



Emulsje i zawiesiny substancji owadobójczych

B. Planeta

Podano typy emulsji i zawiesin substancji owadobójczych oraz metody ich przygotowywania.

Описаны разные типы эмульсий и суспензии фитофармацевтических веществ и методы их получения.

Existing types of emulsions and suspensions of insecticides and methods of their preparation has been given.

Związki organiczne, stosowane jako środki owadobójcze, są przeważnie substancjami trudno rozpuszczalnymi i warunkiem skutecznego ich działania jest największe rozwinięcie powierzchni. Cel ten bywa osiągnięty przez mechaniczne rozdrobnienie i używanie w postaci pyłów albo przez sporządzanie wodnych zawiesin i emulsji.

Ten ostatni sposób, w porównaniu z pierwszym, ma szereg zalet. Najważniejsze z nich to łatwość regulowania stężeń substancji czynnej i większa trwałość w stosunku do prądów powietrza.

Emulsje są jedną z postaci układów, w którym faza rozproszona i ośrodek dyspersyjny są cieczami. Są to układy nietrwałe, posiadające pewien zapas wolnej energii. Energię tę można określić jako pracę włożoną na pokonanie sił napięcia powierzchniowego w celu uzyskania nowej wolnej powierzchni.

Układy dyspersyjne dążą do takiego stanu, przy którym energia ta osiągnie swoją najmniejszą wartość. Odbywa się to na drodze zmniejszenia powierzchni granicznej (łączenie się cząstek rozproszonych), lub też przez zmniejszenie wolnej energii międzyfazowej wskutek nagromadzenia na powierzchni rozdziału pewnych cząstek (adsorbcja).

Tego rodzaju cząstki, posiadające własności gromadzenia się na powierzchni rozdziału i wy-

bitnego zmniejszania napięcia międzyfazowego, noszą nazwę emulgatorów.

Emulgatorami są przeważnie związki o charakterystycznej budowie składające się z części niepolarniej, hydrofobowej, oraz z polarnej grupy atomów, ulegających pod wpływem wody hydratacji i posiadające przez to właściwości hydrofilowe. Część hydrofobową stanowi zazwyczaj alifatyczny lub alifatyczno-aromatyczny łańcuch o kilkunastu atomach węgla, drugą częścią hydrofilową może być jedna lub więcej grup polarnych, jak; COOH, CONH₂, CH₂OH, SO₃H, OSO₃H itp.

RODZAJE EMULSJI

Istnieją dwa rodzaje emulsji: olej w wodzie, oznaczany symbolem O/W, gdzie olej jest fazą rozproszoną, a woda ośrodkiem dyspersyjnym, oraz emulsja typu woda w oleju oznaczona W/O, gdzie woda jest fazą rozproszoną w olejowym ośrodku dyspersyjnym. Podczas inwersji, czyli przechodzenia emulsji jednego typu w drugi, dwa te rodzaje mogą istnieć obok siebie, jako tzw. emulsja powójna.

Pod nazwą olej należy rozumieć tu jakąkolwiek ciecz lub roztwór nierozpuszczalny w wodzie.

Warunki tworzenia się emulsji typu W/O lub O/W zależą:

1. od rodzaju emulgatora. Emulgatory rozpuszczalne w oleju, a nierozpuszczalne w wodzie, dają przeważnie typ emulsji W/O i na odwrót, emulgatory rozpuszczalne w wodzie sprzyjają powstawaniu emulsji typu O/W,

2. od ilości wody. Pewne kategorie emulgatorów, rozpuszczalne zarówno w wodzie jak i w oleju, mogą dawać jedną lub drugą postać emulsji. Wtedy, wobec małej ilości wody, poniżej 25%, przeważają tendencje tworzenia się emulsji typu W/O, a przy większej ilości wody, powyżej 45% — typu emulsji O/W. W obszarze pośrednim między 25% i 45% zawartości wody, powstaje jeden lub drugi typ emulsji zależnie od stosunków ciężarów właściwych, lepkości, stałych dielektrycznych składników i pH roztworu. (2)

Do celów owadobójczych stosuje się zwykle emulsje typu O/W.

Metody otrzymywania emulsji. Emulsje mogą być otrzymywane przez zastosowanie emulgatorów lub też drogą daleko posuniętego rozdrobnienia cząstek bez użycia emulgatorów.

W pierwszym przypadku dobieramy taki emulgator, aby napięcie międzyfazowe zredukować do możliwie małej wartości. Pomiar napięcia można wykonać, używając tensjometru du Nouy'a lub stalagmometru.

Dobre emulgatory obniżają napięcie międzyfazowe do ok. 1 dyn/cm. tak np. między olejem parafinowym i 1%-owym roztworem mydła trójetanolooleinowego napięcie międzyfazowe wynosi ok. 0,5 dyn/cm, podczas gdy dla tego samego oleju z czystą wodą wartość napięcia międzyfazowego wynosi 43,9 dyn/cm. (5). Zwykle całkowitą ilość emulgatora rozpuszcza się w jednej fazie i stopniowo wprowadza do niej drugą fazę, stosując intensywne mieszanie. Szczególnie ważny jest początkowy moment tzw. „zawijania się” emulsji. Następuje wtedy wyraźne zgęstnienie mieszaniny i mieszać należy tak długo, aż nastąpi całkowite rozdrobnienie fazy rozproszonej. Są to optymalne warunki rozdrabniania, ponieważ przy znacznej gęstości masy następuje jakby rozcieńczenie cząstek. Wprowadzenie na początku zbyt dużej ilości drugiej fazy może uniemożliwić otrzymanie trwałej emulsji.

Inny sposób polega na rozpuszczeniu całej ilości emulgatora w części fazy pierwszej, następnie dodanie (stopniowo) całej ilości drugiej i w końcu — resztę fazy pierwszej.

W pewnych przypadkach pozostawia się część emulsji z poprzedniej szarży i do niej wprowadza się równocześnie oba składniki emulsji. (2).

Urządzenia.

W skali laboratoryjnej stosowane są móżdziecze. Na większą skalę — mieszalniki z mieszadłami kotwicowymi lub innymi, najchętniej mieszadła propelerowe.

Przy dobrze dobranych emulgatorach można przy pomocy ręcznego mieszania wiosłem otrzymać wystarczająco trwałe emulsje.

Homogenizatory. — Są to urządzenia przeznaczone głównie do wyrównywania wymiarów cząstek fazy rozproszonej.

Emulsje otrzymane w zwykły sposób mają cząstki różnych wymiarów, co powoduje ich nietrwałość. Po przejściu przez homogenizator, gdzie emulsja pod znacznym ciśnieniem (kilkadziesiąt atmosfer) przeciska się przez bardzo wąskie szczeliny, następuje daleko idące rozdrobnienie i wyrównanie kuleczek fazy rozproszonej.

Młyny koloidalne. Znajdują coraz szersze zastosowanie. Z dwóch typów: uderzeniowe i tarciove — te ostatnie są najodpowiedniejsze do sporządzania emulsji i zawiesin substancji owadobójczych. Zasada działania polega na przepuszczaniu składników emulsji lub zawiesiny między wirującymi szorstkimi powierzchniami (obie lub jedna ruchome). Droga przepływu jest stosunkowo długa, a odległość między powierzchniami rzędu 0,05 mm, obroty 1000—2000 na minutę. (6).

W odniesieniu do substancji owadobójczych jest to urządzenie bardzo właściwe. Pozwala wytwarzać np. z sześćchloro-cykloheksanu i wody skoncentrowane zawiesiny zawierające do 20% gamma izomeru. Otrzymane emulsje są zupełnie trwałe i przed użyciem wymagają jedynie rozproszania odpowiednią ilością wody. Mogą być w ten sposób pominięte rozpuszczalniki, których obecność jest niepożądana dla roślin. (3)

Ultradźwięki. (System magnetostrykcyjny lub piezokwarcowy). Urządzenia te nie mogą być jeszcze obecnie stosowane do otrzymywania takich emulsji na skalę przemysłową. Jedynie drogie preparaty lecznicze są w ten sposób otrzymywane.

Na uwagę zasługują metody, które są prawdopodobnie powiązane z działaniem ultradźwięków powstałych wskutek kawitacji. Kawitacją nazywamy zjawisko polegające na tworzeniu

się pęcherzyków pary przy gwałtownym zmniejszeniu ciśnienia, np. podczas przepływu cieczy przez dyszę. Występuje ono wtedy, gdy ciśnienie spadnie poniżej prężności pary przepływającej cieczy. Dalszy wzrost ciśnienia powoduje skroplenie pęcherzyków pary czemu towarzyszą gwałtowne wstrząsy hydrauliczne.

Z tego powodu, np. strumień pary przegrzanej emulguje oleje bez dodatku emulgatorów. (9).

Mogłyby tu wchodzić w grę również mieszadła, powodujące kawitację, o bardzo szybkich obrotach i specjalnej konstrukcji. (7)

Trwałość emulsji. Następujące czynniki decydują o trwałości emulsji.

1. **Lepkość** (wiskoza) ma znaczenie podstawowe. Zwiększenie lepkości uzyskuje się przez:

- a) daleko idące rozdrobnienie fazy rozproszonej,
- b) zmniejszenie ilości ośrodka dyspersyjnego,
- c) dodatek koloidów ochronnych: gumy, kleje, dekstryna, skrobia, etery celulozy (tyloza) itp.

Należy nadmienić, że większość emulgatorów posiada w znacznym stopniu własności koloidalne.

2. **Wymiary cząstek.** Układ posiada tym większą trwałość emulsji, im mniejsze są wymiary cząstek. Przy wymiarach poniżej 1 mikrona ładunek elektryczny powodujący odpychanie się cząstek wywołuje wartość potencjału międzyfazowego ok. 60 mV. Występują tu już ruchy Browna zapobiegające sedymentacji.

Dobre emulsje o barwie niebiesko-białej mają wymiary cząstek ok. 0,1 mikrona, emulsje o barwie mleczno-białej — ok. 1 mikrona.

3. **Stosunek ciężarów właściwych składników emulsji.**

W trwałych emulsjach stosunek ten wynosi ok. 1.

4. **Właściwy stosunek objętości fazy rozproszonej i ośrodka dyspersyjnego.**

5. **Właściwości emulgatora** — emulgator powinien posiadać odpowiednią budowę (stosunek części hydrofilowej do hydrofobowej).

6. **Temperatura** — zwykle podwyższenie temperatury sprzyja rozbiciu emulsji (zmniejszenie lepkości). Zamarzanie wykazuje przeważnie wpływ ujemny. Każda emulsja ma swoje optymalne temperatury tworzenia się i przechowywania.

7. **pH roztworu** jest czynnikiem bardzo ważnym. Każda emulsja ma swoje optymalne pH. Pod tym względem najmniej wrażliwe są emulgatory jonowo nieczynne.

8. **Elektrolity** przeważnie mają wpływ ujemny. Cząstki fazy rozproszonej posiadają ładunek elektryczny, a dodatek elektrolitu prowadzi do rozładowania ich i koagulacji.

Z drugiej strony, elektrolity mogą chemicznie reagować z emulgatorem powodując powstawanie osadów. W pewnych przypadkach niewielki dodatek elektrolitu ma wpływ korzystny.

9. **Piana.** Wprowadzenie niewielkich ilości gazu (powietrza) wpływa na ogół korzystnie na trwałość emulsji.

Nie jest jednak wyjaśnione, czy pęcherzyki gazu tworzą odrębną fazę, czy też występuje tu zjawisko adsorpcji.

Typy emulgatorów. Można je podzielić na dwie klasy:

1. elektrolity koloidalne anionowe, lub kationowe,
2. nieelektrolity.

Elektrolity koloidalne anionowe są związkami, w których grupa niepolarna, nadająca własności powierzchniowe czynne, posiada w roztworach wodnych ładunek ujemny.

Najbardziej znanymi związkami tego typu są zwykłe mydła, — sole sodowe, potasowe, amonowe kwasów tłuszczowych (względnie niefenolowych).

Do zobojętnienia kwasów tłuszczowych używa się niekiedy zasad organicznych, jak etanolaminy, lub guanidynę. Mydła tego rodzaju dają emulsje typu O/W, są wrażliwe na twardą wodę, najlepiej działają w środowisku słabo alkalicznym (pH 8-7,7), poniżej pH 7 ulegają rozkładowi.

Do tej klasy trzeba zaliczyć sole kwasów żywiczych otrzymane przez zmydlenie kalafonii.

Spotykana w terenie woda o różnej niekiedy wysokiej twardości dyskwalifikuje mydła jako emulgatory do emulsji owadobójczych.

Mydła metali ziem alkalicznych i metali ciężkich (wapnia, magnezu, glinu, cynku, manganu, chromu, miedzi, ołowiu) są nierozpuszczalne w wodzie lecz rozpuszczają się w oleju dając emulsje typu W/O.

Większą odpornością na twardą wodę i środowisko kwaśne odznaczają się produkty sulfonowania kwasów tłuszczowych, estrów, alkoholi tłuszczowych i węglowodorów.

Działanie kwasu siarkowego na nienasycone wiązania kwasów tłuszczowych lub na grupy hydroksylowe hydroksykwasy i alkoholi prowadzi do otrzymania estrów kwasu siarkowego O—SO₃H.

Jeżeli w skład cząsteczki wchodzi rodnik aromatyczny lub stosuje się specjalne metody sul-

fonowania, to można otrzymać odpowiednie kwasy sulfonowe (grupa SO_3H).

Produkty sulfonowania zobojętnia się sodą, ługiem sodowym, amoniakiem, rzadziej trójeta-nolaminą.

Do tego rodzaju produktów należą:

1. olej turecki — produkt sulfonowania oleju rycynowego,
2. sulfotransy — produkty sulfonowania tranów i olejów rybnych,
3. sulfonowane kwasy tłuszczowe nienasycone,
4. sulfonowane tłuszcze, jak łój itp.,
5. sulfonowane alkohole tłuszczowe,
6. sulfonowane niepełne estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych,
7. sulfiniany alkyloarylowe — sole kwasów izopropylu lub butylo-naftalenosulfonowych (Nekale),
8. siarczany alkylów otrzymywane przez chlorosulfonowanie węglowodorów alifatycznych.

Zależnie od rodzaju surowca i przebiegu procesu sulfonacyjnego otrzymuje się w każdej grupie różnorodne gatunki; zachowanie lub niezachowanie wiązań podwójnych, ilość, położenie oraz rodzaj grup hydrofilowych (estry kwasu siarkowego czy kwasy sulfonowe) nadają otrzymanym produktom różne własności. Jako emulgatory do środków owadobójczych stosowane są najczęściej produkty wymienione w p. 1, 2, 6, 7.

Zbliżone do wyżej wymienionych są produkty kondensacji chlorobezwodników kwasów tłuszczowych z solami kwasów amino (wzgl. hydroksy) alkanosulfonowych (np. Igepony) lub z produktami hydrolizy ciał białkowych (np. Lamepony).

Tego rodzaju środki używane są do emulsji stosowanych w rolnictwie. Są one niewrażliwe na twardą wodę i kwaśne środowisko natomiast wadą ich jest wysoka cena.

Stosowane są w ilości 0,05 — 0,075% w stosunku do emulsji. (11).

Istnieje jeszcze wiele innych typów emulgatorów anionoaktywnych, które ze względów ekonomicznych nie są stosowane do środków owadobójczych.

Kationoaktywne emulgatory — związki hydrolizujące odwrotnie niż mydła (na hydrofobowy kation i hydrofilowy anion), również nie posiadają większego znaczenia. Przykładem tego rodzaju emulgatora może być chlorek acetylo-

dwumetylo-benzylu amonowy. (Triton K 60) (10).

Grupa emulgatorów jonowo-nieczynnych posiada duże znaczenie dla emulsji stosowanych w rolnictwie. W związkach tego typu nagromadzenie większej ilości słabo hydrofilowych grup OH pozwala zrównoważyć własności hydrofobowe rodników niepolarnych.

Jako związki w roztworach wodnych niejonizowane, odznaczają się wybitną odpornością na twardość wody i są mało wrażliwe na pH roztworów.

Do grupy tej należy b. wiele emulgatorów. Najważniejsze typy są następujące:

1. niepełne estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych. Używane są kwasy nasycone i nienasycone, zawierające powyżej 12 C. Z alkoholi stosuje się glikole i poliglikole, glicerynę i poligliceryny, pentaerytryt oraz alkohole otrzymywane przez redukcję cukrów prostych, jak sorbitol, mannitol i tp.
2. Monoestry obniżają napięcie międzyfazowe do 100 razy silniej niż dwuestry,
3. etery alkoholi tłuszczowych i poliglikoli,
4. eteroestry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych,
5. acetale wielowodorotlenowych alkoholi,
6. amidy otrzymywane z amin tłuszczowych i polihydroksykwasów,
7. etery alkylowanych fenoli i poliglikolów.

Ze względu na deficyt surowców tłuszczowych na specjalną uwagę zasługują w naszych warunkach emulgatory wymienione w p. 6. Otrzymuje się je działaniem tlenu etylenu na alkiłowane fenole. Do grupy hydroksylowej przyłącza się łańcuch $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\dots-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, którego długość można dowolnie regulować, nadając pożądane własności otrzymywanemu produktowi.

W badaniach nad doбором najodpowiedniejszego emulgatora do roztworów D.D.T. w ksylenie przeznaczonego do zwalczania insektów u żołnierzy armii amerykańskiej z ilości ok. 50-ciu wypróbowanych różnych środków został zakwalifikowany jako najodpowiedniejszy Triton 100-eter alkyloarylowy glikolu polietylenowego. (10).

Emulgatory mineralne. Subtelnie rozdrobnione ciała stałe jak: bentonit, siarka, węgiel, wodorotlenki glinu, żelaza, cynku, ołowiu, węglan wapnia, pył żelaza, cynku i inne, dają emulsje typu O/W. (2).

W literaturze nie znaleziono danych odnośnie możliwości stosowania tego rodzaju środków jako emulgatorów do emulsji dla rolnictwa.

ZAWIESINY

Zawiesiny są układami dyspersyjnymi cieciała stałe.

W odniesieniu do emulsji owadobójczych, fazą rozproszoną jest ciało stałe, a ośrodkiem dyspersyjnym ciecz (woda).

Zawiesiny można otrzymywać rozpuszczając produkt w odpowiednim rozpuszczalniku i postępować, jak przy wytwarzaniu emulsji.

Można również prowadzić proces emulgowania w temperaturze wyższej niż punkt topnienia rozpraszanego środka. Po zemulgowaniu stopione cząstki przejdą w stan stały.

Jeżeli produkt jest nierozpuszczalny w organicznych rozpuszczalnikach, można rozdrobnić go w młynie koloidalnym. W pewnych przypadkach produkt toksyczny wydziela się z roztworu wodnego w wyniku reakcji chemicznych. Od warunków prowadzenia tego procesu zależy otrzymanie wytrąconego osadu w postaci koloidalnej.

Badania emulsji. Najważniejsze oznaczenia są następujące:

1. wymiary cząstek bada się przy pomocy mikroskopu posiadającego podziałkę
2. trwałość na zamrażanie bada się przez zamrożenie i trzymanie kilka dni w niskiej temperaturze
3. trwałość na podwyższoną temperaturę bada się przechowując emulsję w termostacie. (1)

Literatura:

1. C. Young i K. Coons. Surface Active Agents. 1945.
2. H. Bennet. Practical Emulsions. 1947.
3. J. Bezobrazow i A. Mołczanow. Heksachloroetał. 1949.
4. C. Philipp. Technisch verwendbare Emulsionen. II 1939.
5. A. Chwala. Chemiczeskije Wspomagatelnyje Wieszczestwa w Tekstilnej Promyszlennosti. 1948.
6. Brajnes. Procesy i Aparaty Chemiczeskich Proizwodstw. 1947.
7. E. Sztrauf. Molekularnaja Fizika. 1949.
8. A. Kulman. Fiziczeskaja i koloidnaja Chimija. 1949.
9. I. Polotowski. Chem. Abstr. 562 h. 1947.
10. Howard, A. Jones, H. Fluno, Chem. Abstr. 4882 d. 1947.
11. Katalog F-my „Andreton Chemical Works“ Bodegraven, Holland.

6-chloro-3-aminofenol Synteza i własności tuberkulostatyczne

E. Borowski

Katedra Technologii Środków Leczniczych Politechniki Gdańskiej,
Kierownik Prof. Dr Zygmunt Leduchowski

Przeprowadzono syntezę 6-chloro-3-aminofenolu, związku analogicznego pod względem fizjologicznym do kwasu p-aminosalicylowego. Określono własności tuberkulostatyczne względem trzech szczepów saprofitycznych i jednego chorobotwórczego.

Подан синтез 6-хлор-3-аминофенола являющегося аналогом 4-аминосалициловой кислоты в смысле физиологического действия. Изучены туберкулёзостатические свойства по отношению к трем сапрофитическим и одному болезнетворному виду.

The synthesis of 6-chloro-3-aminophenol is described. Tuberculostatic properties against saprophytic and virulent strains were examined.

Od chwili odkrycia przez Lehmana w r. 1946 (1) silnych własności tuberkulostatycznych kwasu p-aminosalicylowego, otrzymanego po raz pierwszy przez jedną z firm niemieckiego przemysłu chemicznego (2) w r. 1889, datuje się szybki rozwój badań w dziedzinie wymienionego kwasu i jego pochodnych.

Prace autorów idą w dwu kierunkach: określenie znaczenia związku w terapii gruźlicy

oraz poszukiwanie pochodnych korzystniejszych od samego kwasu. Jak wiadomo, kwas p-aminosalicylowy ma pewne wady, jak: stosunkowo słaba czynność in vivo w porównaniu z nadzwyczaj silną in vitro, znaczna nietrwałość oraz drogie i skomplikowane metody otrzymywania.

Spośród zbadanych dotychczas związków najbardziej tuberkulostatycznym okazał się

sam PAS. Dają się zauważyć ciekawe zmiany własności tuberkulostatycznych w zależności od tego jakiego typu pochodnych użyto. Z ogłoszonych prac (3) wynika — co stwierdził Lehmann w roku 1946 (4), (5) — że w przypadku zastąpienia grupy karboksylowej przez jakąś inną, elektroujemną lub elektrododatnią, własności tuberkulostatyczne związku wybitnie maleją.

Pomiędzy zbadanymi związkami z inną niż karboksylowa grupą elektroujemną brak odpowiedniej pochodnej chlorowcowej. Otrzymanie 6-chloro-3-aminofenolu miało tę lukę wypełnić i stwierdzić czy powyższe przypuszczenie rozciąga się i na ten rodzaj elektroujemnych pochodnych. Jak się okazało otrzymany chlorowcowy związek własnościami tuberkulostatycznymi odbiega bardzo znacznie od pozostałych pochodnych tego typu.

Synteza 6-chloro-3-aminofenolu

6-chloro-3-aminofenol otrzymano przez redukcję odpowiedniego nitrozwiązku chlorkiem cynowym.

Substrat otrzymano drogą następujących reakcji. Przez destylację z pięciotlenkiem fosforu przygotowanego według Lumiere'a i Barbiera (6) o-acetaminofenolu otrzymano 2-metylobenzoxazol (7). Ten zaś poddano nitrowaniu w/g patentu niemieckiego (8). Stwierdzono przy tym, że podane w wymienionym patencie warunki nitrowania są niezgodne z rzeczywistością. Celem przeprowadzenia reakcji należy użyć 100% kwasu azotowego, a nie o 40°Be, jak zaleca patent.

W dalszym ciągu przez rozbitcie pierścienia heterocyklicznego (według tego samego patentu) otrzymano 6-amino-3-nitrofenol, który to związek przez zdwuazowanie i reakcję Sandmeyera przeprowadzono w 6-chloro-3-nitrofenol.

Redukcję 6-chloro-3-nitrofenolu przeprowadzono w sposób następujący:

w kolbie kulistej o poj. 100 ml umieszcza się 6,5 g 6-chloro-3-nitrofenolu i 32 ml wody. Mieszając, wlewa się roztwór 26 g chlorku cynowego w 52 ml stężonego kwasu solnego. Całość umieszcza się na łaźni wodnej i ogrzewa

tak długo, aż się osad nitrozwiązku klarownie rozpuści. Trwa to ok. 15 min. Dla dokończenia reakcji ogrzewa się roztwór przez dalsze 15 min, po czym studzi się mieszaninę, rozcieńcza 150 ml wody i zubożętnia sproszkowanym kwaśnym węglanem sodu. Wydzielony wodorotlenek cyny odsącza się na gorąco. Z ostudzonego przesącza wypadają śnieżnobiałe płatki, które przekryształizowuje się powtórnie z wody z dodatkiem węgla zwierzęcego. Wydajność 50%.

Otrzymany produkt został zidentyfikowany jako 6-chloro-3-aminofenol przez zdwuazowanie grupy aminowej i przeprowadzenie związku drogą reakcji Sandmeyera w 3, 6-dwuchlorofenol.

6-chloro-3-aminofenol krystalizuje z wody w postaci śnieżnobiałych, lśniących płatków o temp. topn. 152°C.

Rozpuszcza się niezmiernie trudno w eterze, nieco lepiej we wrzącym benzenie, miernie w gorącej wodzie, bardzo dobrze w alkoholu i dioksanie.

Własności tuberkulostatyczne

Badania, przeprowadzone przez Dr. T. Żebrowskiego w Zakładzie Ftizjologii Akademii Medycznej w Gdańsku, in vitro na szczepach saprofitycznych mycobacterium Pellegrino, mycob. Smegmae i mycob. 279, oraz na szczepie chorobotwórczym typu ludzkiego H₃₇RV wykazały, że badany związek hamuje wzrost prątków saprofitycznych w rozcieńczeniu rzędu 1:10⁵, a prątków chorobotwórczych w rozcieńczeniu rzędu 1:10⁶. Częściowe wstrzymanie wzrostu tych ostatnich daje się zauważyć jeszcze w rozcieńczeniu 1:10⁷.

Literatura:

- 1) J. Lehmann, Lancet 1946 : 15
- 2) Friedlaender „Fortschritte der Teerfarbenfabr.“ II, 139 : D.R.P. 50835 Ku 22
- 3) R. Hirt H. Hurni, Helv. Chim. Acta 1949, 378
- 4) J. Lehmann, Svenska Lakartidningen Nr 33(1946)
- 5) J. Lehmann, Revue Gen. des Science Tom liv, n° 9—10, 1947
- 6) Lumiere, Barbier. B. 33,785
- 7) Ladenburg. B.9.1526
- 8) D.R.P. 165 Akt. Gesellsch. f. Anilinfabr.

Otrzymywanie p-hydroksy-dwufenylu

A. Ziabicki

Opisano laboratoryjną metodę otrzymywania p-hydroksy-dwufenylu opartą na reakcji soli benzeno-dwuazoniowej z fenolem.

Описан лабораторный метод синтеза п-гидроксиdifенила, основанный на реакции бензоло-дiazониевой соли с фенолом.

A laboratory method of preparing p-hydroxy-diphenyl based on the reaction of benzene diazonium salts with phenol has been described.

Para - hydroksy - dwufenyl (4 - fenylo - fenol) jest produktem naturalnym występującym w niewielkich ilościach we frakcji fenantrenowej smoly pogazowej 1).



Związek ten otrzymywał na drodze syntezy Łaczinow (Petersburg 1873 r.), przez stapianie dwufenylu-4-sulfonianu potasowego z KOH 2) oraz rozkład zdwuazowanego p - amino - dwufenylu przez gotowanie z wodą 3).

Literatura podaje cały szereg reakcji w których powstaje p-hydroksy — dwufenyl bądź jako produkt główny, bądź jako uboczny.

P - hydroksy - dwufenyl można otrzymać w niewielkich ilościach przy syntezie fenolu 4,5), przez utlenianie chlorobenzenu 6), przez pirolizę fenolu 7), przez utlenianie związków litowo - dwufenylowych 8) oraz na drodze rozkładu kwasu p - dwufenylu - karboksylowego 9). Techniczne metody produkcji p - hydroksy - dwufenylu opierają się na katalitycznym utlenianiu cyklo - heksyl - fenolu 10), hydrolizie p - chloro - dwufenylu 11, 12) oraz stosowanym ostatnio z dużym powodzeniem sulfonowaniu dwufenylu 13, 14).

P - hydroksy - dwufenyl znajduje zastosowanie w produkcji lakierów 15) oraz jako plastifikator dla żywic poliwinylowych, polistyrenu 16) i poliamidów.

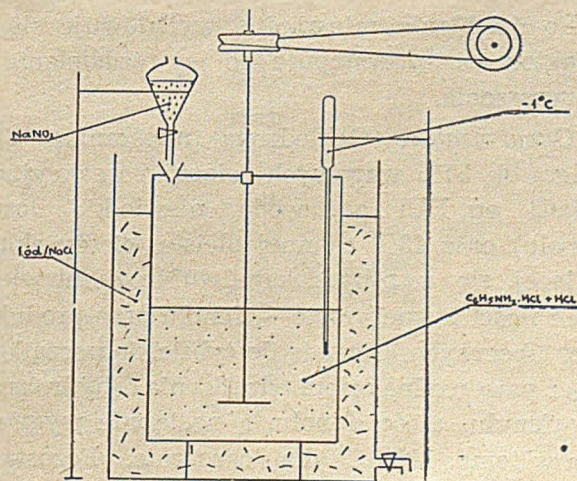
Praca nasza nastawiona była w kierunku opracowania laboratoryjnej metody syntezy p - hydroksy - dwufenylu przy zastosowaniu możliwie prostej aparatury i tanich, łatwych do otrzymania surowców.

Wyżej podane metody nie spełniały jednak wymaganych przez nas warunków, dając bądź to zbyt niskie wydajności, bądź wymagając stosowania skomplikowanej aparatury i drogich surowców, którymi nie rozporządzaliśmy.

Za punkt wyjściowy w opracowaniu dogodnej dla nas metody przyjęliśmy reakcję Hirscha 17, 18., 19) polegającą na reakcji soli benzeno-

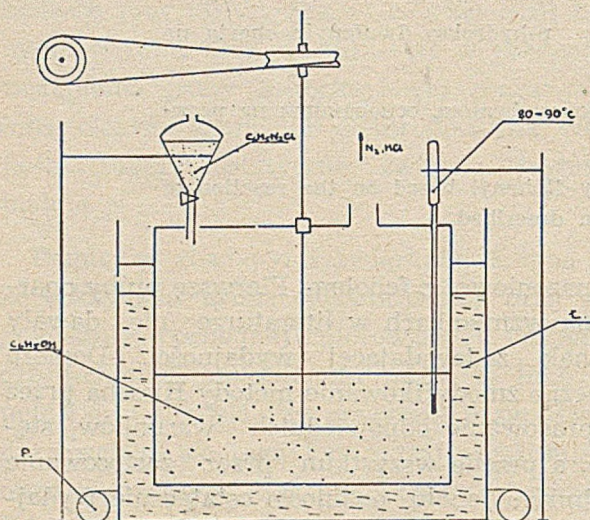
dwuazoniowej z fenolem. Pierwsze próby oparte na wzmiankach w literaturze nie dawały jednak zadawalającej wydajności. Dopiero znaczne zmodyfikowanie metody Hirscha przez rozpracowanie odpowiednich warunków, stężeń, a przede wszystkim przez zastosowanie nadmiaru fenolu, podniosło ostatecznie wydajność do ok. 30% teoretycznej (0,3 mola p - hydroksy - dwufenylu na 1 mol aniliny). Zmieniono również techniczne rozwiązanie syntezy przez zastosowanie wkraplania chlorku benzeno - dwuazoniowego do gorącego fenolu w specjalnym reaktorze.

Otrzymywanie. Ze 186 g (2mole) świeżo przedestylowanej aniliny i 475 g (5 moli) 38% HCl przygotowuje się chlorowoderek aniliny (I). Chlorowoderek oziębia się następnie mieszaniną lód/NaCl do temperatury ca 0° C, poczem dwuazuje wkraplając 138 g (2 mole) azotynu sodowego w nasyconym roztworze wodnym (II). Podczas dwuazowania utrzymuje się temperaturę —2° do 0° C. Czas dwuazowania 60 do 70 min. Do dwuazowania używa się kociołka ze stali kwasoodpornej z wkraplaczem, mieszadłem o napędzie elektrycznym i płaszczem, okrywającym mieszaninę oziębiającą (rys. 1).



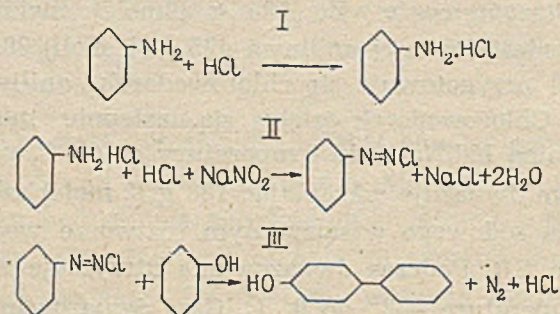
Rys. 1. Dwuazowanie

Tak otrzymany roztwór chlorku benzeno - dwuazoniowego szybko wkrapla się silnie mieszając do reaktora (rys. 2) zawierającego 329 g



Rys. 2. Reakcja soli dwuazoniowej z fenolem
Ł — łaźnia wodna; P — palnik gazowy

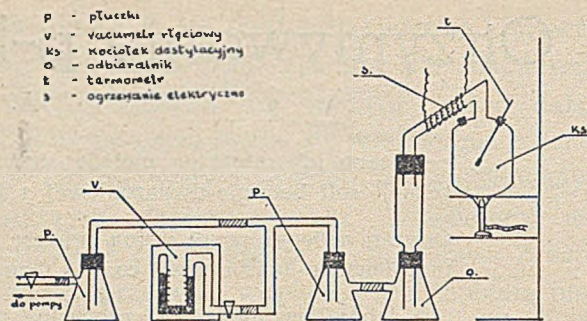
(3,5 mola) ogrzanego do temp. 70° C fenolu, gdzie następuje utworzenie p-hydroksy - dwufenyłu (III).



Temperatura reakcji: 70 — 90 ° C (ogrzewanie na łaźni wodnej). Czas reakcji: ca 45 min. Po wkropleniu całej ilości chlorku dwuazoniowego utrzymuje się jeszcze w ciągu 15 min. temperaturę i miesza dalej do zakończenia reakcji.

Po oziębieniu mieszaninę wyładowuje się z reaktora i przystępuje do jej rozdzielania i oczyszczenia.

Oczyszczanie. Ochłodzona mieszanina zawiera ok. 57% wagowych cieczy poreakcyjnej (NaCl . aq, HCl . aq, woda, niewielkie ilości fenolu) oraz 43% ciemnej oleistej cieczy składającej się z p-hydroksy-dwufenyłu niewielkich ilości izomeru orto—, fenolu oraz produktów ubocznych. Ciecz tę destyluje się początkowo z parą wodną celem odpędzenia o-hydroksy-dwufenyłu, części fenolu, a następnie wygrzewa w temp. 110° C dla osuszenia. Pozostałe cięższe frakcje rozdestylowuje się pod próżnią 6 — 18 mm Hg na aparacie stalowym (rys. 3).



Rys. 3. Destylacja

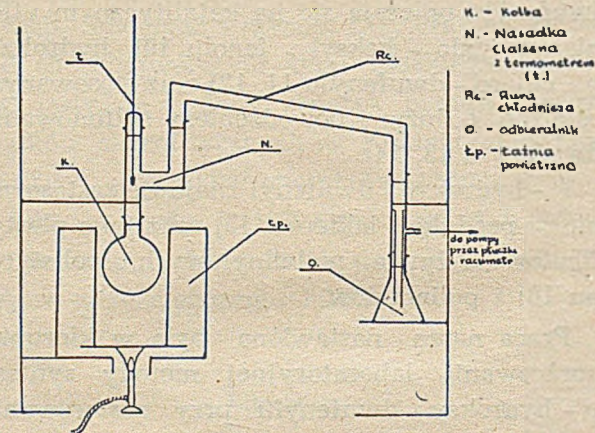
Aparat połączony jest z vacuometrem (V) i posiada ogrzewaną rurę wylotową (S), w której mógłby krystalizować wysokowrzący destylat.

Przy destylacji otrzymuje się 3 frakcje ;

- I t. wrzenia < 90°C/9 mm Hg — czysty krystalizujący w odbieralniku fenol
- II t. wrzenia 100—110°C i wyżej — frakcja przejściowa, roztwór p-hydroksy-dwufenyłu w fenolu o zmiennym składzie procentowym (przy 110°C 83% fenolu).
- III t. wrzenia ok. 175°C/9 mm Hg — techniczny, krystalizujący p-hydroksy-dwufenyl o zawartości 85 — 90% czystego produktu

Celem ostatecznego oczyszczenia produktu rektyfikuje się go pod próżnią 3 mm Hg w aparacie szklanym (rys. 4). P - hydroksy - dwufenyl

Szkło Jena
Połączenia szkl.



Rys. 4. Rektyfikacja

krystalizuje na ściankach rury chłodniczej (Rc), skąd może być wytopiony do odbieralnika. Otrzymuje się ok. 100 g czystego produktu, co stanowi wydajność ok. 30% teoretycznej.

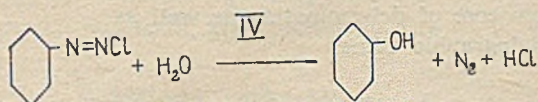
Własności fizyczne p - hydroksy - dwufenyłu.

Oczyszczony produkt stanowi biały krystaliczny proszek lub masę o charakterystycznym zapachu. Krystalizuje w postaci wąskich bla-

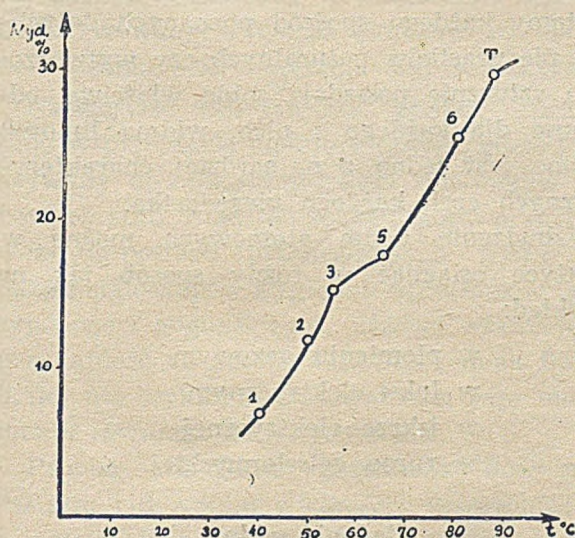
szek lub płytek. Punkt topnienia 160—162° C. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu metylowym, etylowym, butylowym, eterze dwuetylowym, benzenie, toluenie, ksylenie, acetonie, czterochlorku i dwusiarczku węgla, Tri, fenolu oraz w ługach, z których daje się wytrącać kwasami. Na gorąco rozpuszcza się nieco w wodzie i 10% kwasie octowym.

Warunki otrzymywania. Na wydajność reakcji mają wpływ przede wszystkim następujące czynniki: a) temperatura i czas dwuazowania, b) temperatura reakcji chlorku dwuazoniowego z fenolem i c) nadmiar fenolu.

a) Podczas dwuazowania należy unikać przekroczenia temperatury + 4° C, co zwłaszcza przy zbyt powolnym wkraplaniu azotynu może wpłynąć bardzo ujemnie na ostateczną wydajność przez przedwczesny rozkład soli dwuazoniowej z wytworzeniem fenolu (IV).



b) Wyższe temperatury reakcji soli dwuazoniowej z fenolem na ogół sprzyjają powstawaniu p-hydroksy-dwufenyłu, gdy niższe przesuwają równowagę w kierunku izomeru orto. Poniżej podamy wykres (rys. 5) obrazuje zależność



Rys. 5

wydajności reakcji od temperatury. Najwyższą wydajność dała synteza przeprowadzona w temp. 85—90° C (T), najniższą w temp. 40° C (1).

c) W naszych doświadczeniach stosowaliśmy 75—100% nadmiar fenolu — tj. 1,75-2,00 moli

fenolu na 1 mol aniliny. Wykonana w podobnych warunkach synteza porównawcza (4) bez nadmiaru fenolu (1 mol fenolu na 1 mol aniliny) dała znacznie mniejszą wydajność niż pozostałe (por. zestawienie).

Doświadczenie	Ilość moli	Fenol w %	Temp. °C	Wydajność g	%
4	2	100	65—70	23,2 g	6,8
5	4	175	65	116,0	17,6
1	1	175	40	12,0	7,0
2	2	175	50	40,0	11,8
3	3	175	55	78,0	15,6
6	6	175	78	264,0	26,0
T	20	200	85—90	1020,0	30,0

Wykonanie doświadczenia T w ilości 20 moli z wydajnością ok. 30% teoretycznej pokazało, że wyżej opisana metoda pozwala na łatwą laboratoryjną produkcję p-hydroksy-dwufenyłu.

Należy dodać, że podobne wyniki otrzymano przez zastąpienie chlorku siarczanem benzenodwuazoniowym.

Pracę wyżej opisaną wykonałem w r. 1950 w Państwowej F-ce Sztucznego Włókna Nr 7 w Jeleniej Górze, przy znacznej pomocy kol. Stanisława Mroza.

Literatura

- O. Kruber — C. 1936, I 1756—7
- Łączinow i Engelhardt — Żurnal ruskogo chemicznego obščestwa 3 182, 5 52.
- Łączinow — Ber. 6 194.
- Am. Chem. Abstr. 32 7907 (1938)
- Szemiakin i Woźdajewa — Anilinokrasocznaja Promyslnost 4 (1934)
- Woroszew i Oszujew — C. 1934 II 2523
- Meyer i Hofman — C. 1918 II 448—9
- C. 1939 I
- Liebigs Annalen 284 324
- Dow Chemical Co. — C. 1932 II 2237
- I. G. Farben. — C. 1934 I 128
- du Pont de Nemours — C. 1934 II 3801
- Am. Chem. Abstr. — 43 1033 I (1949)
- Gazetta Chimica Ital. — 78 (1948)
- Dow Chem. Co. — Am. Chem. Abstr. 37 620 (1943)
- Kluchesky i Wakefield — Ind. Eng. Chem. 41 1768—71 (1949)
- Hirsch — Ber. 23 3705—8
- Norris, Macintire, Corse — Am. 29 123
- Frdl. 3 51 (DRP 58001).

Zastosowanie spektrografii w analitycznych laboratoriach przemysłowych

W. Klimecki

Główny Instytut Metalurgii

Scharakteryzowano spektroskopię, spektrografię i spektrometrię. Zalety spektrografii, które przemawiają za jak najszybszym wprowadzeniem tej metody do analitycznych laboratoriów przemysłowych, to: prostota techniki, szybkość, łatwość wykonania i niski koszt oznaczeń, a także łatwość kontroli i dokumentarny charakter kliszy fotograficznej.

Простота, техника, скорость, легкость исполнения и небольшая стоимость определений, а также возможность контроля и документальный характер фотографического негатива являются преимуществами спектрографии, которая в виду этого должна найти широкое применение в аналитических промышленных лабораториях.

Spectroscopy, spectrography and spectrometry has been characterized. Advantages which favor a wide application of spectroscopy in industrial analytic laboratories are: simplicity, quickness, facility and low cost of determination as well as easy control and documentary character of photographic films.

Wszystkie ciała stałe, ciekłe i gazowe są w pewnych warunkach źródłem promieniowania, które w zakresie widzialnym objawia się świeceniem tych ciał.

Rozszczepione przez pryzmat względnie siatkę dyfrakcyjną spektroskopu czy spektrografu promieniowanie nazywamy widmem. Rozróżnić można trzy zasadnicze odmiany widm:

- widma ciągłe
- widma liniowe (atomowe)
- widma pasmowe (cząsteczkowe)

Widmo ciągłe charakteryzuje nieprzerwana w szerokim zakresie długości fal emisja światła oraz brak ostrych linii czy też pasm. Widma ciągłe wysyłane są przez rozżarzone ciała stałe i ciecze jak np. włókno żarówki czy metal w piecu hutniczym. Źródłem widma ciągłego może być ponadto wyładowanie gazowe pod ciśnieniem (lampa wodorowa), iskra w wodzie oraz silne wyładowania elektryczne w wąskich kapilarach. Widmo ciągłe nie posiada dla analizy spektralnej emisyjnej żadnego znaczenia poza szkodliwym wytwarzaniem tła na zdjęciach fotograficznych. Posługuje się nim natomiast, jako źródłem światła, spektrofotometria absorpcyjna oraz kolorymetria.

