utlenieniu aldehydów tlenkiem srebra i zmiareczkowaniu powstałego kwasu 0,5 n metylanem sodowym. Z ketonów przeszkadza tylko cykloheksanon. W obecności nadtlenu, kwasów oraz niższych estrów, przeszkadzających oznaczeniu, należy wprowadzić odpowiednie poprawki. Oznaczenie estrów w obecności aldehydów przeprowadza się przez ich zmydlenie po przekształceniu związków karbonylowych w oksymy. Oznaczenie alkoholi w obecności aldehydów przeprowadza się po usunięciu aldehydów za pomocą tlenu srebra lub kwaśnego siarczynu sodowego.
- 188x 543.0:547.466 L1 — 2,51
- Reeve W., Adams R. (University of Maryland). **Analiza i identyfikacja czystych związków oraz mieszanin**. „Analysis and Characterization of Pure Compounds and Mixtures of Compounds“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 755. A₄, 4 str., 1 fot., 2 wyk., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Metoda analizy i identyfikacji aminokwasów, oparta na badaniu ich rozpuszczalności. Temperaturę, przy której ciało stałe ulega rozpuszczeniu w określonej ilości — 3, 6 lub 25 razy większej niż próbka — rozpuszczalnika, nazwano temperaturą rozpuszczalności. Temperatura ta może być wykorzystana do zidentyfikowania związku, jako kryterium czystości, i do analizy mieszanin. Oznaczenie specjalnie przydatne dla związków, rozkładających się w temperaturze topnienia. Ilość substancji, potrzebnej do oznaczenia, 50-200 mg, może być po ukończeniu oznaczenia z powrotem otrzymana. Metoda może być rozszerzona na inne substancje i inne rozpuszczalniki niż woda. Czas oznaczenia około 1 godziny.
- 189x 543.854.6:545.2 L1 — 2,51
- Smith D. M., Mitchell J. Jr. (Polychemical Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Wilmington). **Oznaczenie związków karbonylowych w obecności kwasów organicznych**. „Determination of Carbonyl Compounds in the Presence of Organic Acid“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 750. A₄, 5 str., 5 tabl., 16 poz. bibl. — Metoda oznaczania związków karbonylowych przez miareczkowanie, wobec chlorowodoru hydroksyloaminy. Próbkę wprowadza się do nadmiaru odczynnika i po pewnym czasie miareczkuje 0,5 n NaOH w metanolu wizualnie wobec błękitu tymolowego albo potencjometrycznie. W obecności kwasów przeprowadza się wstępne miareczkowanie próbki do pH = 2,50. Poza aldehydami i ketonami metoda nadaje się do niektórych acetalu i ketali. Metodę opracowano na skalę makro i półmikro.

Analiza chemiczna

- 190x 543.8:547.484.2:547.495.2 L1 — 2,51
- Felix K., Leonhardi G. **Nowa reakcja dla stwierdzenia i oznaczenia kwasu p-hydrofenylo-pyrogronowego w moczu.** „Eine neue Reaktion zum Nachweis und zur Bestimmung der p-Oxy-phenylbrenztraubensäure im Harn“. *Experientia*, Bazylea, mies., t. 6, Nr 2, 15 lutego 50, s. 61. A4, 1 str., 3 rys., 4 poz. bibl. — Odczynnikiem na kwas p-hydrofenylopyrogronowy jest 4-chloro-2-nitroanilina znajdująca się w handlu w postaci podwójnej soli cynkowej pod nazwą „Echtrot-salz 3GL“. Związki te dają ze sobą w środowisku kwaśnym intensywne czerwone połączenie dwuazowe, służące do wyosobnienia kwasu p-hydrofenylopyrogronowego. Znajdujące się w moczu inne substancje, dające również z solą 3GL barwne połączenie dwuazowe, mogą być oddzielone chromatograficznie.
- 191x 545.81:545.565 L1 — 2,51
- Willard H. H., Wooten A. L. (University of Michigan, Ann Arbor, Mich.). **Kolorymetryczne oznaczenie o- i m-dwuhydroksybenzenów.** „Colorimetric Determination of o- and m-Dihydroxyphenols“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 670. A4, 1,5 str., 8 tab., 1 poz. bibl. — Obojętną próbkę, objętości ok. 15 ml., zawierającą nie więcej niż 0,75 mg rezorcyny, zadaje się 10 ml buforu (pH=5,7), 10 ml roztworu 0,05% pyrokatechiny i 15 ml 0,1 n roztworu jodu. Po upływie 1 min. odmiareczkowuje się nadmiar jodu 0,1 n roztw. tiosiarczanu sodowego. Próbkę przenosi się do kolby miarowej na 100 ml, dodaje 50 ml acetonu (dla rozpuszczenia osadu) i rozcieńcza wodą do kreski. Natężenie zabarwienia mierzy się przy 725 m μ i z krzywej wzorcowej oznacza zawartość. Oznaczanie pyrokatechiny prowadzi się identycznie, dodając roztworu rezorcynolu. Oznaczanie floroglucyny — jak rezorcyny, wobec roztw. buforowego pH=6. Inne fenole nie przeszkadzają i nie dają w tych warunkach zabarwienia.
- 192x 543:664.23 L1 — 2,51
- Wisthoff R. T., Allegeier R. J. (U. S. Industrial Chemicals Inc., Baltimore, Md.). **Oznaczanie w zbożach zawartości substancji ulegających fermentacji drożdżowej.** „Determination of Potential Yeast Fermentables in Cereal Grains“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 681. A4, 3 str., 5 tab., 6 poz. bibl. — Ziarno, zmielone i przesiane, przemywa się w określonych warunkach wodą dla odmycia cukrów. Pozostałą skrobię hydrolizuje się. W obu częściach oznacza się zawartość cukru metodą Lane i Eynona. Sprawdzenie drogą fermentacji wykazuje wyższość tej metody nad metodą A.O.A.C.
- 183x 543.85:663.9 L1 — 2,51
- Kobe F. X. (Rockwood a. Co., 88 Washington Ave., Brooklyn 5, N. Y.). **Szybkie oznaczanie tłuszczów w kontroli produktów kakaowych.** „Rapid Fat Determination in Plant Control of Cacao Products“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 700. A4, 3 str., 3 tab., 36 poz. bibl. — Ekstrakcja eterem naftowym i oznaczenie pozostałości. Metoda dobrze zgadza się z metodą A.O.A.C.
- 194x 545.83:547.915:542.952 L1 — 2,51
- Berk L. C., Kretchmer N., Holman R. T. i inni. (University of Minnesota, Minneapolis, Minn.). **Mikro-oznaczanie nienasyconych kwasów tłuszczowych przez izomeryzację alkaliemi.** „Microdetermination of Unsaturated Fatty Acid by Alkali Isomerization“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 718. A4, 2,5 str., 1 rys., 2 wyk., 2 tabl., 10 poz. bibl. — Izomeryzacja nienasyconych kw. tłuszczowych alkaliemi (kilkuprocentowe roztwory KOH w alkoholach lub glikolach) daje charakterystyczne prążki absorpcyjne w nadfiolecie, które są wykorzystywane do oznaczeń ilościowych. Do oznaczenia wystarcza 100 γ kwasów. Izomeryzację przeprowadza się w autoklawie ciśnieniowym. Próbkę umieszcza się w tygielkach niklowych.
- 195x 545.8:547.99 L1 — 2,51
- Hiscox D. J. (Departament of National Health and Welfare, Ottawa, Ontario, Canada). **Oznaczanie benzylopenicyliny.** „Determination of Benzylopenicillin“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 722. A4, 1 str., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Sprawdzenie metody Page i Robinsona, polegającej na nitrowaniu pierścienia benzenowego, redukcji, dwuazowania i sprzęgnięciu z N (1-naftylo) — etylodwuaminą na związek barwny, który oznacza się kolorymetrycznie. Porównanie z oznaczeniem wagowym (z N-etylopiperidyną) i spektrofotometrycznym (w nadfiolecie), dało dobre wyniki.
- 196x 631.42:543.8:547.58 L1 — 2,51
- Warshowsky B., Schantz E. J. (Camp. Detrick, Fredrick, Md.). **Oznaczanie w glebie kwasu 2,4-dwuchloro-fenoksyoctowego.** „Determination of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Soil“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 3, marz. 50, s. 460. A4, 3 str., 2 wyk., 2 tabl., 9 poz. bibl. — Glebę ługuje się wodą. Zakwaszony wyciąg wodny ekstrahuje się eterem i odparowuje wyciąg eterowy do sucha, po czym suchą pozostałość rozpuszcza mieszaniną trójbutylofosforanu i fosforanowego roztworu buforowego o pH=7. Rozdział między te dwa rozpuszczalniki przeprowadza się w aparacie Craiga. Oznacza się stężenie 2,4-D w warstwie trójbutylofosforanu mierząc ekstynkcję roztworu przy długości fali 284 m.