Widma liniowe i pasmowe są wysyłane przez atomy względnie cząsteczki w postaci par i gazów. Atomy i cząsteczki posiadają nagromadzone w pewien sposób nadmiar energii, który oddają w postaci emisji świetlnej, same wra-

cając do swego normalnego stanu. Powstające w ten sposób widma są niekiedy bardzo złożone. Wykazują one grupy linii względnie pasm zajmujących pewne określone pozycje, którym odpowiadają określone długości fal.

Atomy są źródłem widm liniowych — atomowych, podczas gdy cząsteczki są źródłem widm pasmowych — cząsteczkowych.

Atomy każdego spośród poznanych dotychczas pierwiastków naturalnych czy wytworzonych sztucznie posiadają sobie właściwe, odmienne dla każdego z nich, widma liniowe. Widmo jest jedną z najbardziej charakterystycznych cech każdego pierwiastka.

Wzbudzenie widm atomowych można w praktyce osiągnąć w różny sposób jak na przykład:

- w płomieniu gazowym
- w łuku elektrycznym
- w iskrze elektrycznej
- w rurce geisslerowskiej.

Badanie widm

Dla wykrycia obecności pewnego pierwiastka w źródle świecenia wystarcza stwierdzenie czy charakterystyczne jego prążki występują w widmie czy też nie. Analizie tego rodzaju można poddać każdą próbkę o ile tylko da się ją pobudzić do świecenia.

Widma wykazują ponadto bardzo cenną właściwość: natężenie prążków jest pewną

miarą ilości atomów danego rodzaju występujących w źródle świecenia. Na tej właśnie zależności opiera się cała technika analiz spektralnych ilościowych bez względu na rodzaj użytej aparatury i stosowane metody. Poważną niedogodnością jest fakt, że przy dzisiejszym stanie wiedzy nie można z góry przewidzieć jaka będzie intensywność widma przy danej koncentracji. Wynika to z szeregu czynników ubocznych jakie wpływają na intensywność — poza warunkami wzbudzenia również sama obecność i koncentracja pierwiastków towarzyszących. Stąd też metody analizy spektralnej są metodami porównawczymi, podobnie zresztą jak szereg innych fizycznych i fizyko-chemicznych metod określania składu chemicznego.

Istnieją trzy zasadnicze rodzaje spektralnej analizy emisyjnej:

- metoda spektroskopowa
- metoda spektrograficzna
- metoda spektrometryczna.

Metoda spektroskopowa

Spektroskopia, w węższym tego słowa znaczeniu, opiera się na obserwacji i ocenie wizualnej. Jest to najprostsza i najdawniejsza metoda analizy spektralnej. Rozszczepione przez pryzmat spektroskopu widmo obserwuje się okiem uzbrojonym jedynie w okular. Nie ma tu żadnej możliwości rejestrowania zjawisk zaobserwowanych. Ocena prążków co do ich pochodzenia oraz natężenia jest subiektywna.

Największe zastosowanie znalazł spektroskop w przemyśle metalurgicznym, gdzie bywa używany do oceny zawartości składników stopowych stali. Stąd też spektroskopy przystosowane do potrzeb przemysłowych noszą dziś nazwę staloskopów względnie stiloskopów (z rosyjskiego i angielskiego). Nazwa wskazuje na przydatność do analiz stali, co jednak bynajmniej nie wyklucza stosowalności tego instrumentu również i do innych celów.

Próbkę względnie przedmiot dowolnego kształtu i dowolnej wielkości wprowadza się w pole widzenia instrumentu. Zapala się łuk elektryczny pomiędzy elektrodą pomocniczą a przedmiotem badania i obserwuje powstające przy tym widmo.

W polu widzenia staloskopu występuje szereg prążków pochodzących od składnika podstawowego (a więc przy stalach — Fe). Prócz nich występują prążki obce pochodzące od składników stopowych względnie zanieczyszczeń. Przy

pewnej wprawie przyuczony obserwator z łatwością wykrywa obecność tych dodatkowych prążków, rozpoznaje do jakiego pierwiastka należą, a z ich intensywności może ponadto określić w przybliżeniu zawartość danego składnika w próbce.

Metoda spektroskopowa jest bardzo szybka, prosta, urządzenie tanie lecz stosowalność dość ograniczona. Wynika to przede wszystkim z faktu, że pracować można jedynie w wąskim zakresie widma widzialnego. I tak w stalach można wykrywać i określać zawartości Mn, Cr, Ni, Mo, Co, V i W lecz nie da się tego przeprowadzić odnośnie Si, P, C i S. Według danych radiologicznych można analizować również na Si¹⁾.

Metoda spektrograficzna

Metody spektrograficzne są późniejszą lecz najbardziej klasyczną i najbardziej powszechną formą analiz spektralnych jakościowych a przede wszystkim ilościowych. Widma pobudzonej do świecenia próbki nie obserwuje się bezpośrednio, lecz rejestruje na kliszy fotograficznej. Dopiero tak otrzymane spektrogramy wykorzystuje się dla celów analitycznych.

Technika fotograficzna wykazuje w stosunku do obserwacji wizualnej szereg poważnych zalet.

Oko ludzkie wykrywa promieniowanie w bardzo ograniczonym zakresie długości fal od około 4000 do 7500 Å, podczas gdy emulsje fotograficzne obejmują podczerwień (przy odpowiednim uczulaniu), czerwień (emulsje panchromatyczne), oraz od zieleni poprzez fiolet cały zakres ultrafioletu aż do około 2000 Å (wszystkie gatunki emulsji). Z punktu widzenia analizy elementarnej ultrafiolet jest najbardziej interesującym zakresem widma optycznego, gdyż większość pierwiastków posiada właśnie tutaj swoje najsilniejsze, najbardziej charakterystyczne prążki.

Widma na kliszy fotograficznej mogą być przedmiotem fotometrycznych pomiarów ilościowych bez względu na długość fali promieniowania jakie wywołało zaciernienie emulsji.

Drogą przedłużania czasu naświetlania kliszy można w wysokim stopniu zwiększać czułość analiz, uzyskując obrazy bardzo słabych prążków, których obecności gołym okiem stwierdzić nie można.

Kliska fotograficzna stanowi łatwy do przechowania a niemożliwy do sfalszowania dokument, który można ponownie wykorzystać po

upływie dowolnie długiego czasu dla ewentualnego sprawdzenia wyników analizy.

Metody spektrograficzne wykazują jednak i pewne wady wpływające z własności emulsji fotograficznych.

Zależność zaczerwienia emulsji fotograficznej (gęstość optyczna obrazu „optical density“) od intensywności promieniowania jest funkcją prostolinijną (w skali logarytmicznej) jedynie w pewnym zakresie intensywności. Przy małych intensywnościach emulsja reaguje nie dość silnie, przy dużych natężeniach promieniowania zaczerwienie również jest zbyt małe. W efekcie tych zjawisk krzywa cechowania emulsji jest linią przegiętą. Niejednolity jej kształt ogranicza praktyczny zakres stosowności materiałów fotograficznych do prostolinijnego odcinka krzywej.

Krzywą cechowania charakteryzuje również pewna niestałość. Jej przebieg uzależniony jest nie tylko od gatunku emulsji lecz również od sposobu magazynowania klisz, wilgotności powietrza w czasie naświetlania i wreszcie sposobu wywoływania i utrwalania każdej kliszy (temperatura, stężenie i czas działania odczynników itp.).

W wyniku tych niepożądanych własności emulsji fotograficznych zachodzi konieczność ich cechowania przy każdej ilościowej analizie spektrograficznej.

Aparatura spektrograficzna

Wyposażenie przemysłowej pracowni spektrograficznej składa się z czterech podstawowych instrumentów:

spektrografu,
źródła wzbudzenia,
spektroprojektora i
mikrofotometru.

Dobór najwłaściwszego typu i wielkości spektrografu jest tu bardzo istotny. Instrument o nadmiernej dyspersji jest niepotrzebnym wydatkiem, wymaga zbyt długich czasów naświetlania klisz. W pracy na nim zużywa się większe ilości próbek, większe ilości materiałów spektralnie czystych i materiałów fotograficznych a przy tym przelotność całego urządzenia jest mniejsza. Natomiast instrument zbyt mały nie daje dostatecznej dyspersji, sąsiadujące ze sobą prążki zlewają się, utrudniając względnie uniemożliwiając ich identyfikację i pomiar fotometryczny.

W produkowanych seryjnie spektrografach stosowane bywają dwójakiego rodzaju elementy rozszczepiające:

siatka dyfrakcyjna i
pryzmaty różnego rodzaju.

Siatki dyfrakcyjne szeroko rozpowszechniły się w Stanach Zjednoczonych i tam są niemal wyłącznie stosowane. W Europie natomiast stawia się wyżej spektrografy pryzmatyczne. Ostatnio duże postępy poczyniła technika sporządzania siatek dyfrakcyjnych schodkowych i siatek-replik.

Spośród spektrografów pryzmatycznych, w analizie elementarnej / zastosowanie znajdują instrumenty o optyce szklanej i kwarcowej. Pryzmat szklany daje większą dyspersję niż tej samej wielkości pryzmat kwarcowy, widmo przezeń rozszczepione obejmuje jednak jedynie zakres powyżej 3800 — 3500 Å. Fakt ten predestynuje instrumenty szklane do prac w bliskiej podczerwieni — zakres bardzo mało interesujący dla analizy elementarnej — dalej w zakresie widzialnym i bardzo bliskim ultrafioletu. W praktyce analitycznej są to zastosowania raczej wyjątkowe.

Najbardziej uniwersalnym narzędziem jest instrument o optyce kwarcowej, która pozwala na pracę w ultrafioletu do rzędu 2000 Å).

Spektrografy kwarcowe budowane są w czterech różnych wielkościach. Spektrografy małe praktycznego znaczenia nie posiadają. Spektrografy pośrednie, dające obraz całego widma na kliszy o długości 18 cm, mogą być używane dla analiz materiałów, których główne składniki wykazują szczególnie ubogie w linie widma (jak np. Pb, Ag, Zn, Al).

Spektrografy średnie znajdują stosunkowo najszersze zastosowanie dla wszelkiego rodzaju materiałów. Obraz widma mieści się na 24 cm kliszy fotograficznej. Trudności w użyciu instrumentu średniego zachodzą jedynie w wypadku występowania w materiałach analizowanych większych ilości dwóch lub więcej pierwiastków posiadających bardziej złożone widma.

Na rys. 1 zaznaczono w układzie periodycznym te pierwiastki, których widma składają się z dużej liczby linii. Należą tu Cr, Mn, Fe, Co, Ni, wszystkie platynowce, W, wszystkie lantanowce itd. Praktycznie biorąc, spektrograf o średniej dyspersji nadaje się do analiz stali węglowych i niskostopowych, natomiast duże trudności napotyka się, chcąc stosować go dla

Świecenie par potasowców i wapniowców w postaci roztworów (np. ze względu na łatwość przyrządzenia wzorców).

Płomień acetylenowo-powietrzny, dający wyższe temperatury od palnika bunsenowskiego pobudza do świecenia ponad 30 różnych pierwiastków. Stanowią one w układzie periodycznym dwie zwarte grupy. Prócz wspomnianych potasowców i wapniowców wchodzi tutaj technicznie ważne metale jak Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, i Pb. Na rys. 2 zakreślono pierwiastki, które analizować można w palniku acetylenowo-tlenowym Lundegardha³). Według Gilberta, Hawesa i Beckmana⁴) fotometr płomienny wykrywa wszystkie te pierwiastki z wyjątkiem Zn. Wykrywa on również B, Se, i Sn, natomiast próby oznaczania Al, P i Sb nie dały rezultatów.

Płomień acetylenowo-tlenowy pali się równo i nadaje się bardzo dobrze do analiz spektralnych ilościowych. Ze względu na zespół pierwiastków, które mogą być wykrywane, ten sposób wzbudzenia widm może znaleźć zastosowanie do analiz rud i minerałów. Palnik Lundegardha należy stosować również tam, gdzie inne względy przemawiają za analizowaniem próbek

Łuk elektryczny jest źródłem wzbudzenia widm o daleko większym znaczeniu praktycznym. W łuku prądu stałego wzbudzają się wszystkie pierwiastki metaliczne a z niemetali B, C, P, Se i Te (rys. 3). Łuk prądu stałego jest bardzo cenny dla analityka również z uwagi na to, że jest najbardziej czułym źródłem spektrograficznym. Do jego wad zaliczyć należy stosunkowo niską jego stabilność i skłonność do wędrowania (szczególnie w wypadku elektrod metalowych). Prowadzi to do zmniejszonych dokładności oznaczeń ilościowych.

W praktyce analitycznej łuk prądu stałego został w większości wypadków wyparty przez łuk prądu zmiennego. Nadaje się on lepiej do oznaczeń ilościowych, wykazuje jednak nieco niższą czułość w wykrywaniu śladów zanieczyszczeń. Borowik⁵), posługując się specjalnym układem generatora łuku prądu zmiennego, opracował metodę oznaczania S, Se, F, Cl, Br i J. Chlorowce, z wyjątkiem fluoru, uchodziły dotychczas za niewzbudzalne pod ciśnieniem atmosferycznym.

H																He															
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	A										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X														
Cs	Ba	Lnt.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Akt.																													
La																Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac																Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Gn	Bk	Cf							

Rys. 2. Układ periodyczny z zaznaczeniem pierwiastków, których widma wzbudzać można w palniku Lundegardha, wg Lundegardha 3).

H																He															
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	A										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fd	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X														
Cs	Ba	Lnt.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Akt.																													
La																Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tk	Yb	Lu		
Ac																Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Gn	Bk	Cf							

Rys. 3. Układ periodyczny z zaznaczeniem pierwiastków, których widma wzbudzać można w łuku prądu stałego, wg Rusanowa 2).

Dla uzyskania widm gazów szlachetnych, wodoru, tlenu i azotu konieczne jest wyładowanie pod zmniejszonym ciśnieniem (rurka Geisslerowska).

Próbki analizowane.

W większości wypadków metody spektrograficzne posługują się elektrycznymi sposobami wzbudzenia widm. Próbki metaliczne masywne wykazują wówczas wyższość nad próbkami nieprzewodzącymi prądu elektrycznego względnie rozdrobnionymi, gdyż mogą wprost być używane jako elektrody. Użycie dwóch elektrod-próbek zaleca się w zakładach, w których metal przechodzi przez stan ciekły i gdzie pobiera się próby wprost z pieca. Częstość celowym jest analizowanie powierzchni płaskich przy użyciu odpowiedniej elektrody pomocniczej z materiału obcego. W obu tych wypadkach próbki wymagają minimalnego nakładu pracy przygotowawczej.

Analiza spektralna w łuku a w szczególności w iskrze jest praktycznie biorąc próbą nieniszczącą. Po analizie pozostaje na powierzchni metalu zoksydowana plamka a ubytek wagowy jest rzędu kilku miligramów. Łuk wytapia z próbki stalowej perełkę wielkości główki od szpilki. W wypadku metali niskotopliwych i łatwo utleniających się zużycie próbki jest nieco większe. Analiza platyny w iskrze pochłania co najwyżej 1 mg metalu.

Próbki niemetaliczne względnie metaliczne rozdrobnione wymagają użycia elektrod pomocniczych z materiału obcego o możliwie wysokiej czystości (węgiel, grafit, miedź). Można prasować pastylki z materiałem wiążącym bądź też przeprowadzać próbki w roztwór. Przy analizach jakościowych i ilościowych, orientacyjnych najprościej jest niewielką ilość próbki nałożyć na lekko wydrażoną dolną elektrodę.

Roztwory, o ile nie można użyć palnika Lunda-gardha, analizuje się przy pomocy elektrod pomocniczych, na które nakłada się odmierzoną ilość mikropipetą lub drucikiem platynowym. Można również elektrody impregnować.

Gazy wymagają zmniejszonego ciśnienia i wyładowania wysokiej częstotliwości.

Przy wszystkich analizach ilościowych, bez względu na rodzaj i postać próbek, konieczna jest jak najdalej idąca normalizacja układu elektrod oraz stanu fizycznego próbek i wzorców.

Przebieg analizy spektrograficznej

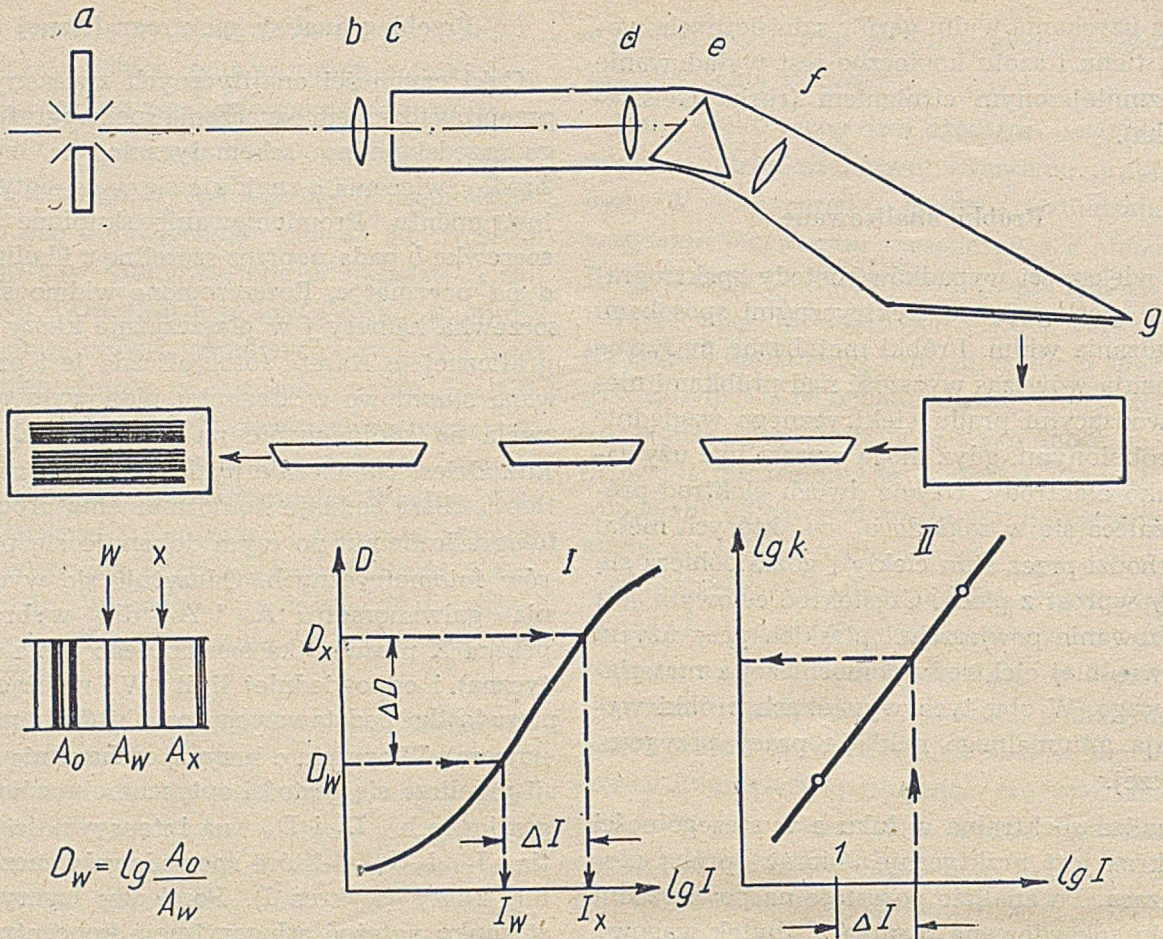
Cykl czynności analitycznych związanych z przeprowadzeniem oznaczenia spektrograficznego przedstawiono schematycznie na rys. 4. Źródło świecenia *a* znajduje się w osi optycznej instrumentu. Promieniowanie skupione przez soczewkę *b* pada poprzez szczelinę *c* i kolimator *d* na pryzmat *e*. Rozszczepione widmo skupia soczewka kamery *f* w płaszczyźnie kliszy fotograficznej *g*. Kasetę fotograficzną jest przesuwana stopniowo w kierunku pionowym co pozwala na zdejmowanie na jednej kliszy serii kilkudziesięciu niezależnych widm. Po naświetleniu kliszę poddaje się normalnemu procesowi fotograficznemu, po czym dokonuje się pomiarów fotometrycznych. Odczytuje się wychylenia galwanometru A_w i A_x dla wybranego prążka *X* pierwiastka oznaczanego (linia analityczna) i odpowiedniej linii *W* należącej do pierwiastka podstawowego próbki (linia porównawcza). W oparciu o krzywą cechowania emulsji przelicza się gęstości optyczne obrazów fotograficznych D_x i D_w na intensywności światła I_x i I_w , które spowodowały zaczernienie kliszy (wykres I). Pomiedzy logarytmem stosunku natężeń a logarytmem koncentracji *k* istnieje prosta proporcjonalność. Dla widm próbek wzorcowych sporządza się wykres analityczny (wykres II) wyrażający powyższą zależność.

Pomierzywszy odpowiednio intensywności linii dla próbek badanych, można w oparciu o prostą analityczną odczytać z wykresu koncentrację danego składnika dla każdej próbki, której spektrogramy uzyskano w analogicznych warunkach i na tej samej kliszy co spektrogramy próbek wzorcowych.

Dokładność oznaczeń

Przy bardzo niskich zawartościach, bliskich granicy spektrograficznej wykrywalności pierwiastka (zazwyczaj poniżej 0,001%) błąd oznaczeń jest duży i może wynosić $\pm 20\%$.

Dla wyższych zawartości, kiedy prążki wykazują większe natężenia, dokładność się powiększa do \pm kilku procent. Stosunkowo najlepszą powtarzalność uzyskuje się przy oznaczeniach w iskrze skondensowanej dla zawartości od rzędu 0,01 do rzędu kilku procent. Błąd wynosi wówczas ± 2 do 5%. Przy jeszcze wyższych zawartościach dokładność znowu maleje, gdyż zależność intensywności widma od zawartości składnika zanika. Podane liczby są jedy-



Rys. 4. Schematyczny przebieg spektrograficznego oznaczania ilościowego.

nie orientacyjne. Uwzględniają one obecne warunki aparaturowe i materiałowe w Kraju.

Dokładności zależą w dużym stopniu od normalizacji warunków analitycznych i wszystkich czynności wykonawcy. Toteż wyniki uzyskiwane w laboratoriach przemysłowych nastawionych na przeprowadzanie dużych ilości oznaczeń ustalonego typu wykazywać będą niższy rozrzut nawet w porównaniu z wynikami pracowni Instytutu Badawczego, w której sama metoda została wypracowana.

Najpoważniejszą bolączką jest w chwili obecnej brak odpowiednich gatunków emulsji foto-

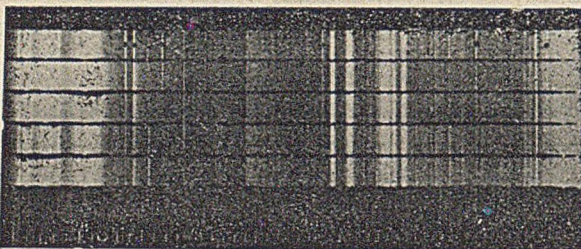
graficznych produkcji krajowej. Odbija się to niekorzystnie nie tylko na dokładności oznaczeń spektrograficznych lecz również na szybkości ich wykonywania.

Szybkość oznaczeń

Rozróżnić należy dwa typy analiz:

oznaczenia kilku pierwiastków wykonywane seryjnie w kilku próbkach tego samego typu, oznaczenia ruchowe jednego lub kilku składników wykonywane w pojedynczych próbkach.

W obu wypadkach konieczne jest użycie jednej kliszy fotograficznej, wykonanie na niej serii zdjęć próbek wzorcowych, wywołanie jej, wykonanie pomiarów fotometrycznych dla próbek wzorcowych i sporządzenie krzywych analitycznych dla każdego składnika. Dla oznaczenia jednego (pierwszego) składnika w próbce o nieznanym składzie potrzeba wykonać dodatkowo zdjęcia (1 do 3) spektrograficzne i zmierzyć dwie linie spektralne, analityczną i porównawczą. Po przeliczeniu z wykresu analitycznego otrzymuje się wynik w procentach. Tego samego nakładu pracy wymaga oznaczenie pierwszego pierwiastka w każdej następnej próbce. Natomiast oznaczanie dalszych składników w



Rys. 5.

Wycinek ze spektrogramów serii pięciu próbek wzorcowych stopu cynkowego typu Znal. Zaznaczono punktami szereg prążków kadmu, cyny i ołowiu, które występują w kolejno malejących zawartościach: od 0,010 do 0,001% Cd, od 0,008 do 0,0008% Sn i od 0,011 do 0,001% Pb. Różnice w intensywnościach są widoczne gołym okiem.

tychże próbkach wymaga jedynie pomiaru fotometrycznego co najwyżej dwóch linii.

Jak z tego widać realną korzyść i oszczędność na terenie laboratorium chemicznego uzyskuje się przy seryjnym oznaczaniu kilku składników w próbkach tego samego typu. Analizy pojedyncze nie są tak ekonomiczne, jednak znajdują szerokie zastosowanie w warunkach ruchowych, gdyż pozwalają na ogół uzyskiwać wyniki w czasie krótszym niż normalne metody chemiczne. W tym wypadku oszczędności powstają nie na terenie laboratorium lecz w oddziałach produkcyjnych, gdzie są one wielokrotnie wyższe.

Orientacyjnie należy przyjąć dla obecnych warunków krajowych czas potrzebny na wykonanie jednego oznaczenia przy pracy seryjnej na 10 minut. Przy analizach pojedynczych czas ten wynosi około 25 minut z możliwością skrócenia do około 15 minut.

Zalety i wady metod spektrograficznych

Metody spektrograficzne cechują następujące zalety: prostota techniki analitycznej i jej uniwersalność (sposób postępowania w zasadzie nie zależy od rodzaju pierwiastka oznaczanego, zmienia się jedynie długość fali prążków poddawanych fotometrycznemu),

szybkość oznaczeń,

łatwość wykonywania oznaczeń (z chwilą opracowania właściwej metody analitycznej wszystkie czynności wykonuje przyuczona obsługa),

niskie koszty oznaczeń (małe zużycie materiałów, niewielki koszt robocizny),

łatwość kontrolowania wyników i sprawdzania dokładności,

dokumentarny charakter kliszy fotograficznej pozostającej po wykonaniu analizy (kliszę łatwo przechować, obsługa nie ma możliwości jej sfalszowania),

praktycznie nieniszczący charakter analiz, minimalny nakład pracy przygotowawczej, punktowy charakter oznaczeń (możliwości mikroanalityczne),

łatwość przeprowadzania analiz jakościowych próbek o zupełnie nieznanym składzie.

Wady metod spektrograficznych są następujące:

wysoki koszt aparatury (jednakże w prawidłowo eksploatowanej pracowni przemysłowej nastawionej na pewien typ oznaczeń aparatura winna się amortyzować po upływie jednego roku),

konieczność opracowania względnie przystosowania najwłaściwszej w danym wypadku metody analitycznej,

konieczność sporządzania wzorców i analizowania ich innymi metodami,

punktowy charakter analiz (jest wadą w pewnych wypadkach).

Bolączkami metod spektrograficznych są:

jakość krajowych emulsji fotograficznych,

brak spektralnie czystego węgla czy grafitu produkcji krajowej.

W wyniku tych wszystkich zalet i wad wskazanym jest stosowanie metod spektrograficznych:

przy masowych analizach ustalonego typu,

przy kontroli ruchowej, gdzie szybkość wykonania oznaczenia nawet kosztem zmniejszonej dokładności jest czynnikiem decydującym,

przy analizach trudnych do przeprowadzenia innymi metodami, względnie wymagających dużego nakładu pracy, jak oznaczanie znikomych zanieczyszczeń, analizy minerałów, rud, żużli, materiałów ogniotrwałych, oznaczanie W, Nb, Al i Sn w stalach itp.,

przy analizach jakościowych zupełnie nieznanymi próbkami.

Metoda spektrometryczna

Emulsja fotograficzna nie jest idealnym elementem światłoczułym. Daleko korzystniejszą charakterystykę wykazują fotokomórki. Używane one są od dawna w fotokolorymetrach i absorpcjometrach. W ostatnich latach wypracowano typ fotokomórek lampowych wysokiej klasy. Są to tzw. fotomnożniki (photomultiplier), komórki czułe również na ultrafiolet, dające przy dziewięciostopniowym wzmocnieniu sygnału już wewnątrz samej komórki amplifikację 10⁶. Nadają się one doskonale do celów spektralnej analizy emisyjnej toteż w krótkim czasie doprowadziły do rozwoju t. zw. spektrometrii bezpośredniej.

W chwili obecnej dwie czy trzy firmy amerykańskie produkują kilka typów spektrometrów zwanych niekiedy kwantometrami.

Instrument taki jest zmodyfikowaną formą spektrografu, w którym w miejsce kasety fotograficznej wbudowano szereg fotomnożników. Każdy z nich posiada szczelinę dopuszczającą do wnętrza jedynie promieniowanie pochodzące od jednego wybranego prążka. Każdy powielacz rejestruje natężenie linii innego składnika czy zanieczyszczenia, jeden z nich nastawiony jest na prążek porównawczy składnika podstawowego. W ten sposób instrument wypo-

szony w 12 fotomnożników pozwala na równoczesne analizowanie próbek na 11 składników. Całość urządzenia jest całkowicie zmechanizowana. Obsługę stanowi jeden człowiek a pełna analiza trwa kilka minut.

Przemysłowe urządzenia tego rodzaju zdały całkowicie egzamin. Prócz zwiększonej szybkości analiz uzyskano również wyższe dokładności oznaczeń. Spektrometria bezpośrednia jest więc metodą bardzo interesującą i ważną. Nie sposób jednak rozważać jej w oderwaniu od problemów gospodarczych.

Kompletny spektrometr amerykański kosztuje około 40.000 dolarów. Jest to wydatek bardzo poważny i uzasadniony jedynie w wypadku bardzo dużych zakładów przemysłowych, wymagających wykonywania wielu setek oznaczeń dziennie.

Zastosowanie spektrometru zagranicznego kryje w sobie bardzo poważne niebezpieczeństwa. Aparatura jest bowiem nader prosta w użyciu, lecz bardzo skomplikowana w budowie i wymagająca troskliwej opieki i fachowej konserwacji. Jej części zamienne, a w szczególności fotomnożniki i lampy radiowe należą do typów u nas nieprodukowanych i mało znanych tak, że nawet chwilowy ich brak byłby równoznaczny z kompletnym zatrzymaniem analiz. Urządzenie takie zainstalowane w dużym zakładzie przemysłowym musi jednak wykazywać całkowitą pewność i niezawodność działania. Trzymanie rezerwy w postaci drugiej identycznej aparatury czy też pracowni chemicznej

z odpowiednio dużym zastępem laborantów jest ze zrozumiałych względów nie do przyjęcia.

Z drugiej strony z możliwościami budowania fotomnożników w kraju nie należy się liczyć przynajmniej w ciągu najbliższych kilku lat.

Analiza spektralna zastosowana właściwie jest niełatwym do opanowania lecz cennym narzędziem w ręku świadomego analityka. Odciąża go przy analizach masowych a przy tym daje nowe możliwości kontrolne. Pozwala na szybsze rozwiązywanie zagadnień, które wymagały dotychczas żmudnej pracy — jeśli były w ogóle możliwe do wykonania.

Szczególnie metody spektrograficzne dojrzały do zastosowania przemysłowego. Posiadamy poważną ilość spektrografów i urządzeń pomocniczych. Cały szereg ilościowych metod analitycznych został opanowany, inne są w trakcie rozpracowywania. Podkreślić przy tym należy, że to co jest do wykonania w pracowni Instytutu Badawczego, w którym różnorodność zagadnień jest wielka, to samo wyspecjalizowana pracownia przemysłowa przeprowadzi taniej, szybciej i lepiej.

Literatura

- 1) N. S. Swientickij — Stiloskop i jego primienienia, Moskwa 1948.
- 2) A. K. Rusancw — Spektralnyj analiz rud i minerałów, Moskwa 1948.
- 3) H. Lundegardh — Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena, I (1929), II (1934).
- 4) P. T. Gilbert, R. C. Hawes i A. O. Beckman — Analytical Chemistry 22, 772 — 780 (1950).
- 5) S. A. Borowik — Izwestia Akademii Nauk SSSR, Ser. Fiz. 14, 630 — 634 (1950).

Smola węglowa jako produkt termicznego rozkładu prasmoty

J. Nadziakiewicz

Omówiono zależność składu smoly węglowej od temperatury procesu koksowania węgla, a w szczególności od temperatury ścian komór i przestrzeni podsklepieniowej. Wskazano pokrótce możliwości zastosowania środków zaradczych przeciw zbyt wysokiej temperaturze przy krakowaniu polskich smół węglowych.

Рассмотрена зависимость состава угольной смолы от температуры процесса коксования угля и прежде всего от температуры стенок печных камер и пространства между сводом и коксируемым углем. Кратко поданы возможности применения средств устранения слишком высокой температуры крекинга польских угольных смол.

The influence on the coke tar composition of the temperature of coke formation process, especially the temperature of chamber walls and vault space has been discussed. Means to prevent too high temperature of cracking Polish coal tar have been suggested.

W okresie ubiegłej wojny i w latach bieżących po jej zakończeniu obserwujemy ogromny wzrost zainteresowania wysokotemperaturową

smolą węglową, jako źródła wielu półproduktów i produktów dla nowoczesnego przemysłu chemicznego.

Asortyment związków chemicznych wyodrębnianych ze smoły i mających zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu rozszerzył się znacznie, wzrosło również zapotrzebowanie na takie związki jak fenole (do produkcji mas plastycznych, plastyfikatorów, środków dezynfekcyjnych i leczniczych, olejów flotacyjnych, inhibitorów w przemyśle naftowym, selektywnych rozpuszczalników itp.) oraz naftalen (do produkcji środków owadobójczych, chloropochodnych — do produkcji wosków i lakierów kwaso i ogniodpornych, izolacji itp., tetraliny, dekaliny i in.).

Związki chemiczne wyodrębniane ze smoły koksowniczej obejmują między innymi takie produkty jak: antracen (do stabilizacji paliw płynnych, jako półprodukt do fabrykacji szeregu związków), fenantren i fenantrochinon (jako stabilizatory materiałów wybuchowych, do produkcji preparatów farmaceutycznych), karbazol (do produkcji materiałów wybuchowych), acenaften (masy plastyczne i in.), fluoren (preparaty farmaceutyczne), chryzen (pigmenty), pyren (barwniki), akrydyna (preparaty farmaceutyczne).

Równoległe ze wzrostem zapotrzebowania na smołę do przeróbki chemicznej wzrasta ilość badań nad smołą w ogólności, a nad jej składem chemicznym w zależności od warunków otrzymywania — w szczególności.

W procesie koksowania smoła tworzy się jako produkt nisko- względnie średniotemperaturowego rozkładu węgla. W chwili powstania ma ona zatem charakter zbliżony do prasmoły, nie zawiera więc wcale benzolu i jego homologów oraz stałych związków aromatycznych, natomiast w skład jej wchodzi związki nienasycone, nafteny, parafiny, fenole, zasady smołowe itp.

Dopiero wtórny rozkład termiczny par smołowych, wydzielających się w czasie rozkładu węgla głównie w zakresie temperatur 350—550° decyduje o aromatycznym charakterze smoły koksowniczej.

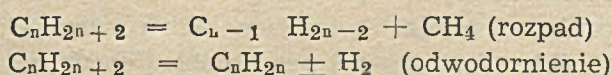
Większość wydzielających się z węgla w procesie koksowania par i gazów przenika przez utworzony gorący półkoks i koks ku ścianom komory i przedostaje się przez szczeliny w rozżarzonej koksie i wzdłuż tych ścian do przestrzeni podsklepieniowej komory, ulegając po drodze termicznemu rozkładowi, którego stopień uzależniony jest od temperatury i czasu

zestknięcia się tych par z gorącymi ścianami komory i gorącym koksem.

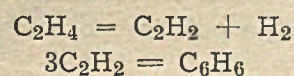
Mniejsza część par i gazów przenika wprost przez warstwę nieskokowanego jeszcze węgla wewnątrz wsadu do przestrzeni podsklepieniowej i tu dopiero ulega krakingowi w warunkach znacznie łagodniejszych. Jak wykazały badania Stäckela i Lorenzena²⁾ około $\frac{2}{3}$ ogólnej ilości oleju lekkiego uzyskiwanego w czasie procesu koksowania pochodzi z rozkładu par i gazów zachodzącego przy ścianach komory a tylko $\frac{1}{3}$ z rozkładu gazu tzw. wewnętrznego, w przestrzeni podsklepieniowej komory.

Nie uogólniając jednak tego stosunku dla wszystkich gatunków węgla i warunków prowadzenia procesu koksowania należy przyjąć, że o charakterze smoły koksowniczej decyduje zarówno wysokość temperatury ścian komór, jak i temperatura przestrzeni podsklepieniowych.

W procesie przemian jakim ulegają wydzielające się z węgla pary i gazy zachodzą zarówno reakcje depolimeryzacji jak i reakcje polimeryzacji związków. Według Bunte-Brücknera³⁾ płynne produkty smołowe w chwili powstawania w czasie ogrzewania węgla zawierają przy węglach koksujących 15—25% fenoli wielokrotnie metylowanych i etylowanych. W temperaturach 700 do 850° związki te ulegają odalkilowaniu i redukcji do węglowodorów benzolowych, które w temperaturach wyższych (około 1000°C) po dalszym odalkilowaniu dają benzen. Węglowodory parafinowe zawarte w produktach smołowych i gazie przechodzą w temperaturze 700 do 900°C proces rozpadu endotermicznego i odwodornienia, dając w wyniku węglowodory nienasycone:

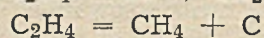
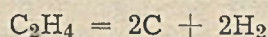


Z kolei węglowodory nienasycone ulegają w reakcji egzotermicznej dalszej redukcji, tworząc poprzez acetylen węglowodory cykliczne:

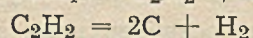
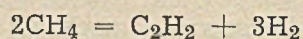


Równocześnie jednak w temperaturze powyżej 700°C węglowodory nienasycone ulegają

rozpadowi tworząc pierwiastkowy węgiel i wodor lub metan:



Zarówno metan jak i acetylen w temperaturze około 1000°C przy dostatecznie długim ogrzewaniu mogą dalej rozpaść się:



Jest to już ostateczna faza tych przemian.

Przy dużych szybkościach ogrzewania, zależnie zresztą od konstrukcji komory i temperatury jej ścian, od wysokości naboju węglowego w komorze, od zawartości wody w węglu itp. czynników, proces ten nie przebiega aż do wydzielenia się wolnego C i H₂. Z węglowodorów nienasyconych mogą również wytworzyć się węglowodory cykliczne i pochodne benzenu, naftalenu, antracenu, pyrenu itp.

Im niższa jest temperatura ścian komór, tym więcej jest etylenu i acetyleny w gazie i tym większe są możliwości utworzenia się węglowodorów cyklicznych np. metylowanych pochodnych benzenu.



W temperaturach 750 do 850°C w miarę wzrostu ciśnienia cząstkowego benzenu pojawiają się i wzrastają ciągle ilości produktów kondensacji benzenu: dwufenyl, dwufenylobenzol i in. Powstają one wyłącznie z gotowych już rdzeni benzenowych, podczas gdy węglowodory naftalenowe i antracenenowe powstają wprost z acetyleny.

W warunkach koksowania, w zależności od wspomnianych już czynników mających większy lub mniejszy wpływ na termiczne warunki rozkładu, ustala się pewien stan równowagi, wynikiem którego jest pewien skład chemiczny smoły koksowniczej, zmienny w stosunkowo wąskich granicach w zależności od warunków lokalnych.

Ilościowym badaniom składu chemicznego smoły w zależności od termicznych warunków destylacji węgla poświęcono bardzo wiele pracy.

Należy zaznaczyć, że prowadzenie tego rodzaju badań w warunkach ruchowych napotyka na bardzo poważne trudności przy definio-

waniu warunków z jakimi ma się do czynienia w przemysłowym piecu. Pod pojęciem temperatury koksowania rozumie się potocznie temperatury ścian komory przy końcu koksowania, co określa wprawdzie warunek termiczny krakingu, nic nie mówi jednakże o jego czasie trwania. Czas ten określany jest wieloma czynnikami wymykającymi się całkowicie spod kontroli, jak skurcz węgla i szczelinowatość koksu. Z kolei cytowany już¹⁾ stosunek ilościowy gazów i par przenikających przez warstwę półkoksu i koksu ku ścianom komory, a więc ku przestrzeni krakingowej o wysokiej temperaturze, do ilości gazów i par wędrujących wprost przez węgiel ku przestrzeni podsklepieniowej o niższej o około 200—300°C temperaturze krakingu, z całą pewnością nie jest jednakowy dla wszystkich gatunków koksowanego węgla, gdyż zależy on w dużym stopniu od wiskozy i grubości warstwy plastycznej węgla, od przebiegu zjawisk zachodzących w strefie krytycznej itp.

Możliwość celowej i świadomej, kontrolowanej regulacji tych wszystkich czynników w procesie przemysłowym jest znikoma, a zakres temperatur, którymi można operować bardzo wąski.

Dlatego też lepsze i bardziej ścisłe pojęcie o zależności składu chemicznego smoły od „temperatury koksowania“ dają wyniki badań przeprowadzane w skali laboratoryjnej, gdzie istnieje większa możliwość zachowania i kontroli warunków doświadczenia.

Spośród wielu badań tego rodzaju przytoczymy wyniki uzyskane przez Bureau of Mines⁴⁾.

W tablicy 1 podano skład chemiczny smoły w zależności od temperatury koksowania.

Jak widać z tablicy, w miarę wzrostu temperatury koksowania charakter smoły zmienia się w sposób ciągły. Jako najmniej trwałe w wyższych temperaturach rozkładają się już pomiędzy 500 a 600°C parafiny i nafteny z wytworzeniem paku, nieznacznych ilości aromatów i olefin.

W przedziale temperatur 600 — 700°C następuje jeszcze intensywniejszy rozkład parafin i naftenów a rozpoczyna się nieznaczny rozkład kwasów smołowych, występuje również dalszy nieznaczny przyrost aromatów i paku.

Pomiędzy 700 a 800°C zaznacza się szybszy rozkład kwasów podczas gdy rozkład parafin i naftenów ulega zahamowaniu, obserwuje się bardzo nieznaczny przyrost aromatów i paku.

Tablica 1

Zależność składu chemicznego smoły od temperatury koksowania

Temperatura koksowania w °C	Destylat do 350°					Powyżej 350°
	w % objętościowych					Pak (pozostałość powyżej 350°)
	Zasady	Kwasy	Olefiny	Parafiny i nafteny	Aromaty	
500	1,4	17,1	4,3	18,9	20,0	38,3
600	1,3	16,2	4,7	14,5	20,4	42,9
700	1,6	15,3	3,8	6,2	22,2	48,9
800	1,7	9,1	3,7	2,2	26,0	57,3
900	1,8	5,4	4,1	1,4	29,1	58,2
1000	1,5	3,4	3,9	0,9	27,9	62,4
1100	1,1	2,3	4,7	0,8	22,8	68,3

Przy dalszym wzroście temperatury koksowania, pomiędzy 800 a 900°C występuje dalszy rozkład parafin, naftenów i kwasów zaś smoła osiąga w tym okresie maksimum zawartości aromatów. Wzrost zawartości paku utrzymuje się w dalszym ciągu.

W zakresie 900 — 1000°C, poza dalszym rozkładem parafin, naftenów i kwasów obserwuje się spadek zawartości aromatów i zasad smołowych oraz dalszy wzrost zawartości paku.

Wreszcie w temperaturze 1000 — 1100°C wzrasta jedynie zawartość paku w smole kosztem wszystkich innych jej składników.

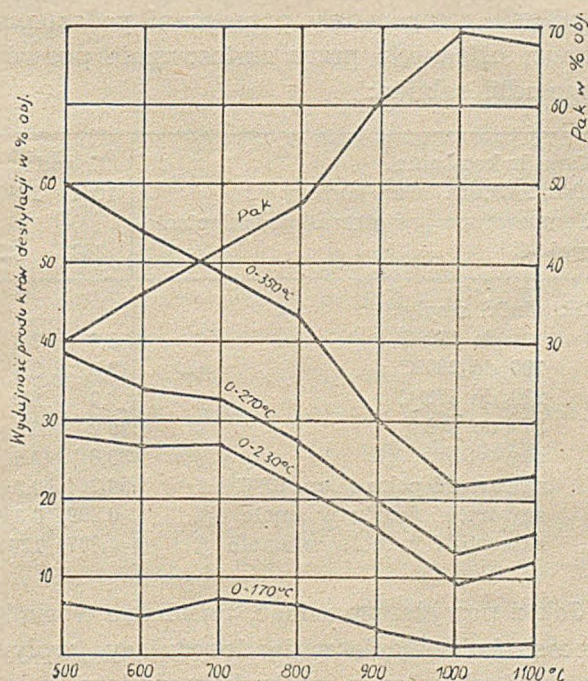
Jak z powyższego widać im wyższa jest temperatura koksowania, tym wyższa jest zawartość paku w smole a zawartość aromatów osiąga swoje maksimum w temperaturze koksowania około 900°C. Zawartość kwasów smołowych obniża się szybko począwszy od temperatury około 700°C. Zawartość olefinów i zasad smołowych utrzymuje się prawie bez zmian aż do temperatury około 900°C po czym obniża się.

Jak stwierdzono również, naftalen i antracen pojawiają się w smole począwszy od temperatury około 700 do 800°C. W miarę wzrostu temperatury ilość naftalenu i antracenu wzrasta i osiąga swoje maksimum przy temperaturze około 1000°C, po czym znowu maleje.

W miarę wzrostu temperatury koksowania, maleje również procentowa wydajność produktów destylacji smoły na korzyść wzrastających ciągle ilości paku. Jak widać z rys. 1 w temperaturze 1000°C następuje załamanie się krzywych spadku wydajności i ich ponowny nieznaczny wzrost⁵⁾.

Jak już wspomniano na wstępie, znaczny wpływ na skład chemiczny smoły koksowniczej ma również kraking lotnych produktów koksowania jaki zachodzi w przestrzeni podsklepieniowej komór koksowniczych. Charak-

ter tych przemian zgodny jest w zasadzie z tym co przytoczono powyżej dla wpływu temperatury koksowania. Temperatura przestrzeni podsklepieniowych komór koksowych powinna wynosić według danych niemieckich 720—760°



Rys. 1. Wydajność produktów destylacji smoły otrzymanej w różnych temperaturach koksowania

a w żadnym razie nie powinna przekraczać temperatury 800°C. W ZSRR za optymalną uważa się temperaturę 700—750°C. Podwyższenie tej temperatury na skutek np. zbyt niskiego ładunku węglowego powoduje wyraźne zmiany w charakterze smoły. Poniżej podajemy dane uzyskane w doświadczeniach wykonanych w Charkowskim Instytucie Węglowo-Chemicznym⁶⁾, w których celowo obniżano wysokość ładunku komory w celu podwyższenia temperatury przestrzeni podsklepieniowej i przedłużenie czasu przebywania w niej gazów i par.

	Wychód smoły g/m ³	Gęstość smoły	Wolny węgiel w smole w %	Naftalen w smole w %	Temperatura przestrzeni podsklepieniowej w °C
Ładunek normalny	43,3	1,143	3,9	6,2	690
Niedoładowanie					
0,5 t węgla	41,0	1,165	4,5	8,8	720
1,0 t „	40,4	1,170	5,3	7,7	740
3,0 t „	35,3	1,191	13,1	14,6	780

W miarę wzrostu temperatury rozkładu w podanym w tablicy niewielkim zakresie wzrasta zawartość naftalenu w smole wraz z równoległym wzrostem zawartości wolnego węgla. Stwierdzono również równoległy spadek zawartości fenolu w smole w tych warunkach.

Zależność wydajności produktów destylacji smoły oraz jej składników od temperatury przestrzeni podsklepieniowej ilustruje poniższy wyciąg z pracy Nettlenbuscha ⁷⁾, w której obniżenie temperatury przestrzeni podsklepieniowej osiągnięto przez zastosowanie podwójnego odbieralnika:

Czas koksowania Temperatura ścian komory °C Temperatura przestrzeni podsklepieniowej °C	21 godzin	
	1061	1049
	860	623
Składniki smoły:		
do 130°C	% 1,3	2,3
180 do 230°C	% 3,3	5,6
230 do 270°C	% 8,0	9,2
270 do paku	% 26,2	26,4
zawartość oleju	% 38,8	42,5
zawartość paku (t. m. 67°C)	% 56,2	52,5
zawartość fenolu w smole	% 0,209	0,353
zawartość krezolu w smole	% 0,367	1264

Jak z powyższego widać, termiczne warunki procesu koksowania mają decydujący wpływ na skład chemiczny smoły koksowniczej.

Oczywiście brak punktu odniesienia jakim musiałyby być ściśle określone warunki termicznego rozkładu produktów suchej destylacji węgla nie pozwala na porównawcze przeciwstawienie przytoczonych liczb, danym uzyskiwanym dla produkcyjnej smoły koksowniczej. Jednakże liczby te mogą być cennym materiałem orientacyjnym dla oceny warunków w jakich otrzymano smołę o danym składzie ilościowym w porównaniu ze smołą o innej zawartości poszczególnych związków.

Dla stosunków polskich można stwierdzić, że warunki koksowania są pod względem temperatury ścian komór i wysokości ładunku węgla w komorze na większości naszych koksowni bardzo zbliżone i mogą być uważane raczej za

wysokie. W pomiarach przeprowadzonych przez Zakład Chemicznej Przeróbki GIG na kilku naszych koksowniach stwierdzono dość znaczne różnice temperatur przestrzeni podsklepieniowych poszczególnych baterii, wahające się w granicach 725 do 1080°C.

Dla przykładu podajemy wyniki analiz smoły produkowanej przez dwie nasze koksownie. Są to przykłady skrajne, wybrane z analiz bieżących:

Koksownia	A	B
Gęstość w 20°C	1,170	1,232
Części nierozpuszczalne w benzolu %	6,8	18,4
Destylacja:		
do 170°C	% 1,0	0,0
170 do 230°C	% 12,1	2,9
230 do 270°C	% 12,7	8,2
270 do 350°C	% 22,8	19,3
pozostałość (t.m.70°C)	% 50,6	68,9
Oleje kwaśne	% 3,0	0,4
Naftalen surowy	% 8,3	4,8
Antraceni surowy	% 2,0	2,4

Porównanie wyników analizy smoły A i smoły B wskazuje na to, że w przypadku smoły B mamy do czynienia ze zbyt daleko posuniętym rozkładem smoły, przekraczającym nawet warunki maksymalnej wydajności naftalenu. Obniżenie zawartości fenoli i wydajności frakcji olejowych idzie w parze z powiększeniem gęstości i wydajności paku i zawartości w smole części nierozpuszczalnych.

Oprócz warunków termicznego rozkładu na skład smoły koksowniczej mogą mieć wpływ również inne pominięte tu czynniki, jak skład chemiczny i własności koksowanego węgla. Jest rzeczą znaną, że na charakter smoły niskotemperaturowej, jako materiału, z którego tworzy się w procesie krakingowym smoła wysokotemperaturowa, ma dość znaczny wpływ skład węgla a w szczególności stosunek zawartości tlenu i wodoru. Prasmola z węgla genetycznie młodszych zawiera więcej fenoli niż prasmola z węgla starszych:

prasmała z węgla płomien., młod.	— 35—45% fenoli
„ „ gazowych	— 25—35% „
„ „ koksowych	— 15—25% „

Jednakże w koksownictwie wchodzi w grę węgle o stosunkowo wąskim zakresie uwęglenia a więc i o zbliżonym składzie pierwiastkowym a sam proces termicznego rozkładu prasmoły w czasie koksowania sięga tak głęboko, że słusznym wydaje się przypuszczenie, iż jakość węgla nie ma zbyt wielkiego wpływu na charakter smoły koksowniczej. Znaczniejszy wpływ może mieć natomiast obecność w koksowanym węglu większych ilości pyłu bogatego w fuzyt. Stwierdzono mianowicie niejednokrotnie, że uzysk smoły z takiej mieszanki jest anormalnie niski co możnaby tłumaczyć zjawiskiem adsorpcji par smoły na rozwiniętej powierzchni pyłu i przedłużeniem wskutek tego czasu działania na smołę wysokich temperatur, co pociąga za sobą jej większy rozkład. Brak niestety danych co do uzysku innych produktów koksowania takich mieszanek, jak również charakteru i składu chemicznego smoły. Dłużej trwający kraking powinien niewątpliwie wpłynąć na charakter smoły w takim przypadku.

Jest rzeczą prawdopodobną, że własności koksownicze oraz stopień rozdrobnienia i ubicie mieszanki mogą również mieć pewne znaczenie w procesie rozkładu smoły, gdyż jak wiadomo od tych czynników zależy w znacznym stopniu fizyczna struktura koksu, jego kawałkowość, szczelinowatość i porowatość. Od tej struktury koksu w komorze zależy wielkość powierzchni zetknięcia się par smoły z gorącym koksem, jak również długość drogi jaką muszą przebyć te pary a zatem i czas trwania krakingu.

Pewien wpływ na charakter smoły może mieć również stan techniczny baterii koksowniczej. W starych i zużytych urządzeniach piecowych (nie należących u nas do wyjątków) zachodzić może zasysanie powietrza lub spalin zawierających tlen do komór koksowniczych, wskutek czego może następować wypalanie się niektórych składników smoły z wytworzeniem sadzy.

Jak wynika z tego krótkiego szkicu, charakter i skład chemiczny smoły koksowniczej zależy przede wszystkim od temperaturowych warunków procesu koksowania, tzn. od tempe-

ratury ścian komór i temperatury przestrzeni podsklepieniowej. Szereg innych czynników może jednak również wywierać znaczny wpływ na charakter smoły tak, że wniosek ten może być słuszny jedynie przy zachowaniu wszystkich innych warunków tego procesu w granicach normalnych. Konkretnie przypadki odchylenia od składu smoły uważanego za normalny i prawidłowy wymagają wzięcia pod uwagę wszystkich możliwych czynników mających znaczenie w skomplikowanym procesie koksowania.

W świetle tego, co wyżej zostało powiedziane, można by jeszcze rozpatrzyć możliwość celowego wpływania na charakter smoły koksowniczej przez odpowiedni dobór warunków koksowania. Ogólnie biorąc charakter polskich smół koksowniczych na przestrzeni lat powojennych w porównaniu z rokiem 1938 uległ zmianie w kierunku powiększenia wydajności paku i zmniejszenia wydajności fenoli i frakcji olejowych. Zjawisko to wystąpiło najwyraźniej w pierwszych latach po ukończeniu wojny i może być wytłumaczone złym stanem baterii koksowniczych, odziedziczonych po okupantach. Po roku 1946 następuje pewna poprawa pod tym względem, jednak w porównaniu z rokiem 1938 produkowane obecnie smoły mają wyższą wydajność paku i antracenu, zmniejszoną zawartość fenoli i wydajność frakcji olejowych, co wskazywałoby na nieco zbyt wysokie temperatury krakingu smoły w piecach koksowniczych pracujących w obecnych warunkach.

Zastosowanie jako środka zaradczego obniżenia temperatury ścian komór pociągnęłoby za sobą obniżenie zdolności przeróbczej baterii. Pewne złagodzenie warunków termicznego rozkładu można by również osiągnąć przez podwyższenie zawartości wody we wsadzie, co jest jednak też równoznaczne z obniżeniem zdolności przeróbczej. Jedynie podwyższenie wysokości ładunku w komorze, o ile w naszych warunkach byłoby jeszcze możliwe, dałoby obniżenie temperatury krakingu w przestrzeni podsklepieniowej przy równoczesnym nieznacznym podwyższeniu zdolności przeróbczej baterii.

Zastosowanie takich środków zaradczych, jak: podwójne odbieralniki, odsysanie gazu z komór, wprowadzanie gazu końcowego do przestrzeni podsklepieniowych itp. wymagają dodatkowych inwestycji.

Należy przypuszczać, że polepszenie stopnia przemiału węgla i jego czystości wpłynie dodatnio na przebieg procesu koksowania, podniesie w efekcie jakość koksu i pośrednio również jakość smoły. Zastąpienie starych zużytych baterii koksowniczych nowymi pozwoli również usunąć przyczyny nadmiernego rozkładu smoły wynikające z nieszczelności komór.

Literatura

1. M. S. Litwinienko, Koksochemическая „promышленост” SSSR, Moskwa, 1947.

2. A. Stäckel i G. Lorenzen, Zur Frage der Sonderregelung der Gassammelraumtemperaturen, Glückauf, 78, 773 (1932).
3. K. Bunte i H. Brückner, Gas. u. Wasserfach 80, 666 (1937).
4. A. C. Fieldner i J. D. Davis, U. S. Bureau of Mines, wg. H. H. Lowry Chemistry of Coal Utilization, New York 1945, tom II str. 1294.
5. Wg J. O. Gabińskiego, Kurs koksowego przemysłstwa, Charków — Kijów, 1936, tom I, str. 249.
6. Koks i Chimia, 7 nr 2 (1937); wg Sprawozdnika Koksochemika, Charków, 1939 tom IV, str. 461.
7. L. Nettlenbusch. Glückauf 79, 33 (1943).

Destylacja ciągła smoły węgla kamiennego

T. Niewiadomski

Naszkiecowano rozwój aparatury do destylacji smoły z węgla kamiennego. Omówiono destylację stopniową przeprowadzoną w sposób periodyczny lub ciągły, destylację ciągłą opartą na rzutowym odparowaniu, destylację ciągłą w próżni i z parą wodną oraz podano opis pieca rurowego.

Описано развитие аппаратуры для дистилляции угольной смолы. Рассмотрены: дистилляция периодическая и непрерывная, непрерывная дистилляция, основанная на выпаривании в нескольких приемах, непрерывная дистилляция в вакууме и с водяным паром. Описан трубной перегонный аппарат.

The development of plants for coal tar distillation has been outlined. The stepwise distillation carried out periodically or continuously, the continuous distillation based on spray evaporation, the continuous vacuum distillation and continuous steam distillation have been discussed and the pipe-still description is given.

Przerób smoły węgla kamiennego, zapoczątkowany około sto lat temu, przechodził różne koleje zależne od koniunktury zapotrzebowania na produkty otrzymywane z tej smoły.

Główne składniki smoły — pak i oleje — miały w tym okresie zmienne zapotrzebowania. Warunki zbytu zmuszały nawet do zwiększenia ilości paku w smole przez sztuczną jego produkcję, kosztem zmniejszenia produkcji oleju antracenowego. Z biegiem czasu zwyciężył pogląd o przerobie smoły z otrzymywaniem największej wydajności olejów, które stanowią podstawę otrzymywania wielu cennych produktów i związków chemicznych. Metody przerobu oparto przede wszystkim na procesach destylacyjnych, gdyż procesy te nadają się najlepiej do masowego przerobu, ze względu na niskie koszty eksploatacji. Przyjęto sposób przerobu polegający na destylacji cząsteczkowej, czyli frakcjonowaniu, to jest na otrzymywaniu szeregu produktów złożonych z substancji zbliżonych pod względem własności fizycznych a częściowo i chemicznych.

Ze względu jednak na złożony skład smoły, frakcjonowanie ma charakter procesu nieprecyzyjnego, smołę rozdziela się z grubsza na cztery do siedmiu frakcji, o coraz wyższych ciężarach właściwych i temperaturach wrzenia oraz na pozostałość destylacyjną — pak. Frakcje te noszą nazwę olejów smołowych, które z kolei służą do wydobywania z nich bardziej jednolitych grup związków, względnie mniej lub więcej czystych związków chemicznych.

Rzeczywisty rozwój aparatury przetwórczej postępował wolniej od ustalenia metod przerobu. Smoła jako mieszanina wieloskładnikowa, o dość znacznej wiskozie, a ponadto wrażliwa na działanie wyższych temperatur, sprawiała wiele trudności konstruktorom aparatów destylacyjnych.

Zapożyczono urządzenia z przerobu ropy naftowej, których konstrukcja była bardziej zaawansowana. Lecz i ten przemysł zaczął dopiero na przełomie wieku XIX stosować metodę udoskonaloną — ciągłą destylację. Mimo, że przy otrzymywaniu alkoholu wysokoprocen-

towego używano już znacznie wcześniej ciągłych metod destylacyjnych, lata całe destylowano ropę w periodycznych retortach, nawet wtedy, gdy ilość przerobu była tak wielka, że pracowały baterie po 100 retort.

Dopiero wynalazek Francuza Lenard — piec rurowy, wprowadził gwałtowną zmianę w technice destylacyjnej i umożliwił zastosowanie ciągłej destylacji dla przerobu ropy naftowej. Przystosowanie jednak tej metody pracy do znacznie wolniej rozwijającego się przemysłu przerobu smoły natrafiało na poważne trudności. Rozwój teorii przerobu smoły surowej postępował zbyt wolno, aby dać konstruktorom podstawę do opracowania znacznie trudniejszej destylacji skomplikowanej mieszaniny, jaką jest smoła węglowa.

Zastosowanie pieca rurowego do destylacji smoły nastąpiło dopiero około 1935 r., a to dzięki zastosowaniu ogrzewania smoły w tym piecu w dwóch etapach, z częściowym odparowaniem jej po pierwszym ogrzewaniu.

Rozwój, który przechodziła aparatura destylacyjna przerobu smoły, oparty był wyłącznie na trzech zasadniczych wytycznych:

- a) przeprowadzenie destylacji smoły przy możliwie najmniejszym rozkładzie termicznym, uzyskując w ten sposób więcej cennych olejów, oraz unikanie tworzenia się paku spowodowane szkodliwymi procesami rozkładu termicznego,
- b) uzyskanie możliwie zwartych frakcji destylatów,
- c) obniżenie kosztów przerobu przez zmniejszenie obsługi, obniżenie zużycia ciepła oraz unikanie redestylacji, koniecznych przy periodycznych procesach destylacji.

Destylacja periodyczna w retortach czy w kotłach odbywa się w ten sposób, że napełnioną smołą retortę ogrzewa się nad paleniskiem węglowym lub gazowym. W miarę podwyższenia temperatury oddestylowują poszczególne frakcje aż do pozostałości w retorcie to znaczy do paku. Pary destylatów przechodzą przez kolumnę, albo wprost przez chłodnice do odpowiednich odbieralników. Stosowane są retorty o pojemności od 15 — 50 ton. Proces destylacji czyli tzw. cykl trwa od kilkunastu do kilkadziesiąt godzin, zależnie od urządzenia. Podczas całego czasu trwania destylacji smoła jest stale silnie nagrzewana, co powoduje jej termiczny rozkład. Stosuje się wprawdzie dla obniżenia destylacji próżnię, lecz ta chroni raczej aparaturę od przekroczenia temperatury 400°C,

a na zmniejszenie rozkładu smoły i paku wpływa tylko nieznacznie. Destylacja w retortach stwarza zawsze duże niebezpieczeństwo pożaru w razie ich nieszczelności, gdyż cała ilość smoły znajduje się nad ogniem. Destylacja tego rodzaju jest stosunkowo mało wydajna, ze względu na znaczne przerwy w ruchu, potrzebne dla opróżniania, stygnięcia i napełniania retort. Wprawdzie można przez wielokrotną destylację i odpowiednie mieszanie wydzielić związki o wysokiej technicznej czystości, nawet z tak skomplikowanej mieszaniny jaką jest smoła, lecz wymaga to bardzo dużego nakładu czasu, energii i wielu urządzeń.

Przechodząc obecnie do rozważań na temat ciągłej destylacji, należy najpierw wyjaśnić pojęcie destylacji stopniowej i rzutowej. Pod pojęciem destylacji stopniowej rozumie się stopniowe odparowanie niskowrzących składników z roztworu, przy czym składnik już odparowany jest stale usuwany i nie styka się z pozostałością.

Ten proces powoduje stałe usuwanie z destylowanego roztworu składników lżejszych, a w konsekwencji stały wzrost temperatury destylacyjnej. Natomiast przez destylację rzutową rozumie się gwałtowne przejście całej ilości roztworu w stan pary oprócz niewielkiej pozostałości. Całkowita ilość par znajduje się przy tym w zetknięciu z pozostałością.

Destylację stopniową na skalę techniczną można przeprowadzić z retort — periodycznie, lub z kolumn odpędowych — ciągle. Metoda ta daje dokładne oddzielanie frakcji od pozostałości. Odparowanie rzutowe spotyka się tylko w ciągłej destylacji i uzyskuje się przez podgrzewanie smoły w piecach rurowych i rozprężanie par w następnej kolumnie. Rzutowe oddzielanie całkowitej ilości par od pozostałości następuje przeważnie bez rektyfikacji, może ono jednak przez zastosowanie pewnych sposobów być zintensyfikowane. Wydzielające się pary, w zależności do potrzeby, poddaje się rektyfikacji w jednej lub więcej kolumnach. Zasada rzutowego odparowania jest w całości przeprowadzana tylko wtedy, gdy do kolumny rektyfikacyjnej nie doprowadza się ciepła z zewnątrz a więc nie następuje żadne dodatkowe odparowanie.

Najważniejszą zaletą rzutowego odparowania jest możliwość przerobu wielkich ilości surowca przy obniżonej temperaturze destylacyjnej i przy bardzo krótkim czasie ogrzewania. Daje

to duże możliwości przy przerobie związków tak wrażliwych na ogrzewanie jak smoła.

Wyższość urządzeń do przerobu smoły z piecami rurowymi i kolumnami do frakcjonowanej kondensacji par polega na tym, że dają one możliwość:

- 1) Otrzymywać mniejszą ilość paku i odpowiednio większą wydajność frakcji, dzięki krótszemu okresowi nagrzewania smoły w piecu rurowym w porównaniu z okresem nagrzewania jej w retortach a przez to dzięki mniejszemu rozkładowi frakcji.
- 2) Odbioru frakcji w węższych granicach wrzenia i bardziej dokładnie, w związku z czym odpada konieczność redestylacji tj. powtórnego przerobu frakcji. Daje to znaczną oszczędność w zużyciu ciepła i powoduje zmniejszenie produkcyjnej powierzchni na budowę urządzeń.
- 3) Maksymalnego wykorzystania ciepła wychodzących gorących produktów dla nagrzewania smoły surowej, co podwyższa współczynnik termicznego wykorzystania ciepła tego urządzenia.
- 4) W piecach rurowych znajduje się zawsze stosunkowo niewielka ilość smoły, w związku z czym zmniejsza się znacznie niebezpieczeństwo pożarowe.
- 5) Szerokiego stosowania aparatury kontrolnej i automatycznej do regulacji urządzeń co obniża nakłady na ich obsługę.

Destylacja ciągła smoły oparta na rzutowym odparowaniu, może się odbywać według dwóch zasadniczych systemów:

System pierwszy polega na ciągłym rozdzielaniu smoły na pak i oleje, które ulegają dalszej przeróbce w sposób ciągły lub nie.

System drugi polega na równoczesnym oddzielaniu paku i rozbiciu olejów na ściśle frakcje.

Przy budowie nowoczesnych aparatów destylacyjnych przyjął się system drugi, lecz i tu zachodzi cały szereg odmian zależnych od sposobu rozwiązania aparatury i jej układu termicznego.

Zasadniczo, niezależnie od szeregu możliwych rozwiązań, jak jedna czy wiele kolumn do frakcjonowanej kondensacji, sposobu układu rekuperacji ciepła itp. rozróżnia się dwa zasadnicze układy polegające na obniżeniu temperatury rzutowego odparowania i rektyfikacji — destylację w próżni i destylację z parą wodną, względnie stosowanie obu czynników równocześnie.

Destylacja w próżni ma szereg wad, z których najważniejsze są: techniczna trudność utrzymania w aparacie destylacyjnym ciśnienia rzeczywistego dostatecznie niskiego dla wydajnego obniżenia temperatury destylacji (wynika to z nieuniknionych nie szczelności aparatury oraz z wysokiej prężności par niektórych składników smoły) oraz — niemożliwość utrzymania niskiego ciśnienia na stałym poziomie, co jest nieodzownym warunkiem otrzymania ściśle rozdzielonych frakcji.

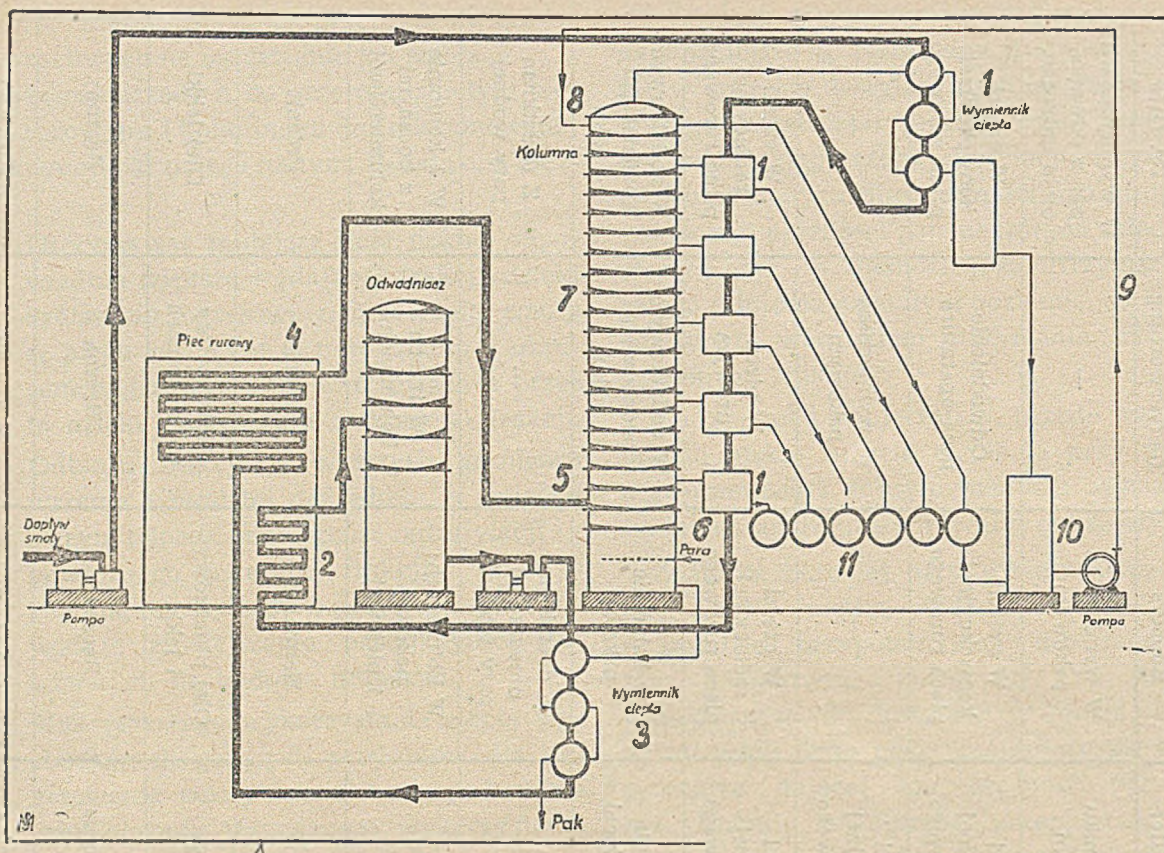
Ma ona też i swoje zalety, przede wszystkim bardzo niskie zużycie ciepła, a przy dobrych rozwiązaniach i dobrym montażu uzyskuje się na takich aparaturach również dobre wyniki.

Znacznie bardziej przyjął się system destylacji ciągłej z parą wodną. Jest to proces w zasadzie przypominający destylację z gazem obojętnym, polegający na zjawisku analogicznym do destylacji w próżni. Mianowicie: jeżeli przez ciało, znajdujące się w temperaturze dającej mu prężność par niższą niż ciśnienie zewnętrzne, przepuszczać bańki gazu, to gaz ten będzie się nasycił parami ciała. Stosunek objętości gazu do objętości par, gaz ten nasycających, zależy wyłącznie od prężności par tego ciała w danej temperaturze (pod warunkiem, że gaz jest „obojętny“, to znaczy, że nie rozpuszcza się w ciele, przez które się go przepuszcza).

Zastosowanie przegrzanej pary wodnej zamiast gazu ma tę wyższość nad gazem właściwym, że ten ostatni nieznacznie tylko zmienia swą objętość przy ochładzaniu, powodując skutkiem tego pewne trudności w aparatach kondensujących. Natomiast para wodna skrapla się całkowicie, dzięki czemu unika się wszystkich komplikacji i strat. W zasadzie, nie wchodząc w szczegóły poszczególnych rozwiązań, schemat ciągłej destylacji smoły wygląda następująco: smołę surową ze składu przetłacza się pompami do zbiorników przejściowych położonych w pobliżu aparatury do destylacji. Pojemność tych zbiorników powinna być przewidziana na 24 godziny przerobu danej instalacji. Temperaturę smoły w zbiornikach przejściowych utrzymuje się na poziomie 60 — 80°C, co sprzyja częściowemu wydzielaniu się wody zawartej w smole. Smołę ze zbiornika przejściowego przetłacza się pompą (patrz rys. 1) do rur ogrzewczych, umieszczonych w części konwekcyjnej pieca rurowego, gdzie ogrzewa się ją do 120 — 150°C przy ciśnieniu 2 — 3 atm., zależnie zresztą od systemu destylacji. Piec rurowy ogrzewa się ga-

T A B E L A 1.

		System Ab-der-Halden	System Giprokoks	System Forster-Willer	System Koppers	System Teerverwertung	System Dr. Otto
1	Wstępne ogrzanie smoły	W wymiennikach par i frakcji z kolumny	—	W wymienniku pakowym	W wymienniku pakowym	—	W wymiennikach: par z odwadn., oleju antracenu.
2	Ogrzanie do temperatury odwodnienia	W części konwekcyjnej pieca rurowego	W części konwekcyjnej pieca rurowego	W części konwekcyjnej pieca rurowego	W części konwekcyjnej pieca rurowego	Odwodnienie poza aparaturą	W części konwekcyjnej pieca rurowego
3	Wstępne ogrzanie po odwodnieniu	W pakowych wymiennikach ciepła	—	W części konwekcyjnej pieca rurowego	—	W wymienniku pakowym	—
4	Ogrzanie do temp. rzutowego odparowania	W części radiacyjnej pieca rurowego	W części radiacyjnej pieca rurowego	W części radiacyjnej pieca rurowego	W części radiacyjnej pieca rurowego	W piecu rurowym	W części radiacyjnej pieca rurowego
5	Rzutowe odparowanie	W dodatkowej retorcie	W kolumnie pakowej	W kolumnie frakcjonującej	w kolumnie pakowej	W dodatkowym oddzielniku paku	W dodatkowym oddzielniku paku
6	Dodatek pary wodnej	Z dodatkiem przegrzanej pary wodnej	Z dodatkiem przegrzanej pary wodnej	—	Z dodatkiem przegrzanej pary wodnej	—	Z dodatkiem pary wodnej
7	Frakcjonowana kondensacja	W jednej kolumnie	W kolumnach: pakowej i olejowej	W jednej kolumnie	W kolumnach: pakowej i olejowej	W trzech kolumnach	W 1 kolumnie z bocznymi kolumnkami
8	Cisnienie destylacji	Normalne	Normalne	Normalne	Normalne	Próżnia	Próżnia
9	Flegma	Olej lekki	Olej płuczkowy i lekki	Olej lekki	Olej płuczkowy i lekki	Deflegmatory na kolumnach	Olej lekki
10	Regulacja flegmy	Automatyczna	Automatyczna	Automatyczna	Ręczna	Ręczna	Ręczna
11	Ilość frakcji	7 frakcji i par	4 frakcje i pak	3 frakcje, pak i smoła preparowana	6 frakcji i pak	5 frakcji i pak	5 frakcji i pak



Rys. 1

zem, węglem, wzgl. olejem opałowym. Smoła podgrzana w części konwekcyjnej pieca gazami spalinowymi, wychodzącymi z zasadniczej komory pieca — przechodzi do kolumny odwadniającej, gdzie oddaje wodę i olej lekki. Olej lekki, po ochłodzeniu i oddzieleniu od wody amoniakalnej, służy do deflegmowania oleju karbolowego.

Smolę pozbawioną wody pompa przetłacza następnie przez rury umieszczone w części radiacyjnej pieca rurowego, gdzie następuje ogrzanie jej przez promieniowanie od płomienia do temperatury 360 — 380°C.

Tak podgrzana smoła wraz z wytworzonymi parami frakcji przechodzi do następnej kolumny wzgl. kotła pod ciśnieniem ok 6 atm., w którym następuje rozprężenie i rzutowe odparowanie wszystkich olejów z całkowitym wydzieleniem paku. W zależności od systemu, w miejscu tym wdmuchuje się parę wodną przegrzaną w piecu rurowym, która pomaga wydzieleniu olejów z paku i obniża temperaturę rzutowego odparowania.

Mieszanka par wzgl. same pary olejowe poddaje się frakcjonowanej kondensacji częściowo w tej samej kolumnie albo w oddzielnej, wreszcie w kilku kolumnach.

Kolejność odbioru frakcji z odpowiednich półek kolumny wzgl. kolumn jest następująca (licząc od dołu kolumny): olej antracenyowy II wzgl. olej chryzenowy, olej antracenyowy I, olej płuczkowy, olej naftalenowy i olej karbolowy. Olejem deflegmującym będzie zawsze olej odchodzący z dołu następnej kolumny, a na ostatniej kolumnie, jak już powiedziano — olej lekki. Ze spodu pierwszej kolumny tak zwanej pakowej, wzgl. z oddzielnego oddzielacza czy kotła, ścieka pak, którego temperaturę mięknięcia reguluje się przez temperaturę i ilość dodawanej pary wodnej. Wszystkie frakcje odbiera się w postaci płynnej; ściekają one do odbiorników i oddają swoje ciepło w wymiennikach i chłodnicach.

Należy tu podkreślić, że stosowanie wymienników ciepła zaczyna zanikać przy najnowszych rozwiązaniach aparatur destylacyjnych, upraszcza się przez to znacznie całość urządzenia.

Przy aparaturze dobrze obliczonej i wyregulowanej otrzymuje się oleje „pokrywające się” najwyżej w 5%. Znaczy to, że jeżeli oberze się np. temperaturę wrzenia 280°C, jako rozdział dwóch frakcji, frakcja lżejsza będzie zawierała najwyżej 5% olejów wrzących powyżej 280°C, frakcja zaś cięższa najwyżej 5% wrzących po-

niziej tej temperatury. Możliwy jest jeszcze ściślejszy rozdział, lecz nie opłaca się.

Fracje powinny wykazywać zupełną stałość cech. Wreszcie fracje czysto olejowe nie powinny dawać osadu na zimno — nie zawierać praktycznie ani naftalenu, ani antracenu, a równocześnie te fracje, które krystalizują, powinny być odbierane w stosunkowo wąskich granicach, co zmniejsza pojemność krystalizatorów oraz wydatek ciepła na utrzymanie olejów płynnymi.

Dla normalnej pracy takich urządzeń do przerobu smoły i dla zagwarantowania właściwej jakości otrzymywanych frakcji, muszą być zachowane następujące warunki wg K. A. Bielowa:¹⁾

- 1) Dokładne sprawdzenie temperatur wychodzących z kolumny par; w tym celu należy przewidzieć samoczynną regulację tych temperatur przez zmianę ilości flegmy podawanej na kolumnę.
- 2) Równomierne podawanie do aparatury smoły tej samej jakości, głównie zawartość wody w smole powinna być utrzymana na tym samym poziomie.
- 3) Zabezpieczenie równomiernego podawania gazu do palników piecowych, aby w miarę możliwości utrzymać stałą temperaturę smoły idącej z pieca do kolumny rzutowego odparowania.
- 4) Zabezpieczenie równomiernej dostawy pary wodnej do kolumny rzutowego odparowania wzgl. do innych ważnych miejsc aparatury.

Na załączonym schemacie teoretycznym ciągłej destylacji smoły (rys. 1) umieszczono dla uproszczenia jedną kolumnę oraz załączono tabelę Nr 1, która obejmuje ważniejsze systemy takich aparatów z podaniem różnic technologicznych. Odnośnie znakowania poszczególnych elementów aparatury na schemacie odpowiadają tym samym oznaczeniom w tabeli.

Wszystkie te systemy dają produkty wysokiej jakości zależnie od założeń, dla których zostały zbudowane pod warunkiem, że dotrzymane będą warunki pracy i temperatur.

Aparatury te, pracując prawie automatycznie, wymagają stosunkowo znacznie mniejszej obsługi w porównaniu z bateriami periodycznie pra-

cujących retort. Przerób na tych instalacjach wynosi 100 — 250 ton na dobę. Spotyka się również instalacje na przerób 400 t na dobę, ale wielkość ta jest rzadziej stosowana.

Przerób na takich instalacjach kosztuje znacznie taniej, tym bardziej, że odpada jeszcze redestylacja frakcji, którą z reguły przeprowadza się przy stosowaniu destylacji periodycznej.

Znajomość ścisłych danych teoretycznych, dotyczących pracy ciągłych destylacji, jest konieczna zarówno dla ruchowców, jak i dla konstruktorów.

Dla przykładu przytoczę w daleko idącym skrócie niektóre dane teoretyczne podane przez W. Fischera²⁾, które zostały sprawdzone dla nowo opracowanej aparatury systemu Teerverwertung - Koppers, pracującej pod próżnią bez dodatku pary wodnej. Wszelkie obliczenia były zgodne z otrzymanymi wynikami pracującej instalacji. Oznaczenie temperatury rzutowego odparowania dla wieloskładnikowych mieszanin jest tylko możliwe na drodze doświadczalnej w laboratoryjnej aparaturze do ciągłej destylacji. Istnieje cały szereg takich urządzeń z ogrzewaniem elektrycznym lub w łaźni ołowianej z kolumną bez rektyfikacji.

Można również graficznie określić temperaturę odparowania przy destylacji rzutowej. Metodę takiego określenia opracowali: Piromooov i Beiswenger³⁾. Określili oni empiryczną zależność pomiędzy średnim wskaźnikiem temperatury analizy wrzenia (przy stopniu odparowania $a = 0,5$, w analizie wg Englera) i rzutowym odparowaniem $a = 0,5$. Poza tym zależność pomiędzy pochyleniem krzywej wskaźnika temperatury i krzywej rzutowego odparowania.

Wykresy (rys. 2a i 2b) podają te zależności, przy czym dla krzywej wskaźnika temperatury odpowiadają:

t — temperatura wrzenia °C

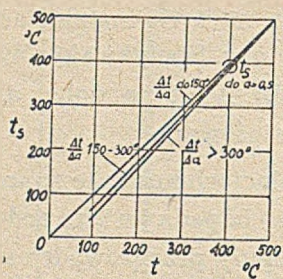
a — stopień odparowania początkowo zawartej ilości w retorcie, wyrażony liczbą dziesiętną

$\frac{\Delta t}{\Delta a}$ — nachylenie krzywej wrzenia

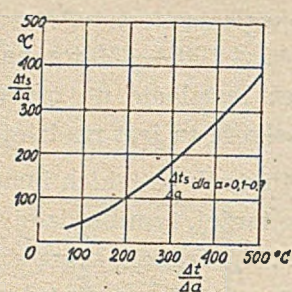
a dla krzywej rzutowego odparowania:

t_s — temperatura rzutowego odparowania

$\frac{\Delta t_s}{\Delta a}$ — nachylenie krzywej rzutowego odparowania.



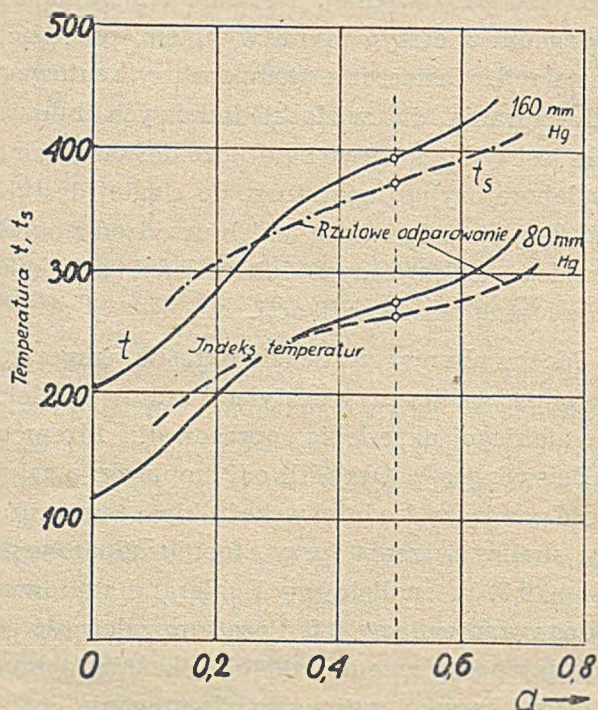
Rys. 2a



Rys. 2b

Słabo nachylone krzywe wykazują przy odparowaniu $a = 0,5$ $t \cong t_s$, przy większym nachyleniu $t_s < t$. Nachylenie krzywej rzutowego odparowania jest zawsze mniejsze od krzywej wskaźnika temperatury analizy wrzenia.

Na podstawie wspomnianej metody otrzymuje się np. krzywe dla odwodnionej smoły, przedstawione na rys. 3. Wskutek słabszego nachy-



Rys. 3.

lenia krzywej rzutowego odparowania, następuje przecięcie krzywej wskaźnika temperatury przy $a = 0,25$. Temperatura rzutowego odparowania jest zatem powyżej tej wartości niższa od temperatury wrzenia, oznaczonej analizą wrzenia. Jeżeli dla przykładu oddestylowuje się ze smoły 50%, to temperatura rzutowego odparowania będzie około 25°C niższa od końcowej temperatury przy destylacji retortowej. Pod tą temperaturą należy zawsze rozumieć temperaturę odchodzących par z retorty, gdyż pozostałość może być często przegrzana. W wypadku rzutowego odparowania temperatura t_s jest

zawsze równa dla cieczy i pary. Ponieważ temperatura rzutowego odparowania jest zasadniczo temperaturą równowagi przy danym odparowaniu i ciśnieniu, może ona być oznaczona dla różnych ciśnień.

Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem.

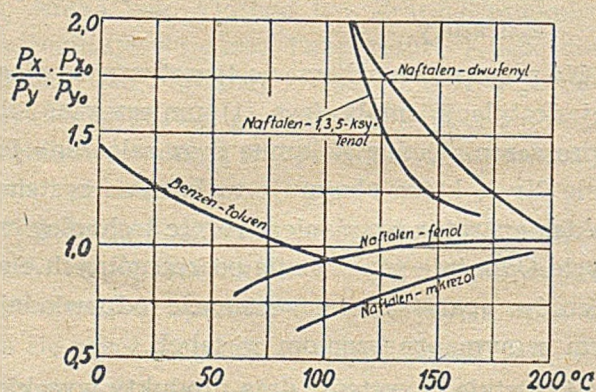
Stosowanie zmniejszonego ciśnienia przy destylacji wysokowrzących mieszanin, jak np. smoła, jest uzasadnione tym, że nie przekracza się zakresu temperatur do 350°C , wygodnych ze względu na aparaturę.

Zachodzi pytanie, czy przy ciśnieniach odbiegających od ciśnienia atmosferycznego, rozdzielanie składników mieszaniny jest ułatwione, czy utrudnione. Dotyczy to przede wszystkim destylacji próżniowej.

Odległość punktów wrzenia dwóch związków przy ciśnieniu 760 mm Hg w porównaniu do odległości punktów wrzenia przy innym ciśnieniu nie wyjaśnia tego zagadnienia. Konieczna jest raczej znajomość prężności par poszczególnych składników przy odpowiednich temperaturach destylacji.

Na podstawie prawa Raoult'a wzgl. Henri'ego można wykazać, że łatwość rozdestylowania $\frac{P_x}{P_y}$ jest miarą różnicy łatwości rozdestylowania substancji x w stosunku do substancji y, gdzie P oznacza prężność par tych substancji w temperaturze destylacji.