- Analiza chemiczna
- 197x 543.846 L1 — 2,51
- Niederl J. B., Mc Beth C. H. (New York University). **Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla w skali mikro bez użycia mikrowagi.** „Micro - Kjeldahl Determination without a Microbalance“. Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, t. 35, Nr 1, stycz. 98. B5, 3,5 str., 2 tabl. — Odważkę 0,1—0,25 g substancji na zwykłej wadze analitycznej rozpuszcza się w rozpuszczalniku. Do oznaczenia bierze się odpowiednią ilość roztworu przy pomocy mikropipetki, wycechowanej na zastosowany rozpuszczalnik. Bardzo dobrym rozpuszczalnikiem okazał się alkohol metylowy i etylowy.
- 198x 543.854.15 L1 — 2,51
- Kainz G. **Przyczynę do oznaczania grupy acetylowej w skali mikro.** „Beitrag zur Mikroacetylobestimmung“. Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, t. 35, Nr 1, stycz. 50, s. 89. B5, 5 str., 1 wykr., 1 tabl. — Alkalimetryczne oznaczanie kwasu octowego, powstającego przy zmydleniu związku acetylowego, jest utrudnione w obecności CO₂ lub SO₂. Usuwanie tych gazów przez wygotowanie w otwartej kolbie powoduje pewne straty kwasu octowego. Zastosowanie gruszki chłodzącej w szyjce kolby dało dobre rezultaty — ilościowe usunięcie CO₂ (lub SO₂) bez strat kwasu octowego.
- 199x 545.81:577.16 L1 — 2,51
- Manneli G. **Kolorymetryczne oznaczanie kwasu askorbinowego.** „Die kolorimetriscche Bestimmung der Ascorbinsäure“. Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, t. 35, Nr 1, stycz. 50, s. 29. B5, 5 str., 6 wykr. — Zmodyfikowana metoda oznaczania kwasu askorbinowego przy pomocy wytworzenia barwnego połączenia z kwasem fosfomolibdenowym. Dokładność do 10 %
- 200x 545.83:547.42 L1 — 2,51
- Kaye S., Adams A. C. (University of Chicago, Chicago 37. III). **Oznaczanie w powietrzu małych ilości glikolu trójetylenowego.** „Determination of Small Amounts of Triethylene Glycol in Air“. Anal. Chem., 1 wykr., 2 tabl., 12 poz. bibl. — Przy stężeniu 2 γ w mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 661. A4, 3 str., 1 rys., litrze, próbkę 30 l należy przepuścić przez płóczkę (rysunek podany) ze stężonym H₂SO₄. Roztwór ogrzewa się 30 min. na łaźni parowej, studzi do 30° i dodaje świeżo przygotowany roztwór α-naftolu w stęż. H₂SO₄. Powstające żółte zabarwienie mierzy się spektrofotometrycznie. Dokładność ± 5%.
- 201x 545.3:547.54 L1 — 2,51
- Dowen C. V., Edwards F. I., Jr. (Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U. S. Department of Agriculture, Betsville, Md.). **Polarograficzne oznaczanie tiofosforanu o,o-dwuetylo-o-p-nitrofenylu (parationu).** „Poligraphic Determination of O, O-Diethyl O-p-Nitrophenyl — Thiophosphate (Parathion)“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 5, maj 50, s. 705. A4, 2 str., 1 wykr., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Paration oznacza się polarograficznie w roztworze acetonowo-wodnym z 0,05 n roztworem chlorku potasu, zawierającym 0,01% żelatyny w temperaturze 25° ± 0,5°. Dokładność ± 1%. Najmniejsze stężenie 2 mg parationu w 100 ml roztworu.
- 202x 545.8:547.82 L1 — 2,51
- Ciusa W. **Jednoczesne oznaczanie kwasu nikotynowego i amidu kwasu nikotynowego.** „Über eine gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides“. Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, t. 35, Nr1, stycz. 50, s. 20, B5, 6,5 str., 5 wykr., 1 tabl. — Metoda fotometryczna polega na tym, że zarówno kwas nikotynowy, jak i jego amid, dają barwną reakcję Königa z aniliną i cyjankiem bromu. Po dodaniu do badanej mieszaniny chlorku benzyloвого, tylko rodnik benzyłowy przyłącza amid kwasu nikotynowego. Ta benzyłowana przy azocie pochodna nie daje już reakcji Königa. W pierwszym przypadku znajdujemy sumę kwasu i jego amidu, w drugim zaś ilość kwasu nikotynowego; stąd można wyliczyć zawartość kwasu i amidu. Szczegółowy opis sposobu wykonania analizy.
- 203x 543.2:547.854.6 L1 — 2,51
- Tipson R. S., Cretcher L. H. (Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pa). **Fluorymetryczne oznaczanie wodzianu alloksanu jako riboflawiny w skali mikro.** „Quantitative Fluorometric Microdetermination of Alloxan Monohydrate as Riboflavin“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 6, czerw. 50, s. 822. A4, 5,5 str., 5 wykr., 1 tabl., 25 poz. bibl. — Opisana fluorymetryczna metoda oznaczania jednowodzianu alloksanu w roztworach, oparta jest na wytwarzaniu z niego riboflawiny przez kondensację z D—1—ribityloamino—2—amino—4,5 — dwumetylobenzenem. Reakcja kondensacji zachodzi nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach.

V. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

204x 66 (45) L1 — 2,51

Morandi L. **Przemysł Chemiczny w Italii i jego perspektywy.** „Aspects et perspectives de l'industrie chimique italienne“. Chimie et Industrie, Paryż, mies., t. 63, Nr 1, stycz. 50, s. 78. A4, 4 str., 11 tabl. — Podano szereg danych, dotyczących wskaźników produkcyjnych, eksportu i importu w czasie 1913—1948 r.: kwasu siarkowego, wodorotlenku sodu, węglanu sodu, kwasu solnego, koksu, karbidu, barwników organicznych. Omówiono sytuację obecną, możliwości eksportowe.

205x 661.851.72 L1 — 2,51

Arend A. G. **Biel ołowiana z elektrolizy azotanu sodowego.** „White Lead by Electrolysis of Sodium Nitrate“. Paint Technology, Pinner (Middlesex), mies., t. 15, Nr 170, luty 60, s. 59. A4, 2,5 str., 1 rys., 1 poz. bibl. — Opisano metodę elektrolityczną otrzymywania bieli ołowianej z azotanu sodowego na elektrodzie ołowianej. Porównano metodę azotanową i octanową.

206x 661.258 L- — 2,51

Société l'Union Française et Cies Régionales réunies. **Notatka o fabrykacji kwasu siarkowego w procesie Gaillarda.** „Note sur le procédé Gaillard de fabrication de l'acide sulfurique“. Industrie Chimique, Paryż, mies., t. 37, Nr 390, stycz. 50, s. 10. A4, 0,2 str. — Opis metody. Wydajność: 20—26 kg kwasu 53° Be na 1 m³ wiedy. Aparatura na 40 t zajmuje 310 m² powierzchni na 80 t — 600 m².

Technologia nieorganiczna

207x 661.632.03 L1 — 2,51

Bellinzoni M. **Produkcja superfosfatu metodą ciągłą Montecatini**. „Fabrication continue du superphosphate système Montecatini“. *L'Industrie Chimique*, Paryż, mies., t. 37, Nr 390, stycz. 50, s. 8. A4, 1 str. — Opis instalacji; zdolności produkcyjne od 10 do 25 t/godz.

208x 631.84:546.171.1 L1 — 2,51

Pierrain J. **Zastosowanie amoniaku bezwodnego, jako nawozu sztucznego**. „Emploi de l'ammoniac anhydre comme engrais“. *L'Industrie Chimique*, Paryż, mies., t. 37, Nr 391, luty 50, s. 44. A4, 0,3 str. — Opis aparatury, doświadczeń praktycznych, wpływu: głębokości, rodzaju gleby, kwasowości gleby itp. Dobre i złe strony tego rodzaju nawożenia stosowanego w USA i Francji od 1948 r.

209x 661.52:31 L1 — 2,51

Brytyjska Federacja Siarczanu Amonu. **Zestawienie roczne za rok 1948—1949**. „Rapport annuel pour 1948 — 1949“. *L'Industrie Chimique*, Paryż, mies., t. 37, Nr 391, luty 50, s. 38. A4, 1 str. — Statystyka ogólnej światowej produkcji i konsumpcji azotu w latach 1947/48 i 1948/49. Produkcja i konsumpcja związków amonowych i siarczanu amonu na wyspach Brytyjskich w roku 1948 i 1948/49.

210x 631.85—881.632 L1 — 2,51

Jacob K. D. (Bureau of Plant Industry). **Zasoby światowe (fosforu i potasu)**. „World Resources“. *Am. Fertilizer*, Filadelfia, dwutyg., t. 112, Nr 10, 13 maja 50, s. 8, 26 i 32. A4, 2 str. — Statystyka produkcji światowej fosforytów i apatytów oraz przypuszczalne rezerwy w poszczególnych krajach.

211x 661.632.232.661.634 L1 — 2,51

Nordengren S. (Landskrona, Szwecja). **Fabrykacja superfosfatu podwójnego i kwasu fosforowego na drodze mokrej. Stan obecny i możliwości w przyszłości**. „Fabrication de superphosphate double et d'acide phosphorique par voie humide. Etat actuel et possibilités d'avenir“. *Industrie Chimique*, Paryż, mies., t. 37, Nr 390, stycz. 50, s. 9. A4, 1 str., 1 wykr. — Wpływ stężenia użytego kwasu fosforowego. Problem otrzymania produktu filtrującego się dobrze. Zagadnienie filtrów.

212x 669.743.72 L1 — 2,51

Tschappat Ch. **Mangan elektrolityczny**. „Le manganèse électrolytique“. *J. pour élec.*, Paryż, dwumies., t. 59, Nr 1, stycz.—luty 50, s. 15. A4, 4 str., 2 fot., 3 rys. — Ekstrakcja Mn z rud ubogich przez elektrolizę. Z rud zawierających około 20% Mn otrzymano 99,9%-wy Mn. Podano średnią analizę produktu i operacje, jak: ekstrakcja i sproszkowanie rudy, prażenie rudy, ługowanie prażonego produktu elektrolitem, oczyszczanie wzbogaconego w Mn roztworu od zanieczyszczeń przeszkadzających przy elektrolitycznym osadzeniu metalu, a także: skład surowca, skład katolitu i anolitu, gęstość prądu, materiał elektrod i przepony, napięcie, zużycie prądu. Schemat urządzenia półtechnicznego, rysunki wanien z elektrodami, koszt instalacji.

213x 669.719.01 + 669.782.9.01 L1 — 2,51

Paoloni A., dr inż. **Metalurgia alsitermiczna**. „La métallurgie alsithémique“. *J. pour élec.*, Paryż, dwumiesięcznik, t. 59, Nr 1, stycz.—luty 50, s. 18. A4, 2,5 str. — Procesy metalurgiczne, polegające na redukcji węglem (karbotermiczne), redukcji glinem (aluminotermiczne), redukcji krzemem (silikotermiczne) oraz mieszane alsitermiczne. Reduktor alsitermiczny otrzymuje się wprost z boksytu. Słabe strony redukcji karbotermicznej — to 1) spalanie węgla nie odbywa się wyłącznie kosztem tlenu tlenków i 2) otrzymuje się zawsze metal nawęglony. Wad tych można uniknąć przy redukcji alsitermicznej. Redukcja aluminotermiczna jest silnie egzotermiczna i charakteryzuje się szybkim przebiegiem. Ilość metali dających się redukować wyłącznie ciepłem reakcji jest ograniczona, często wymagane jest dodatkowe ciepło elektrotermiczne. Redukcja silikotermiczna jest stosowana w produkcji żelazo-chromu w łuku elektrycznym żelazo-manganu i żelazo-wanadu, a także w metalurgii magnezu.

VI. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

214x 542.936 + 542.943:547.426.2 L1 — 2,51

Plisow A. K., Tomson E. G. (Labor. Organ. Chim. Odeskogo techn. instit. konserwnej promyślności). **Utlenianie i odwadnianie oleju rycynowego**. „Okislenie i degidratacja kastorowego masła“. *Zur. Priklad. Chim.*, Moskwa, mies., t. 23, Nr 2, luty 50, s. 200. B5, 3 str., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Doświadczenie nad utlenianiem oleju rycynowego w obecności odszczepiającej wody aktywnej glinki. Przy szybkości dozowania oleju 1 cm³/min. doprowadzono 300 l/ godz. powietrza stosując 30 g katalizatora. W temp. 400° otrzymano produkt, który wysycha na powietrzu, dając twardą, przezroczystą, bezbarwną błonkę.

215x 661.728.4:546.171.1 + 546.56 L1 — 2,51

Launer H. F., Wilson W. K. (National Bureau of Standards, Washington. D. C.). **Przygotowywanie rozpuszczalnika amoniako-miedziawego i roztworów celulozy**. „Preparing Cuprammonium Solvet and Cellulose Solutions“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, Nr 3, marz. 50, s. 455. A4, 3,5 str., 1 wykr., 2 tabl., 39 poz. bibl. Opracowano metodę przygotowywania rozpuszczalnika amoniako-miedziawego dla celulozy, z dodatkiem chlorku miedziawego i miedzi metalicznej. Umożliwia to pracę z roztworami celulozy w kolbach stożkowych, zamkniętych korkami gumowymi, zamiast specjalnych naczyń, bez obawy o utlenienie celulozy. Wyniki oznaczenia lepkości tak przygotowanych roztworów są zgodne z otrzymanymi innymi bardziej skomplikowanymi metodami.

216x 541.183.5:667.242.2:677.4:547—2 L1 — 2,51

Mc Grew F. C., Schneider A. K., (Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware). **Sorpcja kwaśnych barwników na nylonie**. „The Sorption of Acid Dyes on Nylon“. *J. A. Chem. Soc.*, Waszyngton, mies., t. 72, Nr 6, czerw. 50, s. 2547 B5, 6 str., 4 wykr., 4 tabl., 24 poz. bibl. — Zbadano kinetykę sorpcji kwaśnych barwników i ich soli sodowych na włóknie nylonowym, oraz określono stosunki energetyczne w tym procesie. Barwienie polega na przyłączeniu sulfonowej grupy barwnika do końcowej aminowej grupy polimeru.

- Technologia organiczna 222x 545.21:665.52 L1 — 2,51
- 217x 668.8:614.3 L1 — 2,51
Koblic J. inż. **O niektórych barwnikach smołowych do barwienia żywności i artykułów codziennego użytku. I.** „O nekterych dehtowych barvivech pouzivanych k barveni pozivatín a uzitných predmeto. I“. Chem. Obzor, Praga, mies., t. 24, Nr 5, 30 maja 49, s. 33. A4, 8 str., 17 poz. bibl. — Opis barwników Ponceau używanych w Szwajcarii, Francji, USA i Niemczech. Podano tabelę reakcji selektywnych Ponceau R2, R3, R4 i R6, oraz metodę spektroskopowego badania barwnika Ponceau R6.
- 218x 668.1 L1 — 2,51
Verharticky J., inż. **Nowe metody produkcji mydła.** „Nové způsoby továrni výroby mydla“. Chem. Obzor, Praga, mies., t. 24, Nr 5, 30, maja 49, s. 35. A4, 3 str., 4 rys., 7 poz. bibl. — Opis metody francuskiej, wykorzystującej ciepło reakcji dla zmydlenia tłuszczów, oraz amerykańskiej — z zastosowaniem pracy pod ciśnieniem w sposób ciągły. Dyskusja metod włoskich i niemieckich, rozwiniętych podczas II wojny światowej.
- 219x 667.6/8.004:75.02 L1 — 2,51
Rawlins F. I. G., Werner A. E. A. (National Gallery, London). **Metody techniki lakierniczej w Galerii Narodowej.** „Paint Technics at the National Gallery“. Paint Technology, Pinner Middl., mies., t. XV, Nr 175, lip. 50, s. 291. A4, 8,5 str., 2 fot., 1 rys., 2 mikrogr., 2 tabl., 1 poz. bibl. — Omówiono nowoczesne, chemiczne i fizyko-chemiczne metody badania i konserwacji dzieł sztuki, stosowane w Galerii Narodowej w Londynie. Autorzy sugerują wprowadzenie do techniki malarstwa artystycznego nowych metod, opartych na zdobyczach technologii chemicznej organicznej i technologii farb i lakierów.
- 220x 667.6/8(43) L1 — 2,51
Fisk N. R., Bowron H. W. **Przemysł farb i lakierów w Niemczech w okresie 1939 — 1945.** „The Paint Industry in Germany during the period 1939 — 1945“. Paint Technology, Pinner Middl., mies., t. XV, Nr 173, maj 50, s. 211. A4, 17,5 str., 1 rys. — Referat zbiorowy opracowany na podstawie raportów alianckich, obrazujący stan przemysłu farb i lakierów w Niemczech w okresie od 1939 r. do 1945 r. Omówiono zagadnienia związane z produkcją syntetycznych emulsji wodnych, lakierów celulozowych, linoleum i tkanin impregowanych.
- 221x 541.121:667.242.2:677.4:547.92 L1 — 2,51
Remington W. R., Gladding E. K. (The Jackson Laboratory, Wilmington, Delaware). **Równowagi w procesach barwienia nylonu barwnikami kwaśnymi.** „Equilibria in the Dyeing of Nylon with Acid Dyes“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 6, czerw. 50, s. 2553. B5, 7 str., 1 rys., 8 wyk., 2 tabl., 11 poz. bibl. — Porównano mechanizm barwienia nylonu z mechanizmem barwienia wełny jednozasadowymi barwnikami kwaśnymi. Określono stałe równowagi, stałe szybkości reakcji oraz wartości pewnych funkcji termodynamicznych dla procesu barwienia nylonu.
- Ferguson H. P. (The Standard Oil Company, Ohio, Cleveland Ohio). **Oznaczanie liczby kwasowej lub zasadowej w produktach naftowych.** „Acid - Base Determinations of Petroleum Products“. Anal. Chem., t. 22, Nr 2, luty 50, s. 289. A4, 5 str., 8 tab., 4 poz. bibl. — Sprawdzono wyniki oznaczania liczby kwasowej (zasadowej) produktów naftowych metodą miareczkowania w środowisku dwufazowym (produkt i woda) i w środowisku jednofazowym (miareczkowanie samego produktu), przy użyciu szeregu związków i elektrometrycznie. Przy pierwszych metodach stwierdzono wielkie rozbieżności wyników. Jako metodę zaproponowaną do A. S. T. M. przyjęto miareczkowania (elektrometryczne, albo wobec α' — naftolobenzeiny) alkoholowym roztworem ługu lub kwasu roztworu produktu w mieszaninie benzenu i alkoholu izopropylowego z dod. 0,5% wody.
- 223x 547.07:547.2:546.263.3 + 546.11 L1 — 2,51
Eidus Ja. T. **Nowe formy syntezy węglowodorów z tlenku węgla i wodoru.** „Nowyje formy sinteza uglewodorodow iz okisi ugleroda i wodoroda“. Uspechy Chim., t. 19, Nr 1, styc.-luty 50, s. 32. B5, 27 str., 1 tabl., 121 poz. bibl. — Osiągnięcia techniki i badań w dziedzinie syntezy węglowodorów z CO i H₂ w ciągu ostatniego dziesięciolecia. Rozwój tej syntezy polega na opanowaniu procesu w praktyce przemysłowej, na poszukiwaniu nowych katalizatorów, nowych sposobów zwiększania ich wydajności i nowych modyfikacji procesu. Wzrastające stale zainteresowanie mechanizmem syntezy i rozwój badań w tej dziedzinie. Praca składa się z trzech rozdziałów poświęconych: 1) odmianom procesu, 2) katalizatorom, 3) nowym reakcjom pomiędzy tlenkiem węgla i olefinami.
- 224x 547.21:13.004 L1 — 2,51
Krencel B. A. **Rozwój podstawowych kierunków w dziedzinie chemicznego wykorzystania gazowych węglowodorów parafinowych.** „Razwítie osnovnykh napravlenij w chimiczeskom ispolzowanii gazoobraznykh parafinowych uglewodorow“. Uspechi Chim., t. 19, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 292. B5, 28 str., 4 rys., 1 tabl., 134 poz. bibl. — Prowadzone ostatnio badania w dziedzinie zastosowania węglowodorów parafinowych w przemyśle świadczą o dużym zainteresowaniu oraz wadze zagadnienia. Dotychczasowe wykorzystania węglowodorów parafinowych gazowych:
1) Chlorowanie, przy czym otrzymuje się chlorowcopochodne stosowane w charakterze rozpuszczalników lub półproduktów różnych syntez,
2) nitrowanie, dzięki któremu otrzymuje się nitroparafiny, posiadające pewne znaczenie lub przerabiane dalej, np. na aminy,
3) utlenianie do związków zawierających tlen, np. aldehyd, ketony, alkohole i kwasy szeregu alifatycznego.