Jeżeli stosunek ten rośnie z malejącą temperaturą, wzgl. malejącym ciśnieniem, to rozdzielanie tych substancji będzie łatwiejsze przy destylacji próżniowej. Wykres (rys. 4) wskazuje



Rys. 4

zależność względnej łatwości rozdestylowania $\frac{P_x}{P_y} : \frac{P_{x_0}}{P_{y_0}}$ od temperatury odparowania dla niektórych węglowodorów. Z wykresu tego wynika, że nie tak łatwo przedstawia się sprawa dla

węglowodorów zawartych w smołe koksowniczej, gdyż dla jednych związków współczynnik ten wzrasta, a dla innych maleje z obniżeniem temperatury wrzenia. Widać z niego charakterystyczny fakt, że względna łatwość rozdestylowania naftalenu z fenolem i krezolami maleje, natomiast z 1, 3, 5-ksylenolem wzrasta. Benzenotoluen i naftalen - dwufenyl wskazują normalny wzrost przy niższych temperaturach. Z powyższego wynika, że w praktyce destylacyjnej trudno rozdzielić naftalen od homologów fenolu, gdyż zależnie od temperatury wykazuje on więcej skłonności do wyżej lub do niżej wrzących fenoli.

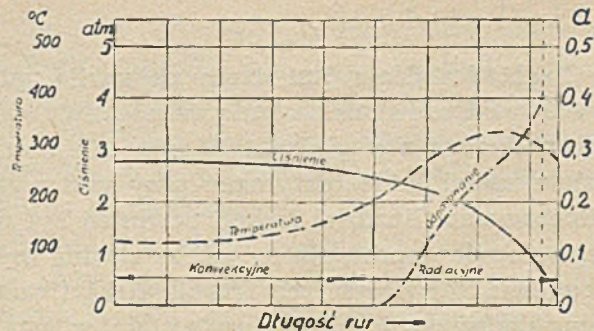
Ponieważ jednak większość związków zawartych w smołe wykazuje wzrastającą łatwość rozdestylowania przy temperaturach niższych, rozdzielanie ich jest jednak korzystniejsze w próżni.

W smołe koksowniczej znajduje się również wiele związków, które nie destylują zgodnie z prawem Raoult'a wzgl. Henri'ego, a więc tworzą mieszaniny azeotropowe. W tym wypadku niełatwo jest przewidzieć wpływ ciśnienia na destylację, niżej wrzące związki wchodzi najczęściej do wyżej wrzących frakcji, gdzie się ich zupełnie nie spodziewamy. Prace nad tymi zagadnieniami są prowadzone w Polsce pod kierunkiem profesora Dr. W. Świętosławskiego.

Piec rurowy.

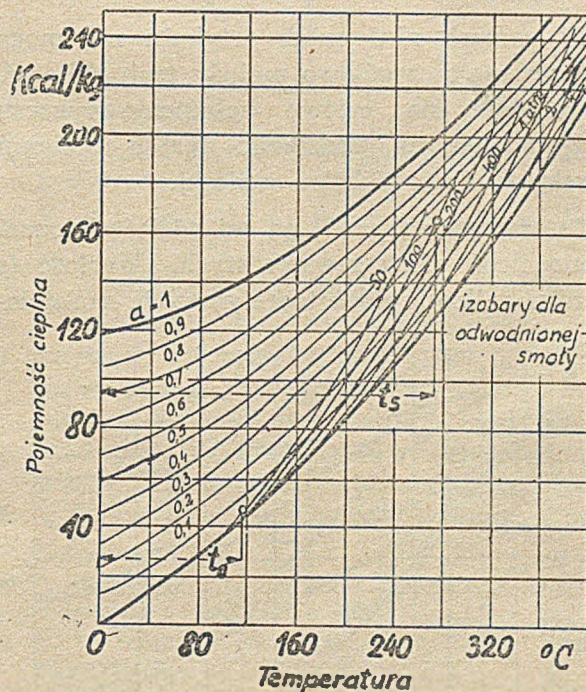
Jak już powiedziano, dla przeniesienia ciepła potrzebnego dla destylacji ciągłej, stosuje się piec rurowy. Cały szereg publikacji zajmuje się technicznym rozwiązaniem pieca rurowego, jego budową i sposobem przenoszenia ciepła¹⁾

Przy ciągłych destylacjach smoły stosuje się tylko te konstrukcje, których ogrzewanie nie powoduje rozkładu i koksowania wrażliwej na wysokie temperatury smoły. Wszystkie systemy pieców rurowych stosują dlatego ogrzewanie smoły w dwu stadiach. Thormann wyjaśnił dokładnie procesy termodynamiczne w piecu rurowym. Wzdłuż przepływu smoły przez rury pieca wzrasta jej pojemność cieplna i temperatura, a ciśnienie spada, poza tym w miarę spadku ciśnienia następuje już w rurach stopniowe odparowanie tak, że piec opuszcza mieszanina par i roztworu. Wykres (rys. 5) wskazuje pomiary ciśnień i temperatur pieca rurowego dla smoły, do którego włączona jest aparatura destylacyjna próżniowa. Ciśnienie przy wyjściu z pieca spada poniżej 1 atm., na skutek czego następuje gwałtowne odparowanie „a“.



Rys. 5.

Dla konstruktora ważnym jest ustalenie z góry ciśnienia i przebiegu temperatur w piecu rurowym. Może do tego celu posłużyć diagram, opracowany przez W. Fischera⁸⁾, uwidoczniony na wykresie (rys. 6). Wskazuje on jak zachowują się względem siebie wartości ciśnienia i tem-



Rys. 6

peratury dla rzutowych odparowań. Ponieważ odparowania są również odznaczone, można wyznaczyć ciśnienia, odpowiadające właściwym temperaturom i punkty te połączyć, otrzymując izobary. Ilość ciepła potrzebną do destylacji bez ciepła dla rektyfikacji, która ma być przez piec oddana, można odczytać bezpośrednio z wykresu, znając stopień i temperaturę rzutowego odparowania. Przy znajomości spadku ciśnienia wzgl. utraty ciśnienia wzdłuż rur pieca, które można obliczyć znanymi sposobami, istnieje możliwość dokładnego obliczenia całego przebiegu nagrzewania smoły w piecu rurowym i ustalenia potrzebnej ilości ciepła.

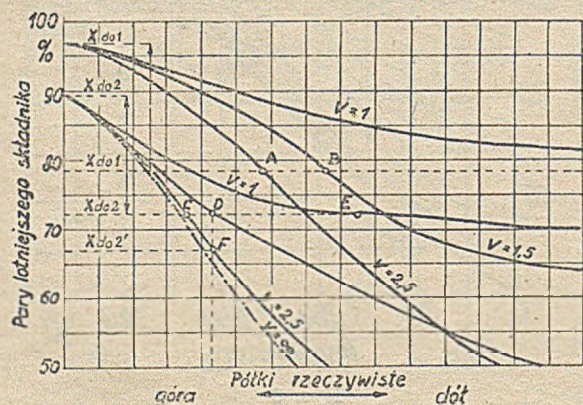
Ciągła rektyfikacja.

Ciągła destylacja jest wtedy całkowita, gdy rzutowe odparowanie zostanie we właściwy sposób połączone z ciągłą rektyfikacją, która rozdziela części lotne otrzymane przy rzutowym odparowaniu. Rozdział frakcji powinien być do tego stopnia doprowadzony, ażeby zbędna była powtórna destylacja tych frakcji. Rektyfikacja dwuskładnikowej mieszaniny została w ostatnich latach przez wielu autorów rozpracowana i wyjaśniona, jak np. przez Kirschbauma, a ostatnio przez Kasatkina.^{9,10)}

Na podstawie tych prac można z całą dokładnością obliczyć teoretyczną ilość póltek dla danego efektu rozdziału. Opracowano również metody obliczeń teoretycznej ilości póltek dla mieszanin wieloskładnikowych^{11,12)}, lecz wymaga to znacznie bardziej zawiłych obliczeń.

W ramach niniejszego artykułu nie mogą być podane szczegółowo metody tych obliczeń, ale wydaje się celowe załączenie wykresu otrzymanego na podstawie takich obliczeń i wskazanie na niektóre wnioski.

Na wykresie (rys. 7) na osi odciętych oznaczono ilość póltek rzeczywistych. Wartość ta wynika z ilości póltek teoretycznych, podzielono-



Rys. 7.

nych przez współczynnik, który określa, jaki jest stosunek półki teoretycznej do rzeczywistej. Na osi rzędnych zaznaczono procentową zawartość składnika lotniejszego w parach wzdłuż kolumny rektyfikacyjnej. Jeżeli więc zawartość składnika lotniejszego w głowie kolumny wynosi X_{do1} to przy stosunku flegmy $V = 1$ następuje spadek zawartości tego składnika według krzywej. Ażeby spełnić żądany warunek poprawy zawartości składnika lotniejszego wzdłuż kolumny z X_{du2} na X_{do1} , przy stosunku flegmy $V = 1$, należałoby użyć nieskończenie wiele póltek. Natomiast przy zwiększeniu

stosunku flegmy do $V = 1,5$ otrzymuje się w punkcie B ilość póltek do zabudowania. Przy dalszym zwiększaniu stosunku flegmy na $V = 2,5$ można jeszcze dalej zmniejszyć ilość póltek, co odpowiada punktowi A.

Jeżeli natomiast produkt w głowie kolumny miałby zawierać składnika lotniejszego tylko X_{do2} , to układ ten wyrażają krzywe niżej położone. Żądany efekt rozdziału z X_{du2} na X_{do2} można uzyskać przez ilość póltek wyrażoną w punkcie E. Powiększając stosunek flegmy, można dalej obniżyć ilość póltek, co odpowiada punktem D i C.

Dalszego zmniejszenia ilości póltek nie można osiągnąć nawet przez zwiększenie stosunku flegmy do nieskończoności, jak to wskazuje krzywa kreskowana. Wynika z powyższego, że można się obejść małą ilością póltek przy znacznym zwiększeniu stosunku flegmy, względnie rozdział może być polepszony przy tej samej ilości póltek. Działania te mają jednakże swoje granice. Zależą one od nasycenia produktu lotniejszego w głowie i w spodzie kolumny, od mieszaniny, którą się rozdziela i od praktycznej możliwości działania kolumny. Wreszcie od doświadczenia konstruktora zależy wybranie właściwej drogi rozwiązania pomiędzy powiększeniem flegmy, co zużywa znacznie więcej ciepła, a powiększeniem aparatury, co wymaga więcej materiału konstrukcyjnego i podraża aparaturę.

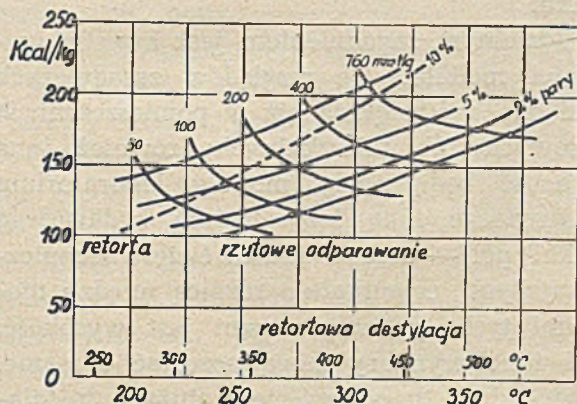
Na końcu zaznaczyć należy, że dla wieloskładnikowych mieszanin podane rozważania i obliczenia mogą służyć raczej tylko jako orientacyjne.

Zapotrzebowanie ciepła

Niemniej istotnym niż osiągnięcie dobrej rektyfikacji jest przy destylacji wieloskładnikowej mieszaniny wycenienie właściwej ilości ciepła. Ponieważ nie są znane wszystkie związki mieszaniny wieloskładnikowej, obliczenie ciepła właściwego płynu i jego ciepła parowania z wartości poszczególnych składników jest niemożliwe. Nie wchodząc znowu w szczegółowe obliczenia, które można znaleźć w cytowanej pracy W. Fischer'a, obliczenia teoretycznej ilości ciepła można dokonać przez sporządzenie porównawczych zestawień destylacji retortowej i destylacji rzutowej.

Na wykresie (rys. 8) uwidocznione są teoretyczne zapotrzebowania ciepła przy różnych ciśnieniach destylacyjnych oraz dla destylacji z dodatkiem 2,5 i 10% pary wodnej. Dodatek

pary wodnej obniża temperaturę destylacji, ale pochłania dodatkowe ilości ciepła, gdyż przy późniejszym kondensowaniu par tylko część ciepła może być odzyskana. Wykres jest sporządzony dla smoły koksowniczej odwodnionej o temperaturze 100°C przy destylacji do normalnego paku, bez kolumny rektyfikacyjnej. Temperaturze rzutowego odparowania odpowiada ciepło podane w Kcal/kg smoły. Wartości o tym samym ciśnieniu destylacji zostały połączone, dając krzywe izobarowe. Dla przykładu są wprowadzone wartości zuży-



Rys. 8.

cia ciepła przy destylacji retortowej dla końcowych temperatur i na przesuniętej skali tak, że izobary stosują się i do tej destylacji. Dla przykładu oznaczono punkty odpowiadające destylacji retortowej przy 760 i 100 mm Hg, na osi odciętych można odczytać odpowiednie temperatury końcowe destylacji, a na osi rzędnych potrzebną ilość ciepła; poza tym temperatury i zużycie ciepła dla ciągłej destylacji z dodatkiem 2% pary wodnej i rzutową destylację bez pary wodnej przy 760 i 90 mm Hg ciśnienia.

Zupełnie wyraźnie wynika z powyższego, że rzutowe odparowanie przy dobrej próżni (90 mm Hg) tak pod względem temperatury jak i zużycia ciepła daje najlepsze wyniki w stosunku do wszystkich innych możliwości podanych w wykresie.

Krótki ten referat nie miał na celu wyczerpać obszernego tematu, lecz chodziło o zainteresowanie tym zagadnieniem i wskazanie odpowiedniej — niestety dość szczupłej — literatury.

Przerób smoły węgla kamiennego osiągnie w okresie 6-letniego planu poważny zakres. Będzie się wprowadzać coraz więcej aparatur do ciągłej destylacji i wyrugowywać przestarzałe metody destylacji retortowych. Uzyska się tym samym więcej cennych produktów i obniży się znacznie koszty produkcyjne.

Literatura:

1. K. A. Bielów. Przeróbka chemicznych produktów koksowania 1949
2. W. Fischer, Stetige Destillation des Vielstoffgemisches Steinkohlenteer, VDI, Beiheft 1944, 13—20.
3. X. Piromov, G. A. Beiswenger, Amer. Petr. Inst. Bull., 10,52 (1929)
4. W. L. Nelson, a.a.O.S. 406 ff
5. K. Thormann, Chem. Appar. 27,97 (1940)
6. N. Mager, Oel u. Kohle, 38,985 (1942)
7. K. A. Bielów, Piererabotka chemicznych produktów koksowania 1949
8. W. Fischer, Z. VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1938,178 oraz Z. VDI Verfahrenstechnik 1944,13
9. E. Kirschbaum, Destillier und R-ktifiziertchnik 1940
10. A. G. Kasatkin, Osnownyje processy i aparaty chemiczkiej technologii 1950
11. R. L. Smith, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 37,333 (1941)
12. W. L. Nelson, C. H. Roland, Ind. Eng. Chem., 30,730 (1938) oraz Z. VDI, 1939,133.

Racjonalne projektowanie laboratoriów chemicznych

J. Minczewski i K. Tuszyński

Politechnika Warszawska, Główny Instytut Chemii Przemysłowej

Po zapoznaniu się z artykułem kol. inż. Hennela cennym zarówno ze względu na zawarte w nim myśli jak i na rozpoczęcie dyskusji na tematy tak ważne, jak sprawa racjonalnej budowy laboratoriów chemicznych oraz odpowiadając na wezwanie Redakcji „Przemysłu Chemicznego” postanowiliśmy podzielić się pewną sumą doświadczeń, zdobytych przy pracy nad

odbudową Gmachu Chemii Politechniki Warszawskiej i rozbudową Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

Artykuł inż. Hennela podaje dwie ważne zasady, ułatwiające w dużej mierze pracę projektanta, daleki jest jednak od wyczerpania tematu. I wydaje się, że każdy z następnych artykułów będzie równie daleki, gdyż temat ten jest

tak rozległy, a warianty dobrych rozwiązań w zależności od lokalnych warunków indywidualnych tak liczne, że spraw tych nie rozstrzygną ani dziesiątki artykułów, ani nawet podręcznik, o ile zabraknie przy rozwiązywaniu konkretnych zagadnień praktycznego podejścia.

Wydaje się, że najwłaściwszą drogą jest propozycja Redakcji, zachęcająca szereg osób do wzięcia udziału w dyskusji ale z następującym dodatkiem: wzywamy również te wszystkie osoby, które pracowały przy projektowaniu laboratoriów, sprzętu laboratoryjnego itp. aby dzieliły się swoimi spostrzeżeniami i usprawnieniami z kolegami chemikami na łamach „Przemysłu Chemicznego”. Z tych założeń wychodząc chcemy podać szereg uwag oraz spostrzeżeń, może nawet nie zawsze całkiem słusznych, których celem ma być sprowokowanie dyskusji na te tematy.

Nawiązując do artykułu inż. Hennela, należy zauważyć, że podejście autora do sprawy modułu pozostało nieskrystalizowane, a wydaje się, że należałoby przede wszystkim tę sprawę rozstrzygnąć. Nie należy zapominać, że pomieszczenie laboratoryjne jest pewną budowlą, która, bądź ze względów konstrukcyjnych (żelbetowe słupy nośne, powtarzające się w pewnych określonych odległościach), bądź też ze względów elewacyjnych (rytmiczny podział płaszczyzny ścian oknami), da się podzielić na pewną ilość jednostek przestrzennych, położonych na różnych poziomach. Każdy poziom zawiera określoną ilość takich jednostek, zwanych modułami, nie licząc powierzchni usługowej (korytarze, umywalnie, klatki schodowe itp.).

(Nazywanie modułem grupy ludzkiej nie jest szczęśliwe i należałoby ją nazwać raczej zespołem roboczym).

Zdefiniowanie więc modułu pod kątem widzenia struktury budynku wydaje się nie budzić wątpliwości, a ustalenie znaczenia tego terminu odda niewątpliwie usługi w dalszej dyskusji. W identyczny sposób omawia sprawę modułów nie zacytowany w artykule podręcznik radziecki *).

Powstaje pytanie, czy można znormalizować wymiary modułu? Wydaje się, że nie, najwyżej może być mowa o pewnych granicznych wymiarach. Kształt modułu jest prostokątny, z tym, że otwór okienny znajduje się w krótszej ścianie. W ten sposób długość modułu wa-

ha się w granicach 5 — 7 m, z tym, że górna granica jest funkcją wysokości modułu, wysokości okna, zabudowy terenu od strony okna itp.: chodzi tu o dobre oświetlenie całego pomieszczenia światłem dziennym. Szerokość modułu powinna wynosić 3 do 3,5 m w świetle: wymiar ten zezwala na ustawienie dwóch stołów (prostopadle do okna) o szerokości 90 cm, pozostawiając jeszcze ok. 1,5 m na przejście i stanowiska pracujących. Takie wymiary modułu dają również pewne ekonomiczne optimum wykorzystania kubatury budynku.

Oddzielnym zagadnieniem jest kwestia wysokości modułu. Ze względów zasadniczych musi ona być większa niż w pomieszczeniach biurowych lub mieszkalnych; również inną wysokość będą miały moduły laboratorium analitycznego, inną laboratorium badawczego w skali pół — a może nawet ćwierć technicznej; jedyną ewentualnie różnicą między modułami tych typów pracowni jest wysokość, gdyż inne wymiary mogą pozostać te same. Nie mówimy tu oczywiście o dużych instalacjach próbnych, które montuje się z reguły na halach i co stanowi odrębne zagadnienie.

Podane wymiary przeciętnego modułu mogą się w konkretnych przypadkach różnić, jednak różnice te będą zawsze nieznaczne. Operując takimi modułami i łącząc je po kilka razem, bez ścian działowych, otrzymujemy sale o dowolnej szerokości (wielokrotność szerokości pojedynczego modułu), mogące zaspokoić wymagania każdego laboratorium analitycznego, badawczego czy też dydaktycznego, a niewątpliwie takie postawienie zagadnienia uprości znacznie pracę architekta.

Sprawa następna została wprawdzie poruszona przez inż. Hennela, ale ze względu na jej ważność, wymaga usystematyzowania.

Racjonalne projektowanie laboratorium chemicznego powinno przechodzić przez następujące etapy:

1. ustalenie charakteru i rozmiarów (ilość działów, pracowników itp.),
2. ustalenie wymiaru modułu,
3. ustalenie ilości pomieszczeń i określenie wielkości każdego pomieszczenia ilością modułów (jeden lub więcej),
4. funkcjonalne powiązanie poszczególnych pomieszczeń, ew. rozdział na poszczególne poziomy w większych obiektach,
5. dokładne, jeżeli to możliwe, podanie umeblowania oraz uzbrojenia pomieszczeń.

* Winogradów. Organizacja zawodskich laboratoriów chemiczkiej przemysłowości.

Punkt pierwszy jest jasny. Etap drugi — wielkość modułu — omówiono powyżej. Punkt trzeci zależy od rozmiarów planowanego laboratorium, oraz jego charakteru: placówka naukowo - badawcza kieruje się stworzeniem większej ilości jednomodułowych pomieszczeń, podczas gdy laboratoria fabryczne i dydaktyczne będą miały charakter salowy, ułatwiający kontrolę i opiekę nad niewykwalifikowanym personelem. Ogólną zasadą jest, aby jedno pomieszczenie obejmowało cały zespół roboczy. Pomocnym jest sposób budowania ścian oszklonych, ułatwiających kontrolę, a jednocześnie zapewniających spokojną pracę.

Ważny jest etap czwarty. Należy się tu kierować zasadami, podanymi przez inż. Henne-la (koncentracji urządzeń i zasady kolejności), nie zapominając, że są przypadki, gdy zasady te są mniej ważne od pewnych indywidualnych cech charakterystycznych danego laboratorium. Bardzo pomocna będzie zasada zdrowego rozsądku, jak np. wybór pomieszczeń północnych na sprzęt, odseparowanie sprzętu pomiarowego od sal laboratoryjnych, użycie podziemi na ciemnie, natryski itp., a więc na takie pomieszczenia, które zajmowałyby niepotrzebne miejsce na poziomach przeznaczonych do stałej pracy i cały szereg innych przypadków, nie dających się ująć konkretnymi zasadami.

Bardzo ważny jest punkt ostatni, gdyż daje niezbędne informacje, gdzie będą potrzebne kanały wentylacyjne, piony kanalizacyjne, wodociągowe, siła światła, centralna para, nadmuchi, próżnia itp. Oczywiście chemik musi brać udział tak w etapie projektowania, jak i wykonania oraz realizacji planów, tak budowlanych jak i instalacyjnych.

Należy podkreślić, że nawet przy tak opracowanym planie, nie da się nigdy uniknąć pewnych zmian w trakcie budowy, chodzi jednak o to, żeby ewentualne zmiany miały charakter jedynie drobnych poprawek. Dużą pomocą przy budowie większych obiektów, pozwalającą na duże zmiany początkowych planów, jest stosowanie specjalnych stropów pustych, budowanych z prefabrykowanych elementów i umożliwiających prowadzenie całego zbrojenia pod podłogą, przez co można w dowolnym miejscu pomieszczenia wychodzić z miejscami czerpalnymi ponad poziom podłogi.

Odmianą tego systemu jest system kanałowy, polegający na przeprowadzeniu przez wszystkie moduły kanału o takiej głębokości i szerokości, aby pomieścił całe uzbrojenie

i umożliwił dokonywanie poprawek i przeróbek. Jednak system ten jest mniej elastyczny od systemu pierwszego.

W przypadku małych obiektów i ewentualnej adaptacji istniejących budynków, gdy nie ma możliwości zastosowania tych systemów, całe uzbrojenie należy prowadzić na tynku. Pomalowanie przewodów na znormalizowane kolory zwiększy estetykę, a wygody uzyskanej przez łatwy dostęp do wszelkich przewodów nie obali żaden kontrargument.

Bardzo pomocny w pracy rozplanowania laboratorium jest podział modułów na pewne charakterystyczne grupy i operowanie nimi przez odpowiednie zestawienie ilościowe i jakościowe. Przy projektowaniu dużych jednostek jest to system jedyny.

Głównymi grupami charakterystycznymi są:

- a) uniwersalny moduł analityczny (preparatywny)
- b) uniwersalny moduł badawczy (technologiczny)
- c) pomocniczy moduł specjalny.

Uniwersalny moduł analityczny ma wyposażenie laboratorium chemicznego w najpopularniejszym tego słowa znaczeniu: stół laboratoryjny z półką na odczynniki oraz typowy wyciąg. Stół musi być zaopatrzony w gaz (cztery punkty na jeden m. b.), wodę, prąd elektryczny jednofazowy. Moduł taki dla preparatyki organicznej nie różni się w zasadzie niczym od analitycznego. Prostopadłe, jako jedynie słuszne, ustawienie stołów do okna rozstrzyga o wydłużonym kształcie modułu — dlatego też wyciąg, który wewnątrz i tak jest oświetlony i praca w nim nie wymaga stałej kontroli, może być umieszczony dalej od okna w głąb modułu: bądź na ścianie przeciwległej do okna, która jest jednocześnie na ogół ścianą korytarzową, obok drzwi wejściowych, bądź też jako przedłużenie stołu laboratoryjnego, co w wielu przypadkach jest bardzo wygodne.

Uniwersalny moduł badawczy, czy też technologiczny nie różni się wielkością od modułu analitycznego — najwyżej czasami posiada większą wysokość. Mówimy tu oczywiście, jak to już zaznaczono wyżej, o badaniach na skalę ćwierć techniczną (skala laboratorium technicznego), jeżeli chodzi o technologię nieorganiczną, inżynierię chemiczną, co może odpowiadać np. półtechnice farmaceutycznej, jeżeli chodzi o skalę aparatury. Główne różnice występują w umeblowaniu: potrzebne są inne typy stołów, uzbrojenie bogatsze (nadmuchi, siła trójfazowa, centralna para), wyższe wyciągi, większe prze-

kroje przewodników, gdyż często prąd elektryczny jest źródłem energii cieplnej.

Wreszcie ostatnia grupa modułów obejmuje sobą takie pomieszczenia specjalne, jak np. pokój wagowy, pokój do spalań, pokój pomiarów optycznych, pokój siarkowodorowy itp. Każdy z tych modułów wymaga innego umeblowania (konsola ognioodporna, podstawy betonowe odporne na wstrząsy itp.), jednak i tu można przewidzieć pewne typowe elementy.

Osobno należałoby omówić jeden moduł specjalny, ze względu na jego przydatność i zarazem małe u nas rozpowszechnienie. Chodzi tu o pomieszczenie do pracy nocnej bez nadzoru. Pomieszczenie takie jest umieszczane w podziemiu, jest całe z betonu, okno i drzwi z blach żelaznych. Bezpieczniki prądu elektrycznego na zewnątrz. W pomieszczeniu takim można pozostawić destylację, czy też jakiś inny zestaw aparaturowy nawet z łatwo palną substancją: w przypadku pożaru ogień się lokalizuje i nie ma możliwości rozprzestrzeniania się na cały budynek. Zaoszczędza to bardzo dużo cennego czasu, a przy właściwym przemyśleniu pozostawionych na noc zestawów, ewentualne niebezpieczeństwo pożaru można zmniejszyć do minimum.

Odrębnym zupełnie zagadnieniem jest kwestia mebli laboratoryjnych: stanowią one część całości, której projektowanie powinno być doskonale zsynchronizowane w czasie z wymienionymi zagadnieniami. Wielkość i rozmieszczenie zostają właściwie zafiksowane już w momencie zdecydowania wielkości modułu, muszą się bowiem tak zmieścić, aby pracownik miał swobodę ruchów, łatwy dostęp do aparatury i wszystkie stale użytkowane przedmioty pod ręką.

Meble laboratorium analitycznego, ze względu na typ pracy różnią się zasadniczo od mebli laboratorium technologiczno-badawczego i nie należy ze względów oszczędnościowych za daleko posuwając normalizację, dążyć koniecznie do jednolitego typu mebli we wszystkich typach pracowni. Miejsce pracy analityka w laboratorium fabrycznym musi stanowić 3,0 — 4 m bieżących stołu oraz 1—1,5 m. b. wyciągu. Ten ostatni zależy bardzo od jakości analiz i często można go zastąpić specjalnym typem łaźni z wyciągiem, o czym będzie mowa dalej.

Stół do prac analitycznych powinien być tak pomyślany, aby umożliwiał pracę w pozycji siedzącej, co wymaga cofnięcia szafek w stosunku do przedniej krawędzi blatu.

W laboratoriach fabrycznych stosunkowo rzadko spotykamy się ze stołami drewnianymi: przeważnie buduje się blaty ceramiczne (klinkierowe, z cegły lub płytek kwasoodpornych). Zagadnieniem do dyskusji jest sprawa, który z tych typów jest lepszy. Wydaje się, że typ „ceramiczny“ poza jedną stroną dodatnią — możliwością ustawienia wbudowanych w stół zlewów i łatwiejszym przez to zachowaniem czystości, a może również i niższym kosztem budowy — nie ma innych decydujących zalet. Kwestia zniszczenia blatów nie odgrywa w stołach drewnianych dużej roli, pamiętamy bowiem stoły laboratoryjne w Politechnice Warszawskiej, mające po kilkadziesiąt lat, a niektóre z nich przetrwały nawet wojnę i dziś jeszcze pracują na nich studenci. Blaty drewniane, po strąceniu w włóknie drewna czerni anilinowej i po zapokostowaniu oraz odpowiedniej konserwacji, są odporne na czynniki chemiczne i dość łatwe do zachowania czystości. Mają natomiast tę zaletę w stosunku do stołów „ceramicznych“, że są elastyczniejsze i przez to jest dużo mniej-sza ilość stłuczonych naczyń szklanych.

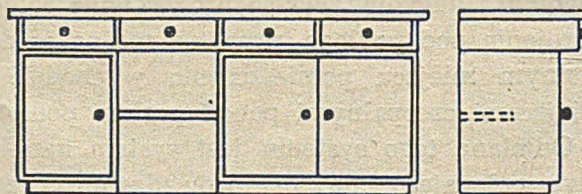
Omawiając te dwa typy stołów nie bierzemy pod uwagę najnowszych zdobyczy w dziedzinie sztucznych tworzyw — przypuszczamy że możliwości te są bardzo duże, ale będą mogły doczekać się realizacji dopiero w przyszłości.

Meble laboratorium technologicznego różnią się od analitycznych większą długością stanowiska roboczego, powinny również dawać większe możliwości w sposobach ustawienia aparatury, szczególnie jeżeli chodzi o wielopoziomowość. W związku z na ogół bogatszym uzbrojeniem stołów, półki różnią się od półek analitycznych.

Wyciągi w takim laboratorium powinny również różnić się od wyciągów w laboratorium analitycznym, o czym zresztą będzie mowa przy omówieniu wentylacji laboratoriów.

Na rysunku 1 pokazane są wymiary gabarytowe i cechy charakterystyczne drewnianego stołu laboratoryjnego.

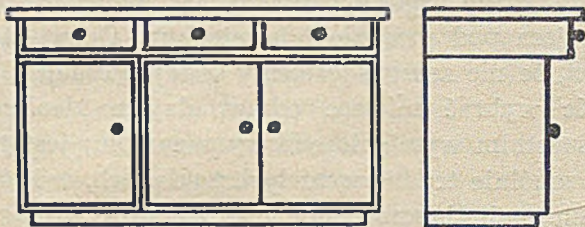
Stół ten ma szuflady, szafkę pojedynczą i podwójną oraz część służącą do wygodnej pracy w pozycji siedzącej.



Rys. 1.

W razie potrzeby wysuwana półka służy do robienia notatek. Stół ma 2 m długości. Zestawienie dwóch takich stołów daje jedno stanowisko analityczne.

Drugi typ stołu (rys. 2) o długości 1,5 m składa się z 2-ch szafek: pojedynczej i podwójnej. Jeżeli między dwa takie stoły wstawimy



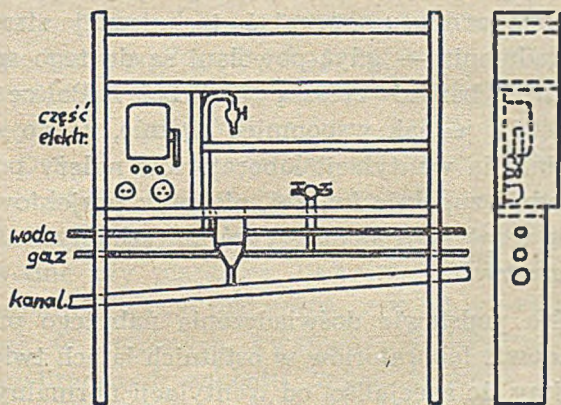
Rys. 2

dwa ustawione na sobie stoły zwykłe (górny może być ewentualnie dzielony) otrzymamy bardzo wygodne stanowisko technologiczne (rys. 3)



Rys. 3.

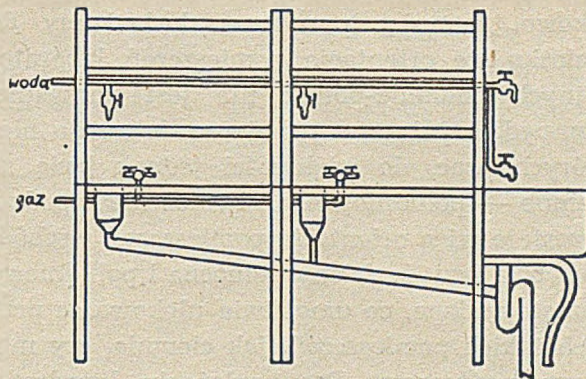
Przykład półki podajemy na rys. 4 i 5. Odpowiednie zestawienie wymienionych elementów naprawdę może zaspokoić wymagania dość różnorodne. Długości stołów 1,5 m, 2 m, 3 m, 3,5 m itd., są łatwe do uzyskania.



Rys. 4

Jedynymi warunkami powodzenia takich zestawów są:

1. dokładnie ta sama wysokość stołów i pierwszego poziomu półki (najlepiej 90 cm).
2. długości półki muszą dokładnie kryć długości zestawionych stołów.



Rys. 5.

Bardzo ważnym warunkiem jest przygotowanie półek przed prowadzeniem instalacji w pomieszczeniach: półki montuje się do ścian, następnie przeprowadza się uzbrojenie i wykańcza pokój. Po zakończeniu prac ustawia się stoły laboratoryjne. Roboty budowlane i meblowe muszą być korelowane w czasie i niedotrzymanie jednego terminu powoduje z kolei wstrzymanie robót następnych.

Niestykanie ważnym elementem w budowie laboratorium jest jego położenie na terenie zakładu. Oczywiście rozwiązanie sprawy ulokowania laboratorium zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od wielkości zakładu, a więc co za tym idzie — od wielkości samego laboratorium. Inaczej ulokujemy je, gdy mamy mały zakład o powierzchni użytkowej kilkuset metrów kwadratowych, inaczej centralne laboratorium analityczne dużego kombinatu chemicznego, prawie zawsze w takim przypadku połączone z odpowiednim Centralnym Laboratorium Doświadczalnym. Rozpatrzymy założenia obowiązujące dla wszystkich przypadków.

Bardzo ważnym momentem mało albo zupełnie niedocenianym przez projektantów jest położenie budynku laboratoryjnego względem stron świata. Pewne moduły laboratorium analitycznego mają swoje specyficzne wymagania pod tym względem, pokój wagowy i pokoje z aparaturą precyzyjną nie powinny mieć oświetlenia południowego, gdyż wpływa to ujemnie na aparatury i utrudnia a właściwie uniemożliwia utrzymanie chociażby w przybliżeniu równej temperatury w pomieszczeniu. Równie niekorzystne są południowe sale laboratoryjne, albo pomieszczenia do spalań organicznych, które w lecie przy operacji słonecznej i nagrzaniu przez palniki aparatury stają się wręcz niemożliwe do pracy. Nie trzeba również specjalnie podkreślać szkodliwego wpływu światła i ciepła na magazyny odczyn-

nikowe. Sumując powyższe, dochodzimy do wniosku, że orientacja pomieszczeń laboratoryjnych południe-północ nie jest korzystna. Wprawdzie północne pokoje są dobre do niektórych prac, do większości jednak będą za ciemne — południowe są również niewygodne, pozostaje więc orientacja pomieszczeń wschód-zachód, z tym, że ściany północna i południowa pozostają ślepe, co umożliwi ulokowanie przy nich takich pomieszczeń, jak ciemnia, czy magazyn podręczny. Przy założeniu kwadratowym budynku pokoje te są z oknami, ale słabiej oświetlone od pozostałych.

Drugim elementem decydującym o umieszczeniu laboratorium jest komunikacja z poszczególnymi działami Zakładu, przede wszystkim produkcyjnym, magazynem surowców i magazynem produktów. Laboratorium powinno być położone możliwie centralnie, bowiem należy przewidywać stałe wędrowki próbkarzy z miejsc pobierania próbek do laboratorium. Tu powinna obowiązywać, podana przez inż. Hennela, zasada „ekonomii ruchów“.

Element ten nie może jednak przeważać następnego, również bardzo ważnego momentu szczególnie dla laboratoriów posługujących się precyzyjną aparaturą — czynnika spokoju. Pokoje wagowe i aparaturowe nie znoszą wstrząsów, stąd bardzo dobre nieraz z poprzedniego punktu widzenia usytuowanie laboratorium (szczególnie przy zwartym jednostkowym zakładzie np. cukrowni) wprost w głównym budynku produkcyjnym, może się okazać zgubne w skutkach, może uniemożliwić posługiwanie się precyzyjną aparaturą, np. wyposażoną w galwanometrię lusterkowe.

Sprawa posiadania w laboratorium odpowiednich spokojnych pomieszczeń na aparaturę jest sprawą zasadniczą. Waga analityczna musi mieć spokojne miejsce izolowane od wstrząsów, to samo dotyczy na przykład polarografu Heyrowsky'ego czy też potencjometrów. Musimy rozporządzać w laboratorium ścianami konstrukcyjnymi, izolowanymi możliwie od wstrząsów; ściany te stanowią podstawę do zamontowania konsol pod precyzyjną aparaturę. Tego rodzaju możliwości nie znajdujemy nigdy w budynku produkcyjnym, drżącym od wstrząsów spowodowanych pracą silników, pędni itp.

Należy również zwrócić uwagę na bocznice kolejowe, które są też źródłem wstrząsów i potrafią wywołać takie drgania budynku laboratoryjnego, że uniemożliwiają nawet usta-

wienie punktu zerowego bardziej precyzyjnej wagi.

Z podobnych względów nie jest korzystnym miejscem na urządzenie laboratorium budynek administracyjny, stojący zazwyczaj blisko ulicy lub szosy.

Jak widzimy te trzy zasadnicze elementy w dostateczny sposób utrudniają nam wybór miejsca pod przyszłe laboratorium. Oczywiście jest, że nie zawsze jesteśmy w tej sytuacji, by móc wybrać miejsce odpowiadające idealnie wszystkim wymienionym wymaganiom; jest to szczególnie trudne w małych zakładach, w których małe laboratorium nie znajduje pomieszczenia w osobnym budynku, specjalnie dlań budowanym, lecz musi być z konieczności umieszczone w istniejącym obiekcie: musimy wtedy pamiętać o konsekwencjach, jakie pociąga niedotrzymanie jednego z wymienionych warunków. Należy się w tym wypadku kierować zasadą najmniejszego zła. Trzeba również pamiętać, że często w takich przypadkach źle zrozumiana oszczędność (np. wykorzystanie istniejących murów zewnętrznych i fundamentów na budynek laboratoryjny) może w decydująco ujemny sposób wpłynąć na całość prac w laboratorium na długie lata.

Bardzo ważną sprawą w budowie laboratoriów jest wentylacja, której złe rozwiązanie uniemożliwi prawidłową pracę całego laboratorium, stwarzając warunki sprzeczne z tak bardzo dziś ostro przestrzeganyymi wymaganiami BHP (bezpieczeństwa i higieny pracy). Nie mamy zamiaru omawiać technicznej strony zagadnienia — gdyż powołani są do tego specjaliści, bardzo zresztą nieliczni w Polsce — musimy jednak wspomnieć ogólnie, że do zagadnienia wentylacji laboratoriów należy podchodzić zupełnie inaczej, niż przy projektowaniu wentylacji pomieszczeń mieszkalnych lub biurowych.

Na podstawie doświadczenia nabytego przy budowie laboratoriów w ostatnich latach twierdzimy, że specjaliści od wentylacji normalnych pomieszczeń nie wyczuwają i nie potrafią obliczyć skali koniecznej przy wentylacji sal laboratoryjnych, a szczególnie szaf wyciągowych. Obowiązujące w normalnych pomieszczeniach normy wentylacji, wyrażające się liczbami kilku lub co najwyżej kilkunastokrotnej wymiany (wymiana dwukrotna oznacza, że powietrze danego pomieszczenia zostaje całkowicie wymienione dwa razy na godzinę), nie wystarczają jeżeli chodzi o pomieszczenia

laboratoryjne, a już całkowicie zawodzą przy szafach wyciągowych, czy t. zw. pokojach siarkowodorowych. W tych ostatnich przypadkach wymiary trzeba odnosić do minuty a nie godziny i wtedy dopiero uzyska się właściwy rząd wielkości. Z praktyki wydaje się, że dobrze działający wyciąg powinien mieć całkowitą wymianę 2—4 razy na minutę.

Jedynym rozwiązaniem wentylacji jest instalacja nawiewno-wyciągowa, czyli połączenie centralnego nadmuchu powietrza, ogrzewanego w zimie z instalacją wyciągową. Dobrze zaprojektowana instalacja pozwala przez dobranie odpowiedniego stosunku nadmuchu do wyciągu stosowanie podciśnień dla np. pokoiów siarkowodorowych, przez co utrudnia się przenikanie zapachów do budynku, lub też nadciśnień np. dla pomieszczeń wagowych, przez co utrudnia się penetrację korodującej atmosfery do pomieszczenia. Jest to jednak rozwiązanie kosztowne, które szczególnie w małych laboratoriach przemysłowych chwilowo zastosowania nie znajdzie.

W praktyce obok ogólnej wentylacji sal laboratoryjnych, musimy zwrócić szczególną uwagę na wyciągi i pokoje do pracy z substancjami trującymi, np. siarkowodorem itp. Sprawę wyciągów rozwiązuje się w różny sposób, chcemy jednak wspomnieć o dwóch zasadniczych typach: pierwszym jest duża szafa wyciągowa, pod którą można ustawić cały zestaw aparatury, z tym, że w laboratoriach analitycznych umieszcza się ją na normalnym poziomie ok. 90 cm, natomiast w pracowniach technologicznych na niższym poziomie, nawet nad samą podłogą (zyskuje się w ten sposób na wysokości szafy oraz ułatwione jest ustawianie cięższych aparatów).

Drugim typem wyciągu są bardzo użyteczne i często w laboratoriach kontrolnych spotykane szafki wyciągowe stanowiące od razu łaźnie, wodne czy piaskowe, obliczone wyłącznie na odparowywanie roztworów, czy też rozpuszczanie w stężonych kwasach. W laboratorium analitycznym zakładu metalurgicznego szafki tego rodzaju mogą zastąpić całkowicie wyciągi normalne, co daje w rezultacie dużą oszczędność miejsca.

Tego rodzaju urządzenia nie wymagają na ogół wentylacji mechanicznej i działają dobrze na zasadzie ciągu naturalnego, gdy są wyposażone w dostatecznie długi kanał lub komin.

Wracając do ogólnego zagadnienia wentylacji, pozostaje do wyjaśnienia pytanie — czy

stosować wentylację mechaniczną, czy też oparą na ciągu cieplnym, przez stosowanie palącego się palnika gazowego. Konserwatyzm i przyzwyczajenie do starych urządzeń (a zdarzają się w fabrykach wyciągi, w których ciąg wywołuje palenisko na węgiel) ciągle powodują takie nonsensy, że w laboratoriach organicznych buduje się wyciągi z palnikami gazowymi, co urąga wszelkim zasadom bezpieczeństwa.

Wydaje się, że wentylacja mechaniczna z wentylatorem umieszczonym na strychu, czy dachu jest jedynym słusznym rozwiązaniem zagadnienia wentylacji. Należy podkreślić, że wentylator powinien ssać gazy z pomieszczenia, czy wyciągu przez kanał, a nie tłoczyć powietrze do kanału — powód tego zastrzeżenia jest dostatecznie jasny. Również nie należy zapominać, że kanał wyciągowy winien kończyć się w wyciągu w dwóch miejscach zakrywanych klapami: nad blatem wyciągu do usuwania gazów cięższych od powietrza oraz pod oszklonym sufitem — do gazów lżejszych od powietrza. W danym momencie jest czynny tylko jeden z otworów.