Technologia organiczna

- 225x 542.128.13:542.941:547.53:669.018 L1 — 2,51
 Reynolds P. W. (Imperial Chemical Industries Ltd. Research Department, Billingham, Co, Durham). **Kataliza niejednorodna, Część II. Uwodornienie wobec stopów dwuskładnikowych.** „Heterogeneous Catalysis. Part II. Hydrogenation by Binary Alloys“. J. Chem. Soc., London, mies., stycz. 50, s. 263. B5, 6,5 str., 4 wykr., 7 tabl., 10 poz. bibl.—Aktywność różnych kontaktów stopowych w reakcjach uwodorniania benzenu i styrenu porównano z wielkością ich powierzchni, stałą siatki krystalograficznej i własnościami magnetycznymi. Zbadano stopy miedzi z niklem.
- 226x 541.144.8:541.145 L1 — 2,51
 Déribéré M. **O kilku zasadach fotochemii.** „Sur quelques principes de photochimie“. Industrie Chimique Paryż, mies., t. 37, Nr 390, stycz. 50, s. 2, A4, 0,5 str., 8 poz. bibl. — Fotochemiczny rozkład acetonu. Naczynia kwarcowe. Rtęć zwiększa znacznie wydajność polimeryzacji propylenu, jest czynna również i w innych procesach fotochemicznych.
- 227x 542.5:665.8 L1 — 2,51
 Cambell J. R., Horn J. A., Cumming A. P. **Badania płomienia acetylenowego.** „Studies on Acetylene Flames“. Chemistry & Industry, Londyn, tyg., Nr 19, 13, maj 50, s. 373. A4, 0,2 str. Badanie wpływu różnych parametrów na punkt ekstynkcji.
- 228x 675:518.3 L1 — 2,51
 Ruff G. A. (Keystone Tanning and Glue Co. Ridgway, Penna). **Zastosowanie nomografów w przemyśle skórzanym.** „Application of nomography to the Leather Industry“. J. Am. Leather Chemists Assoc., Easton, mies., t. 44, Nr 2. B5, 2,5 str., 1 rys., 2 poz. bibl. — Zastosowanie nomografu do oznaczania niegarbników w ekstrakcie kasztanowym. Sposób wykonywania nomografu i obliczania % niegarbników.
- VII. INŻYNIERIA CHEMICZNA**
- 229x 536.49 L1 — 2,51
 Kurtz S. S., Amon S., Sankin A. (Sun Oil Co.). **Wpływ temperatury na gęstość i współczynnik refrakcji.** „Effect of Temperature on Density and Refractive Index“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, Nr 1, stycz. 50, s. 174. A4, 3 str., 3 tabl., 18 poz. bibl. — Dostępne w literaturze dane potwierdzają, że równanie Eykmana, w przypadku związków organicznych dostatecznie ujmuje wpływ temperatury na gęstość i współczynniki refrakcji w dość szerokich granicach temperatur.
- 230x 662.743 L1 — 2,51
 Clark E. L., Pelipetz M. G. i inni. **Uwodornianie węgla w złożu fluidalnym.** „Hydrogenation of Coal in a Fluidized Bed“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 5, maj 50, s. 861. A4, 4 str., 1 rys., 2 wykr., 5 tabl., 7 poz. bibl. — Wykonano doświadczenia uwodorniania węgla w złożu fluidalnym pod ciśnieniem 250 do 1000 funtów/cal kw. przy temperaturze 500° do 600°C. Uzyskano dobre wydajności oleju i gazu; metoda ta stanowi postępowanie w produkcji ciekłego paliwa z węgla, w porównaniu z procesem Bergiusa. Aparatura politechniczna — w montażu.
- 231x 541.123.28 L1 — 2,51
 Dixon B. E. Russel A. A. **Absorpcja dwutlenku węgla przez krople cieczy. Część I.** „The Absorption of Carbon Dioxide by Liquid Drops. Part I.“. Chemistry & Industry London, tyg., Nr 6, 11, luty 50, s. 108. A4, 0,2 str. — Badanie procesu absorpcji czystego CO₂ przez pojedyncze krople wody. Szybkość absorpcji gazu przez kroplę wody, w chwili jej formowania się, jest bardzo duża. Koncepcja stopnia zaburzenia i jego wpływ na współczynnik absorpcji.
- 232x 66.012.49:66.061.5 L1 — 2,51
 Morello W. S., Beckann R. B. **Badania temperaturowe w wieży ekstrakcyjnej z wypełnieniem dla układu ciecz-ciecz.** „Temperature Studies in Packed Liquid Liquid Extraction Tower“. Ind. Eng. Chem. Waszyngton, mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 1079. A4, 9,5 str., 1 rys., 7 wykr., 5 tabl., 23 poz. bibl. — Badano wpływ temperatury na przenoszenie masy podczas ekstrakcji dwuetyloaminy z roztworu wodnego, za pomocą toleunu. Kolumna ekstrakcyjna (φ 1 3/4") wypełniona kulkami szklanymi (φ 4 mm). Wyniki doświadczeń przedstawione w postaci równania empirycznego.
- 233x 66.061:532.5 L1 — 2,51
 Breckenfeld R. R., Wilke C. R. (University of California). **Ograniczone przepływy w kolumnach ekstrakcyjnych z wypełnieniem.** „Limiting flows in packed extraction columns“. Chem. Eng. Progress, Filadelfia, mies., t. 46, Nr 4, kw. 50, s. 187. A4, 8 str., 2 rys., 10 wykr., 5 tabl., 10 poz. bibl. — Ograniczony przepływ jest uwarunkowany takim stosunkiem szybkości przepływu jednej cieczy do drugiej, powyżej którego rozpocznie się akumulacja jednej z cieczy w kolumnie i ustanie procesu. Doświadczenie przeprowadzono w obecności różnych wypełnień i badano wpływ własności cieczy (gęstość, napięcie powierzchniowe, lepkość). Wyniki i dane z prac innych autorów ujęto równaniem.
- 234x 536.248.2:541.012.6 L1 — 2,51
 Maisel D. S. Sherwood T. K. (Massachusetts Institute of Technology). **Parowanie cieczy do strumienia gazu o ruchu burzliwym.** „Evaporation of Liquids into Turbulent Gas Streams“. Chem. Eng. Progress, Filadelfia, mies., r. 46, Nr 3, marz. 50, s. 131. A4, 8 str., 2 rys., 7 wykr., 3 tabl., 24 poz. bibl. — Przeprowadzone doświadczenia obejmowały parowanie różnych cieczy (woda, benzen, czterochlorek węgla) ze zwilżonych powierzchni (płaskiej, cylindrowej, kulistej, o kształcie dyska), do powietrza, dwutlenku węgla i helu. Otrzymane wyniki przeliczono i wykreślono jako funkcję liczby Reynoldsa, otrzymując b. dobrą zgodność z opublikowanymi danymi na przepływ ciepła, masy i na opór tarcia.
- 235x 621.64:657.3 L1 — 2,51
 Dickson R. A. **Oszacowanie kosztu rur.** „Pipe cost estimation“. Chem. Eng., New-York, mies., t. 57, Nr 1, stycz. 50, s. 123. A4, 13 str., 40 wykr., 3 tabl. — Wyprowadzenie „systemu N“ obliczania kosztów rurociągów zaworów i złączy o różnych przekrojach i z różnych materiałów. Szereg wykresów, ułatwiających oznaczenie współczynnika „N“ w zależności od średnicy projektowanego rurociągu.