Gaz, woda, prąd elektryczny — używane pod wyciągiem muszą być sterowane indywidualnie z zewnątrz.

Pozostałaby do zdecydowania kwestia, czy należy stosować wentylację centralną (jeden duży wentylator na kilkanaście czy kilkadziesiąt miejsc wentylowanych), czy też indywidualną. Wydaje się, że słuszniejszy jest system wentylatorów indywidualnych: jest to rozwiązanie ekonomiczniejsze (wyciąg pracuje w przypadku rzeczywistej potrzeby), jak również i pewniejsze — centralny wyciąg nasuwa zawsze wątpliwości co do równomiernej obsługi wszystkich podłączonych miejsc. Wydaje się również, że w wypadku systemów pośrednich, jeden wentylator powinien obsługiwać parę punktów z jednego poziomu raczej, niż kilka punktów leżących w jednym pionie. Chodzi tu o względy wygody pracujących. Temat ten jest zresztą polem do wypowiedzenia się fachowców.

Na zakończenie rozważań o wentylacji należy podkreślić jeszcze raz istnienie pomieszczeń specjalnych (siarkowódór, związki toksyczne itp.), które poleca się opiece fachowców.

Przechodząc do następnego zagadnienia, w paru słowach chcemy omówić sprawę instalacji w laboratorium. Rozmiar poszczególnych urządzeń zależy bardzo od charakteru laboratorium (ceramiczne — duża ilość prądu zużywanego do celów grzejących, analityczne — duża ilość palników gazowych, technologiczne — duża ilość

punktów odbioru trójfazowej siły itp.) a to przedłużyłoby i tak dość obszerny artykuł. Chcemy tylko zwrócić uwagę na następujące urządzenia: centralny nadmuchiwo nadciśnieniu ok. 1 atm. — zastosowanie sprężonego powietrza jest b. różnorodne i doprowadzenie do każdego pomieszczenia przewodu ułatwi bardzo wiele czynności laboratoryjnych. W laboratoriach organicznych bardzo pomocną w pracy jest centralna para, jednak instalacja taka musi być bardzo dobrze zaprojektowana, aby spełniła swoje zadanie, w przeciwnym wypadku stanie się źródłem stałego kłopotu i niepotrzebnego wydatku. Wreszcie chcemy poruszyć sprawę centralnej próżni: wydaje się nam, że w przypadku prac seryjnych i stałych taka próżnia stanowi dużą pomoc w pracy, jednak w laboratorium badawczym o stale zmieniającym się zakresie prac, lepsza jest próżnia indywidualna ze względu na bezpieczeństwo pracy. Oczywiście technika otrzymywania wspólnej próżni musi być stosowana tylko indywidualnie.

Pozostała do rozpatrzenia sprawa pominięta w artykule inż. Hennela, mianowicie BHP. Częściowo omówiliśmy tę sprawę przy zagadnieniach wentylacyjnych.

Każde laboratorium, a przede wszystkim te, w których mamy do czynienia z substancjami łatwo palnymi, musi mieć dobrze rozbudowaną sieć urządzeń przeciwpożarowych. Hydranty wodne, gaśnice chemiczne, bombki z czterochlorkiem węgla, piasek, a jako ochrona indywidualna — koce i natryski wodne — są to środki, które powinny być stosowane równolegle i w wystarczającej ilości, a nie tylko jeden z nich i to tylko „pro forma“.

Jednocześnie należy przewidzieć, w miarę możliwości, dla każdego pomieszczenia dwa

wyjścia, dwie klatki schodowe, dwa wyjścia z budynku w przeciwnych końcach, należy również unikać kratowania okien prowadzących do pomieszczeń pracy w podziemiach czy na parterze: ułatwienia w ochronie terenu nie mogą być robione kosztem lekceważenia bezpieczeństwa pracy, gdyż w przypadku pożaru okno jest czasami jedynym sposobem ucieczki.

Również względy bezpieczeństwa pracy wymagają, żeby cała instalacja gazu i prądu elektrycznego mogła być wyłączona dla całego pomieszczenia z korytarza przy pomocy jednego kranu przelotowego i wyłącznika, to samo dotyczy instalacji na jednym poziomie budynku.

Należy pamiętać, że żadne urządzenia w dziedzinie bezpieczeństwa pracy nie będą przesadą, a koszty niewątpliwie w ogólnym rachunku się zamortyzują.

Jeżeli chodzi o higienę pracy to należy pamiętać, że statystyka wykazuje, iż **najkrócej żyją chemicy** i tutaj żadne koszty nie będą zbyt wysokie: wentylacja, oświetlenie lampami jarzeniowymi, wygodne narzędzia pracy, a więc stół, taborety, odzież ochronna, maski pyłowe czy też adsorpcyjne — o wszystkich tych kwestiach trzeba również pamiętać, gdyż człowiek jest w całym zagadnieniu wartością największą. Każdy ma do dyspozycji tylko jedno życie, którego nie ma potrzeby poświęcać z winy czy niedopatrzenia swojego kolegi, przełożonego czy też projektodawcy laboratorium.

Artykuł ten daleki jest od roszczenia sobie pretensji do wyczerpania zagadnienia. Mamy wrażenie, że rozszerzyliśmy tylko zakres spraw związanych z racjonalnym projektowaniem laboratoriów chemicznych, a postawienie pewnych zagadnień — jest pierwszym etapem do ich rozwiązania.

KURS KORESPONDENCYJNY DLA RUCHOWCÓW organizowany przez SIT Przem. Chem.

Obejmuje zagadnienia interesujące nie tylko poszczególne gałęzie przemysłu chemicznego, ale i przemysły pokrewne, jak: gazów technicznych, papierniczy, farmaceutyczny, koksochemiczny, tłuszczowy, materiałów budowlanych, cukrowniczy, naftowy itp.

Szczegóły o Kursie podano w poprzednich numerach „Przemysłu Chemicznego“.

Zgłoszenia należy adresować: Redakcja Czasopisma „PRZEMYSŁ CHEMICZNY“, Warszawa, ul. Mysia 3 (Pokój Nr 38).

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

○ racjonalnym sposobie przyrządzania mieszaniny benzenowo-benzynowej do odwadniania spirytusu

W. Świątosławski, K. Zięborak i T. Gruberski

541.12.017.3 : 663.415

1. W oparciu o prace nad warunkami tworzenia się azeotropów czteroskładnikowych benzen-etanol-woda i pewnej serii węglowodorów tłuszczowych i naftenowych wykazano, jakie węglowodory powinny wchodzić w skład mieszaniny benzenowo-benzynowej, używanej do odwadniania spirytusu. 2. Podano opis racjonalnego przyrządzania mieszaniny benzenu i węglowodorów zdatnych do odwadniania spirytusu.

Исследования показали, что дегидратация спирта при помощи смеси бензола и соответствующей фракции бензина происходит благодаря образованию четырехкомпонентных азеотропов типа (B, E, W, H_i), где B обозначает бензол, E — этанол, W — воду и H_i — один из углеводородов способных образовать азеотроп состоящий из четырех компонентов. Описан метод рационального приготовления бензола-бензиновой смеси. Для этой цели приготавливают смесь бензола с бензином дистиллирующимся по Энглеру в границах 80—120°. Если пропорция бензина и бензола выбрана правильно, то на колонне непрерывного действия получают в дистилляте готовую бензола-бензиновую смесь, из которой нужно удалить воду и этанол. Продукт собираемый в нижней части колонны является смесью углеводородов неспособных образовать с бензолом, этанолом и водой четырехкомпонентных азеотропов.

1. Direct investigations have proved that the dehydration of ethanol by a mixture of benzene and a certain fraction of gasoline consists in the formation of quaternary azeotropes composed of benzene, ethanol, water and one of the series of hydrocarbons characterized by the boiling points varying in the range from 66 to 98°C. 2. A method for preparation of a dehydrating mixture has been described. It consists in passing through a continuous distilling column an appropriate mixture of benzene, ethanol, water and fraction of gasoline characterized by the boiling temperature range from 80 to 120°C. If the proportions are correspondingly chosen, the fraction collected would consist of two phase system, the upper phase of which is the adequately selected azeotropic mixture. The bottom product consists of hydrocarbons which do not form quaternary azeotropes with benzene, ethanol and water.

1. Obecny stan zagadnienia

W historii azeotropowego odwadniania spirytusu poważnym momentem było zaproponowanie w r. 1924 przez Guinota użycia zamiast benzenu mieszaniny benzenowo-benzynowej. Zmiana ta była korzystna ze względu na lepsze rozwarstwianie się fazy cięższej i lżejszej heteroazeotropu. W myśl zgłoszonego przez Guinota patentu należało mieszać z benzenem frakcję benzyny zbieranej w granicach 101—102°C.

Gdyby ówczesna wiedza o punktach wrzenia i innych własnościach węglowodorów występujących w ropie naftowej stała wyżej oraz gdyby znano wówczas podstawy teoretyczne,

na których należy oprzeć wybór mieszaniny benzenu z odpowiednią frakcją benzyny, zgłoszony patent Guinota nie mógłby się w ogóle utrzymać. Przede wszystkim nie wiadano, że chodzi tu o taki wybór węglowodorów parafinowych i naftenowych, który umożliwi tworzenie się czteroskładnikowych azeotropów tych węglowodorów z etanolem, benzenem i wodą. Poza tym nie wiadano wówczas, że w przedziale 101—102°C znany jest tylko jeden węglowódor naftenowy, mianowicie metylocykloheksan, który nie nadaje się do przyrządzenia mieszaniny odwadniającej. Istotnie

metylocykloheksan nie tworzy z trzema wymienionymi substancjami azeotropu czteroskładnikowego.

Badania wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Warszawskiego, odpowiedniej pracowni Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej oraz w Zakładzie Chemii Fizycznej Stosowanej Politechniki doprowadziły po pierwsze do wykrycia azeotropów czteroskładnikowych (K. Zięborak)¹⁾ oraz do ustalenia metody badania układów poliazeotropowych (A. Orszagh)²⁾. Na tej podstawie można było opracować system klasyfikacyjny azeotropów³⁾ i wyświetlić ostatecznie jakie składniki benzyny nadają się do przyrządzania mieszanin zdalnych do odwadniania spirytusu. Od czystej też empirii można było przejść do racjonalnego otrzymywania mieszanin benzeno-benzynowych, odpowiadających najlepiej swemu przeznaczeniu.

Należy wspomnieć, że przed ostatecznym wyjaśnieniem teoretycznym zagadnienia do odwadniania spirytusu używano benzyny wąskofrakcyjnej, która nigdy nie odpowiadała warunkom stawianym przez Guinota. Po wojnie z konieczności stosowano benzynę, zawierającą pewną ilość składników nienadających się do odwadniania.

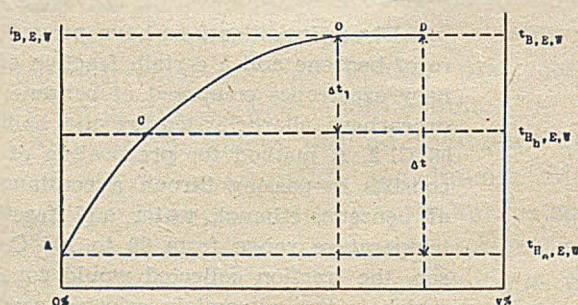
Wyjaśniono⁴⁾, że przy nowym puszczeniu w ruch produkcji, a więc gdy się wprowadza po raz pierwszy do obiegu znaczną ilość świeżo przygotowanej mieszaniny benzeno-benzynowej, otrzymuje się z reguły bezwodny alkohol dość znacznie zanieczyszczony toluenem i innymi węglowodorami, posiadającymi temperaturę wrzenia zbyt wysoką, aby móc utworzyć z benzenem, etanolem i wodą azeotrop czteroskładnikowy. Jednakże w czasie dalszego zawracania tej mieszaniny do obiegu ulega ona stopniowemu uszlachetnianiu się, i po pewnym czasie alkohol zawiera małe ilości zanieczyszczeń pochodzących wyłącznie z tej mieszaniny benzeno-benzynowej, którą uzupełnia się straty. W tych warunkach zazwyczaj alkohol bezwodny odpowiada wymaganym normom czystości.

2. Teoretyczne podstawy przyrządzania mieszaniny odwadniającej

Wyżej wspomniano, że udział w odwadnianiu spirytusu biorą azeotropy czteroskładnikowe typu (B, E, W, H_i) , gdzie B oznacza benzen, E etanol a W wodę. H_i jest jednym z węglowodorów parafinowych lub naftenowych

zdolnych do tworzenia azeotropów czteroskładnikowych. Na rys. 1 przedstawiona jest krzywa destylacji (t, V) , którą by się otrzymano, gdyby zmieszano nadmiary etanolu, wody i benzenu z taką benzyną, która zawiera wyłącznie równoważnikowe ilości tych parafinów i naftenów, które tworzą azeotropy czteroskładnikowe z etanolem, benzenem i wodą. Stwierdzono, że n -heptan i izooktan są tymi węglowodorami, które znajdują się na górnej granicy zasięgu azeotropowego³⁾ azeotropu trójskładnikowego (B, E, W) . Dolna granica tego zasięgu nie została dotychczas dokładnie wyznaczona. Węglowodór, który tę granicę wyznacza, powinien mieć temperaturę wrzenia ok. 66°C , tworzyć powinien azeotrop czteroskładnikowy prawie styczny, to znaczy, że izobara mieszaniny azeotropów (B, E, W) i (H_e, E, W) jest styczna lub prawie styczna do poziomej przeprowadzonej przez punkt $t_{H_e, E, W}$. Temperatura wrzenia azeotropu H_e, E, W , powinna się różnić mało od $56\text{--}58^\circ\text{C}$ (H_e w wymienionych wzorach odpowiada temu węglowodorowi, który spełnia wyżej omówione warunki).

Gdybyśmy zatem przeprowadzili stananną rektyfikację na wielopółkowej kolumnie, otrzymalibyśmy wykres przedstawiony na rys. 1.



Rys. 1.

Krzywa destylacji (t, v) azeotropów czteroskładnikowych (B, E, W, H_i) . Punkt A odpowiada temperaturze wrzenia azeotropu trójskładnikowego (H_e, E, W) granicznego. W punkcie O krzywa ACO zlewa się z poziomą B, E, W odpowiadającą temperaturze wrzenia azeotropu trójskładnikowego (B, E, W) .

Destylacja zaczęłaby się w chwili, gdybyśmy zaczęli zbierać niemal czysty azeotrop trójskładnikowy H_e, E, W . Następnie destylowałyby się azeotropy czteroskładnikowe typu (B, E, W, H_i) i obserwowano by temperatury kondensacji, zmieniające się tak, jak to wskazuje krzywa AOC . W punkcie O osiągnięto by tzw. górny pułap azeotropu czteroskładnikowego, a więc temperaturę wrzenia azeotropu trójskładnikowego (B, E, W) . Istotnie, ponieważ użyliśmy nadmiaru benzenu, etanolu i wody, dlatego po

oddestylowaniu czteroskładnikowych azeotropów, zacznie się oddestylowywać azeotrop trójskładnikowy (B, E, W) w stałej temperaturze $t_{B, E, W}$. Powstaje więc teraz pytanie, jaki skład mieszaniny azeotropującej należy wybrać, aby mieć optymalne warunki odwadniania spirytusu. W zasadzie możliwe są cztery rozwiązania. Po pierwsze, można użyć benzyny o składzie najbardziej przypominającym ten, o którym wspominaliśmy omawiając rys. 1. W tym przypadku benzyna zawierałaby wyłącznie węglowodory wchodzące w skład azeotropów czteroskładnikowych (B, E, W, H_i). Do tej benzyny należałoby dodać takiej ilości benzenu, jaka jest potrzebna do utworzenia wszystkich czteroskładnikowych azeotropów. Używając takiej mieszaniny odwadniającej reprodukowaliśmy na kolumnie nieciągłej całość odcinka krzywej ACO, przedstawionej na rys. 1 w granicach temperatur Δt_1 .

Drugim rozwiązaniem byłoby użycie większej ilości benzenu. W tym przypadku odwadnianie spirytusu na kolumnie periodycznej zachodziłoby dzięki działaniu dwóch czynników: 1) serii azeotropów czteroskładnikowych (B, E, W, H_i) i 2) azeotropu trójskładnikowego (B, E, W), dzięki benzenowi użytemu w nadmiarze. Destylacja przebiegałaby początkowo reprodukując punkty krzywej ACO, a następnie na odcinku CD zachodziłaby w stałej temperaturze $t_{B, E, W}$. Granica skrajnych temperatur pozostawałaby tym razem taka sama (Δt_1).

Trzecim rozwiązaniem byłoby użycie frakcji benzyny zawierającej węglowodory wrzące w przedziale od t_{H_i} do t_{H_k} . Benzyna taka nie zawierałaby zatem niżej wrzących węglowodorów zdolnych do tworzenia czteroskładnikowych azeotropów. Postępowanie takie byłoby podyktowane następującymi względami: 1) chodziłoby o zmniejszenie ilości czteroskładnikowych azeotropów zawierających nieco mniejsze ilości wody, oraz 2) mianoby na względzie zawężenie granicy temperatur wrzenia skrajnych członów z Δt na Δt_1 .

Wreszcie, czwartym możliwym rozwiązaniem byłoby połączenie sposobu drugiego i trzeciego, a więc polegałoby na użyciu benzyny, zawierającej część węglowodorów wyżej wrzących zdolnych do tworzenia azeotropów czteroskładnikowych (B, E, W, H_i) i pewnego nadmiaru benzenu.

Rzecz prosta nie wszystkie wspomniane rozwiązania są racjonalne. Pierwsze i drugie z podanych rozwiązań odpadają ze względu na

to, że niżej wrzące węglowodory (w naszym przypadku od H_0 do H_{11}) zawierają zbyt małe ilości wody. Rozwiązanie trzecie należy uznać za najlepsze, pozostaje jednak określić jaki węglowodór najniżej wrzący uznać należy za jeszcze dopuszczalny. Doświadczenia bezpośrednio wykazały, że dogodnie jest wybrać taki najniżej wrzący węglowodór H_{11} , który łącznie z wyżej wrzącymi daje na kolumnie ciągłej średnią temperaturę wrzenia o jeden do półtora stopnia niższą aniżeli temperatura wrzenia 64, 85°C azeotropu trójskładnikowego: benzen, etanol, woda.

Powstaje więc tylko do omówienia rozwiązanie czwarte, polegające na tym, że do benzyny dodaje się trochę więcej benzenu, aniżeli to jest potrzebne do utworzenia wszystkich możliwych azeotropów czteroskładnikowych.

Jest rzeczą godną uwagi, że kierownicy wytwórni odwadniających spirytus niejednokrotnie stosowali mniejsze lub większe ilości benzenu powodując się jedynie obserwacją wyników odwodnienia spirytusu, ilością zawartych w etanolu węglowodorów oraz łatwością oddzielania fazy dolnej od górnej destylatu. Gdy obecnie wiemy na czym polega istota działania mieszaniny benzenowo-benzynowej możemy, opierając się na schemacie przedstawionym na rys. 1, wypowiedzieć następujące twierdzenie: benzen użyty być musi w takiej ilości, aby się mogły potworzyć wszystkie azeotropy typu (B, E, W, H_i). Nadmiar benzenu nie wpływa ujemnie na przebieg odwadniania spirytusu, dlatego też pewien jego nadmiar nie szkodzi, o ile rozwarstwianie i oddzielanie fazy wodnej od benzenowej nie nastręcza żadnych trudności. Niewielki nadmiar benzenu nie wpływa praktycznie na wzrost średniej temperatury kondensacji destylatu i z tego powodu nie ma szkodliwego wpływu na przebieg procesu odwadniania.

3. Racjonalny sposób przyrządzania mieszaniny odwadniającej

Pomijając szczegóły, niżej przytoczony jest schemat przyrządzania mieszaniny odwadniającej na instalacji, na której się zwykle odwadnianie spirytusu odbywa.

Przypuśćmy, że do tego celu użyjemy frakcji benzyny destylującej się na Englerze w granicach 80—120°C. Mieszymy tę frakcję z pewnym nadmiarem benzenu, etanolu i wody i sycimy tą mieszaniną kolumnę o działaniu

ciągłym. Gdy na kolumnie ustali się równowaga, w zależności od własności frakcji benzynowej, zaobserwujemy jeden z dwóch przypadków, albo temperatura kondensacji leżeć będzie w granicach od 63,2 do 64,9°C, i wówczas zbierać będziemy w odbieralniku destylat, który po rozwarstwieniu zdatny będzie od razu do zwracania do obiegu jako mieszanina odwadniająca, albo temperatura leżeć będzie poniżej 63,2°C, co wskazywać będzie, że we frakcji benzynowej znajdują się węglowodory zbyt nisko wrzące. W tym przypadku można by je oddzielić za pomocą kolumny metanolowej.

U dołu kolumny usuwać będziemy węglowodory wrzące zbyt wysoko, aby mogły tworzyć azeotropy czteroskładnikowe z benzenem, etanolem i wodą. Jeżeli użyliśmy zbyt wielkiej ilości etanolu i wody, trzeba je usunąć przez wypłukanie wodą.

Aby należycie zadawkować benzen, należy wykonać próby laboratoryjne na kolumnie nieciągłej, aby oznaczyć, jakiej ilości benzenu należy użyć, aby uzyskać należyte rozwarstwienie się faz w odbieralniku.

Gdyby się użyło niżej wrzącej benzyny, można by było natrafić na trudności z usunięciem

po przez deflegmator zbyt wielkich ilości azeotropów trójskładnikowych (*Hi, E, W*) i czteroskładnikowych (*B, E, W, Hi*). Nadmiar wyżej wrzących węglowodórów nie powinien stwarzać specjalnych kłopotów, gdyż węglowodory te usuwane będą w dolnej części kolumny.

Uzupełniające doświadczenia wykonane na kolumnach laboratoryjnych mogą dostarczyć bezpośrednich danych, umożliwiających sporządzenie takiej mieszaniny benzyny, benzenu, etanolu i wody, która doprowadza od razu do otrzymania w odbieralniku mieszaniny odwadniającej (po rozwarstwieniu faz), i do zebrania u dołu kolumny węglowodórów nie tworzących czteroskładnikowych azeotropów, nie zawierających praktycznie ani etanolu, ani wody, ani też benzenu. Mieszanina ta może być użyta jako benzyna automobilowa.

Literatura

1. W. Świętosławski, K. Zięborak, *Roczniki Chem.* 25, 88, 92, 94 (1951), w druku obszerny artykuł w pracach Gł. Inst. Chemii Przemysłowej.
2. W. Świętosławski, A. Orszagh, w druku artykuł w *Rocznikach Chemii* 25, (1951). W opracowaniu obszerna praca o azeotropach trójskładnikowych.
3. W. Świętosławski, *Przemysł Chem.* 7 (30): 363 (1951).

Wpływ warunków przygotowywania kontaktów cynkowo-manganowych na czas cyklu ich pracy w syntezie acetonu z acetylenem i pary wodnej

E. Treszczanowicz i I. Jaworska

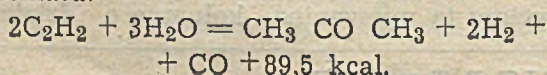
542.974 : 546.47.31.09 : 546.712 — 31.09 : 547.284.3.07.

W procesie otrzymywania acetonu z acetylenem i pary wodnej zbadano wpływ na aktywność kontaktu cynkowo-manganowego następujących czynników: temperatury strącania składników kontaktu, kolejności wytrącania składników, stężenia jonów wodorowych, stężenia roztworów, jakości nośnika, redukcji wodorem i składnika aktywującego.

В процессе получения ацетона из ацетилена и водяного пара изучено влияние следующих факторов на активность цинко-марганцевого контакта: температуры осаждения, компонентов контакта, последовательного осаждения компонентов, концентрации водородных ионов, концентрации растворов, качества носителя, восстановления водородом и активирующего компонента.

The influence of following factors on the activity of mixed zinc-manganese contact in the process of acetone preparing from acetylene and water vapour has been investigated: the temperature of precipitation, the hydrogen ions concentration, the concentration of solutions, the quality of contact carrier, the reduction by hydrogen and the activation compound.

Kontakty cynkowo-manganowe były badane dość obszernie w reakcji syntezy acetonu, przebiegającej według następującego ogólnego schematu:



Prace Zielinskiego, Michajłowa, Uszakowa, Arbuzowa¹⁾, Rozengarta²⁾, D. Cozzi i inn.³⁾ nie wyszły jednak poza skalę laboratoryjną. Autorzy ci prowadzili doświadczenia z małymi

ilościami kontaktu, w szklanej aparaturze (rura ϕ ok. 2 cm).

Nie były np. opublikowane wyniki badań nad wpływem wielkości obciążeń kontaktu cynkowo-żelazowego substratami oraz nad wpływem tworzywa reaktora na przebieg procesu ketonizacji, nad określeniem czasu cyklu pracy kontaktu itp.

W chwili rozpoczynania referowanej pracy w literaturze nie napotkano żadnych wzmianek na temat prac na większą skalę. Dopiero w latach późniejszych, już po zakończeniu pracy ukazały się w literaturze wiadomości o próbach realizacji tej syntezy w skali półtechnicznej i technicznej, w obecności kontaktów cynkowo-żelazowych⁴⁻⁷).

Jak wykazały badania, kontakty mieszane dawały lepsze wyniki niż sam tlenek cynku. Jako aktywatory stosowano tlenki żelaza,^{1,2,5,6}) chromu^{2,5}), manganu^{2,3,5}) i wanadu^{3,8}).

Przygotowywano je przez wytrącanie wodorotlenków w różnych temperaturach z mieszaniny soli przeważnie azotanów przy pomocy amoniaku.

W pracach dotychczasowych stosowano dający dobre wyniki kontakt cynkowo-manganowy^{2,3}) o składzie odpowiadającym stosunkowi 4:1.

Stwierdzono jednak, że zmiana w szerokim zakresie zawartości MnO nie wpływa na przebieg reakcji tak, że ilość tego tlenku może być nawet znacznie obniżona^{2,9}).

W pracach prowadzonych dotychczas nie zwrócono w dostatecznej mierze uwagi na warunki przygotowywania katalizatora, a mianowicie na wpływ kolejności strącania składników kontaktu mieszanego, na aktywność kontaktu oraz nie uwzględniano różnic właściwości wodorotlenków, strącanych przy różnych pH.

Wielkość i własności cząsteczek żelu poszczególnych wodorotlenków były różne, gdy strącano je przy zmieniającym się w sposób ciągły stężeniu jonów wodorowych.

Jak wykazały nasze doświadczenia w warunkach stosowanych przez wymienionych autorów wytrącał się najpierw cynk przy pH = 7,5, następnie mangan przy pH = 9; przy tym ostatnim pH cynk ulegał już częściowemu rozpuszczeniu tworząc sól zespoloną z amoniakiem.

Wskutek tego stosunek składników w rzeczywistości nigdy nie odpowiadał założeniu,

a własności wytrąconych wodorotlenków były różne. Dlatego w pracy naszej zwrócono uwagę na stałość warunków strącania poszczególnych składników kontaktu mieszanego: na stężenie roztworów, stężenie jonów wodorowych, temperaturę przy strącaniu, sposób wymywania elektrolitów itp.

Przy tym zbadano wpływ oddzielnego strącania składników katalizatora na jego aktywność. Korzystając ze znanego zjawiska adsorpcji soli przez świeżo strącone i przemyte wodorotlenki, zbadano wpływ kolejnego wytrącania jednego składnika na drugim.

W pierwszej części pracy wodorotlenki wytrącano oddzielnie z roztworów azotanów cynku i manganu o stężeniu 5%. Na podstawie doświadczeń własnych ustalono dla cynku temp. strącania 70° i pH = 7,5, dla manganu zaś 20° i pH = 9. Otrzymane osady przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony NO₃ co stwierdzano przy pomocy dwufenyloaminy. Oba wodorotlenki po odcisnięciu na lejku Büchnera, po wymieszaniu i ugnieceniu formowano w kształtki i suszono najpierw na powietrzu, później w suszarce w temp. 110°.

Ładowano je następnie do rury reakcyjnej i ogrzewano w temperaturze ok. 500° w ciągu 4 godz., przepuszczając powietrze z azotem (1:3) i parą wodną dla usunięcia resztek azotanu amonu. Już wstępne próby wykazały, że obecność wyższych tlenków manganu wywiera niekorzystny wpływ na czas cyklu pracy i aktywność kontaktu. Dlatego też przed rozpoczęciem doświadczeń przepuszczano nad katalizatorem wodór w temperaturze 480°—500°, w celu zredukowania wyższych tlenków manganu wytworzonych podczas przygotowania kontaktu. Również obecność azotanu amonu, znajdującego się w katalizatorze na skutek niedostatecznego przemycia, powodowała obniżenie jego aktywności, wobec czego zwracano baczną uwagę na dokładne przemycie strąconego osadu.

Doświadczenia prowadzono w aparaturze metalowej i w reaktorze rurowym (rura kotłowa ϕ 65 mm i dług. 1000 mm).

Dla zabezpieczenia się przed szkodliwym wpływem ścianek żelaznych poddano je rdzawieniu oraz pokryto dodatkowo warstewką katalizatora (przepłukanie rury zawiesiną katalizatora w wodzie).

Sposób prowadzenia doświadczeń

Do rury ładowano 0,5—1,5 l katalizatora. Przepływ acetyleny mierzone przy pomocy rotametry; parę wodną dozowano wysycając acetylen w stałej temperaturze przy użyciu bełkotki. Temperaturę katalizatora mierzone przy pomocy termopary przesuwanej na całej długości warstwy katalizatora.

Badania przeprowadzono utrzymując stały stosunek składników w katalizatorze $ZnO : MnO = 2,8 : 1$.

Doświadczenie prowadzono w ustalonych uprzednio optymalnych warunkach, a mianowicie przy przepływie acetyleny ok. 100 l (na godz.) na litr katalizatora, przy stosunku objętościowym acetyleny do pary wodnej, wynoszącym 1:10 i w temperaturze 480° dla początkowych godzin cyklu pracy. Temperaturę podnoszono stopniowo do 500° . W tablicach zamieszczonych niżej podawano stosowane temperatury maksymalne w warstwie kontaktu.

Zbadano już na początku pracy wpływ przegrzewania miejscowego na zmniejszenie czasu cyklu pracy kontaktu. Temperaturę badano bardzo starannie podnosząc stopniowo obciążenia kontaktu substratami i wyłączając prawie całkowicie ogrzewanie przy dojściu do uprzednio wyznaczonych warunków optymalnych.

O niekorzystnym wpływie przegrzań kontaktu przekonano się w doświadczeniach 7, 12, 16 (tab. 1) prowadząc reakcję w ciągu kilku godzin specjalnie w temperaturach wyższych od maksymalnie stosowanych; po czym temperaturę obniżano do maksymalnej i prowadzono w ciągu 1 godziny próbę kontrolną aktywności kontaktu. Jak wynika z tych doświadczeń, kontakt $ZnO - MnO$ w takich warunkach uległ zablokowaniu sadzą już po 12 godzinach i do dalszej pracy należało go zregenerować powietrzem i parą wodną.

Aktywacja wodorem

Stwierdzono, że katalizatory poddane po normalnej regeneracji powietrzem dodatkowemu działaniu redukującemu wodorem w temperaturze ok. $500^{\circ}C$ wykazywały około 2 razy dłuższy cykl pracy niż nieredukowane.

Krzywa 3 na rys. 1 przedstawia cykl pracy kontaktu Nr 3 zredukowanego wodorem, natomiast krzywa 4 — cykl pracy kontaktu Nr 4 nieredukowanego. Obserwowane fakty tłumaczą się redukcją wyższych tlenków Mn, które powstają w czasie przygotowania katalizatora.

Po wysuszeniu kontaktu w $500^{\circ}C$ przy przepuszczaniu wodoru elektrolitycznego wydzielala się w odbieralniku zawsze pewna (niewielka zresztą) ilość wody.

Obserwacje nasze potwierdziły doświadczenia Zielinskiego⁸⁾ i współpracowników, którzy prowadzili redukcję kontaktów tlenkowych alkoholem metylowym oraz obserwacje St. Trojok, która redukowała kontakty wodorem.⁹⁾ Zapewne obecność niewielkich ilości wyższych tlenków manganu sprzyja rozkładowi acetyleny a tym samym zmniejsza czas cyklu pracy kontaktu.

Kontakty otrzymane przez osadzenie na nośniku

Jako masę katalityczną — stosowano tlenki cynku i manganu strącone oddzielnie i zmieszane mechanicznie.

Masa ta mimo dobrego wygniecenia nie posiadała całkowicie jednorodnej struktury (badania mikroskopowe).

Badając wpływ nośnika w procesie ketonizacji stwierdzono, że masa Lauta — jako nośnik — jest w tym przypadku niepożądana, gdyż zawarte w niej tlenki glinu i krzemu powodują wyraźnie rozkład acetonu oraz acetyleny.

Tablica 1.

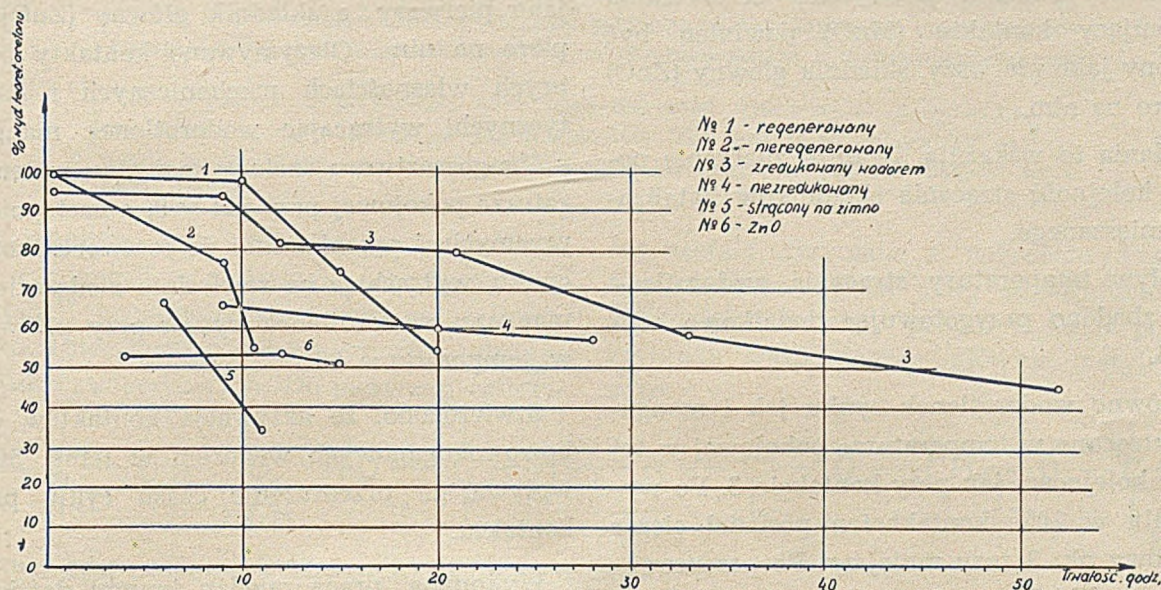
Czas trwania doświadc. godzin	Przepływ acetyleny 1/h na 1 kontak.	Acetylen wprowadz. w warunk. norm. 1	Najwyższa temp. kontaktu $^{\circ}C$	Znaleziono		% wyd. na wprow. acetylen
				Acetonu g	Aldehydu g	
7	ok. 100	47	520	48,1	1,0	81
			490			
12	100	„	550	37,6	4,0	63
			510			
16	100	„	550	12,7	1,2	21
			510			

Dużo lepszy jako nośnik okazał się pumeks.

Dobre wyniki otrzymano w obecności glinu metalicznego w postaci ziaren jako nośnika. Glin w tym procesie jest chemicznie obojętny, posiada on dobre przewodnictwo cieplne, co sprzyja odprowadzaniu ciepła reakcji do ścianek reaktora. (Krzywa 1 i 2 na rys. 1).

ganu. Temperatura strącania wynosiła 70°C.

2) W momencie strącania wodorotlenku manganu w roztworze azotanu manganu zawieszony był przemity wodorotlenek cynku. Temperatura strącania wynosiła 20°C.



Rys. 1.

Jak wynika z porównania krzywych 1 i 3 przewodnictwo cieplne kontaktu nie jest jednak jedynym czynnikiem regulującym pracę kontaktu w warunkach badanych. Ilość masy katalitycznej w litrze przestrzeni reaktora posiada również duże znaczenie, jeżeli chodzi o przedłużenie czasu cyklu pracy kontaktu.

Kontakty sporządzone bez nośnika

Korzystając ze znanego zjawiska adsorpcji soli przez świeżo strącone przemity wodorotlenki przygotowano dwa kontakty o różnej (odwrotnej) kolejności strącania składników:

1) W momencie strącania wodorotlenku cynku w roztworze azotanu cynku zawieszony był przemity wodorotlenek man-

Już nawet obserwacje wzrokowe stwierdziły zasadniczą różnicę pomiędzy kontaktem 3 i 4.

Kontakt 3 nie podlegał widocznemu utlenieniu nawet w temperaturze 105°C zachowując kolor cielisty.

Katalizator 4 ulegał szybko utlenieniu już na powietrzu, w temperaturze pokojowej, przybierając barwę ciemno-brunatną. Odpowiednio różna była aktywność obydwu kontaktów.

Maksymalna wydajność, osiągnięta przy użyciu katalizatora 3 przy przepływie acetyleno około 100 l/na godzinę na 1 l kontaktu wynosiła 95% wydajności teoretycznej. (Krzywa 3, rys. 1), podczas gdy dla katalizatora 4 zaledwie 64,4% tej wydajności. (Krzywa 4, rys. 1).

Katalizator I

Tablica 2

Czas pomiaru godz.	Przepływ acetyleno l/h na 1 l. kontaktu	Najwyższa temperatura kontaktu °C	% wydajności acetonu w przeliczeniu na wprowadzony acetylen
9	ok. 100	500	94
12	"	500	82
21	"	500	80
33	"	490	59
52	"	500	63
		500	46

Czas cyklu pracy kontaktu, określony czasem spadku wydajności acetonu od początkowej (ok. 90%), obliczonej na wprowadzony acetylen, do 50% wynosił jak wynika z danych rys. 1 ok. 47 godzin (Tabl. 2). Po regeneracji aktywność kontaktu wracała prawie do początkowej.

Z doświadczeń tych wynika, że składnik aktywujący kontaktu (MnO) powinien być strącony jako pierwszy, składnik główny (ZnO) dopiero na nim.

Badania te wskazują, że duże znaczenie posiada kolejność strącania składników katalizatora mieszanego.

Wpływ temperatury strącania wodorotlenków, zbadano przygotowując dodatkowo kontakt 5.

Zarówno wodorotlenek cynku jak i mangan wytrącano w temperaturze pokojowej w tej samej kolejności jak przy kontakcie 3. Po wysuszeniu w 105° kontakt ten posiadał ciężar nasypowy ok. 3 razy mniejszy. Po przeprowadzeniu krótkich zresztą prób stwierdzono, że kontakt uległ rozsypaniu i posiadał bardzo złe własności mechaniczne w porównaniu z kontaktem 3, objętość jego wskutek ogrzania zmalała mocno. Dalsze próby z tym kontaktem przerwano.

Wpływ składnika aktywującego — MnO

Dla zbadania wpływu składnika aktywującego przygotowano katalizator ZnO bez dodatku MnO. Z przeprowadzonych prób wynikało, że katalizator ten (rys. 1, krzywa 6) pracował słabo, nie dając większej wydajności, niż 60%, przy czym ok. 20% acetyleny pozostało nieprzereagowane. Wobec tego próby z nim przerwano. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że obecność MnO przyspiesza reakcję ketonizacji acetyleny i wpływa na powstawanie acetonu i zmniejszenie odkładania się węgla. MnO jest więc **aktywatorem**.

Wnioski

Badania przeprowadzone nad wpływem przygotowania kontaktu cynkowo-manganowego na czas cyklu jego pracy wykazały, że duże znaczenie posiada kolejność strącania składników kontaktu mieszanego. Składnik aktywujący (MnO) powinien być wytrącony jako pierwszy a składnik główny (ZnO) dopiero na nim. Otrzymywano kontakty o dobrych własnościach mechanicznych i katalitycznych, wytrącając wodorotlenek manganu z 5%-go roztworu azotanu manganu w temperaturze pokojowej przy pH = 9, a następnie po przemyciu i przeniesieniu do roztworu azotanu cynku, wytrącając na zawiesinie wodorotlenku manganu wodorotlenek cynku przy pH = 7,5, w temperaturze 70°C.

Stwierdzono, że aktywacja kontaktów cynkowo-manganowych wodorem w temp. 500°C wpływa na przedłużenie czasu cyklu pracy kontaktu.

Wykonana praca między innymi dowiodła, że zasadniczym problemem, który wysuwa się przy przejściu ze skali laboratoryjnej do technicznej jest zagadnienie opanowania efektu cieplnego silnie egzotermicznej reakcji i w związku z tym odpowiednia budowa reaktora typu rurowego.

Literatura

- 1) Zielinski, Michajłow, Uszakow, Arbuzow, Żurn. Chim. Prom., 7,63 (1933)
- 2) Rozengart, Żurn. Chim. Prom. 4,66 (1934)
- 3) D. Cozzi, Atti del X° Congresso Internazionale di Chimica, 89, 1938/39.
- 4) P. P. Jones, Ind. Chemist., 22, 195 (1946)
- 5) BIOS Rep. No BIOS (J.A.P./P.R.) 1313
- 6) A. W. J. Dyck, Can. Chem. Process Inds. 30,34 (1946)
- 7) BIOS Final Rep. No 1053, Item No 22.
- 8) M. S. Piatonow, W. A. Płakidina i K. K. Weltisow — Chim. Żurn. Obszcz. Chim. 4 (66), 421 (1934)
- 9) St. Trojok (C. L. D. Chorzów), praca nieopublikowana.

Poliacetale

W. Dahlig

679 . 574 . 123 . 2

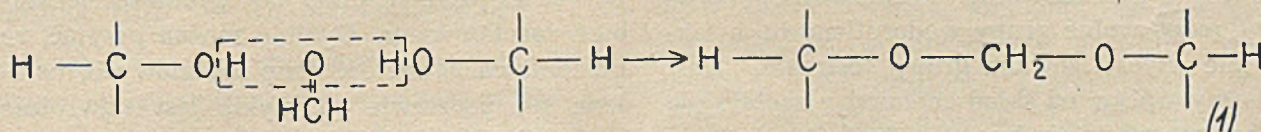
Omówiono pod względem teoretycznym trzy grupy poliacetali z uwzględnieniem najważniejszej grupy — poliwinylacetali. Podano wyniki prac laboratoryjnych nad syntezą i badaniem własności poliwinylformalu i poliwinyllobutyralu.

Теоретически рассмотрены 3 группы полиацеталей с учетом самой важной их группы — поливинилацеталей. Поданы результаты лабораторных работ, касающиеся синтеза и исследования свойств поливинилформала и поливинилбутирала.

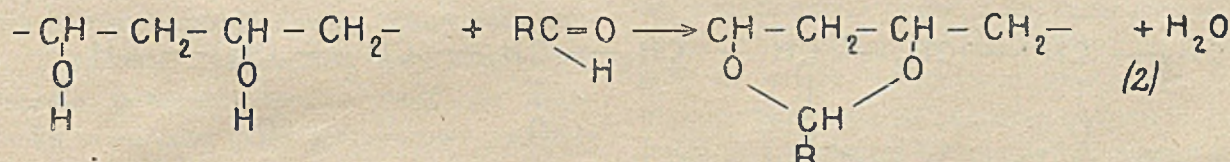
Three groups of polyacetals have been discussed with special consideration of the most important group of polyvinylacetals. The results of laboratory experiments on synthesis and properties of polyvinylformal and polyvinylbutyral have been given.

Rozróżniamy trzy zasadnicze grupy poliacetali, a mianowicie poliacetale otrzymywane z substancji wielkocząsteczkowych naturalnych, wielkocząsteczkowych syntetycznych i substancji niskocząsteczkowych. Do pierwszej zalicza-

my acetale otrzymane z polisacharydów, w których tleny dwóch grup wodorotlenowych sąsiednich łańcuchów połączone są za pomocą czynnika alkilidującego, głównie metylenującego:

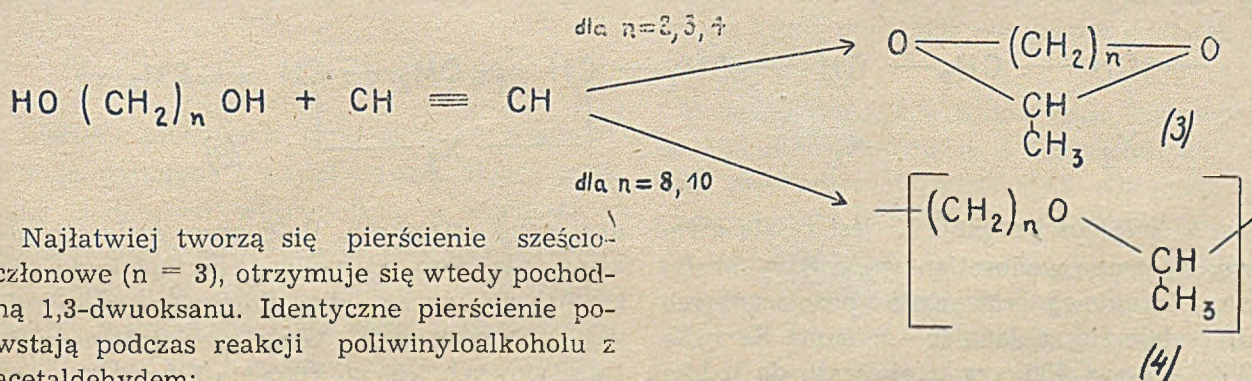


Drugą grupę stanowi acetalowany poliwinylloalkohol:

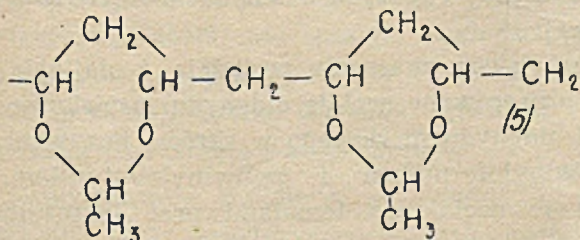


Poliacetale tej grupy mają największe znaczenie praktyczne i są tematem niniejszego artykułu. Natomiast poliacetale grupy trzeciej wy-

jaśniają niektóre teoretyczne zagadnienia. Acetylen, reagując z glikolami wielometylenowymi, daje acetale pierścieniowe i liniowe:



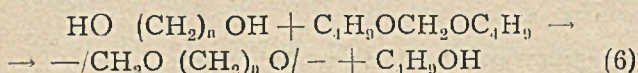
Najłatwiej tworzą się pierścienie sześcioczłonowe ($n = 3$), otrzymuje się wtedy pochodną 1,3-dwuoksanu. Identyczne pierścienie powstają podczas reakcji poliwinylloalkoholu z acetaldehydem:



Innymi słowy cząsteczka poliwinylacetalu składa się z pierścieni dioksanowych połączo-

nych mostkami metylenowymi. Spostrzeżenie to oparte na analogii z fenoplastami nie jest jeszcze potwierdzone przez syntezę poliwinylacetalu drogą reakcji formaldehydu z 1,3-diuksanem. W każdym razie rozważania te całkowicie wyjaśniają przyczyny, dla których modyfikacja poliwinylacetali przy pomocy fenol i aminoplastów prowadzi do uszlachetnienia i tak już bardzo wartościowej żywic.

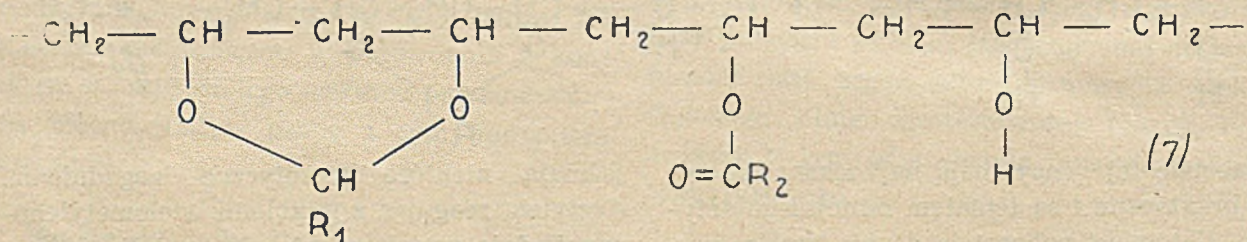
Z niskocząsteczkowych acetalu np. dwubutyloformalu drogą reakcji z glikolami otrzymuje się poliactal o włóknotwórczych własnościach:



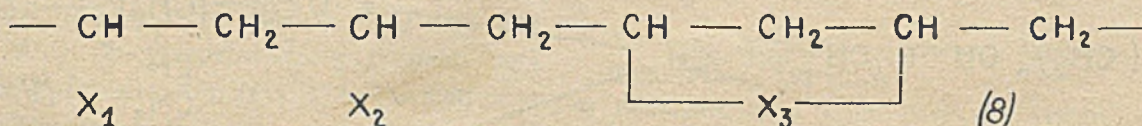
Jest tu analogia z reakcją (4).

Poliwinyloacetale

Poliwinyloacetale należą do tej klasy polimerów addycyjnych, w której nie istnieje cząsteczka podstawowa (monomer), a tym samym nie ma zagadnienia polimeryzacji. Są więc przykładem chemicznej obróbki gotowego polimeru. Niemniej jednak sprawa mocno się komplikuje nawet dla jednego rodzaju acetalu i przy użyciu wyjściowego polimeru o jednakowym stopniu polimeryzacji — należy bowiem pamiętać, że w praktyce osiąga się niecałkowite zacetalowanie. W łańcuchu pozostawiać mogą wolne grupy wodorotlenowe, a także niezhidrolizowane grupy estrowe. Dość znaczny wpływ na skład chemiczny acetalu ma także sposób prowadzenia reakcji. Schematycznie poliwinylacetal przedstawić można:



albo inaczej



gdzie w kolejności reakcji X_1 jest resztą kwasową, X_2 grupą wodorotlenową, a X_3 — acetalową. Procentową zawartość poszczególnych grup podaje się zakładając, że suma $X_1 + X_2 + 2X_3$ stanowi 100% w odniesieniu do jednej cząsteczki podstawowej polimeru wyjściowego. Wylania się tutaj dodatkowy problem oznaczania ilościowego poszczególnych grup w polimerze, co zwłaszcza dla niektórych acetalu nie jest łatwe.

Na własności żywicy poliactalowej wpływają więc następujące parametry: stopień polimeryzacji wyjściowego polimeru, ilość i ro-

wych, oraz ilość i rodzaj grup acetalowych. Istnieje także możliwość powstawania wiązań poprzecznych (przestrzennych), co ma miejsce jedynie przy daleko posuniętej reakcji acetalowania.

Właściwą reakcję prowadzi się wychodząc bezpośrednio z estru poliwinylalkoholu (głównie octanu*) z jednoczesną hydrolizą i acetalowaniem, lub też wychodząc z poliwinylalkoholu, który z kolei można acetalować w roztworze (np. w wodzie), albo w fazie stałej usuwając azeotropowo powstającą w reakcji wodę. Wybór metody uzależniony jest od rodzaju aldehydu i wymaganego stopnia zacetalowania. Szczególnie sposób ostatni nadaje się do otrzymywania daleko zacetalowanych polimerów. Natomiast polialkohol rozpuszczony w wodzie reaguje z aldehydem tylko częściowo. W czasie reakcji wytrąca się bowiem nierozpuszczalny w wodzie polimer przez co ogranicza się stopień zacetalowania. Ogólnie można przyjąć, że procentowa zawartość grup acetalowych, ustalona na podstawie praktyki, jest odwrotnie proporcjonalna do ciężaru cząsteczkowego użytego aldehydu i waha się od dziewięćdziesięciu

dziej grup estrowych, ilość grup wodorotlenowych dla formaldehydu i acetaldehydu do trzydziestu procent dla aldehydu walerianowego i heksylowego. Grup wodorotlenowych i acetylowych jest po kilka do kilkunastu procent, a przy cięższych aldehydach — znacznie więcej.

Największe znaczenie posiadają i najlepiej są rozpracowane acetale aldehydu mrówkowego i aldehydu masłowego w skrócie nazywane poliwinylformalem i poliwinylbutyralem. Oba te acetale są tematami prac Instytutu

*) Próby zastosowania poliwinylomrówczanu (tani kwas mrówkowy w porównaniu z octowym) wykonane w Instytucie są bardzo obiecujące. Temat ten rozpracowany jest w ZSRR⁵⁾.

Tworzyw Sztucznych w Warszawie i mają całkowite oparcie o przemysł, tzn. istnieje zainteresowanie zarówno gotowymi produktami, jak również zapewnione są bazy surowców i półproduktów.

W skrócie podajemy przebieg prac doświadczalnych.

a) Poliwinylformal**)

Polialkohol z hydrolizy alkalicznej acetalowano używając kwasów mineralnych jako katalizatorów. Stwierdzono, że kwasy organiczne np. mrówkowy i octowy nie mają wpływu na tę reakcję.

Acetal otrzymano także w równoczesnej reakcji hydrolizy i acetalowania. Wykonano to w roztworze kwasu octowego i mrówkowego, stosując HCl i H₂SO₄ jako katalizatory.

Przebadano rozpuszczalność w zależności od stopnia zacetalowania i wykonano próby lakierowania powierzchni metalowych (główne zastosowanie poliwinylformalu) stwierdzając dużą błonkotwórczość żywicy. Zauważono także, że dodatek polimerów kondensacyjnych znacznie powiększa przyczepność do szkła. Błonna utworzona przez jednorazowe zanurzenie w rozcieńczonym roztworze żywicy cienkiej płytki metalowej nie pęka, ani odstaje od powierzchni nawet przy kilkunastu przegięciach o 90° w obie strony.

b) Poliwinylbutyral

Z kilku możliwych dróg syntezy wybrano metodę najtańszą i najłatwiejszą, dającą produkt o dobrych własnościach, a mianowicie acetalowano wodny roztwór poliwinylalkoholu i z uwagi na warunki reakcji (niska temperatura) zastosowano kwas solny jako katalizator. Za wyborem tego katalizatora przemawiały także względy ekonomiczne. Tym sposobem otrzymany acetal nie sprawia trudności przy przemywaniu (jest puszysty i bardzo łatwo przesączalny), dobrze wysycha, łatwo się rozpuszcza (rozwinęta powierzchnia).

Zastosowanie polimeru jest dwojakie: do wyrobu szkła bezodpryskowego, jako warstwa

międzyszkliwna, oraz do wyrobu okryć ochronnych. To ostatnie zastosowanie odnosi się do polibutyralu modyfikowanego aminoplastami. Tematem Instytutu jest otrzymanie folii sklejącej dwie tafle szkła zwykłego.

Kolejność czynności jest następująca: 1) rozpuszczanie żywicy w średniolotnym, nie higroskopijnym rozpuszczalniku, 2) w mieszanie plastyfikatora (najbardziej wskazany jest sebacynian dwubutyłowy) i ewentualnie stabilizatora (czwartorzędowe zasady amoniowe), 3) wylanie roztworu na powierzchnię szklaną powleczoną cienką warstwą żelatyny, 4) odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymuje się folię, którą bez trudu można oderwać od powierzchni szkła. Odpowiednią folię można także otrzymać przez walcowanie lub wytłaczanie splastyfikowanej żywicy. W praktyce spotyka się folie o grubości 0,3—0,7 mm. Technika sklejanja jest dość prosta. Pierwszą czynnością jest usunięcie przez wymycie wodą substancji użytej do zabezpieczenia przed sklejanjem się folii w czasie jej przechowywania. Zazwyczaj używana jest soda, a także cukier-puder. Folię suszy się i układa na szkło zwilżonym plastyfikatorem. Czynność tę należy wykonywać umiejętnie, aby uniknąć tworzenia się pęcherzy powietrza. Najlepiej jest rozpocząć układanie od połowy tafli zginając folię w połowie. Drugą płytę szklaną układa się poczynając od brzegu, usuwając powietrze „wałkiem“ plastyfikatora. Pamiętać należy, że czystej szyby o równej powierzchni już po kilku minutach nie można oderwać od folii acetalowej.

Przepisy dotyczące badań szkła ochronnego są dokładnie opracowane i dotyczą wytrzymałości mechanicznej, termicznej, własności optycznych oraz usterek fabrykacyjnych.

Folie otrzymane z poliwinylbutyralu do wyrobu szkła bezodpryskowego są bezkonkurencyjne. Wynika to z danych fizycznych tworzywa i jest poparte licznymi dowodami z praktyki.

Literatura

1. W. Łaskawski. Przem. Chem. (27) IV. 603 (1943)
2. R. Houwink. Elastomers and Plastomers, T. II str. 140 i 154 (1949)
3. Fiat 1109. The Production of Polyvinylacetals.
4. H. Gilman. Organic Chemistry, T. I str. 734 (1947)
5. Uszakow i współpr. Russ. 63 114 (1944)

***) Praca dyplomowa A. Konarzewskiego

Synteza ninhydryny

(Notatka laboratoryjna)

Wl. Gustowski

Kierownik Oddziału doc. dr I. Chmielewska

547.665.07

Na podstawie danych z literatury opracowano metodę otrzymywania ninhydryny — odczynnika stosowanego do wykrywania i oznaczania ilościowego związków zawierających grupę NH_2 .

На основании библиографических данных разработан метод получения нингидрина, употребляемого в качестве реактива целью обнаружения и количественного определения соединений содержащих группу NH_2 .

On the basis of literature data a preparation method of ninhydrine has been worked out.

Ninhydryna jest odczynnikiem używanym do wykrywania i ilościowego oznaczania aminokwasów i amin. Znalazła ona również szerokie zastosowanie w chromatografii na bibule przy analizie związków zawierających ugrupowanie NH_2 . Jest to odczynnik dotychczas importowany, dlatego też celowe było opracowanie metody jego otrzymywania w oparciu o surowce krajowe, względnie importowane, lecz łatwiej dostępne. Produkcja ta uniezależniłaby pracownice badawcze i kontrolne od importu odczynnika kosztownego i trudnodostępnego. Poza tym, jak wynika z ostatnio ogłoszonych prac analitycznych, półprodukt w opracowanej metodzie otrzymywania ninhydryny — 2-nitro-1,3-indandion znajduje coraz szersze zastosowanie jako odczynnik analityczny do identyfikacji amin, alkaloidów, N-heterocykli, aminokwasów, amidów oraz chloro-, azo i nitro-amin.¹⁰⁾

Ninhydryna jest to wodzian trójketohydryndenu o wzorze sumarycznym $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ i budowie traci wodę i czerwienieje przechodząc w trój-

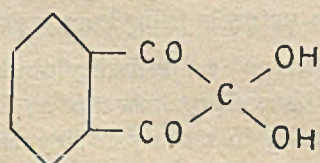
ketohydrynden, który następnie topi się w temperaturze $239^\circ\text{—}240^\circ$.

Półproduktem do syntezy ninhydryny jest 1,3-indandion. Według metody Teetersa i Shinera⁹⁾ utlenienie przeprowadza się działaniem SeO_2 . Metoda Wanaga⁶⁾⁷⁾⁸⁾ opiera się na kolejnym nitrowaniu, bromowaniu i rozkładzie otrzymanego 2-bromo-2-nitro-1,3-indandionu. Synteza Teetersa wydaje się prostsza i zachodzi z lepszą wydajnością (ok. 30%); fakt jednak, że dwutlenek selenu jest w tej chwili odczynnikiem trudnodostępnym, a z drugiej strony zastosowanie jako rozpuszczalnika dużych ilości wybitnie trującego i bardzo łatwo palnego dwuoksanu czyni tę metodę mniej korzystną do zastosowania w praktyce.

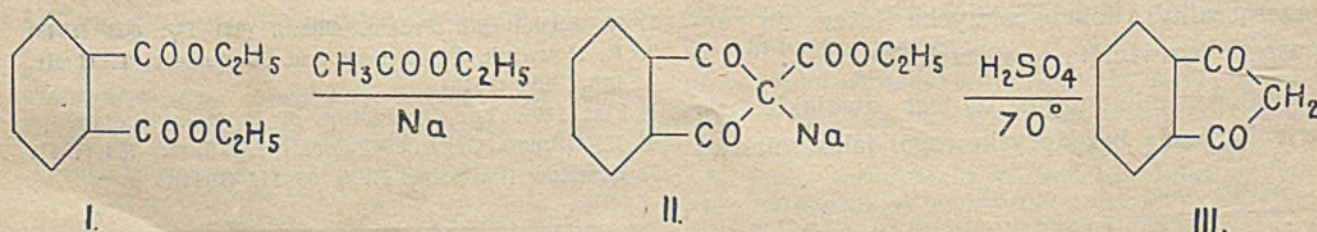
Dlatego za podstawę przyjęliśmy metodę Wanaga⁶⁾. Większość potrzebnych do tej syntezy odczynników jest produkowana w kraju, jedynie brom i sól są produktami importowanymi, jednak ze względu na to, że używa się ich w stosunkach stechiometrycznych, ilości te nie są duże.

Dla otrzymania produktu wyjściowego tj. 1,3-indandionu oparłem się na pracy Teetersa i Shinera⁹⁾, którzy wychodzą z ftalanu dwuetylu.

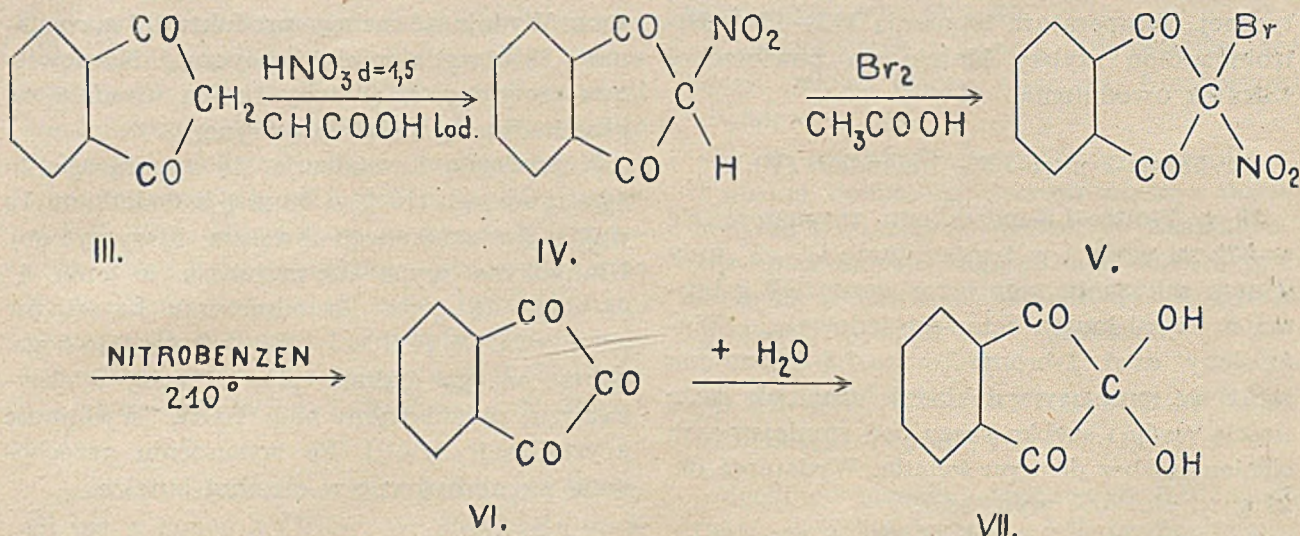
Schemat tej syntezy wygląda następująco:



W temperaturze $120^\circ\text{—}130^\circ$



Przemiana indandionu w ninhydrynę według metody Wanaga⁶⁾ zachodzi w sposób następujący:



Dokładny opis stosowanych metod podany jest poniżej.

Sól sodowa 2-karboetoksy-1,3-indandionu.
(wzór II)

200 g przedestylowanego ftalanu dwuetylu umieszcza się w 2 l kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapnia i wkraplacz. Do kolby wkręca się 40 g sodu metalicznego w postaci drutu. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej i wkrapla mieszaninę 200 g bezwodnego octanu etylu i 10 g bezwodnego alkoholu etylowego z taką szybkością, by z chłodnicy zwrotnej skapywała jedynie niewielka ilość nieprzereagowanego octanu etylu. Początek reakcji widać wyraźnie po żółknięciu roztworu. Co jakiś czas uruchamia się mieszadło w celu przemieszania substratów. Wkraplanie trwa około półtorej godziny. Jeśli reakcja zachodzi zbyt burzliwie, należy przerwać ogrzewanie, przerwać mieszanie, a czasem nawet chłodzić z zewnątrz zimną wodą. Przy ostrożnym wkraplaniu reakcja zachodzi jednak spokojnie i bez żadnych trudności. Przeciętnie po upływie godziny wypada żółty osad soli sodowej 2-karboetoksy-1,3-indandionu (II). Po zakończeniu wkraplania ogrzewa się całość jeszcze przez trzy i pół godziny (ogółem więc cała reakcja trwa 5 godz.). Produkty reakcji pozostawia się do następnego dnia, ostrożnie rozciera porcjami z małymi ilościami wody (ogółem ok. 0,5 l) (*uwaga*: w produktach reakcji nie powinno być kawałków nieprzereagowanego sodu) i sączy na lejku Schotta a następnie suszy

w suszarce próżniowej. Wydajność surowego produktu waha się w granicach 170—205 g, co stanowi 80—95% wydajności teoretycznej.

1,3-indandion (wzór III).

100 g krystalizowanej z wody soli sodowej 2-karboetoksy-1,3-indandionu (II) rozpuszcza się w 2 l wody. Utrzymując roztwór w temperaturze 70° dodaje się w czasie silnego mieszania w ciągu 30 minut mieszaninę 75 ml kwasu siarkowego stężonego ch. cz. oraz 25 ml wody. Pod wpływem kwasu i temperatury następuje rozszczepienie i dekarboksylacja. Wypada osad 1,3-indandionu (III). Całość oziębia się wodą i po 2—3 godz. sączy. Odsączony osad przemycywa się wodą i suszy w suszarce próżniowej. Wydajność 45—55 g, tzn. 75—90% wydajności teoretycznej.

2-nitro-1,3-indandion (wzór IV)

50 g 1,3-indandionu rozpuszcza się w 500 ml kwasu octowego lodowatego (techniczny, destylowany, zbierana frakcja $117\text{—}119^\circ$) przez ogrzanie do temp. ok. $40\text{—}50^\circ$. Następnie oziębia się do temperatury poniżej 10° i wkrapla, mieszając ciągle mieszaninę nitrującą (50 ml dymiącego kwasu azotowego $d = 1,5$ i 100 ml kwasu octowego lodowatego) z taką szybkością, aby temperatura nie podniosła się ponad 10° . Może się zdarzyć, że przy oziębianiu wypadną kryształy 1,3-indandionu; należy wtedy ponownie ogrzać do rozpuszczenia, oziębić do ok. $15\text{—}20^\circ$, dodać niewielką ilość mieszanki nitrującej (5—10 ml) i dopiero oziębiać dalej. Po wkropleniu mieszaniny nitrującej (ok. 1 godz.) utrzymuje się jeszcze przez 2—3 godz. temperaturę roztworu poniżej 10° . Po tym czasie

odsącza się kanarkowo-żółte kryształy 2-nitro-1,3-indandionu (IV), przemywa 2×50 ml bezwodnego eteru i suszy w suszarce próżniowej. Wydajność 43 g, tzn. 70% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia $112-113^\circ$. Nitroindandion szybko bieleje na powierzchni wskutek uwodnienia.

2-bromo-2-nitro-1,3 - indandion (V)

20 g 2-nitro-1,3-indandionu rozpuszcza się w 200 ml wody i w temperaturze $0^\circ-5^\circ$ przy silnym mieszanii zadaje roztworem 17 g bromu w 25 ml kwasu octowego lodowatego. Wydzielony osad 2-bromo-2-nitro-1,3-indandionu sączy się, przemywa dokładnie możliwie małą ilością wody i szybko suszy pod zmniejszonym ciśnieniem bez dostępu światła. Wydajność ok. 20 g tj. ok. 70% wyd. teor.

Ninhydryna (VII)

10 g dobrze wysuszonego 2-bromo-2-nitro-1,3-indandionu zadaje się 15 ml przedestylowanego nitrobenzenu i ogrzewa do temp. wrzenia. Osad rozpuszcza się, ciecz zielenieje, wydzielają się pary bromku nitrozyłu. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia od 1,5-4 min., koniec reakcji poznaje się po zaniku brunatnych dymów. Ciecz po zakończeniu reakcji nie może być brązowa, lecz musi wykazywać dichroizm czerwono-zielony. Po oziębie-

niu i zaszczepieniu wypadają kryształy czerwonego trójketohydrindenu (VI). Po upływie godziny można osad odsączyć. Na lejku przemywa się osad eterem w celu usunięcia nitrobenzenu. Wydajność suchego produktu 1,3 g, co stanowi 22% wydajności teoretycznej. Na powietrzu czerwony trójketohydrinden uwadnia się przechodząc w białą ninhydrynę.

Ninhydrynę krystalizuje się z gorącego 2n kwasu solnego (10 g w 50 ml), z dodatkiem 1g węgla (przeplukanego kwasem i wymytego). Ninhydryna wypada z przesączu w temp. 4° w ciągu 16 godz. Po odsączeniu kryształów przemywa się je 3×5 ml 1 n kwasu solnego, dobrze odciąga nadmiar płynu i suszy w eksykatorze próżniowym nad KOH. Wydajność krystalizacji 94%¹²). Po wysuszeniu przechowuje się ninhydrynę w ciemnej butelce.

Literatura:

1. Harding, Warneford — J. Biol. Chem. 25,328 (1915)
2. Neuborg — Bio. Z. 56,502 (1916).
3. Harding, Mac Lean — J. Biol. Chem. 25,338 (1915).
4. Wislicenus W. — A. 246,354 (1888).
5. Ruhemann — Soc. 97,1438; 2028; 99,797.
6. G. Wanag, — B. 69, 1066 (1936).
7. G. Wanag, A. Lode — B. 70, 547 (1937).
8. G. Wanag, A. Lode — B. 71B, 1267 (1938).
9. Teeters, Shiner — J. Am. Chem. Soc. 55, 3026 (1933).
10. Wislicenus W. — B. 20, 593 (1887).
11. Anal. Chem. 21, 1573 (1949).
12. Anal. Chem. 22, VII, 948 (1950).

ZE ŚWIATA

ROZWÓJ ANALIZY WAGOWEJ I OBJĘTOŚCIOWEJ W ROSJI

A. M. Batalin. *Uspiechi Chim.* 20,372 (1951).

Analizę wagową, najstarszą metodę analizy ilościowej, stworzył i rozwinął w połowie osiemnastego wieku M. W. Łomonosow.

Już w XVI i XVII wieku na dawnej Rusi stosowano wagę przy oznaczaniu składu rud i stopów. W czasach Piotra Wielkiego lekarz G. Szober zastosował wagę do analizy wód mineralnych. I. Szlatter dyrektor ówczesnej mennicy wspomina w swej pracy o stosowaniu czulej wagi chronionej w szklanej szafce i mniej czulej — do zwykłego ważenia. Łomonosow, na wiele lat przed Bergmanem i Lavoisier, opracował teorię strącania i scharakteryzował pojęcie osadu oraz zastosował roztwory wodorotlenków

metali alkalicznych do strącania metali ciężkich. Łomonosow badał wpływ czasu strącania, stężenia roztworów oraz obecności innych jonów na procesy strącania. Wielki uczone i jego uczniowie dokonali oznaczeń wagowych składników różnych rud, soli, stopów, środków leczniczych itp. Prace Łomonosowa kontynuowali W. Klementjew i I. Model.

Duże znaczenie dla rozwoju chemii analitycznej miały badania W. Siewiergina, który opracował zasady całkowitego strącania ilościowego. Wybitne prace z dziedziny analizy wagowej wykonali w początkach XIX wieku: J. Zacharow, K. Klaus, Scherer, Giese, Schmidt i inni. Klaus wykrył pierwiastek ruten. N. Iwanow (1854 r.) badał warunki całkowitego strącania oraz budowę osadów; rozróżnił on osady kry-

staliczne, bezkształtne, kłaczkowate, galareto-
wate, serowate.

Klasyczne prace B. I. Mendelejewa poświę-
cone były wagom i metodom ważenia. Prócz
tego genialnego badacza pracowała w Rosji pod
koniec ubiegłego stulecia cała plejada chemi-
ków analityków. D. K. Dobrosierdow rozwinął
szerzej zasady Mendelejewa, N. A. Mienszutkin
opracował całokształt chemii analitycznej dając
szczegółowy opis teorii i praktyki analizy wago-
wej. F. Wilm odkrył zjawisko strącania sprzężo-
nego, które było dokładniej opracowane przez
N. A. Tananajewa. Nad osadami koloidalnymi
pracował P. Weimarn. Elektrolityczne metody
oznaczania kationów opracowywali F. Bellstein,
L. Jahwein, F. Wilm, S. Sowinskoj, N. Puszin
i inni.

Analiza objętościowa była stosowana w Ro-
sji już w końcu XVIII w. W. Siewiergin opra-
cował metody zobojętniania. M. Szczegłow pi-
sał o alkalimetrii. W pięćdziesiątych latach
ubiegłego wieku N. Iwanow opisał dokładnie
zobojętnianie, analizę strącaniową, metody
oksydymetryczne oraz sprzęt niezbędny do
wykonywania analiz objętościowych. Mende-
lejew prowadził w petersburskim uniwersyte-
cie ćwiczenia z analizy miareczkowej — po-
glądy wielkiego uczonego rozwinął w swoim
podręczniku uczeń Mendelejewa W. Richter.
Sam Mendelejew zaopatrzył książkę w sze-
reg cennych uwag o wyborze wskaźnika przy
miareczkowaniu itp. Własności wskaźników opi-
sali w Rosji: W. Siewiergin, N. Iwanow, N. Ja-
cukowicz i O. Miller. W 1897 r. badania
wszystkich znanych wskaźników przeprowa-
dził i opisał A. G. Spasskij, a w r. 1902 r. W.
Zaleskij, którego cenna praca uległa niestety
całkowitemu zapomnieniu. A. Szczerbakow
badał wpływ obecności soli obojętnych na punkt
przejścia niektórych wskaźników. Metody oksy-
dymetryczne w analizie objętościowej opra-
cowywali A. N. Bach, N. Szilow i N. Tananajew.
Uczeni rosyjscy opracowali objętościowe me-
tody oznaczania całego szeregu dotychczas nie
oznaczanych substancji np. miareczkowanie
kwasu bornego w obecności fluoru i krzemu
(Kozłowski), miedzi w mosiądzu cyjankiem
potasu i siarczkiem sodu (Kirpiczew), aniliny
i innych amin (Mienszutkin). Podręcznik Mien-
szutkina, w którym autor szczegółowo opisuje
najważniejsze metody analizy objętościowej
oddał wielkie usługi kształcącym się kadrom
rosyjskich chemików - analityków. Duże zna-

czenie dla rozwoju analizy objętościowej miały
prace W. E. Pawłowa. Ustalił on metodę ozna-
czania miana KMnO_4 za pomocą szczawianu
sodu; łącznie z Filatowem zastosował KBO_3 do
oznaczania cyny, talu itp.

Ciekawe prace z analizy objętościowej wy-
konali Orłow, Worms, Glasman, Komarowski
i Iwanow.

Prace rosyjskich uczonych przyczyniły się
w dużym stopniu do rozwoju analizy ilości-
wej, nie wystarczyły jednak do zaspokojenia
potrzeb przemysłu radzieckiego; dopiero prace
uczonych radzieckich umożliwiły osiągnięcie
ogromnego postępu w tej dziedzinie.

O SUROWCACH PIRYTOWYCH W NRD

Chemische Technik, III, 205 (1951).

Zgodnie z planem gospodarczym NRD na rok
1951 należy powiększyć o 8% produkcję piry-
tów głównie przez wzbogacenie minerałów ubo-
gich w piryty. Piryty posiadają ogromne zna-
czenie gospodarcze w pierwszym rządzie dla
przemysłu nieorganicznego jako jeden z naj-
ważniejszych surowców przy fabrykacji kwa-
su siarkowego.

Niemiecka Republika Demokratyczna nie po-
siada takich zasobów pirytów, które mogłyby
pokryć jej całkowite zapotrzebowanie. Wobec
tego, że import tego surowca obciążałby zbyt-
ni finansową gospodarkę NRD, postawione zosta-
ły przed górnictwem niemieckim specjalne za-
dania w dziedzinie wydobywania pirytów.

Piryty występują w Niemieckiej Republice
Demokratycznej w Harzu Środkowym mniej
więcej o 2,5 km od miasta Elblingerode.

Pokłady te składają się z ziarnistego pirytu
o przeciętnej zawartości siarki od 42—45% i że-
laza 40—42%. Ruda ta nie zawiera miedzi, ko-
baltu, ołowiu i cynku, a po wyprażeniu daje
bardzo wartościową rudę żelazną, która może
znaleźć dalsze zastosowanie. Pod względem ja-
kości przewyższa ta ruda częstokroć rudy za-
graniczne, a to ze względu na małą zawartość
w niej miedzi i arsenu.

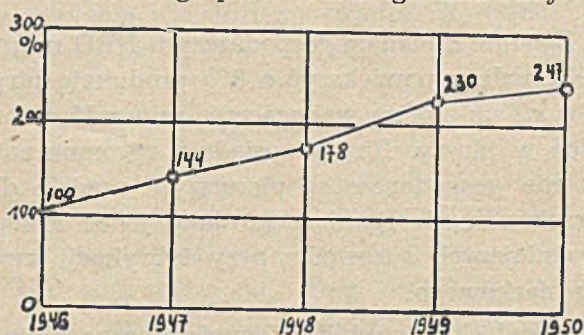
Kopalnia wyżej wymieniona winna pokryć
ok. 30% ogólnego zapotrzebowania na piryty,
mogła jednak wykonać swój plan produkcyjny
jedynie po przezwycięzeniu wielkich trudności.
Należy przy tym wziąć pod uwagę, że jednocze-
śnie z pracą produkcyjną trzeba było prowa-
dzić badania geologiczne celem znalezienia no-
wych pokładów rud i wzbogacenia rud już wy-
dobywanych. Ponieważ główne pokłady piry-
tów w wyżej wspomnianych kopalniach wy-

czerpują się z biegiem czasu, należało w pierwszym rzędzie wzbogacić rudy piritowe kosztem występującego obok nich keratofiru.

Geologiczne i górnicze prace badawcze prowadzone w ciągu ostatnich lat ujawniły duże ilości impregnowanego z pirytem keratofiru. Specjalne badania wykazały, że rozdzielanie ich może być przeprowadzone bez wielkich trudności. Technika problemu sprowadza się do znanych kombinowanych czynności wzbogacania rud, jak rozdrabnianie, rozdzielanie i flotacja.

Wydaje się, że nowoczesne metody rozdzielania nadają się dla mocno przerośniętych rud piritowych w NRD.

Koncentraty otrzymane w aparaturze rozdzielczej i drogą flotacji dają w sumie wydajność całkowitego procesu wzbogacania rudy.



Na podstawie przeprowadzonych badań procesów flotacyjnych skonstatowano, że dodanie

organicznych względnie nieorganicznych odczynników powoduje powstanie mulistych zawiesin zawierających duże ilości rozdrobnionych cząstek minerału przywartych do pęcherzyków gazu. Zjawisko to zachodzi głównie na skutek działania czynników fizykochemicznych. Celowa konstrukcja maszyn flotacyjnych wpływa na to również w pewnej mierze.

Istnieje szereg nowoczesnych wstrząsarek flotacyjnych, które omówione są w bogatej literaturze i produkowane przez liczne firmy krajowe i zagraniczne.

Początkowa przeciętna zawartość siarki w piritach kopalni NRD wynosiła 20—22%, a po zastosowaniu procesów wzbogacających wzrosła do 42—45%.

Wybudowanie kopalni, która odpowiada wymagom nowoczesnej techniki górniczej i jest pracą pionierską w dziedzinie wzbogacania kompleksowych rud piritowych wskazuje na to, że wszystkie wysiłki NRD skierowane są na to, by przewyciężyć „wąskie gardła”, rozwinąć najbardziej nowoczesne metody pracy i wprowadzić je do techniki górnictwa.

Załączony wykres wykazuje gwałtowny wzrost produkcji piritów od roku 1946 w NRD, co uwarunkowane jest coraz większym zapotrzebowaniem kwasu siarkowego.

KRONIKA KRAJOWA

Z ruchu wynalazczości pracowniczej w resorcie MPChem.

Ruch wynalazczy w resorcie M.P. Chem. w m-ch lipcu i sierpniu przedstawia się następująco:

Miesiąc	Ilość zgłosz. proj. przez				Razem	Projekt już zast. w produk.	Korzyści ekonomiczne w zast. proj. w stos. rocznym
	zesp. prac.	rob. indyw.	prac. inż. techn.	prac. innych			
lipiec	29	93	43	22	187	131	1.030.777
sierpień	27	100	46	15	188	150	895.823
Razem :	56	193	89	37	375	281	1.926.600

Z WYŻSZYCH UCZELNI

W uzupełnieniu podanej przez nas w numerze majowym naszego czasopisma wiadomości o egzaminach doktorskich na Politechnice Warszawskiej, podajemy dalsze nazwiska osób, które w roku akademickim 1950/51 ukończyły prace doktorskie i złożyły egzaminy:

1) Mgr. inż. Jan Grębski — Praca pod tytułem „Metody oznaczania związków żelaza w cementach z gipsu” Zakład Technologii Nieorganicznej Kierownik Prof. dr J. Zawadzki.

2) Mgr. inż. Halina Bojarska — Praca pod tytułem „O reakcjach charakteryzujących własności fenolowe 3-hydroksypirydyny ze szczególnym uwzględnieniem bezpośredniego karboksylowania” Zakład Technologii Organicznej II kierownik Prof. dr T. Urbański.

2) Mgr. inż. Halina Bojarska — Praca pod tytułem „O reakcjach charakteryzujących własności fenolowe 3-hydroksypirydyny ze szczególnym uwzględnieniem bezpośredniego karboksylowania” Zakład Technologii Organicznej II kierownik Prof. dr T. Urbański.

- 3) Mgr. inż. Ludomir Tokarzewski. Zakład Technologii Węgla i Włókna. Kierownik Prof. inż. J. Tur-ski.
- 4) Mgr. inż. Wiesława Palczewska — Praca pod tytułem „Badanie potencjałów elektrod o złożonych procesach elektrodowych“. Zakład Chemii Fizycznej. Kierownik Prof. dr W. Tomassi.
- 5) Mgr. inż. Kazimierz Wieczfiiński — Praca pod tytułem „O samoutlenianiu, samoredukcji i utlenianiu protonami podfosforynów“. Zakład Chemii Nieorganicznej. Kierownik Prof. dr T. Miłobędzki.
- 6) Mgr. inż. Zygmunt Eckstein — Praca pod tytułem „O reakcjach nitrometanu z aldehydem octowym i produktach pochodnych“. Zakład Technologii Organicznej II. Kierownik Prof. dr T. Urbański.
- 7) Mgr. inż. Jerzy Woliński — Praca pod tytułem „O reakcjach dienowych czterofenylocyklopentadienu z pochodnymi benzylienenowymi i nityrami. Zakład Chemii Organicznej. Kierownik Prof. dr. W. Polackowa.
- 8) Mgr. inż. Kazimierz Okoń — Praca pod tytułem „O własnościach chemicznych i reakcjach 4,4 — dwuhydroksy-dwufenylo-sulfonu“. Zakład Technologii Organicznej II. Kierownik Prof. dr T. Urbański.

Kronika Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego

W dniu 26 września b.r. o godz. 18 w lokalu Naczelnej Organizacji Technicznej w Lublinie odbyło się Walne Zebranie Organizacyjne Koła Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w

Polsce w Lublinie. W zebraniu wziął udział jako delegat Zarządu Głównego SITPChem Generalny Sekretarz inż. Gawecka. O dużym zainteresowaniu zebraniem świadczy bardzo wielka ilość uczestników, wynosząca ponad 40 osób.

W trakcie zebrania inż. Stanisław Pęksa wygłosił godzinny odczyt pt.: „Barwna fotografia, jej rozwój i znaczenie w życiu kulturalnym kraju“, ilustrowany barwnymi przeźrocami. Odczyt ten wzbudził wśród słuchaczy wielkie zainteresowanie o czym świadczyła dyskusja. Po omówieniu spraw statutowych i organizacyjnych został wybrany Zarząd Koła, w skład którego weszli:

1. prof. inż. Karbownicki Stanisław jako przewodniczący
2. mgr. Wójcik Marian jako wiceprzewodniczący
3. mgr. inż. Pęksa Stanisław jako sekretarz
4. tchn. chem. Łogwinienko Roman jako skarbnik
5. mgr. inż. Kwapiszewski Kazimierz jako referent odczytowy oraz trzej zastępcy.

Przy Kole SITPChem powstał Klub racjonalizatorów z inż. Kisielewiczem na czele — liczący 18 osób, mający sprawować opiekę nad Klubami racjonalizatorów po fabrykach.

W związku z nadchodzącym M.P.P.P.R. delegaci SITPChem wygłoszą odczyty na tematy aktualne w 14 zakładach pracy, istniejących w woj. lubelskim.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Premie Stalinowskie za prace w dziedzinie chemii otrzymali w roku bieżącym: profesor uniwersytetu Kazańskiego B. A. Arbuzow oraz chemicy — W. Korczak, D. Tiszchenko, A. Jakubowicz i S. Makarow. B. A. Arbuzow jest symem i uczniem znanego radzieckiego chemika A. E. Arbuzowa. Zainteresowania jego leżą w dziedzinie chemii organicznej, specjalnie terpenów i związków dienowych. Ogłosił on również liczne prace z dziedziny zastosowania metod fizycznych do badania budowy związków organicznych.

* * *

Akademia rolnicza imienia K. A. Tiemirjaziewa w ZSRR przeprowadziła w różnych częściach kraju na ogromnych przestrzeniach próby niszczenia chwastów. Na zasadzie korzystnych wyników przemysł miejscowy wyprodukował już na skalę przemysłową dwa nowe preparaty: „4DU“ i „2M-4H“. Środki te będą rozsiewane z samolotów. Ogółem rolnictwo ZSRR rozporządza obecnie ca 50 środkami ochrony roślin krajowej produkcji.

* * *

Fachowa prasa zachodnia podkreśla nadzwyczajny rozwój przemysłu produkcji antybiotyków w Związku Radzieckim. Liczne poważne prace naukowe prowa-

dzone są w szeregu laboratoriów badawczych. Ostatnio wyprodukowano cenny antybiotyk syntomycynę, specjalnie skuteczny przy krwawej bieguncie, tyfusie brzuszny i zapaleniu płuc. Otrzymywana ona bywa przeważnie na drodze biologicznej, ale udało się również wykonać syntezę chemiczną tego antybiotyku.

* * *

W Leningradzie w dniach 21—26 kwietnia br. odbyła się druga narada dotycząca historii chemii radzieckiej (pierwsza taka narada miała miejsce w 1948 roku). W programie narady było 34 referaty. Osiem z nich wygłoszono na posiedzeniach plenarnych, dziewięć — na międzysekcyjnych, na sekcji chemii organicznej — osiem, a dziewięć — na sekcji chemii nieorganicznej. Na zakończenie narady akad. A. E. Arbuzow podkreślił z uznaniem czynny udział zarówno w dyskusji jak i przy wygłaszaniu referatów szeregu młodych chemików, którzy z entuzjazmem poznawali się z historią chemii radzieckiej zarówno tej o kierunku naukowym, jak chemii stosowanej i przemysłowej. Akad. Arbuzow podkreślił, że nauka o rozwoju nauk przyrodniczych, a szczególnie chemii, jest nauką młodą. Dopiero w ostatnich latach tworzą się młode kadry historyków chemii.