Technologia organiczna

236x 621.5:66.5 L1 — 2,51

Walter L. **Elementy kontroli wody chłodzącej — II. Przenoszenie ruchu z termostatu.** „The Elements of Cooling Water Control — II. Conveying Movement from the Thermostat“. Chem. Age. Londyn, tyg., t. 62, Nr 1597, 18, luty 50, s. 276. A5, 2,75 str., 4 rys. — Trzy zasadnicze sposoby przenoszenia ruchu z termostatu: 1) bezpośredni z użyciem lub bez użycia urządzeń mechanicznych dla wzmocnienia ruchu, 2) za pomocą przekładników „samoczynnych“, 3) za pomocą przekładników zasilanych energią z zewnątrz (sprężone powietrze lub ciecz, energia elektryczna). Podano schematy urządzeń z przekładnikami i inne rodzaje regulacji.

237x 541.18:546.13:546.72—8 L1 — 2,51

Riggle J. W., Tepe J. B. **Absorpcja chloru w roztworach siarczanu żelaza.** „Absorption of Chlorine in Ferrous Sulfate Solutions“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 1036. A4, 6 str., 1 rys., 7 wyk., 4 tabl., 14 poz. bibl. — Badano przenoszenie masy w procesie absorpcji chloru (z mieszaniny chloru z azotem), za pomocą roztworów siarczanu żelaza (FeSO_4), w wieży zraszanej, wypełnionej pierścieniami Raschiga. Dla porównania wyników wykonano doświadczalnie absorpcji chloru w roztworach sody kaustycznej i węgla sodowego przy zastosowaniu tej samej wieży.

238x 66.061.5:66.012.49 L1 — 2,51

Scheibel E. G., Karr A. E. **Półtechniczna, wielostopniowa kolumna ekstrakcyjna.** „Semicommercial Multistage Extraction Column“. Ind. Eng. Chem., Waszyngton, mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 1048. A4, 10 str., 2 rys., 9 wyk., 7 tabl., 9 poz. bibl. — Charakterystyka pracy półtechnicznej, trzystopniowej kolumny ekstrakcyjnej ($\varnothing 12''$). Badano wpływ szybkości mieszania, szybkości przepływu i stężenia roztworu na sprawność ekstrakcji dla układów: Aceton-o-ksylen-woda, kwas octowy-o-ksylen-woda oraz kwas octowy-keton metyloizobutyloowy - woda.

239x 66.023:532.772 L1 — 2,51

Mason D. R., Piret E. L. **Zespół reaktorów mieszadlowych o ciągłym przepływie.** „Continuous flow stirred tank reactor systems“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 5, maj 50, s. 817. A4, 9 str., 1 rys., 7 tabl., 14 poz. bibl. — Ujęcie matematyczne zmian stężenia roztworu (reagenta), przepływającego przez szereg reaktorów, zaopatrzonych w mieszadła. Na zasadzie rozważań matemat., podano stężenia reagenta i produktu jako funkcje czasu, zakładając, że w układzie przebiega reakcja I-go rzędu. Metoda ta może znaleźć zastosowanie w niektórych zagadnieniach inżynierii chemicznej.

240x 533.17:66.069.82 L1 — 2,51

Spells K. E., Bakowski S. **Badanie procesu powstawania pęcherzyków gazu na pojedynczej szczelinie, zanurzonej w wodzie.** „A Study of Bubble Formation at Single Slots Submerged in Water“. Chemistry & Industry, Londyn, tyg., Nr 9, 4, marz. 50, s. 168. A4, 0,2 str. — Badanie wpływu szybkości przepływu powietrza przez szczelinę na objętość pęcherzyków oraz formowanie ciągłego strumienia gazu. Warunki istnienia strumienia ciągłego.

VIII. APARATURA I MATERIAŁY
KONSTRUKCYJNE

241x 539.16 L1 — 2,51

Whiting F. B., Thomas D. G. A., Marsch J. B. (Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks). **Przenośny wskaźnik promieniowań, zasilany przez baterie.** „A Portable Battery-Operated Radiation Monitor“. J. Sci. Instruments, Londyn, mies., t. 27, Nr 6, czerw. 50, s. 157. A4, 3 str., 1 fot., 2 rys., 3 wyk., 2 poz. bibl. — Opisano przenośny wskaźnik (monitor) na promieniowania: β , γ i rentgenowskie. Podano schemat elektryczny i mechaniczny monitora. Przyrząd jest wyskalowany w mr/hr. (milirentgenach na godzinę), dla zakresu 125 mr/hr do 1250 mr/hr. Monitor jest czuły na promieniowanie o $E > 150$ k v. Skalowano przy pomocy 180 mg radu. Przyrząd składa się, między innymi, z komory jonizacyjnej, elektrometru i baterii (50 godz. pracy).

242x 665.7/8.004.(064)(44) L1 — 2,51

Wystawa Paryska. „La Foire de Paris“. Journal des Usines à Gaz, Paryż, mies., t. 74, Nr 6, czerw. 50, s. 153. A4, 7 str., 8 fot. — Opis i fotografie urządzeń do wykorzystania i zastosowania gazu w przemyśle i gospodarstwie domowym.

243x 667.6/8.03 L1 — 2,51

Industrial Gas Development Committee. **Obróbka termiczna olejów i żywic dla produkcji farb i lakierów.** „Heat Treatment of Oils and Resins for Paint and Varnish Making“. Paint Technology, Pinner Middl., mies., t. XV, Nr 175, lip. 50, s. 301. A4, 5 str., 5 fot., 8 rys., 2 tabl. — Opisano różne typy kotłów ogrzewanych gazem miejskim, stosowanych do obróbki termicznej różnego rodzaju olejów i żywic — surowców dla przemysłu farb i lakierów. Omówiono konstrukcję kotła umożliwiającego bardzo szybko ogrzanie i ochłodzenie zawartości. Podano rysunki niektórych szczegółów konstrukcyjnych.

244x 664.1.048 L1 — 2,51

Vasátko J. **Inkrustacje w wyparkach soku buraczanego.** „Usadeniny v zahrievacoch difúznej st'avy“. Chemické Zvesti, Bratysława, mies., t. 3, Nr 3, marz. 49, s. 65. A5, 6 str., 1 wyk., 9 poz. bibl. — Dyskusja metod zapobiegania powstawaniu inkrustacji w wyparkach, przez właściwe prowadzenie stopniowego, wstępnego wytrącania. Omówiono prawidłową pracę aparatury w wypadku stosowania tej metody.

245x 544.83:665.4 L1 — 2,51

Alexander J. Jr., Pfeiffer C. (Houdry Process Corporation, Marcus Hook, Pa). **Mikrooznaczanie liczby oktanowej olejów motorowych.** „Microdetermination of Knock Characteristics of Motor Fuels“. Anal. Chem. t. 22, Nr 3, marz. 50, s. 476. A4, 4 str., 5 wyk., 2 tabl., 3 poz. bibl. — Opracowano aparaturę pozwalającą na oznaczenie liczby oktanowej w próbce 20 ml oleju z dokładnością zbliżoną do metody znormalizowanej.

- Aparatura i Materiały Konstrukcyjne
- 246x 53(064):54.083:66.02 L1 — 2,51
 Fisk N. R. (F. C. S.). **Niektóre nowe przyrządy wystawione na 34-ej wystawie Towarzystwa Fizycznego.** „Some New Instruments Seen at the Physical Society's 34-th Exhibition“. *Paint Technology*, Pinner Middl., mies., t. XV, Nr 173, maj 50, s. 206. A4, 1,5 str. — Omówiono ogólnie szereg nowych przyrządów pomiarowych stosowanych w przemyśle chemicznym i laboratoriach. Przyrządy te wyprodukowano w Anglii i demonstrowano na 34-ej wystawie Towarzystwa Fizycznego w Londynie (od 31 marca do 5 kwietnia 1950 r.).
- 247x 547.38.05:542.2 L1 — 2,51
 Ponomarew A. A. i Isaew Jn. B. (Kafedra org. chim. Saratowskiego Gosudarstw. Uniwersytetu im. N. J. Czernyszewskiego). **Aparat do otrzymywania ketenu.** „Aparat dla połączenia ketena“. *Zur. Příklad. Chim.*, Moskwa, mies., t. 23, Nr 2, luty 50, s. 222. B5, 2 str., 1 rys., 2 poz. bibl. — Opis aparatu laboratoryjnego do otrzymywania ketenu z acetonu w sposób ciągły. Aparat pracuje „samoczynnie“ i pozwala przy zachowaniu optymalnych warunków reakcji otrzymywać keten z wyd. 70 — 78%.
- 248x 665.5:543.87 L1 — 2,51
 Levin H., Morrison A. B., Reed C. R. (The Texas Company, N. Y.). **Fizykochemiczne mikro-metody oznaczeń produktów naftowych.** „Physicochemical Micromethods of Test for Petroleum Products“. *Anal. Chem.*, mies., t. 22, Nr 1, stycz. 50, s. 188. A4, 3 str., 3 rys., 2 wykr., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Opis aparatury i postępowania dla następujących oznaczeń skali mikro. Oznaczanie punktu kroplenia smarów, temperatury, krzepnięcia kwasów tłuszczowych oraz prężności par benzyny. W pierwszych dwóch metodach wystarcza 1 kropla próbki, a w trzeciej 1 ml płynu. Duża zgodność wyników z wynikami, uzyskanymi w skali mikro.
- 249x 66.02.001.1 L1 — 2,51
 Brown C. O. **Przyrządy i projektowanie.** „Equipment and Design“. *Ind. Eng. Chem.*, Easton, mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 55A. A4, 1,5 str. — Dyskusja zagadnienia zamiany systemu jednostek angielskich na metryczne. Korzyści płynące ze stosowania układu metrycznego.
- 250x 694.1.004:66 L1 — 2,51
 D'Incamps L. **Konstrukcje drewniane w przemyśle chemicznym.** „Constructions en bois dans l'industrie chimique“. *Chimie et Industrie*, Paryż, mies., t. 64, Nr 1, lip. 50, s. 52. A4, 5 str., 2 rys., 5 fot. — Konstrukcje drewniane są mniej czołe na działanie kwasów i innych środków korozyjnych, niż konstrukcje metalowe, a przede wszystkim żelazne. Podano szereg przykładów stosowania drzewa (np. w fabrykach kwasu siarkowego) przy wyzyskaniu ostatnich zdobyczy techniki, mianowicie przez zastosowanie żywic syntetycznych do łączenia poszczególnych części konstrukcji, zamiast nitowania lub skręcania na śruby.
- 251x 666.189.2:526.8 L1 — 2,51
 Jackson E. W. **Arkusze z tkaniny szklanej w kartografii.** „Glass Fibre Laminates in Cartography“. *Brit. Plastics*, mies., t. 22, Nr 253, 50, s. 272. A5, 9 str., 6 fot., 1 rys., 2 tabl. — Jako podłoże do rysunków kartograficznych używany być musi materiał o dużej stałości wymiarowej. Omówiono stawiane wymagania i przydatność rozmaitych materiałów. Obecnie używane arkusze emaliowanego cynku posiadają dużo niedogodności. Przy pomocy prostej techniki laboratoryjnej można wyrabiać z cienkiej tkaniny szklanej warstwowy materiał, impregnując ją polistyrenem, dwualyloftalenem lub żywicą „Nuron“ J. C. J. (matakrylowana żywicą alkydowa). Otrzymane wyniki są bardzo dobre.
- 252x 621.74.04 L1 — 2,51
 Kavanagh D. G. **Kapilarne zwięźnienie otworu wlotowego do wtysku.** „Pin Point or restricted Gating“. *British Plastics*, mies., t. 22, Nr 253, 50, s. 294. A5, 3 str., 4 rys. — Opis najkorzystniejszego kształtu kanalików wlotowych i wymiarów kapilarnie zwięźnionego otworu wlotowego przy prasowaniu wtyskowym.

IX. ZWIĄZKI WIELKOCZĄSTECZKOWE I TWORZYWA SZTUCZNE

253x 679.5:338(42) L1 — 2,51

Produkcja materiałów plastycznych w Wielkiej Brytanii. „Output of Plastics in Britain“. *Brit. Plastics*, Londyn, mies., t. 22, Nr 250, marz. 50, s. 115. A5, 3 str., 8 wykr., 1 tabl. — Graficzne i tabelaryczne zestawienie, obrazujące produkcję brytyjską w latach 1941—1948.

254x 679.5.004.14:617 L1 — 2,51

Blaine G., M. D. **Najnowsze postępy w dziedzinie plastyków chirurgicznych.** „Recent Advances in Surgical Plastics“. *Brit. Plastics*, mies., t. 22, Nr 249, luty 50, s. 55. A5, 7 fot., 28 poz. bibl. — Przegląd postępu w ostatnich 5 latach w dziedzinie chirurgicznego zastosowania metakrylanu metylu, alkoholu poliwinylowego, polichlorku winylu, mas plastycznych celulozowych, poliamidów, politenu i materiałów termoutwardzalnych, z powołaniem się na literaturę medyczną.

255x 541.24:679.5 L1 — 2,51

Dupré A. (Shawinigan Chemicals Ltd., Canada). **Struktura molekularna i rozpuszczalność octanu poliwinylu, alkoholu poliwinylowego, oraz acetylowanego alkoholu poliwinylowego.** „Molecular Structure and Solubility of Polyvinyl Acetate, Polyvinyl Alcohol and Reactylated Polyvinyl Alcohol“. *Brit. Plastics*, Londyn, mies., t. 22, Nr 249, 50, s. 89a. A5, 10 str., 6 fot., 4 wykr., 4 tabl., 3 poz. bibl. — Przebieg zjawisk, zachodzących w strukturze molekuł przy hydrolizie polioctanu winylu do alkoholu poliwinylowego, wyjaśnia przyczynę kontrowersji, powstałej na skutek oznaczenia c. cz. alkoholi poliwinylowych metodą, opartą na pomiarach lepkości. Przyczyna błędnego interpretowania niżej uzyskiwanych wyników polegała na nietypowych właściwościach roztworów alkoholi poliwinylowych. Okazało się, że część makromolekuł alkoholu poliwinylowego występuje w wodzie w postaci zawiesiny, a część jako roztwór rzeczywisty. Spostrzeżenia autora poparte są badaniami z pomocą mikroskopu elektonowego i ultramikroskopu.