W pierwszych ośmiu miesiącach roku bieżącego Niemiecka Republika Demokratyczna otrzymała od ZSRR 20.000 ton rud manganowych, 26.000 ton innych rud, 190.000 ton koksu, 100.000 ton surowki żelaza, 110.000 ton stali walcowanej, 40.000 ton innych surowców stalowych oraz większe ilości cynku, ołowiu, cyny, niklu i glinu. Na podstawie dużych ilości dostarczanych również ze Związku Radzieckiego apatytów kolskich zakłady chemiczne w Rüdersdorf wyprodukowały granulowany nawóz sztuczny rozpuszczalny w kwasie cytrynowym, dobrze nadający się do rozsiewania i wyjątkowo dobry do składowania. Nowy ten produkt posiada wielkie znaczenie dla NRD, gdyż z powodzeniem zastępuje superfosfat, a nie wymaga do produkcji deficytowego kwasu siarkowego.

* * *

Według oficjalnych danych rumuńskich w przemyśle chemicznym Rumunii nastąpił w r. 1950 wzrost w stosunku do r. 1949: w produkcji kwasu siarkowego o 35%, ługu żrącego i sody — o 6,5%, barwników organicznych — 47,5%, w przemyśle nawozów sztucznych — o 28,7%, w papierniczym — o 17,5%. Wybudowano nową fabrykę elektrolitycznej produkcji ługu, zakłady produkujące fenol i fabrykę żywic fenolowych oraz fabrykę dwuchromianu potasu. W bieżącym kwartale uruchomiono również nowe zakłady produkcji tlenu przy kombinacie metalurgicznym „Sofrommetal“.

* * *

Dzięki pomocy Związku Radzieckiego powstają na Węgrzech zakłady produkcji organicznych i nieorganicznych produktów chemicznych oparte na bazie krajowych kopalń gazu ziemnego. Również przy radzieckiej pomocy uruchamiana jest tu fabryka sztucznego kauczuku.

* * *

Czechosłowacki przemysł chemiczny wykonał plan produkcyjny za I półrocze roku 1951 w 105,2%, co oznacza wzrost w stosunku do analogicznego okresu roku ubiegłego o 12,2%. Przekroczono zwłaszcza plan w produkcji benzyny, jedwabiu wiskozowego, amoniaku, karbidu, wapnia i in. W stosunku do r. ub. produkcja kwasu siarkowego wzrosła o 11%, a nawozów fosforowych i azotowych o 5%. Do pomyślnego wykonania planu w przemyśle chemicznym w dużym stopniu przyczyniły się usprawnienia w organizacji pracy oraz kierownictwie produkcji, a także współzawodnictwo pracy i rozpowszechnianie nowych metod produkcyjnych.

* * *

Szwecja otrzyma od USA na III kwartał br. tylko 11.600 ton siarki, jakkolwiek niezbędny import wynosi dla tego kraju 15.000 ton. W związku z tym zagrożony jest szwedzki przemysł celulozowy, który jest konsumentem 90% siarki szwedzkiej; przewiduje się

stratę co najmniej 150.000 ton celulozy. Całkowite roczne zapotrzebowanie siarki w Szwecji wynosi 75.000 ton, z czego 61.000 ton musi pokryć import. Rozszerzenie krajowych możliwości produkcyjnych może doprowadzić do tego, że w r. 1952 40% zapotrzebowania siarki pokryje produkcja krajowa.

* * *

Rząd argentyński ogłosił ostatnio dane dotyczące rozwoju przemysłu chemicznego w tym kraju. Miejscowa produkcja sody kaustycznej przewidywana na 40.000 ton nie pokryje w tym roku krajowego zapotrzebowania. W dostatecznej ilości dla potrzeb miejscowych produkowane są: gliceryna, tlenek magnezu, siarczan baru, kwasy: mlekowy, octowy, siarkowy, chlorowy i azotowy. Produkcja kwasu cytrynowego pokrywa tylko 3/8 krajowego zapotrzebowania.

* * *

Przeprowadzane w Japonii próby wykazały, że najważniejszą pożywką dla ryżu, pszenicy i jęczmienia stanowi azot. Nawozy fosforowe wywierają na ryż wpływ korzystny tylko wówczas, gdy są stosowane w małych ilościach. Azot organiczny korzystniejszy jest dla zbiorów herbaty od nieorganicznego, ten ostatni natomiast wywiera na morwy wpływ korzystniejszy niż azot organiczny.

* * *

Na kongresie chemii przemysłowej w Mediolanie podano do wiadomości osiągnięcia włoskiego przemysłu farmaceutycznego. W pobliżu Rzymu zbudowano nową fabrykę penicyliny. Planuje się produkcję streptomycyny, produkowana jest chloromycetyna. Produkcja sulfamidów spadła i nie zdołała jeszcze osiągnąć poziomu z r. 1948. Wzmożono produkcję kwasu p-aminosalicylowego specjalnie ze względu na wysoki procent zachorowań na gruźlicę w tym kraju. Produkcja tego produktu oceniana jest na 50 ton miesięcznie i jest on nawet eksportowany do USA i Anglii. Nowym produktem dla przemysłu farmaceutycznego włoskiego jest tiosemikarbazon. Zasadnicze witaminy są produkowane w bardzo skromnym zakresie.

* * *

Jak donosi niemiecka prasa zachodnia Narodowy Instytut Zdrowia w USA podał wiadomość, że z wyodrębnionej z liści i korzeni pomidorów tomatydyne można przejść na drodze łatwej reakcji chemicznej do kortizonu. Gdyby wiadomość ta okazała się realna, możnaby rozporządzać szeroką i wszędzie dostępną bazą surowcową tego trudnego do uzyskania środka przeciw reumatyzmowi.

Listy Redakcji

Od prof. E. Trepki otrzymaliśmy następujący list w sprawie nomenklatury barwników:

Pośród licznych tematów poruszonych w toku obrad Sekcji Chemicznej Kongresu Nauki wysunięty był

wniosek uporządkowania terminologii chemicznej, zwłaszcza w dziedzinie technologicznej. Nawiązując do tego postulatu, pragnę poddać dyskusji nomenklaturę (handlową) barwników syntetycznych.

Jak wiadomo — barwniki wypuszczane są na rynek nie pod nazwami chemicznymi (nie zawsze ściśle ustalonymi, a zawsze zbyt złożonymi dla celów praktycznych), lecz pod nazwami handlowymi. Nazwa w pierwszym rzędzie musi wskazywać kolor barwnika. Zgodnie z duchem języka — należy barwnik traktować przedmiotowo i określać kolor w formie rzeczownikowej: męskiego, żeńskiego lub nijakiego rodzaju. Mamy więc: błękit, fiolet, oranż, brunat, granat, oliw; biel, czerń, żółcień, czerwień, zieleń, szarzeń; bordo, ponso itd.

Ponadto nazwa barwnika zawiera zawsze jakąś przymiotnikową sformułowaną wskazówkę dotyczącą własności, zastosowania, chemicznego charakteru itp. Uzupełnieniem nazwy są zwykle znaki, litery, cyfry lub pewne skróty, bliżej precyzujące typ danego barwnika. Mówimy więc i piszemy: brunat bezpośredni 5 G, granat kwasowo-chromowy ERN, fiolet krezotynowy R; czerń naftoelanowa K, żółcień rezaminowa GR, zieleń naftalenowa G; bordo tłuszczowe A.

Tymczasem — nie tylko fabryki włókiennicze i inne warsztaty pracy stosujące barwniki, ale same wytwór-

nie barwników czynią odstępstwa od powyższej zasady. Przeglądając różne zestawienia oraz propagandowe katalogi i cyrkularze, wydane już po wojnie przez krajowe fabryki barwników, można spotkać nazwy:

Amarantowy I (zamiast: amarant I),
pomarańczowy siarkowy (zamiast: oranż siarkowy),
szary kwasowo-chromowy B (zamiast: szarzeń kwasowo-chromowa B) itd. itd.

Jest to niewątpliwie wpływ obcych języków, a ściślej biorąc — zbyt dosłowne tłumaczenie nazw barwników z języka niemieckiego, w którym nazwa koloru brzmi jednakowo, niezależnie czy jest użyta jako rzeczownik, czy jako przymiotnik. Np.: Braun — brunat, braun — brunatny.

Na wadliwą nomenklaturę barwników, jako skutek niefortunnego tłumaczenia nazw niemieckich już przed kilku laty zwracał uwagę dr M. Dominikiewicz („Podstawy Farbiarstwa“, Łódź, 1947, str. 102). Niestety przestrogi te zostały zlekceważone.

Czy nie należałoby na terenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego lub Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego powziąć wiążącej uchwały?

E. Treпка

Odznaczenia i nagrody przyznane w dniu 22 lipca rb. twórczym pracownikom przemysłu chemicznego

Ciąg dalszy

inż. Zieliński Zbigniew	v-ce dyr. techn. Biprochem Gliwice Opracował: a) projekt f-ki Odczynników Chemicz., b) projekt karbidowni c) projekt instalacji D.D.T., d) projekt Azotoxu II. Jest org. i konstr. kursów st. i mł. konstruktorów.	Złoty Krzyż Zasł. (oraz udział w nagrodzie zespołowej II stopnia)
Gregorczyk Stanisław (po raz drugi)	Dyrektor zakładów hutniczych Za zasługi położone przy uruchomieniu F-ki Kwasu Siark. Wizów.	„ (oraz udział w nagrodzie zespołowej I stopnia)
inż. Dietze Seweryn	Legnickie Zakł. Metalurg. p. o. gł. inżynier Za zasługi położone przy uruchomieniu F-ki Kwasu Siark. Wizów.	„
Frankow Piotr	F-ka Kw. Siark. Wizów — elektromechanik Przyczynił się do uruchomienia F-ki Kw. Siark. Wizów.	„
Gwóźdź Czesław	F-ka Kw. Siark. Wizów — kierownik pracowni Za zasługi położone przy uruchomieniu F-ki Kwasu Siark. Wizów.	„
Kępka Wilhelm	Kopalnia anhydrytu — kierownik Za zasługi położone przy uruchomieniu kopalni anhydrytu.	„
Plebańczyk Stanisław	F-ka Kw. Siark. Wizów — kier. kontroli produkcji Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siarkowego Wizów.	„

Siciński Zenon	F-ka Kw. Siark. Wizów — kier. wyd. kw. siark. Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siarkowego Wizów.	Złoty Krzyż Zasł. (oraz udział w nagrodzie zespołowej I stop.)
Wieczorek Mieczysław	F-ka Kw. Siark. Wizów — asystent ruchu. Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siarkowego Wizów.	"
Wielonek Teofil	F-ka Kw. Siark. Wizów — z-ca dyrektora zakładu Przysłużył się przy budowie pieców obrot. oraz w czasie prób rozruchowych.	"
Bartkiewicz Stanisław	kierownik Wydz. T. N. Zjedn. Zakł. Przem. Erg. Opracował sposób nitracji i stabilizacji celulozy drzewnej.	"
dr Błaszowska Zofia	Gł. I. Ch. P. — kierownik oddziału Za całokształt pracy naukowej.	"
Karpiel Alojzy	Centr. Zarząd Przem. Kw. Siark. i Naw. Szt. — Gliwice — dyrektor naczelny Uruchomił i podwyższył produkcję kwasu siarkowego. Ślusarz wysunięty na stanowisko dyrektora naczelnego.	"
inż. Madej Rudolf	Centralny Zarząd Przem. Papiern. w Łodzi — gł. inspektor energ. Jest znawcą spraw energet. Przyczynił się do opracowania planu unowocześnienia i racjonalizacji urządzeń energet. nieużytecznych i wyeksploatowanych.	"
dr Marchlewska - Szrajerowa Jadwiga	Centralne Laborat. Celul. Papiern. — Łódź — dyrektor Jako dyrektor tej instytucji przyczyniła się do zorganizowania i rozwoju jej. Szkoli nowe kadry techniczne w Centr. Lab. Cel. Pap.	" (oraz udział w nagrodzie zespołowej III stopnia)
inż. Pilc Aleksander	Gł. I. Ch. P. — kierownik działu Za całokształt pracy zawodowej.	"
inż. Plaskura Władysław	dyrektor techn. Biprochem — Gliwice Opracował szereg nowych projektów: modernizacja kwasu ciśnieniowego w Chorzowie, kwas ciśnieniowy dla Mościc, kwas bezciśnieniowy dla Kędzierzyna, instalacje dla produkcji CO ₂ rozkład metanu i gazu resztokowego dla Dworów. Jest autorem książki techn.: „Zasady techniki próżni“.	"
inż. Postulka Alojzy	gł. inżynier. Za czynny udział w przeprowadzaniu prób nad celulozą drzewną.	"
inż. Sobolewski Ludwik	Gł. inżynier — projektant Biprochem — Gliwice Opracował szereg projektów jak: przeliczenia i opracowanie rozbudowy fabryk azot. w Mościcach, Chorzowie, Kędzierzynie, rozbudowa syntez w Chorzowie. Pracuje na polu naukowym. Wprowadził pomysły racjonalizatorskie.	"
Styrski Rudolf	Naczelny dyrektor — Zakłady Przemysłu Fosfor. Kałowice Położył wielkie zasługi przy rozwoju fabryki w kierunku podniesienia produkcji i wprowadzenia ulepszonych metod pracy. Uświadamianie załogi w walce o rozwój współzawodnictwa i ruchu racjonaliz. w celu zwiększenia możliwości produkcji.	"
inż. Wiorogórski Władysław	Warsz. Zakł. Farmaceut. — naczelny inżynier Za sumienną i ofiarną pracę zawodową.	Srebrny Krzyż Zasługi
Bakalarczyk Roman	Kaletańskie Zakłady Papiernicze — dyrektor Duże zasługi położył w okresie wyodrębnienia zakładu jako samodzielnego przedsiębiorstwa. Cechuje go dobra kolektywna współpraca z czynnikami polit.-społecz.	"
Bekisz Władysław	Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organ. „Rokita“ — ślusarz Przyczynia się do odbudowy aparatury na oddz. chemicznym.	"

Biel Franciszek	Szef wydz. mech. Z. F. A. Mościce w Mościcach Pierwszorządny organizator pracy zespołowej, powstał wydz. mechan. na wysokim poziomie. Wybitny fachowiec i racjonalizator.	Sr. Krz. Zasł.
Borkowski Mieczysław	Kierownik Oddz. Chem. A — Nadodrzeńskie Zakłady Przem. Org. „Rokita” Za rozbudowę Zakładów.	„
Bratek Zygmunt	Zakł. Przem. Fosfor. Katowice — kier. techniczny Zasługi przy uruchomieniu i ulepszaniu produkcji	„
Brzeska Maria	Składnica odczynników w Gliwica — kierownik zespołu księgowości Prowadzi wzorowo skomplikowaną księgowość odczynników.	„
Cywiński Wiktor	Ślusarz — Oddział Kwasu Azotowego Mościce Racjonalizator pracy.	„
Czop Jacenty	Ślusarz-brygadzieta oddz. karbid. Z. P. A. Chorzów Racjonalizator pracy. Jego wnioski dały duże oszczędności w materiale i ulepszyły obsługę maszyn.	„
Danilewicz Zofia	Kierownik Sekcji Samodzielnego Ref. Kw. — Składnica Odczynników Gliwice Prowadzi odpowiedzialną sekcję odczynników masowych i wsadowych.	„
Domosławski Stanisław	Technik-laborant — Gł. Inst. Chem. Przem. Ma duże osiągnięcia w obsłudze i budowie aparatów wysokociśnieniowych w dziale syntezy kontakt.	„
Gajowiak Aleksander	Konstruktor — Bioprochem Gliwice Jest inicjatorem współzawodnictwa na terenie „Bioprochem”.	„
Gawor Jan	Robotnik placowy — Zjedn. Zakł. Przem. Farmaceut. Wytwórnia Nr 8 w Grodzisku 53 lata pracy w jednym zakładzie.	„
Gierał Marian	Szczecińskie Zakł. Wł. Szt. — Szczecin — z-ca gł. inż. ruchu Wybitny racjonalizator.	„
Gorol Walenty	Kierownik oddziału pomiarowego Z. P. A. Chorzów Opracował technolog. skład stopu dla igieł do szycia. Wynałazł ciąglomierz, wykonał manometry kwasoodporne, które sprowadzono z innych państw.	„
Grygiel Wiktor	Zakł. Przem. Azot. Mościce Za opracowanie katalizatora do konwersji metanu.	„
Holtorp Marian	Z-ca dyrektora — Biuro Sprzedaży Produktów Nieorg., Gliwice Prace zmierzające do jak najszerzego stosowania odpadków w przemyśle chemiczn. i in. przemysłach, które przyniosły wielkie oszczędności	„
Joszek Sylwester	Ślusarz maszynowy oddziału Azotniakowego — ZPA Chorzów Czołowy racjonalizator. Jego pomysły w roku 50 dały 1.200.000 oszczędności.	„
Kacperczyk Leon	Zjedn. Zakłady Przemysłu Erg. — kierownik oddziału TBI Opracował metodę alkoholizacji nitrocelulozy drzewnej drzewnej.	Sr. Krz. Zasł.
Kiciński Kazimierz	Z. Z. P. G. T. Wytwórnia Nr 1 — kierownik techniczny Przyczynił się do podniesienia stanu gotowości produkcji. Spowodował podniesienie jakości i ilości wyrobów przez usprawnienia.	„
Kożewnikow Mikołaj	Z. Z. P. G. T. Wytw. Nr 1 — brygadzieta Wielokrotny przodownik pracy i racjonalizator,	„
Krajzowa Maria	Tokarz oddziału warszt. mech. Z.P.A. — Chorzów Za długoletnią pracę oraz stałe przekraczanie norm. Szef Wydz. Amoniaku Z. P. A. Mościce w Mościcach	„

Kyrcz Stanisław	Usprawnienia technologiczne i techniczno — organizacyjne — rezultatem których jest obecny poziom produkcji amoniaku.	Sr. Krz. Zasł.
Lebrecht Władysław	Zakłady Przemysłu Chemiczn. „Pabianice“ — dyrektor naczelny Przyczynił się do postawienia Zakładu na wysokim poziomie. Podniósł poważnie poziom dyscypliny, przyczynił się do sprawnego działania racjonalizatorstwa.	”
Lipski Stanisław	Zakłady Przemysłu Erg. — technik zmianowy Przy budowie i uruchomieniu oddz. hexogenu pracował od pierwszych dni rozpoczęcia prac, wykazał dużo inicjatywy.	”
Majer Józef	Zakłady Przem. Chemiczn. „Pabianice“ — robotnik 48 lat pracy, obowiązkowy, zdyscyplinowany.	”
Maślaniec Henryk	Krak. Zakł. Przem. Gum. Kraków, Rzeźnicza 20 — kierownik warszt. mechan. Długoletnia praca, uruchomienie zakładów w 1945 i racjonalizatorstwo.	”
Michalak Jan	Przem. Rólne Zakłady Farmac. — ślusarz, mechanik monter Długoletnia praca, dwukrotne racjonalizatorstwo i wybitny udział w rozbudowie przemysłu farmac.	”
Mitan Piotr	Zakł. Przem. Erg. — kierownik wydz. Za wybitne przyczynienie się do uruchomienia i usprawnienia produkcji oraz za praktyczne szkolenie nowych pracowników.	”
Olszewski Jerzy	Zakłady Przemysłu Erg. — v-ce dyrektor do spraw inwestycji Za zasługi położone przy uruchomieniu oddz. produkcji hexogenu.	”
inż. Piotrowski Zdzisław	Zakłady Przem. Chem. „Pabianice“ — inż. chem. — kierow. oddz. barwników Racjonalizator, wnikliwy w pracy zawodowej. Popiera współzawodnictwo.	”
Poter Stanisław	Zjedn. Zakł. Przem. Erg. — przodownik produkcji Przyczynił się do odbudowy bawełny i uruchomienia przez pomoc w uruchomieniu wydz. kwasowych, nitracji i regeneracji i przy szkoleniu personelu.	”
Pytlik Paweł	Kierownik techn. — robotnik Za odbudowę i uruchomienie zniszczonej fabryki kwasu węglowego na Dolnym Śląsku.	”
Rossół Stanisław	Gł. I. Ch. P. — kier. pracowni Za całokształt pracy zawodowej.	”
inż. Saganowski Henryk	Poznańskie Zakłady Przem. Gum. „Stomil“ — kierownik laboratorium Jeden z najwybitniejszych fachowców przem. gum. Dzięki jego pracy produkcja opon i dętek stale wzrasta. Szkoli nowe kadry w dziedzinie oponiarstwa.	”
Serafin Zdzisław	Biprochem — Gliwice — konstruktor Jest inicjatorem i organizatorem młodzieżowych grup szturmowych.	”
Staszak Aleksy	Szczecińskie Zakł. Wł. Sztucz. Szczecin — grupowy (kuźnia) Za czynny udział w współzawodnictwie pracy oraz za socjalistyczne podejście do zagadnień pracy	”
Jamer Brunon	Centralne Labor. Celul. Fapiern. — szef działu naukowo-techniczn. W okresie organizacji C.L.C.P. opracował projekt urządzenia wyposażenia C.L.C.P., zorganizował prace działu nauk.-techn., wyszkolił pracowników.	”
Jewpak Piotr	Poznańskie Zakł. Przem. Gum. „Stomil“ — dyrektor Były robotnik, który przeszedł w fabryce wszystkie szczeble. Dzięki jego pracy fabryka jest przodującym zakładem w przemyśle gum.	”
inż. Szczepański Bolesław	Łódzkie Zakł. Przem. Gum. w Łodzi Wólczkańskie 223 — gł. inżynier Za ofiarną pracę przy uruchomieniu zakładu, za racjonalizację i podniesienie produkcji.	”

Szczypior Marian	Zjedn. Zakł. Przem. Chemiczn. Erg. — mechanik rejonowy	Sr. Krz. Zasł.
Śniechota Witold	Przyczynił się do odbudowy stacji doświadczalnej Zakł. Przem. Fosfor. Katowice — kierownik planowania	"
Wejner Eugeniusz	Za usprawnienie współczynników racjonalnego zatrudniania i zużycia surowców oraz za pracę socjalną i szkolenie.	"
Weszka Paweł	W. Z. P. B. 1 maja Zakład Chemiczny — kierownik produkcji wydz. wiskoza Wybitny wkład w uruchomienie zakładów produkcyjnych. Prace organizacyjne.	"
Wichary Alojzy	Zakł. Przem. Fosfor. Katowice II — przewodniczący Rady Zakł. Przyczynił się do rozszerzenia ruchu współzawodnictwa pracy.	"
Wiensztal Władysław	Dyrektor Zakładu Z. P. A. Chorzów Za organizację szkolenia zawodowego w roku 1947 i dalszą w pełnym oddaniu pracę.	"
Wyrębska Urszula	ślusarz Usprawnienia w dziedzinie bezpieczeństwa pracy.	"
inż. Zajac Ferdynand	Biuro projektów Przem. Papiern. Łódź, ul. Zachodnia 70 — kierownik sekcji pracy i płacy Za całokształt pracy zawodowej i społecznej.	"
Szymańska Halina (pośmiertnie)	Grudziądz, Zakł. Przem. Gum. — naczelný inżynier Za zasługi nad rozwojem zakładu	"
Brzysko Paweł	Warszawa, Zakł. Przem. Farmaceut. — wiązaczka Przodownica pracy — szkolenie brygad młodzieżowych	"
inż. Jarzyńska Maria	Zakłady Elektrodoz. Węgla 1 maja w Raciborzu — kierown. Oddz. budowl. Za pracę zawodową i społeczno-polityczną.	"
inż. Kołodziej Mieczysław	Zakłady Chem. Oświęcim. — kierownik Działu Kontr. Techn. Za kilkuletnią wydajną pracę na terenie Zakładów Chem. Oświęcim.	"
Pysz Alojzy	Z. P. A. Chorzów — szef Działu karbid. oraz I z-ca dyr. do spraw inwest. Organizator współzawodnictwa i racjonalizator mający za sobą wiele usprawnień.	"
Radosz Franciszek	Zakłady Elektrochem. w Sosnowcu — kierown. techniczny Przykładowy organizator, przyczynił się do podniesienia wydajności pracy.	"
Rozmus Józef	Zakłady Elektrochem. mistrz oddz. fosforanów Za umiejętne kierownictwo oddz. fosforanów. Czynny racjonalizator i organizator pracy.	"
Sokołowski Jan	Zakłady Elektrochem. robotnik (odlewacz anod i galwanizator) Uniwersalny fachowiec na oddz. chloranów, sumienny i zdyscyplinowany przyczynia się do zachowania ciągłości pracy.	"
Sosnowski Alfred	Warsz. Zakł. Przem. Gum. Goctawska 9 — majster działu mechan. Racjonalizator, wprowadził wiele usprawnień w pracy Zakładów.	"
inż. Mazgaj Witold	Zakł. Przem. Nieorg. Tarnowskie Góry — kier. oddz. produke. Za uruchomienie fabryki sadzy i racjonalizatorstwo.	"
inż. Russocki Marian	Z. P. A. Mościce — kierown. Lab. Badaw. Za rozpracowanie zagadnienia saletry wapniowej z roztworów niesączonej.	"
inż. Treszczanowicz Edward	Zakł. Przem. Chem. Boruta — szef C.L.D. Za rozpracowanie półproduktów i barwników.	"
inż. Wajnryb Marek	Gł. Inst. Chem. Przem. w W-wie — kierown. Działu Syntezy Kontakt. Za zasługi na polu naukowo-badawczym.	"
	Gł. Inst. Włók. w Łodzi — kier. Oddz. Wł. Synt. Za rozpracowanie zagadnienia polichlorku winylu — obecnie produkowanego w skali pół-techn.	"

Drajewicz Mieczysław	Jeleniogórskie Zakł. Wł. Szt. — asystent labor.	Sr. Krz. Zasl.
	Za wkład pracy na odcinku wynalazczości i racjonalizatorstwa. Dyr. Budowy Gorz. Zakł. Wł. Szt. — spawacz	
Kaczmarek Czesław	Za wyróżnienie się w pracy.	"
Kietta Władysław	Inst. Wł. Szt. w Jeleniej Górze — kierownik sekcji	"
	Za duży wkład pracy na dziale mechan. jako ślusarz i brygadzysta przy realizacji projektów aparatury.	
inż. Krasnodębski Tadeusz	Biuro Projekt. Przem. Wł. Szt. Oddz. Wł. Szt. Łódź, Zachodnia 56 — gł. projektant	"
	Za zasługi przy tworzeniu procesu technologicznego Gorz. Zakł. Wł. Szt.	
Król Bronisław	Bielska F-ka Maszyn Włókien. — nadmistrz Oddz. Bud. Maszyn	"
	Położył wybitne zasługi przy montażu i uruchomieniu odbieralki w Gorzowie.	
Krzywicki Stanisław	Biuro Projektowania Przem. Wł. Szt. Łódź, Zachodnia 56 — projektant	"
	Za zasługi przy opracowaniu urządzeń pomocniczych.	
Lewicki Longin	Dyrekcja Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. — Gorzów — tokarz brygadzysta	"
	Wielokrotny przodownik pracy i racjonalizator.	
Musiałek Kazimierz	Biuro Projektowania Przem. Wł. Szt. — Łódź, Zachodnia 56 — projektant	"
	Za zasługi położone przy projektowaniu urządzeń do produkcji kaprolaktamu.	
inż. Starzak Franciszek	Biuro Projektowania Przem. Wł. Szt. — Łódź, Zachodnia 56	"
	Za zasługi przy opracowaniu całości zagadnień związanych z działem kondensacji i przędz.	
Wieczorek Władysław	Dyrekcja Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. — majster montaż.	"
	Za wyróżnienie się w pracy zawodowej i społecznej.	
Adamski Zygmunt	F-ka Kw. Siark. Wizów — kierownik działu inwest.	"
	Przyczynił się do uruchomienia F-ki Kw. Siark. Wizów.	
Bidziński Bolesław	F-ka Kw. Siark. Wizów — gł. mechanik	"
	Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siark. Wizów.	
Gruchman Jan	F-ka Kw. Siark. Wizów — kierown. odlewni	"
	Za zasługi przy budowie i uruchomieniu F. K. S. Wizów.	
Jakubowski Zbigniew	F-ka Kw. Siark. Wizów — zmianowy sekcji gazów	"
	Za zasługi przy budowie i uruchomieniu F. K. S. Wizów.	
Krasilewicz Antoni	F-ka Kw. Siark. Wizów — palacz pieców obrot.	"
	Za zasługi przy budowie i uruchomieniu F. K. S. Wizów.	
Makielski Edward	F-ka Kw. Siark. Wizów — kierownik ruchu placowego	"
	Za zasługi przy budowie i uruchomieniu F. K. S. Wizów.	
Pękała Rudolf	Kopalnia anhydrytu — kierownik robót górnicz.	"
	Za zasługi przy uruchomieniu kopalni	
Serafin Walenty	F-ka Kw. Siark. Wizów — ślusarz	"
	Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siark. Wizów.	
Smuła Stefan	F-ka Kw. Siark. Wizów — ślusarz	"
	Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siark. Wizów.	
Tonder Edmund	F-ka Kw. Siark. Wizów — tokarz	"
	Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siark. Wizów.	
Uchacz Józef	Kopalnia anhydrytu — górnik-wiertacz	"
	Za wydajną pracę.	

E R R A T A

W spisie odznaczonych dn. 22 lipca br. pracowników przemysłu chemicznego na str. 632 numeru 10 powinno być:

Prof. dr Turski Józef — Politechnika Warszawska — profesor-kier. zakładu za prace w dziedzinie barwników — Nagroda I stopnia.

Prof. dr Roga Błażej — Politechnika Wrocławska — profesor — za pracę nad klasyfikacją węgla polskich — Nagroda II stopnia.

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OSRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROZNIK II

WARSZAWA, LISTOPAD 1951

NR 10

Przeгляд Bibliograficzny Chemii ujęto w następujące grupy

- I. Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza
- II. Chemia Nieorganiczna
- III. Chemia Organiczna
- IV. Chemia Analityczna
- V. Chemia Biologiczna
- VI. Technologia Nieorganiczna
 - A) Kwasy, Zasady Sole, Chemikalia
 - B) Nawozy sztuczne
 - C) Woda
 - D) Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrw., Cement itp.
- VII. Technologia Organiczna
 - A) Paliwa Naturalne i Syntetyczne, Smary
 - B) Przerób Produktów Suche Destylacji
 - C) Masy Plastyczne, Guma
 - D) Półprodukty i Barwniki
 - E) Materiały Wybuchowe
 - F) Farby i Lakier
 - G) Tłuszcze, Oleje, Woski i Detergenty
 - H) Środki lecznicze
 - I) Agrochemia
 - J) Fermentacja, Środki Spożywcze
- VIII. Inżynieria Chemiczna
- IX. Aparatura
 - A) Laboratoryjna
 - B) Pomiarowa
 - C) Fabryczna
 - D) Materiały konstrukcyjne

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, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

1267 x W 541.62:547.514-211:547.592.1 L 1 — 10,51

Pines H., Aristoff E., Ipatieff V. N. (The Northwestern University, Evanston, Illinois). **Izomeryzacja nasyconych węglowodorów. VII. Wpływ światła na izomeryzację metylcyklopentanu w obecności bromku glinu i bromowodoru.** „Izomerization of saturated hydrocarbon. VII. The effect of light upon the isomerization of methylcyclopentane in the presence of aluminum bromide — hydrogen bromide”. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 9, wrześ. 50, s. 4055, 5. B; 1,5 str., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Podczas naswietlania metylcyklopentanu lampą rtęciową w obecności bromku glinu i bromowodoru, do 24% węglowodoru ulega izomeryzacji na cykloheksan. Dodanie małych ilości benzenu wstrzymuje reakcję: obecność 0,03% benzenu zmniejsza stopień konwersji o 75%. Omówiono mechanizm reakcji.

1268 x W 542.941.7:592.973:546.93.09:547.546. L 1 — 10,51

Dunworth W.P., Nord F.F. (The Fordham University New York, N.Y.). **Badanie nad mechanizmem katalitycznego uwodorniania. XV. Badania z koloidalnym irydem.** „Investigations on the mechanism of catalytic hydrogenations. XV. Studies with colloidal iridium”. J. amer. chem., Soc., Easton, Pa., mies., t.

72, Nr 9 wrześ. 50. s. 4197, B5; 1 str., 2 tab., 3 poz. bibl. — Przez strącanie wodorotlenku irydu z jego chlorku w roztworze alkoholu poliwinylowego, a następnie redukcję wodorem, otrzymano bardzo aktywny kontakt do uwodorniania. W obecności tego kontaktu uwodorniono pod ciśnieniem atmosferycznym nitrobenzen i szereg jego meta i para pochodnych.

1269 x W 541.132.3:545-5 L 1 — 10,51

Tuddenham W.M., Anderson D.H. (Color Control Department, Eastman Kodak Company, Rochester N. Y.). **Bufor do pomiarów wysokiego pH.** „Buffer for high pH measurements”. Anal. Chem. Easton, Pa., mies., t. 22, Nr. 9, wrześ. 50, 1146, A4; 3 str., 3 wykr., 5 tab., 4 poz. bibl. — Opracowano roztwory buforowe, składające się z chlorku wapnia, wodorotlenku wapnia i ewentualnie chlorku sodu, dające powtarzalne wartości pH dla zakresu 11,0 — 12,6. Zbadano wpływ temperatury na wartość pH, oraz dokładność pomiarów pH w tym obszarze przy stosowaniu szklanych elektrod.

1270 x W 517.9:531.756./758:547.04 L 1 — 10,51

Dreisbach R.R., Spencer R.S. (The Dow Chemical Company, Midland Mich.): **Proste równania dla gę-**

Chemia Flzyczna, Elektrochemia, Kataliza

1275 x W

536.41:541.26:

L 1 — 10,51

stości pary i cieczy. „Simple eqnations for vapor and liquid densities“. Ind. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 41, lip. 49. s. 1363, A4; 3 str., 4 tab., 7 poz. bibl. — Zastosowano zmodyfikowane równanie Antoine'a do obliczania gęstości par związków organicznych dla ciśnień do 4 atm., (przy znanym ciężarze cząsteczkowym oraz temp. wrzenia). Opracowano równanie pozwalające obliczyć gęstość cieczy, jeżeli znana jest temp. wrzenia oraz gęstość dla dwu różnych temperatur (ten ostatni sposób obliczania gęstości cieczy daje lepsze wyniki, niż stosowanie współczynnika rozszerzalności objętościowej, który jest funkcją temperatury).

1271 x W 547.652.1:66.067.75:661.183.45 L 1 — 10,51

Bellet E., Levert P. O ciekawym przykładzie adsorpcji i oczyszczania w fazie stałej. „Sur un curieux exemple d'adsorption et de purification en phase solide“. C. r., Paris, tyg., t. 231, Nr 25, 18 grudz. 50, s. 1484, A4. 1 str. — Odkryto ciekawe zjawisko oczyszczania naftalenu przez zwykłe zmieszanie go z ziemią odbarwiająca typu „Clarsil“ (ok. 10%/o). P. t. naftalenu podnosi się z 78,5 na 79,6°. Nie podano teoretycznego uzasadnienia zjawiska. Zabarwienie, występujące po zmieszaniu naftalenu z ziemią odbarwiająca, może służyć jako wskaźnik czystości naftalenu.

1272 x W 35.361.08:539.133:679.579 L 1 — 10,51

Hengstenberg J. (Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie). Pomiar rozpraszania światła przez roztwory wysokocząsteczkowych substancji. „Lichtstreuungsmessungen an Lösungen hochmolekularer Stoffe“, Angew. Chem. Berlin, dwutyg. t. 62, Nr. 5, 7 marzec 50, s. 124, A4, 0,5 str. Wskazano na możliwości zastosowania metody pomiarów rozpraszania światła do określenia absolutnych wymiarów cząsteczek. Z danych doświadczalnych (polistyren w toluenie) wywnioskowano, że omawiana metoda daje pewniejsze wyniki od dotychczas stosowanych.

1273 x G 541.124:534.321.9: L 1 — 10,51

Haissinsky M., Prudhomme R. O. (Inst. du Radium, Inst. Pasteur. Paris): Uwagi o mechanizmie reakcji chemicznych wywoływanych przez ultradźwięki. „Remarques sur le mécanisme des actions chimiques produites par les ultrasons“. J. Chim. phys. biol., Paris, mies., t. 47, Nr 11—12. list. — grudz. 50, s. 925; A4; 1,5 str., 8 poz. bibl. — Reakcje chemiczne wywoływane przez ultradźwięki podobniejsze są do reakcji spowodowanych cząstkami o działaniu lokalnym, niż promieniami X, działającymi równomiernie w danym ośrodku. Fakt ten wytłumaczyć można przyjmując, iż reakcje obserwowane przy ultradźwięku są efektami wtórnymi, a ultradźwięki wywołują jedynie lokalne dysocjacje wody na rodniki H i O lub inne cząstki aktywne.

1274 x W 541.24:679.574.125.1:001 L 1 — 10,51

Hengstenberg (Erweitertes Colloquium über makromolekulare Chemie Freiburg, Breisgau). Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego w chloru poliwinylu. „Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylchlorid“. Angew. Chem., Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 1, 7 stycz. 50, s. 26; A4; 13. w — Omówiono sposób osmotycznego oznaczania ciężaru cząsteczkowego chloru poliwinylu. Stwierdzono, że zależność między lepkością i ciężarem cząsteczkowym ilościowo ujmują równania $n = K \cdot M^{0.79}$ (dla wartości cięż. cząsteczk. od 20,000 do 90,000).

Łuckij A. E. (Politichniceskij institut im. W. I. Lenina, Charkow). O pewnych prawidłowościach zmian izobarycznej gęstości w zależności od temperatury. „O niekórych zakonmiernostiach w izienienii izobariceskoj plotnosti s temperaturoj“. Z. fiz. Chim., Moskwa, mies., t. 24, Nr 7, lip. 50, s. 786; B5, 12 str., 6 wykr., 7 tab., 16 poz. bibl. — Wykazano, że współczynnik rozszerzalności K maleje liniowo ze wzrostem masy (dla izologów) i momentu dipolowego (dla izoperiodycznych związków) cząsteczek; w homologicznych rzędach maleje ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchu i dąży przy tym do pewnej wartości granicznej. Wzrost jest liniowy w szerokich granicach temperatur. K jest odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z masy cząsteczki i pierwiastka czwartego stopnia z momentu dipolowego. Podano wzory, pozwalające obliczać K w rzędach homologicznych.

1276 x G 547.422.04 L 1 — 10,51

Middleton G., Stuckey R. E. Oznaczenie czystości glikolu propylenowego. „The determination of the purity of propylene glycol“. Analyst. London, mies., t. 75, Nr 893, sierp. 50, s. 406, B5, 4,5 str., 2 wykr., 3 tab., 6 poz. bibl. — Domieszki (rzędu 0,1%) glikolu etylenowego glikolu dwupropylowego, wody i alkoholu etylowego w glikolu propylenowym można oznaczyć ilościowo z pomiaru temperatury krytycznej rozpuszczalności glikolu w eterze. Metodyka oznaczenia.

1277 x W 658.567.004.14:661.183.38 L 1 — 10,51

Bechner H. L., Mindler A. B. (The Permutit Company, New York, N. Y.). Wymiana jonowa w zastosowaniu do przeróbki ścieków. „Ion exchange in waste treatment“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 41, Nr 3, marz. 49, s. 448, A4, str. 4, 3 rys., 3 wykr., 14 poz. bibl. — Jedną z najbardziej obiecujących dziedzin zastosowania wymienniczy jonowych jest przeróbka ścieków odpadkowych. Podano ogólne zasady procesu i możliwości zastosowań do wydobywania cennych składników z odpadków. Wydobywanie z produktów odpadkowych metali jak: miedź i chrom, wydobywanie niektórych związków organicznych, jak nikotyna, kwasy organiczne (np. winowy), pektyna; oczyszczanie cukrów, jak 50% laktoza.

1278 x W 532.133:621.5.01 L 1 — 10,51

Stoljarow E. A. (Instytut Wysokich Dawleń, Leninograd). Zjawiska przenoszenia w gazach sprężonych. III. Empiryczne równania zależności lepkości sprężonych gazów od temperatury i ciśnienia. „Jawlenija pierienosa w szatych gazach. III. Empiriceskoje urawnienije zawisimosti wiaskosti szatych gazow ot tiempieratury i dawlenija“. Z. fiz. Chim., Moskwa, mies., t. 24, Nr 7, lip. 50, s. 761, B5, 8 str., 8 wykr., 1 tab., 27 poz. bibl. — Wyprowadzono empiryczne równanie zależności lepkości od ciśnienia i temperatury. Równanie ma charakter ogólny, dla wszystkich gazów jednakowy; różni się tylko w przypadku różnych gazów wartościami liczbowymi dwóch współczynników. Podano konkretne równanie dla H₂, N₂, powietrza, CO₂ i CO, wyrażające lepkość w zależności od T i p. Wielkości, obliczone na podstawie tego równania, pozostają w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi zwłaszcza w obszarze przejścia ze stanu gazowego do ciekłego.

1279 x W 541.183.26:661.183.2 L 1 — 10,51

Rey G. C., Box E. O. Jr. (Philips Petroleum Company, Bartlesville, Okla). Adsorpcja gazów na węglu

Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza

aktywowanym. „Adsorption of gases on activated chareoal“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa, mies., t. 42, Nr 7, lip. 50, s. 1315, A4, 4 str., 2 rys., 4 wyk., 2 tab., 11 poz. bibl. — Podano dane równowagi adsorpcji jedenastu gazów (H_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12}) na węglu aktywowanym (z lupin orzechów kokosowych) w granicach temperatur 100 — 450°F oraz w ciśn. 0 — 215 funtów na cal kwadratowy. Podano dwa schematy aparatur do niskich i wysokich ciśnień.

1280 x G 621.795:669.15-194:669.26 L 1 — 10,51

Galmiche P. Zastosowanie elektrolitycznego polerowania do badania stali chromowanych. „Application du polissage électrolytique à l'étude des aciers chromisés“. *Métaux et Corrosion*, Saint-Germain-en-Laye, mies., t. 25, Nr 295, marz. 50, s. 65, A4; 1,5 str., 8 poz. bibl. — Istota metody, jej wyższość nad polerowaniem mechanicznym.

1281 x W 536.626.2(083.3) L 1 — 10,51

Fuchs P. Teoretycznie i praktycznie ważne szczegóły w kalorymetrii. „Theoretische und praktische Kunstgriffe in der Calorimetrie“. *Z. Anal. Chem.* Wiesbaden, t. 130, Nr 1, 49, s. 21, B5, 8 str., 2 tab. Szczegółowy sposób wykonywania i obliczania poprawek na tworzenie się HNO_3 , H_2SO_4 w bombie kalorymetrycznej dla różnych przypadków.

1282 x W 532.72:536.423.1 L 1 — 10,51

O'Brien L. J., Stutzman L. F. (Northwestern Technological Institute Evanston). Przenoszenie masy czystych cieczy z piaskiem wolnych powierzchni. „Mass transfer of pure liquids from a plane, free surface“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 1181; A4, 6,5 str., 1 rys., 7 wyk., 2 tab., 36 poz. bibl. — Doświadczenia przeprowadzone na pięciu cieczach (aceton, benzen, alkohol propylowy, toluen, woda) przez przepuszczanie nad ich powierzchnią powietrza o ruchu burzliwym, doprowadziły do empirycznych równań o rzędzie dokładności około 50%.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

1283 x W 545.223.545.81:546.18.04: L 1 — 10,51

Bogatkow P. L. (Gorkowskij instytut higieny truda). Oznaczanie fosforu żółtego w fosforze czerwonym. „Opriedielenije żółtowo fosfora w krasnom“. *Zawod. Łab.*, Moskwa, mies., t. 16, Nr 10 pabd. 50, s. 1192. B5, 2 str., 2 wyk., 2 tab., 1 poz. bibl. — Opracowano dokładne warunki objętościowego i fotokolorometrycznego oznaczania fosforu żółtego, wyekstrahowanego benzenem z fosforu czerwonego. Metoda oparta na reakcji utleniania fosforu jodem: $P_4 + 6J_2 + 12 H_2O \rightarrow 4H_3PO_3 + 12HJ$. Nadmiar nieprzereagowanego jodu w metodzie objętościowej odmiareczkuje się tiosiarczanem, w metodzie kolorometrycznej oznacza się kolorometrycznie. Dokładność oznaczenia $\pm 1 - 1,5\%$.