Związki wielkocząsteczkowe i Tworzywa Sztuczne

- 256x 542.952.6:542.92
Korszak W. W. (Instytut Organiczkiej chemii Akademii Nauk ZSRR). **Z dziedziny związków wielkocząsteczkowych. Komunikat XXVI (1). O pewnej właściwości procesu destrukcji chemicznej związków wielkocząsteczkowych.** „Iz oblasti vysokomolekuljarnych soedinenij. Soobszczenie XXVI (1). Ob odnoj osobennosti processa chemiczskoj destrukcji vysokomolekuljarnych soedinenij“. Izv. AN ZSRR, Chim., Nr 1, stycz.-lut. 50, s. 51. B5, 5 str., 5 wykr., 2 tabl., 16 poz. bibl.—Przeanalizowano zagadnienie zmiany współczynnika polimeryzacji i ciężaru cząsteczkowego związków wielkocząsteczkowych w procesie destrukcji chemicznej. Wykazano, że związki o dużym ciężarze cząsteczkowym ulegają silniejszej destrukcji.
- 257x 678.4.004 L1 — 2,51
Gall W. M. **Przerób ebonitu (z kauczuku naturalnego i syntetycznego).** „The Compounding of Hard Rubber (Natural and Synthetic)“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz.-marz. 50, s. 266. A5, 14 str., 6 wykr., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Chemizm oraz metody przerobu i zastosowania ebonitu naturalnego i syntetycznego.
- 258x 678.028:66.097.4 L1 — 2,51
Schaefer W. **Barwne reakcje niektórych stosowanych przyspieszaczy.** „Color Reactions of Some Accelerators in Current Use“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz.-marz. 50, s. 292. A5, 7,5 str., 2 tabl., 3 poz. bibl. — Przyspieszacze (Wulkanizatory) wykazują barwne reakcje z solami miedziowymi. Ponieważ barwne produkty reakcji poszczególnych przyspieszaczy różnią się kolorami — można tym sposobem rozróżnić poszczególne związki.
- 259x 543:678.1:677.06 L1 — 2,51
Blow E. M. **Oznaczanie małych ilości gumy w materiałach włókienniczych.** „The Estimation of Small Percentages of Rubber in Fibrous Materials“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz.-marz. 50, s. 300. A5, 3 str. — Zestawienie trzech kierunków oznaczania: a) drogą niszczenia włókien odczynnikami chemicznymi nie niszczącymi kauczuku, b) drogą utlenienia kauczuku w kierunku łatwiejszego wyekstrahowania go rozpuszczalnikami oraz c) drogą zastosowania rozpuszczalników dla usunięcia kauczuku bez naruszenia włókien.
- 260x 678.7:678.02:547.2 L- — 2,51
La Verne E. Cheyney (Batelle Memorial Institute, Columbus, Ohio). **Plastyfikatory dla polarnych kauczuków syntetycznych.** „Plasticizers for Polar Synthetic Rubbers“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz.-marz. 50, s. 217. A5, 11,5 str., 5 wykr., 3 tabl., 18 poz. bibl. — Plastyfikacja kauczuków polarnych jest zagadnieniem złożonym z uwagi na niejednorodność struktury polimerów dienowych i kopolimerów oraz innych dodatków, jak np. sadzy. Wyniki dotychczasowych badań są przeto sprzeczne i niedostateczne. Najbardziej przydatne dla tej klasy kauczuków okazały się plastyfikatory typów: eterów, etero-estrów, nityli i nienasyconych związków.
- 261x 678.7.004.6 L1 — 2,51
Mesrobian R. B., Tobolsky A. V. (Princetown University, Princetown). **Wpływ czynników chemicznych na starzenie GR-S pod wpływem ciepła.** „Effect of Chemical Agents on Heat Deterioration of GR-S“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz.-marz. 50, s. 205. A5, 12 str., 8 wykr., 5 tabl., 5 poz. bibl. — Wpływ 16 czynników chemicznych na starzenie GR-S pod wpływem ciepła. Jako kryteria stosowano konwencjonalne metody oraz współczynniki absorpcji tlenu. Trudności porównywania wyników badań laboratoryjnych ze zmiłanami własności tego kauczuku syntetycznego wskutek naturalnego starzenia.
- 262x 678.02 L1 — 2,51
Van Rossen A. (Rubber Inst. T. N. O., Delft, Holland) Hoekstra J. (Centr. Chemic. Develop. Depart., N. V. Philips, Eindhoven, Holland). **Mastykacja kauczuku.** „Mastication of Rubber“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz.-marz. 50, s. 185. A5, 11 str., 8 wykr., 10 tabl., 14 poz. bibl.—Pomiary plastyczności plastometrem Williamsa i parowym potwierdziły znany wpływ czasu, temperatury i zużytej energii na surowy kauczuk mastykowany w walcach. Przechowywanie kauczuku przez dłuższy czas wpłynęło tylko nieznacznie na utwardzanie; przechowywanie w wyższych temperaturach wpływało na zmiany własności tylko w ciągu pierwszych dni. Zakres mastykacji ma tylko nieznaczny wpływ na starzenie kauczuku.
- 263x 534.22.16:547.9.02:678 L1 — 2,51
Natta G., Baccaredda N. **Szybkość rozchodzenia się ultradźwięków a kształt drobin wysokich polimerów.** „The Velocity of Propagation of Ultrasonic Waves and the Molecules of High Polymers“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz. — marz. 50, s. 151. A5, 12 str., 8 tab., 14 poz. bibl. — Szybkość rozchodzenia się ultradźwięków dla makrodrobin liniowych zgadza się z wartościami obliczonymi z równania Rao. W wypadku drobin silnie rozgałęzionych znalezione szybkości są znacznie niższe od obliczonych. Dla substancji nisko molekularnych odchylenia te są mniejsze. Przez porównanie substancji wykazujących zgodność z regułą Rao i wykazujących odchylenia wprowadzono współczynnik kształtu, który równy jest jedności dla drobin nie rozgałęzionych lub o niewielkiej ilości łańcuchów bocznych. Inne substancje mają współczynnik kształtu następującego: buna — 0,82 do 0,84, polimetylometakrylan — 0,63, kauczuk naturalny — 0,89 do 0,90, polistyren — 0,79.
- 264x 631.46:678.06 L1 — 2,51
Blaks J. T., Kitchin D. W. **Działanie mikroorganizmów gleby na izolację kauczukową.** „Effect of Soil Microorganisms on Rubber Insulation“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz. — marz. 50, s. 117. A5, 20 str., 4 wykr., 10 mikrogr., 1 tabl., 18 poz. bibl. — Porównanie zachowania się izolacji gumowych w glebie sterylnej i zakażonej wykazało, że powodem niszczenia izolacji gumowych są mikroorganizmy gleby. Miarą niszczenia w celach porównawczych był gwałtowny spadek oporu izolacji. Wykazano w kilku wypadkach zaatakowanie izolacji bez zmian jej zewnętrznego wyglądu. Podatność różnych kauczuków na niszczące działanie mikroorganizmów rośnie w kierunku: gutaperka, kauczuki syntetyczne, kauczuk naturalny.

Związki wielkocząsteczkowe i Tworzywa Sztuczne

X. ZWIĄZKI BIOLOGICZNE CZYNNY

- 265x 600.26:620.172:678.1 L1 — 2,51
Flechter W. P. Niektóre zagadnienia klasyfikowania i badania kauczuku surowego. „Some Problems Involved in the Grading and Testing of Natural Rubber. A. Progress Report“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz. — marz. 50, s. 107. A5, 10 str., 2 fot., 1 rys., 7 wykr., 3 tab., 3 poz. bibl. — Do klasyfikowania kauczuku naturalnego pożądane jest stosowanie tylko jednego kryterium. Autorzy proponują do tego celu badanie rozciągłości pod stałym obciążeniem. Opis znormalizowanej metody. Najbardziej przydatną mieszanką porównawczą jest mieszanka z merkaptobenzotiazoleu i dwufenyloguanidyną, odporna na wilgoć.
- 266x 678.7:547.315.2 — 9.02 + 547.538.141.9.02 L1 — 2,51
Hart E. J., Meyer A. W. Badania promieniami podczerwonymi struktur 1,2 i trans-1,4-polibutadienu-styrenu, kopolimeryzowanych w różnych temperaturach. „Infrared Studies of 1,2-and Trans 1,4-Structure of Polybutadiene and Butadiene - Styrene Copolymers Polymerized at Various Temperatures“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1 stycz.—marz. 50, s. 98. A5, 9 str., 9 wykr., 1 tabl., 13 poz. bibl. — Oznaczono addycję 1,2 i trans-1,4-polibutadienu polimeryzowanego w zakresie temperatur —19° do 97°C oraz kopolimerów butadienu i styrenu wykonanych w —18°, 5° i 50°. Addycja trans 1,4 sta, 1,2 maleje z obniżeniem temperatury polimeryzacji. W temperaturze 19° zasadniczo cały produkt jest obecny w stanie addycji trans-1,4.
- 267x 678.028 L1 — 2,51
Dogatkin B., Karmin B. Badania w dziedzinie wulkanizacji kauczuku. Zjawisko optimum wulkanizacji w mieszaninach o dużym udziale czynnika wulkanizującego. „Investigations in the Field of Rubber Vulcanization. Phenomenon of Vulcanization Optimum in Mixtures with a Large Proportion of Constructive Agent“. Rubber Chemistry a. Technol., Lancaster, kwart., t. 23, Nr 1, stycz. — marz. 50, s. 1. A5, 8 str., 7 wykr., 1 tab., 5 poz. bibl. — Zjawisko optymalnej wulkanizacji wpływa z faktu, że proces ten łączy w sobie przeciwstawne reakcje — rozbudowy struktury i jej odbudowy. Równanie na wyrażenie kinetyki wytrzymałości podczas wulkanizacji, które okazało się przydatne dla mieszanek zawierających 3% siarki, dla 7% zawartości siarki nie spełniało założeń. W tym ostatnim przypadku zjawisko optimum wulkanizacji związane jest z utworzeniem gęstej siatki przestrzennej, która przeciwdziała krystalizacji kauczuku. Dlatego zjawisko optymalnej wulkanizacji występuje zanim siarka zostanie całkowicie związana z kauczukiem.
- 268 541.128:542.952.6:547.31 — 92 L1 — 2,51
Rose J. D., Statham F. S. (Imperial Chemical Industries Ltd Research Laboratories). Reakcje acetyleny. Część VI. Trimeryzacja związków etynylowych. „Acetylene Reactions. Part VI. Trimerisation of Ethynyl Compounds“. J. Chem. Soc., Londyn, mies., stycz. 50, s. 69. B5, 2 str., 6 poz. bibl. — Zbadano reakcje polimeryzacji fenyloacetyleny i fenyloetynylokarbinolu wobec nowego typu katalizatora niklowego dwukarbonylodwu (trójfenylofosfino)niku, [(C₆H₅)₃P]₂. Ni(CO)₂ Polimeryzacja prowadzi do powstania trimerów. Podano metodę otrzymywania katalizatora.
- 269x 566.8:637.1:547.72 L1 — 2,51
Fiedler J. (Instytut Chemiczny w Pradze). Wpływ furacyny na mikroflorę mleka. „Pousobeni furacinu na mikrofloru mléka“. Chemický Obzor, Praga, mis., t. 25, Nr 2, luty 1950, s. 17. A₄, 4,1 str., 9 tabl., 4 poz. bibl. — W badaniach nad wpływem antybiotyków i podobnych substancji obserwowano działanie furacyny podczas rozkładu pewnych składników mleka przez mikroorganizmy. Działanie furacyny jest zależne od stopnia zakażenia mleka i od temperatury. Zaobserwowano negatywny wpływ furacyny na działalność mikroflory proteolitycznej. Furacyna nie rozkłada się w wyższych temperaturach. Mleko przechowywane w 30° i pasteryzowane w 65° przez ½ godz. nie ulega zakwaszeniu w ciągu 24 godzin.
- 270x 541.128:547.5:615.1 L1 — 2,51
Dornow A., Boberg F. (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover). „O pewnych eterach 2-nitro - 1,2-dwufenylo-etanolu i ich produktach redukcji“. „Über einige Äther des 2-nitro 1,2-Diphenyl - Äthanols und ihre Reduktionsprodukte“. Chem. Ber., Weinheim, dwumies., t. 83, Nr 3, maj 50, s. 261. A5, 3,5 str., 3 poz. bibl. — Otrzymywanie eterów 2-nitro-1,2-dwufenylo-etanolu przez przyłączenie odpowiednich alkoholi do α-nitro-stilbenu. Badanie powstających diastereo-izomerów. Otrzymywanie amino-eterów przez katalityczną redukcję, oraz ich działanie fizjologiczne.
- 271x 547.425.1:547.917 L1 — 2,51
Zinner H. (Institut für Organische Chemie der Universität Jena). „Notatka o merkaptalach d-ribozy“. „Notiz über. Merkaptoale der d-Ribose“. Chem., Ber., Weinheim, 2-mies., t. 83, Nr 3, maj 50, s. 275. A₅, 2 str., 5 poz. bibl. — D-riboza daje z merkaptanami i kwasem solnym merkaptale, z których dwu-n-propylo - i dwu izobutylo - merkaptal stosuje się przy identyfikowaniu d-ribozy.
- 272x 647.07:547.789 + 547.854.5 L. — 2,51
Beyer H., Höhn H. (Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald). „Tiazole. Część IV. Próby syntezy kwasów tiazolobarbiturowych“. „Über Thiazole, IV Mittel.: Versuche zur Synthese von Thiazolylbarbitursäuren“. Chem. Ber., Weinheim, 2-mies., t. 83, Nr 1, luty 50, s. 14. A5, 6 str., 12 poz. bibl. — Wprowadzenie pierścienia tiazolowego w pozycję 5 kwasu barbiturowego. Badanie powstałych związków jako środków nasennych. Metody przeprowadzania produktów pośrednich w kwasy tiazolobarbiturowe.
- 273x 544.8:547.918 L1 — 2,51
Kofler L. „Mikroskopowe stwierdzenie g-strofantyny (Quabain)“. „Zum mikroskopischen Nachweis von g. Strophantin“. Mikrochemie ver. Mikrochim Acta, t. 35, Nr 1, stycz. 50, s. 83. B5, 6 str., 4 fot., 1 tabl. — Zależnie od warunków, g-strofantyna daje cztery hydraty, różniące się budową krystaliczną. Opisana metoda polega na otrzymaniu tych hydratów i porównaniu ich wyglądu z załączonymi fotografiami.

Związki biologiczne czynne

- 274x 543.8:544.6 L1 — 2,51
 Freytag H. Zastosowanie lampy kwarcowej „Original Hanau” do analizy jakościowej. II. Fotoanalityczne wykrywanie zasady „Castrix” (2-chloro - 4-dwumetyloamino - 6-metylopirimidyny). „Über die Anwendung der „künstlichen Hohen Sonne - Original Hanau“ in der qualitative Analyse. II. Photoanalytischer Nachweis der Castrix-Base (2-Chlor - 4-dimethylamino - 6-methylpyrimidin“. Z. anal. Chem., t. 129, Nr 3/5 49, s. 366. Bs, 6,5 str., 1 rys. — Sposób jakościowego oznaczania środka do zwalczania myszy: 2-chloro - 4-dwumetyloamino-6-metylopirimidyny, polegający na ekstrakcji tego związku przy pomocy chloroformu lub benzenu. Wyciąg daje w nadfiolecie charakterystyczną niebieską fluorescencję.
- 275x 544.8:547.94 L1 — 2,51
 Kröllner E. (Untersuchungsanstalt, Frankfurt a/M.). **Możliwość identyfikacji i odróżniania alkaloidów i innych roślinnych związków czynnych za pomocą prostej barwnej reakcji.** „Eine Möglichkeit zur Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und anderen pflanzlichen Wirkstoffen auf Grund einer einfachen Farbereaktion“. Z. anal. Chem., t. 129, Nr 3, 49, s. 242. Bs, 4 str., 1 tabl. — Barwna metoda identyfikacji i odróżniania alkaloidów i związków czynnych pochodzenia roślinnego polega na reakcji z mieszaniną roztworów kwasu nadchlorowego i nadrenianu potasowego, w wyniku której powstają charakterystyczne zabarwienia, inne na zimno niż po ogrzaniu.
- 276x 545.8:577.16 L1 — 2,51
 Diemair W., Manderscheid G. (Inst. f. Lebensmittelchemie, Frankfurt a/M.). **Ilościowe oznaczenie witaminy D.** „Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D“. Z. anal. Chem., t. 129, Nr 3, 49, s. 254. Bs, 13 str., 4 rys., 10 tabl. — Opracowano fotometryczną metodę ilościowego oznaczania witaminy D w tłuszczach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, w mleku, pożywkach dla dzieci, w drożdżach i preparatach farmaceutycznych. Dokładność do 15/2,8 ml CHCl₃. Dokładny opis wykonywania analizy różnych produktów.
- 277x 543.867:614.3 L1 — 2,51
 Wanka J. K., Herout V. **Przyczynki do analizy lekarstw.** „Prispevky k analyse léciv“. Chem. Listy, Praga, mies., t. 43, Nr 3, 10 marz. 49, s. 58. A4, 10 str., 1 rys., 10 wyk., 17 tabl., 34 poz. bibl. — Opracowano nową metodę oznaczania kwasu l-askorbinowego w lekarstwach, sokach owocowych i innych materiałach pochodzenia naturalnego. Metoda opiera się na utlenianiu kwasu l-askorbinowego za pomocą tioniny i podobna jest do metody błękitu metylenowego. Metoda opracowana jest szczególnie dogodna dla małych stężeń kwasu l-askorbinowego.
- 278x 545.8:547.912:577.16 L1 — 2,51
 Bencze B. (Zentral-Versuchsstation Budapest). **Oznaczanie karotenoidów o działaniu witaminy A przy pomocy analizy chromatograficznej.** „Die Bestimmung von Carotinoiden mit vitamin A — Wirkung mittels der chromatographischen Analyse“. Z. anal. Chem., t. 129, Nr 3, 49, s. 246. Bs, 8 str., 1 rys., 2 tabl. — Znalezienie optymalnych warunków analizy chromatograficznej karotenoidów. Podanie sposobu wykonywania analizy. Opis i rysunek aparatu.
- 279x 545.84:547.912:614.31 L1 — 2,51
 Cooley M. L. (Larcc Research Farm Laboratory, General Mills, Ins., Rossford Ohio), Kochn R. C. (Products Control Department, General Mills, Inc., Minneapolis, Minn.). **Chromatograficzne oznaczanie karotenu w produktach spożywczych.** „Chromatographie Estimation of Carotene in Feeds and Feed Ingredients“. Anal. Chem., t. 22, Nr 2, luty 50, s. 322. A4, 4 str., 1 wyk., 7 tabl., 14 poz. bibl. — Metoda polega na ekstrakcji toluenem, etanolem i octanem etylu, chromatograficznym wydzielaniu z eteru naftowego na kolumnie z tlenku magnezu i ziemi Hyflo Super-Cel, wymyciu roztworem acetonu w eterze naftowym i oznaczeniu spektrofotometrycznym w tym roztworze.
- 280x 543:615.2/3 L1 — 2,51
 Marsh M. M., Hitly W. W. (Eli Lilly Company, Indianapolis, Ind.). **Leki syntetyczne i naturalne.** „Pharmaceuticals and natural drugs“. Anal. Chem., t. 22, Nr 2, luty 50, s. 245. A4, 7,75 str., 288 poz. bibl. — Przegląd najnowszych metod analitycznych leków naturalnych i syntetycznych.
- 281x 545.82:543.867 L1 — 2,51
 Mc Gillivray W. A. (Massey Agricultural College, University of New Zealand Palmerton North, N. Z.). **Oznaczanie witaminy A w obecności substancji przeszkadzających.** „Estimation of vitamine A in the presence of interfering materials“. Anal. Chem., t. 22, Nr 3, marz. 50, s. 494. A4, 1 str., 1 wyk., 1 poz. bibl. — Podano sposób obliczania wyników przy oznaczaniu spektrograficznym witaminy A w obecności częściowo utlenionego karotenu.