1284 x W 545.81:546.41.04:547.854 81.09 L 1 — 10,51

Ostertag H., Rinck E. Kolorometryczne oznaczanie wapnia za pomocą murelksydu wobec dowolnych ilości magnezu. „Dosage colorimétrique du calcium en présence de quantités quelconques de magnésium a l'aide

de la murexide“. *C. r.*, Paris, tyg., t. 231, N 23, 6 grud. 50, s. 1304, A4, 2 str., 2 poz. bibl. — Wykorzystano zmiany zabarwienia mureksydu, wywołane obecnością małych ilości jonów wapnia, jako kolorymetryczną metodę oznaczania wapnia. Stwierdzono, że obecność magnezu zmniejsza w pewnym stopniu czułość reakcji, ale tylko do pewnej wartości stosunku Mg/Ca. Dalszy wzrost Mg/Ca od tej wartości granicznej nie ma już żadnego wpływu na dokładność oznaczenia.

1285 x W s 65
545.81:546.56.04:547.587.11.09:547.821.09 L1 — 10,51

Gordieyeff V. A. (Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y.). Kolorymetryczne oznaczanie miedzi za pomocą pirydyny i kwasu salicylowego. „Colorimetric determination of copper with pyridine and salicylic acid“. *Anal. Chem.*, Easton Pa., mies., t. 22, Nr 9, wrześ. 50, s. 1166, A4; 2 str., 1 wyk., 2 tab., 10 poz. bibl. — Miedź daje barwny kompleksowy związek z pirydyną i kwasem salicylowym. Z roztworu wodnego ekstrahuje się powstały związek chloroformem i oznacza miedź kolorymetrycznie. W oznaczeniu nie przeszkadza duży nadmiar jonów Ag^{+1} , Al^{+3} , As^{+3} , As^{+5} , Hg^{+1} , Hg^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Sb^{+2} , Sb^{+3} , Sn^{+4} , V^{+3} , W^{+6} , Zn^{+2} alkaliów i ziem alkalicznych oraz związków amonowych. Wpływ Fe^{+3} , Ni^{+2} , Co^{+2} może być usunięty przez modyfikację techniki postępowania. Metoda zezwala na oznaczanie miedzi w ilościach 2 mg — 600 mg Cu na ml. roztworu w próbkach, zawierających 0,01 — 80% wag. miedzi.

1286 x W 545.215:546.226-35.04: L 1 — 10'51

Mader P. P., Hamming W. J., Berlin A. (Los Angeles Air Pollution Control District, Los Angeles, Calif). Oznaczanie małych ilości kwasu siarkowego w atmosferze. „Determination of small amounts of sulfuric acid in the atmosphere“. *Anal. Chem.*, Easton, Pa. mies., t. 22, Nr 9, wrześ. 50, str. 1181, A4; 2 str., 2 fot., 3 tab., 9 poz. bibl. — Fowietrze z szybkością około 2 m³ godz. przeciąga się przez rurkę, zawierającą przegrody z krążków spreparowanej bibuły filtracyjnej. Bibuła zatrzymuje aerozol kwasu siarkowego. Po godzinie przepuszczania powietrza, rozbija się krążki na papkę i oznacza kwasowość przez miareczkowanie ługiem do pH, odpowiadającego wodzie destylowanej.

1287 x W 545.1:546.284-31.04:669.715 L 1 — 10,51

Balcher R., Goulden R. Analiza dla przemysłu (Miesięczny przegląd metod specjalnych i techniki ich wykonania. „Analysis for industry (a monthly review of specialised methods and techniques)“. *Ind. Chemist*, London, mies., t. 26, Nr 302, marz. 50, s. 130, A4; 42 str., 29 poz. bibl. W artykule omówiono rozwój i podstawy metod oznaczania krzemionki. Zwrócono szczególną uwagę na metody, stosujące kwas nadchlorkowy jako środek do odwadniania krzemionki. Zostały też przedstawione metody oznaczania krzemionki w stopach glinowych. Nowością jest tutaj zastosowanie żelatyny do całkowitej koagulacji krzemionki, której następne odsączenie i wyprażenie daje osad tak czysty, że nie potrzebne jest odpędzanie z fluorowodorem.

1288 x W 543.361.6 L 1 — 10,51

Thrun W. E. (Valparaiso University, Valparaiso, Ind. Szybka metoda oznaczania fluorków w wodzie. „Rapid methods for determining fluoride in waters“. *Anal. Chem.*, Easton, Pa., mies. t. 22, Nr 7 lip., 50, s. 918, A4; 2 str. 1 tab., 9 poz. bibl. — Opisano szybką kolorymetryczną metodę oznaczania fluorków o stę-

Chemia Analityczna

zeniu 0,1 do 1,2:10—6 w wodzie. Niezbędna ilość próbki 5 lub 10 ml. Jako indykator stosuje się glinową łakę eriochromcyjaniny, która ulega odbarwieniu pod wpływem fluorków. Podano dwie modyfikacje postępowania, a mianowicie oznaczanie bezpośrednie i po destylacji, co stosuje się w przypadku obecności substancji przeszkadzających bezpośrednio oznaczaniu.

1289 x W 543.8:547.412.12 L 1 — 10,51

Hanna J. G., Siggia S. (General Aniline u. Film Corporation, Easton, Pa.). **Oznaczanie chloroformu i bromoformu.** „Determination of chloroform and bromoform“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 22, Nr 4, kwiec. 50, s. 569, A4; 1 str., 1 tab., 15 poz. bibl. — Chloroform i bromoform reagują w obecności ługu sodowego z aniliną z wytworzeniem chlorku i bromku sodowego, w których tworzone są sumy chlorowców i stąd oblicza poszukiwane składniki. Dokładność $\pm 1\%$.

1290 x W 543.7:546.22-3 L 1 — 10,51

Seaman W., Woods J. T., Bank H. N. (American Cyanamid Company, Calco Chemical Division, Bound Brook, N. J.). **Oznaczanie bezwodnika siarkowego w kwasie chlorosulfonowym. Metody termometryczne.** „Determination of sulfur trioxid in chlorosulfonic acid. Thermometric methods“. Anal. Chem., Easton Pa., mies. t. 22., Nr 4, kw. 50, s. 549, A4; 3,5 str., 2 wyk., 4 tab., 8 poz. bibl. — Opracowano metodę, pozwalającą na oznaczanie SO_2 w kwasie chlorosulfonowym z dokładnością $\pm 0,024\%$, polegającą na pomiarze zmiany temperatury roztworu, wywołanej reakcją z chlorowodorem. Kwas siarkowy w ilościach do 5% nie przeszkadza.

1291 x W 545.8:546.73:546.74 L 1 — 10,51

Perry M. H., Serfass E. J., (Leigh University, Bethlehem, Pa.). **Równoczesne kolorymetryczne oznaczanie kobaltu i niklu.** „Colorimetric codetermination of cobalt and nickel“. Anal. Chem., Easton Pa., mies., t. 22, Nr 4, kw. 50, s. 565, A4; 2 str., 2 wyk., 2 tab., 9 poz. bibl. — Szybka metoda oznaczania polega na reakcji kobaltu i niklu z kwasem 3-nitrozosalicylowym. Kobalt daje zabarwienie brązowe — kompleks, rozpuszczalny w eterze naftowym; nikiel — czerwony — kompleks, rozpuszczalny w wodzie. Oba wykazują zgodność z prawem Beera. Dokładność $\pm 2\%$. Przeszkadza żelazo i miedź, które należy usunąć.

1292 x W 543.7:546.27:545.81 L 1 — 10,51

Hatcher J. T., Wilcox L. V. (U. S. Regional Salinity and Rubidoux Labor., Bureau of Plant Industry, U.S. Department of Agriculture, Riverside, Calif.). **Kolorymetryczne oznaczanie boru karminem:** „Colorimetric determination of boron using carmine“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies. t. 22, Nr 4, kw. 50, s. 567, A4; 2 str., 2 wyk., 3 tab., 6 poz. bibl. — Spektrofotometryczne oznaczanie zabarwienia, jakie daje bor z roztworem karminu w słabym kwasie siarkowym. Nadaje się do oznaczania boru od śladów do kilkudziesięciu setnych „w materiałach roślinnych, wyciągach gleby, wodzie itp. Azotany i azotyny należy usunąć. Ge, Mo, Ce, Si, PO_4^{4-} , $N + I_4 + F^-$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl i KCl nie przeszkadzają.

1293 x W 546.17:545.83 L 1 — 10,51

Doyle W. L., Omoto J. H. (University of Chicago, Chicago, Ill.) **Ultramikrooznaczanie azotu.** „Ultra-

microdetermination of nitrogen. Anal. Chem., Easton Pa., mies. t. 22, Nr 4., kw. 50, s. 603., A4, 1,5 str., 3 poz. bibl. — Podano metodę oznaczania zawartości 0,1 do 10 μg azotu, wygodniejszą niż metoda Carlsberga. Stosuje się dwustopniowe ogrzewanie i destylację z kolbki w kąpielii silikonowej zamiast parafinowej. Amoniak absorbowany jest w jednozasadowym fosforanie potasu i miareczkowany kwasem do pH 4,6 wobec zieleni bromokrezolowej.

1294 x W 545-2 L 1 — 10,51

Fuchs P. **Ogólne zasady wprowadzania poprawek przy roztworach do analizy miareczkowej lub innych, dla nastawienia ich na ściśle określoną zawartość.** „Allgemeine Grundlagen für die Einstellung und Korrektur massanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt“. Z. Anal. Chem., Wiesbaden, t. 130 Nr 1, 49, s. 16, B5; 5 str., — Na podstawie zawartości składnika i jego objętości może przy pomocy wyprowadzonych wzorów matematycznych określić ilość potrzebnego rozpuszczalnika lub substancji rozpuszczonej tak, aby roztwór końcowy miał ściśle określoną zawartość.

1295 x W 545.2:546.172 L 1 — 10,51

Prodinger W., Schwieder G. (Institut für Microchemie der Technischen Hochschule, Graz). **Objętościowe oznaczanie hydroksyloaminy.** „Über die massanalytische Bestimmung des Hydroxylamins“. Z. Anal. Chem., Wiesbaden, t. 130, Nr 1,49, s. 29, B5, 6,5 str., 2 tab. — Omówienie i sprawdzenie metod znanych: metody Raschiga, polegającej na utlenieniu NH_2OH do N_2O przy pomocy Fe^{III} i oznaczeniu powstałego Fe^{II} przy pomocy $KMnO_4$ oraz metody Stächlera, polegającej na redukcji NH_2OH na NH_3 przy pomocy Ti_2O_3 i oznaczeniu amoniaku alkalimetrycznie.

1296 x W 544.6:535.336.2 L 1 — 10,51

Zemany P. D. (Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, N.Y.). **Dziurkowane karty katalogu widm masowych użyteczne przy analizie jakościowej.** „Punched card catalog of mass spectra useful in qualitative analysis“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 22, Nr 7, lip. 50, s. 920, A4; 3 str., 2 rys., 2 wyk., 15 poz. bibl. — Podano szczegółowy sposób oznaczania podstawowych charakterystyk widm masowych na odpowiednich kartach katalogowych. Podane znakowanie ułatwia pracę identyfikacji widm.

1297 x G 544.192:669.35 L 1 — 10,51

Evans B. S., Higgs D. G. **Próby kroplowe identyfikacji składników w stopach miedzi.** „Spot-tests for the identification of alloying elements in copper-base alloys“. Analyst, London, mies., t. 75, Nr 889, kw. 50, s. 191, t. B5; 10 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Metoda jakościowego wykrywania (analiza kroplowa) składników stopów miedzi bez uszkodzenia badanej próbki (Mn, Zn, Sn, Fe, Pb, Si, Ni, Al, Be, As, Cd, Co, Cr, ip.). Nowy sposób rozdzielenia Al od Be.

1298 x G 545.546.26:669.14 L 1 — 10,51

Gardner K., Rowland W. J., Thomas H. **Metoda oznaczania małych ilości węgla w stali.** „Method for the estimation of small amounts of carbon in steel“. Analyst. London, mies., t. 75, Nr 889, kwiec. 50, s. 173, B5; 7 str., 3 rys., 2 wyk., 2 tab., 14 poz. bibl. — Ulepszona metoda Cain - Maxwell'a. Próbki spala się w strumieniu tlenu, a CO_2 absorbuje w wodzie barytowej (pomiar zmian przewodnictwa). Szczegóły konstrukcji aparatury. Dokładność metody: dla 0,03% C odchylenia $\pm 0,0005\%$. Czas trwania oznaczenia — 40 minut.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

1299 x W

541.133:547.466.6:576.8

Samarina O. P., Kricman M. G., Jakobson Z. M. i inni (Inst. biol. i med. chim. AMN SSSR, Moskwa). **Amino-kwasy, wchodzące w skład bakterii.** „Aminokisłotnyj sostaw bakterij“. Biochimja, Moskwa—Leningrad, 2-mies., t. 15, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 287, B 5, 4 str., 3 fot., 3 poz. bibl. — Przy pomocy dwuwymiarowej chromatografii na bibule zbadano aminokwasy, wchodzące w skład vibrio cholerae i podobnych, i saprofitycznych rodzajów koków. Do rozdzielenia frakcji kwasów dwukarbonowych zastosowano jonoforezę na żelu krzemionkowym. Kwasy glutaminowy i aminoadypinowy rozdzielono przy pomocy glutaminodekarboksylazy. Wykryto 16 znanych amino-kwasów i jeden niezidentyfikowany.

1300 x W

547.291:547.822.3

L 1 — 10,51

Babak S. F., Ajrapietowa R. P., Udowienko W. W. (Laboratorja obszczej chimji Samarkandskawo miedicinskawo instituta). **Badania układów z kwasem mrówkowym.** V — „Issledowanie sistiem s murawjinoj kisłotoj. V“. Ž. obszcz. chim., Moskwa i Leningrad, mies. t. 20, Nr 5, maj 50, s. 770, B5, 4 str., 3 wykr. 3 tabl., 3 poz. bibl. — Badano układy: nikotyny, piperidyny i anabazyny z kwasem mrówkowym drogą pomiarów zmian lepkości i zmian gęstości w temp. 25, 50, 75°. Stwierdzono, że kwas mrówkowy tworzy z wyżej wym. związkami połączenia o składzie:

z nikotyną	2HCOOH — C ₁₀ H ₁₄ N ₂
z piperidyną	HCOOH — C ₅ H ₁₁ N
z anabazyną	HCOOH — C ₁₀ H ₁₄ N ₂

1301 x W

545.84:547.466.1/3:663.15

L 1 — 10,51

Ljungdahl I., Sandegren E. (A B Stockholm Bryggerier, Central Laboratory, Stockholm, Sweden.). **Wolne aminokwasy w materiałach fermentacji drożdżowej.** „Free amino acids in brewing materials“. Acta chem. scand., Kobenhavn, 10 X rocz., t. 4, Nr 7, 50, s. 1150, B5, 1 str., 1 tab., 2 poz. bibl. — Stosując metodę chromatograficzną, oznaczono wolne aminokwasy, znajdujące się w jęczmieniu, słodzie, brzoźce, piwie i drożdżach — *Saccaromyces Carlsbergensis*. Wykazano po raz pierwszy występowanie w materiałach fermentacyjnych kwasu γ -amino masłowego.

1302 x W

542.61:635.2:581.192

L 1 — 10,51

Völksen W. (Chemisch - physiologisches Laboratorium des Städt. Krankenhauses Nordstadt, Hannover). **Notatka w sprawie części składowych ziemniaka. Tłuszcze występujące w ekstraktach eterowych z ziemniaka.** „Beiträge zur Kenntnis der Kartoffelbestandteile: II Über des Kartoffelfett. (Ätherextrakt). Arch. Pharm., Weinheim. t. 283/55, Nr 3, 50, s. 203, B5; 5 str., 1 tab., 6 poz. bibl. — Określono własności tłuszczów występujących w bulwach ziemniaczanych. W zmydlonej części tłuszczu znalaziono kwasy: linolowy, linolenowy, palmitynowy, a w części niezmydlonej alkohol cerylowy i bezazotowe sterydy.

1303 x W

47.636.3:576.8.098:615.37

L 1 — 10,51

Chedid L., Bover F. **Działanie bakteriostatyczne in vitro pewnych pochodnych kwasu allenolowego.** — „De l'action bactériostatique in vitro de certains dérivées de l'acide, allenolique“. C. r. Paris, tyg., t. 231, Nr 19, 6 list. 50, s. 994, A4, 2 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Nie zauwa-

żono aby kwas dwumetyloetyloallenowy lub stilbestrol wykazywał jakiegokolwiek działanie bakteriostatyczne wobec streptokoków u myszy. Tymczasem pewne pochodne kwasu allenolowego wykazują to działanie in vitro. Działanie to można zniweczyć lub silnie osłabić przez dodanie serum konia do pożywki. Własność hamująca rozwój bakterii zdaje się nie mieć związku z czynnością estrogenną. Przebadano 9 rozmaitych pochodnych kwasu allenolowego.

1304 x W

577.16.02

Lecoq R., Chauchard P., Mazoué H. (Laboratoire de l'Hôpital de Saint-Germain-en-Laye et Laboratoire de Neurophysiologie, École pratique des Hautes - Études). **Wzajemne stosunki witamin kompleksu B. Antagonizmy i synergia.** „Interrelations des vitamines du complexe B. Antagonismes et synergies“. Ann. pharm. franc., Paris, mies., t. 8, Nr 7—8, lip.-sierp. 50, s. 537, B 5, 10 str., 4 tab., 26 poz. bibl. — Witaminy kompleksu B: tiamina, ryboflawina, amid kwasu nikotynowego, adenina i kwas pantotenowy wywierają na siebie działanie uzupełniające i współdziałające, o ile stosowane są w proporcjach równoważnikowych; natomiast jeżeli jedna z nich jest stosowana w nadmiarze w stosunku do innych, może wywołać silne zaburzenia w reakcji organizmu na witaminy tej samej grupy. Autorzy podają szereg przykładów antagonizmów i synergii witamin kompleksu B.

1305 x W

543.857:577.16

L 1 — 10,51

Chatain H., Debodard M. **Oznaczanie witaminy A. Widmo absorpcyjne octanu akseroftolu.** „A propos du dosage de la vitamine A. Le spectre d'absorption de l'acetate d'axérophтол“. C. r., Paris, tyg., t. 231, Nr 20, 13 list. 50, s. 1102, A 4; 2 str., 1 tab., 6 poz. bibl. — Określono charakter widma czystego octanu akseroftolu (1) pochodzenia naturalnego. Stwierdzono, że zaobserwowane różnice w stosunku do widma oficjalnie uznanego są na tyle duże, że nie można ich zbagatelizować. Przyczyna leży w różnicy czystości produktu, otrzymanego dawniej i obranego za wzorec oraz produktu o dużej czystości otrzymywanego dzisiaj na dużą skalę.

1306 x W

581.192:547.944.6

L 1 — 10,51

Santavy F., Reichstein T. (Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel). **Wyodrębnienie nowych substancji z nasion zimowita jesiennego, Colchicium autumnale. Substancje zimowita jesiennego i ich pochodne.** „Isolierung neuer Stoffe aus den Samen der Herbstzeitlose. Colchicium autumnale L. Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate“. Helv chim Acta Basel., t. 33, Nr 6, 16 paźdz. 50, s. 1606, B5, 21 str., 5 wykr., 6 tab., 67 poz. bibl. — Z nasion *Colchicium autumnale* L. wyodrębniono oprócz znanej kolchicyny cztery nieznane substancje B, C, G i I. Stwierdzono że: B — jest to N-formylo-dezacylokolchicyna. C — jest to desmetylo-kolchicyna z grupą hydro-ksylową w miejsce metoksylowej. G — jest to homolog lub izomer kolchicyny. I — jest to izomer kolchicyny.

1307 x W

547.92:577.176.52

L 1 — 10,51

Heusser H., Engel Ch. R., Herzig P. Th. i inni (Org. chem. Lab. der Eidg. Techn. Hochschule — Zürich). **Sterydy i hormony płciowe.** 172 Komunikat. 17-mety-

Chemia Biologiczna

lo-progesteron A, wysoko czynny gestagen i jego otrzymanie z 21 — lub 17-halogeno-pregnenolonu. Über Steroide und Sexualhormone. 172 Mitteilung „Über 17-Methyl-progesteron A, ein hoch aktives Gestagen, und seine Bereitung aus 21 — bzw. 17-Halogenpregnenolon“. Helv. Chim. Acta, Basel, t. 33, Nr 7, 1 grudz. 50 s. 2229, B5; 8 str., 29 poz. bibl. — Podano sposób otrzymywania 17-metyloprogesteronu A, wychodząc z 17-chlorowco-pregnenolonu. Otrzymany preparat wykazuje bardzo wysoką czynność jako hormon ciałka żółtego. (c.d.n.).

1308 x W 547.912:577.16A₂ L 1 — 10,51

Meunier P., Jouanneteau J., Zwingelstein G. **Rozpad likopenu pod wpływem utleniającego działania MnO₂ i czynność biologiczna w ten sposób otrzymanego retinenu₂**. „La coupure oxydante du licopène par MnO₂ et l'activité biologique du rétinène₂ ainsi obtenu“. C.r., Paris, tyg., t. 213, Nr 25, 18 grud. 50, s. 1570, A4; 2 str., 10 poz. bibl. — Za pomocą MnO₂ beta-karoten zmienia się w aldehyd witaminy A₁. Podobnie z likopenu otrzymujemy odpowiedni aldehyd witaminy A₂, retinenu₂. Czynność biologiczna retinenu₂ jest analogiczna, do czynności witaminy A₂. W ten sposób potwierdzono wzór strukturalny witaminy A₂, podany przez Karrera, zakładający istnienie otwartej łańcucha.

1309 x W 547.825:578 L 1 — 10,51

Woolley D. W. (The Rockefeller Institute for Medical Research, J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., New York). **Pirytyamina i neopirytyamina**. „Pyrithiamine and neopyrithiamine“, t. 72, Nr 12, grud. 50, s. 5763, A4; 1 str., 5 poz. bibl. — Omówiono pirytyaminę i neopirytyaminę z punktu widzenia ich czynności biologicznej. Podano propozycję całkowitego sprecyzowania nazw wymienionych substancji.

1310 x W 576.8.097.2:615.37:576.88:582.282 L 1 — 10,51

Kamaluddin Ahmad, Schneider H. G. Strong F. M. (Dep. of Biochem., Coll. of Agriculture, Wisconsin). **Badanie biologicznego działania antymycyny A**. „Studies on the biological action of antimycin A“. Arch. Biochem., New York, 2-mies., wrześ. 50, t. 28, Nr 2, s. 281, B5; 14 str., 5 rys., 6 tab., 17 poz. bibl. — Antymycyna A, antybiotyk wyodrębniony z nieoznaczonego gat. Streptomyces, o prawdopodobnym wzorze C₂₈H₄₀O₉N₂, hamowała wzrost drożdży na pożywce syntetycznej i jest najsilniejszym czynnikiem hamującym system oksydazy kwasu bursztynowego; działa ona odmiennie od innych tego rodzaju związków, bowiem nie wchodzi w reakcję z ugrupowaniem — SH. 30 mg/kg wagi powodowało śmierć szczurów w ciągu 48 godzin, 12 mg/kg nie wywoływało efektów chorobowych. Jest toksyczna dla owadów i grzybów, nie działa na większość bakterii.

1311 x W 57 8.097.2:615.37:547.812.5 L 1 — 10,51

Wolf P. A., Westveer W. M. (Bioch. Res. Dep., Midland, Michigan). **Antybiotyczne działanie niektórych podstawionych pyronów**. „The antimicrobial activity of several substituted pyrones“. Arch. Biochem., New York, 2-mies., wrześ. 50, t. 28, Nr 2, s. 203, B5; 6 str. 3 tab., 10 poz. bibl. — Badano 16 podstawionych pyronów. Najsilniej działały: 5-hydroksy-2-chlorometylo-1,4-pyron, który hamował Aerobacter aerogenes, Micrococcus pyogenes, Salmonella typhosa, Penicillium digitatum, Rhizopus nigricans i Saccharomyces cerevisiae w stęż. 0,02-0,07%, zaś 3-acetylo-6-metylo-1,2-pyrano-3,4-dion w stęż. 0,02-2%.

1312 x W 577.15:612.015 L 1 — 10,51

Titajew A. A. (Institut pediatrii AMN SSSR, Moskwa). **Tiamino-dehidraza, jej własności, występowanie i działanie**. — „Tiamindegidraza, jejo swojstwa, rasprostranienije i funkcija“. — Biochimija, Moskwa-Leningrad, 2-mies., t. 15, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 236, B5; 7 str. 6 tab., 2 poz. bibl. — Przeprowadzono badania nad fermentem, biorącym udział w powstawaniu sympatyn. Ferment ten — tiaminodehidrazadehidrując tiaminę i przemieniając ją w tiochrom, przenosi atomy wodoru do utlenionej adrenaliny, która ulega redukcji. Enzym rozdzielono na koenzym i apoenzym i podano jego własności. Zbadano jego działanie fizjologiczne.

1313 x W 581.19:547.412.125 L 1 — 10,51

Tauson T. A. **Biologiczna synteza jodoformu**. „Biologiczeskij sintez jodoforma“. Dokł. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 3 mies., t. 72, Nr 1, maj 50, s. 153, B5; 2 str., 2 mikrog. — Wyodrębniono pleśń z gatunku *Froaetionomyces*, która wytwarza jodoform, gdy w pożywce jest nawet znikoma ilość jodku potasowego, np. 0,00001%. Już po 3 — 4 dniach można wyczuć silny zapach jodoformu.

1314 547.381:547.382.2:577.16:612.39 L 1 — 10,51

Bałachowskij S. D., Troickaaja N. A., Kolesnikowa N. W. (Inst. biochimii im. A. N. Bacha AN SSSR, Moskwa). **O fizjologicznym działaniu związków z grupy witaminy A w związku ze zmianami w ich budowie**. „O fizjologiczeskom diejstwiu wieszczestw, rodstwiennych witaminu A, w świazi s izmieneniem ich strojenija“. Biochimija, Moskwa-Leningrad, 2-mies. t. 15, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 267, B5; 5 str., 1 tab., 23 poz. bibl. — Szereg związków z grupy witaminy A, nie posiadających jej własności, wykazuje działanie przeciwwzapalne, spazmolityczne i antyalergiczne. Przebadało szczególnie citral, dwubromocitral i citronellal oraz antyalergiczne działanie tych związków w zależności od pewnych charakterystycznych grup i układów wiązań podwójnych w ich cząsteczce. Stwierdzono, że o aktywności decydują nie poszczególne grupy, lecz cała cząsteczka i że nawet dość znaczne zmiany, przeprowadzone w poszczególnych częściach cząsteczki nie wpływają na zmianę aktywności.

1315 x W 577.15:612.015 L 1 — 10,51

Pietrowa A. N., Rozenfeld E. L. (Łab. fizjol. chemii Akad. Nauk SSSR, Moskwa). **Badania nad fosforolazą mięśniową o dużej czystości**. „Izuczenije diejstwija wysokoocziszczennoj fosforolazy myszc“. Biochimija, Moskwa-Leningrad, 2-mies., t. 15, Nr 4 lip. sierp. 50, s. 309, B5, 6, 5 str., 9 poz. bibl. — Opracowano metodę otrzymywania fosforolazy mięśniowej o dużej czystości. Stosowano sorpcję przy pomocy Mg NH₄PO₄. Stwierdzono, że otrzymana fosforolaza katalizuje proces syntezy i rozkładu wiązań α-glikozydowych 1 — 4, przy czym rozkład tych wiązań zachodzi tylko do miejsc rozgałęzienia, przyspiesza ona w obecności myczyny fosforolizę glikogenu mięśniowego.

1316 547.453.6:577.15 L 1 — 10,51

Rozenfeld E. L. (Łab. fizjol. chemii AN SSSR, Moskwa). **O rozszczepianiu niektórych glikogenów przez fermenty w obecności białek**. „O rasszczepiajemości razlicnych glikogenow fermentami w prisutstwiu bielkow“. — Biochimija, Moskwa-Leningrad, 2-mies., t. 15, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 272, B5, 5 str., 5 tabl. 15 poz. bibl. — Przebadało glikogeny mięśni w obecności białek mięśni, jako fermentu użyto fosforolazy i α-amylazy mięśniowej. Stwierdzono, że powstawanie kompleksów glikogen-białko przyspiesza fosforolizę glikogenu. Glikogeny poddane działaniu alkaliów tracą

zdolność tworzenia kompleksów z białkami. W tym przypadku obecność białek nie wykazuje wpływu na szybkość ich fosforolizy.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, zasady, sole, chemikalia.

1317 661.251:666.94:549.761.31 L 1 — 10,51

Kwas siarkowy z anhydrytu. „Sulphuric acid from anhydrite”. *Industr. Chemist*, London, mies. t. 26, Nr 308, wrześ. 50, s. 390, A4, 4,5 str., 8 fot. — Krótki opis produkcji kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu. Charakterystyka: wydajność zakładów ok. 100.000 ton rocznie kwasu siarkowego (100%*o*-go), zużycie anhydrytu 1,64 t/1 t. H₂SO₄, przy czym otrzymuje się ok. 1 t cementu. Zużycie paliwa 0,266 t/1 t. kwasu siarkowego. Artykuł ilustrowany fotografiami aparatury.

1318 661.482:661.659 L 1 — 10,51

Heiser H. W. (Aluminium Co. of America, East St. Louis, Ill). **Produkcja kryolitu w procesie kwasu fluoroborowego.** „Production of cryolite by fluoroboric acid process”. *Chem. Engng. Progr.*, Philadelphia, mies., t. 45, Nr 3, marz. 49, s. 169, A4, 11 str., 2 rys., 1 wykr., 5 tabl., 3 poz. bibl. — Omówiono produkcję kwasu fluoroborowego na podstawie reakcji między fluorkiem wapnia, kwasem borowym i kwasem siarkowym w roztworze wodnym. Otrzymany kwas (HBF₄) jest cennym materiałem wyjściowym do produkcji fluoroboranów, kryolitu i innych fluorków. Kryolit otrzymuje się, działając kwasem HBF₄ na uwodniony tlenek glinu i węglan sodu; kwas borowy podlega regeneracji i jest zwracany do produkcji HBF₄. Opis doświadczeń.

1319 66.048.54:661.833.532 L 1 — 10,51

Holland A. A. **Nowy typ aparatu wyparowego.** „New Type evaporator”. *Chem. Engng.*, New York, mies., t. 58, Nr 1, stycz. 51, s. 106, A4; 2 str., 2 rys. 1 wykr. — W procesie odwadniania soli Glauberskiej na bezwodny Na₂SO₄, znaczną wadę dotychczasowych sposobów prowadzenia operacji stanowi wydzielająca się na wszelkich powierzchniach grzejnych w formie twardej skorupy warstwa soli bezwodnej. Opisano konstrukcję i działanie nowego typu aparatu wyparowego (poziomy, z rozpylaniem roztworu), zastosowanego z powodzeniem do wspomnianego procesu, a nadającego się również w innych podobnych przypadkach. Aparat ten wykazuje następujące zalety: 1) dzięki temu, że odparowane następuje z rozpylonego roztworu, unika się tworzenia skorupy, 2) koszty paliwa w stosunku do innych metod (suszarnia obrotowa) są mniejsze o połowę, 3) wyeliminowano straty pyłowe, 4) niskie koszty instalacji, 5) ekonomia przestrzeni, 6) ekonomia pracy, 7) ciągłość operacji.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII A Paliwa naturalne i syntetyczne smary

1320 x W 546.171.1:620.191:665.5 L 1 — 10,51

Gardner F. T., Clothier A. T., Coryell F. (Tulsa, Oklahoma). **Zabezpieczenie zbiorników przed korozją przy pomocy amoniaku.** „Prevention of the corrosion des réservoirs par l'ammoniac”. *Rev. pétrolière*, Paris,

mies., Nr 19, 2-ga seria, Nr 908, luty 50, s. 20, A4, 3 str., 3 tab. — Omówiono: 1) mechanizm powstawania korozji na skutek działania kwaśnych par z surowej ropy, 2) użycie amoniaku, jako inhibitora korozji przy zabezpieczeniu powierzchni zbiornika, stykającej się z kwaśnymi parami, 3) zastosowanie amoniaku do tych celów w urządzeniach przemysłowych i wynikające z tego oszczędności.

VII. C. Masy plastyczne, guma

1321 x W 547.584:66.063.73 L 1 — 10,51

Stevenson J. K., Cheyney L. E., Baldwin M. M. (Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio). **Czterochloroftalany wdualkilowe jako zmiękczacze. Ocena w kopolimerze chlorku i octanu winylu.** „Dialkyl tetrachloroptalates as plasticizers. Evaluation in a vinyl chloride - acetate copolymer”. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 2170, A4; 5,5 str., 14 wykr., 3 tab., 12 poz. bibl. — Czterochloroftalany dwualkilowe są tym lepszymi zmiękczaczami kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu, im mniejsze są ich grupy alkilowe. Wpływ zmiany grup alkilowych zmiękczacza na własności fizyczne polimeru w wypadku czterochloroftalanów jest podobny, jak w przypadku ftalanów. Charakterystyczną cechą tych zmiękczaczy jest niepalność.

1322 x W 679.579 L 1 — 10,51

Bhow N. R., Payne H. F. (Politechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.). **Kopolimery styrenu w żywicach alkidalowych.** „Styrene copolymers in alkylid resins”. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., t. 42, Nr 4(kw. 50, s. 700, A4; 3,5 str., 2 wykr., 4 tab., 11 poz. bibl. — W pracy tej kopolimeryzowano metodą blokową najpierw styren z olejami schnącymi, mającymi sprzężony układ wiązań nienasyconych. Podano opis tej reakcji z uwzględnieniem szybkości polimeryzacji w zależności od rodzaju oleju i ilości styrenu. Podano również metodę otrzymywania żywicy z tego kopolimeru, bezwodnika ftalowego i gliceryny. Tego rodzaju żywice alkidalowe dają powłoki szybciej schnące i bardziej odporne chemicznie.

1323 x W 621.791.355:679.096.1 L 1 — 10,51

Neumann J. A. (Amer. Agile Corp., Cleveland, Ohio). **Spawanie materiałów plastycznych przy użyciu gorącego gazu.** „Hot gas welding of plastics”. *Modern Plastics*, New York, mies., t. 28, Nr 3, list. 50, s. 97, A4; 6 str., 9 fot., 5 rys. — Strumień obojętnego, gorącego gazu, wypływający z pistoletu do spawania, nadtapia jednocześnie brzegi łączonego materiału termoplastycznego i przę spawalniczy, także termoplastycznego — przez dociśnięcie powstaje trwałe i wytrzymałe złącze. Dokładne rysunki podają budowę urządzenia do ogrzewania i kierowania gazu oraz różne typy szwów spawalniczych. Omówiono: sposób postępowania przy spawaniu, błędy spawania i ich wykrywanie, koszty oraz zastosowanie metody.

1324 x W 614.84:667.166:679.562 L 1 — 10,51

Helm strażacki z materiału impregnowanego żywicą fenolową. „Phenolic — impregnated fire helmet”. *Modern Plastics*, New York, mies., t. 28, Nr 3, list. 50, s. 91, A4; 1 str., 3 fot. — Płótno, nasycone żywicą fenolową, służy do wyrobu hełmów strażackich, bar-

Technologia Organiczna

dzo wytrzymałych na uderzenie, przebicie elektryczne i krótkotrwałe zetknięcie z płomieniem. Technika kształtowania polega na wstępnym formowaniu w prasie w niskiej temperaturze i następnym prasowaniu w temperaturze hartowania.

1325 x W 678.053.77:679.56 L 1 — 10,51

Upiększanie przedmiotów z mas plastycznych, kształtowanych przez prasowanie. „Addet beauty for molded plastics“. Modern Plastics, New York, mies., t. 28, Nr 3, list. 50, s. 71, A4; 6,5 str., 19 fot., 8 poz. bibl. — Omówiono następujące metody dekorowania: 1) w czasie prasowania: a. prasowanie tłoczywa niewymieszanego o kilku kolorach — otrzymuje się efekty marmuru lub słoje drzewnych; b. prasowanie wtryskowe w dwu kolorach — sztuki wytłoczone w jednym kolorze służą jako wkładki przy prasowaniu właściwych przedmiotów o innym kolorze, np. klawiszów do maszyn; c. wprasowywanie drukowanych ozdób do wyrobów melaminowych i mocznikowych; d. drukowanie przetłoczone w czasie prasowania. 2) malowanie i natryskiwanie: a. malowanie ręczne; b. natryskiwanie przez szablony; 3) druk offsetowy; 4) inne metody: a. kalkomania; b. metalizacja; c. technika rastrowa; d. znakowanie różnymi sposobami.

1326 — x W 542.952.6:547.281.679.574 L 1 — 10,51

Izard E. F. (E. I. du Pont Nemours Co Company, Inc., Buffalo, N. Y.) **Polimer zawierający wolne grupy aldehydowe** „Polymer containing free aldehyde groups“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 10 paźdz. 50, s. 2108, A4; 2,5 str., 1 tab., 5 poz. bibl. — Produkt kopolimeryzacji octanu winylu z dwuocetaniem allilidenu można przeprowadzić drogą alkoholizy w rozpuszczalny w wodzie kopolimer, posiadający wolne grupy alkoholowe i aldehydowe. Związek ten w roztworze wodnym służy do nasycania papieru i tkanin. Po wpływie ogrzewania lub kwasów staje się on nierozpuszczalny w wodzie, nadając nasyconym materiałom własności wodoodporne. Podano podstawy teoretyczne, opis syntezy oraz przedyskutowano budowę i mechanizm reakcji.

1327 x W 645.43:679.574.004.14 L 1 — 10,51

Stark H. J., Cizek A. W. (U. S. Pat. Office, Bureau of Ships, Dept. of the Navy). **Elastyczne materiały z mas plastycznych do pokrywania stołów.** „Flexible plastic table — top materials“. Modern Plastics, New York, mies., t. 28, Nr 2, paźdz. 50, s. 111, A4; 8,5 str., 9 fot., 1 tab., 11 poz. bibl. — Zbadano przydatność 12 różnych mas plastycznych (m. in. nienasycony poliester, tworzywa poliwinylowe w arkuszach, kompozycje z metalami oraz neopren) dla zastąpienia linoleum przy pokrywaniu stołów na okrętach, tj. w warunkach, wymagających od materiału lekkiej wagi, wysokiego współczynnika tarcia, dużej odporności na ścieranie, wgniatanie, uderzenie i silne zgięcia. Opracowano specjalne metody badań w warunkach zbliżonych do warunków pracy gotowych wyrobów. Wyniki zestawiono w obszernej tabeli. Większość stawianych wymagań najlepiej odpowiadają arkusze poliwinylowe.

1328 x W 678.1.023.3:621.929.1 L 1 — 10,51

Dyskusja na temat mieszania. „Panel discussion on mixing“. India Rubber World, New York, mies., t. 122, Nr 2, maj 50, s. 180, A4; 3 str., 1 fot. — Dyskusja nad referatem D. A. Comes'a „Rubber Mixing Machinery — the Banbury“, na Akron Rubber Group symposium na temat aparatury i przetwórstwa gu-

mowego 3.II.1950. Omówiono warunki mieszania, w zależności od własności mieszanek kauczukowych, oraz kierunki rozwoju w konstrukcjach mieszarek,

1329 x W 546.284-31.09:678.028.2:678.77 L 1 — 10,51

Allen E. M., Gage F. Ww., Wolf R. F. (Columbia Chemical Division, Pittsburg Plate Glass Co., Barberton, O.). **Mieszanki otrzymanego w niskiej temperaturze polimeru GR-S z nowym gatunkiem wysoce rozdrobnionej krzemionki.** „Compounding of low — temperature GR-S with a new fine — particle silica“. India Rubber World, New York, mies., t. 121, Nr 6, marz. 50, s. 669, A4; 5 str. 5 wykrr., 8 tab., 2 poz. bibl. — Mieszanki syntetycznych kauczuków z wysoce rozdrobnioną krzemionką znacznie przewyższającą pod względem własności fizycznych wszystkie inne o pigmentach jasnych. Podano własności fizyczne stosowanej krzemionki oraz przepisy i skład dodatków, potrzebnych do wulkanizacji. Zestawiono własności fizyczne i mechaniczne różnych wulkanizatorów.

1330 x W 678.053—681.17 L 1 — 10,51

Mills E. E. (Elmer E., Mills Corp. Chicago Ill). **Pewne proponowane ulepszenia wtryskarek.** „Some suggested improvements for injection molding machines“. India Rubber World, New York, mies., t. 122, Nr 1, kwiec. 50, s. 64, A4; 1,5 str. — Przeprowadzono analizę poszczególnych części wtryskarek i zaproponowano pewne zmiany, które mogłyby zwiększyć bezpieczeństwo pracy, lub też uprościć niektóre czynności (np. skrócenie czasu oczyszczania komory grzejnej). Proponuje się poza tym wmontowanie aparatu chłodzącego w celu studzenia gotowych produktów i oziębienia oleju. Zaleca się również automatyzację kontroli.

1331 x W 578.77.004.1:574.577.004.1:621.315.2 L 1 — 10,51

Schatzel R. D. (Rome Cable Ciop., Rome, N. Y.). **Najnowsze postępy przemysłu gumowego. Przemysł przewodów i kabli.** „Recent Rubber industry developments. In the wire and cable industry“. India Rubber World, New York, mies., t. 122, Nr 1, kw. 50, s. 57, A4; 2 str.; — Omówiono prowadzone obecnie badania przydatności kauczuku syntetycznego, poli-meryzowanego na zimno, jako materiału izolacyjnego do produkcji kabli. Omówiono zastosowanie w tej dziedzinie neoprenu, polichloroku winylu, nylonu i polietylenu.

1332 x W 542.924.5:543.8:547.245 L 1 — 10,51

Booth H. S., Freedman M. L. (Western Reserve University Cleveland, Ohio). **Rozszczepianie silikonów za pomocą fluorowodoru.** „Cleavage of silicones by hydrogen fluoride“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 2847, A4; 3 str., 1 rys., 6 tab., 19 poz. bibl. — Opracowano metodę analitycznego oznaczania silikonów. Polega ona na rozkładzie n-alkilo-silikonów na alkilofluorosilany pod wpływem bezwodnego, ciekłego fluorowodoru, w obecności bezwodnego siarczynu miedzi, pod ciśnieniem atmosferycznym. Oczyszczone alkilo fluorosilany poddaje się destylacji frakcjonowanej.

VII D. Półprodukty i barwniki

1333xW 542.941:574.233:1:547.232.547,787-117.07 L1—10,51

Senkus M. (Research and Development Division, Commercial Solvents Corporation). **Synteza i uwo-darnianie 5-nitropentaoksazolidyn.** „The preparation

Technologia Organiczna

and the hydrogenation of 5-nitropentoxazolidines". J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 2967, A 4; 2 str., 2 tabl., 9 poz. bibl. — 5-nitropentaoksazolidyny otrzymano w reakcji pomiędzy jednym molem pierwszorzędowej aminy, trzema molemi formaldehydu i jednym molem pierwszorzędowego nitro-parafinu. Podczas uwodarniania każdy z tych nowych związków dawał odpowiedni dwuami-noalkohol

547.239.292:547.582.4:547.298.3-212.024:547.787.07

1334 x W

L 1 — 10,51

Lusskin R. M., Ritter J. J. (New York University). O nowych reakcjach nityli. V. Otrzymywanie N-(2-chlorowco-1-etylo)-amidów. „A new reaction of nityles. V. Preparation of N-(2-halo-1-ethyl) — amides". J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 12, grud. 50, s. 5577, A4; 1,5 str., 2 tab., 10 poz. bibl. — Nityle, reagując z chlorowcoalkoholami lub chlorowcoalkanami, dają N-(2chlorowco-1-etylo) amidy. Przez odciążenie chlorowcowodoru z amidów tych otrzymuje się 2-oksazolinę.

1335 x W

542.943:547.551.2.024

L 1 — 10,51

Forrest J., Tucker S. H., Whalley M. (University of Glasgow). Utlenianie dwufenyloaminy i jej N-pochodnych. Cz. II. Utlenianie grupy benzylowej niektórych benzyloamin i eterów benzyloowych na grupę benzoiową. „The oxidation of diphenylamine and of its N-derivatives. Part II. Oxidation of the benzyl group of some benzylamines and benzyl ethers to benzol". J. chem. Soc., London, mies., luty 51, s. 303, B 5; 2,5 str., 2 tab., 14 poz., bibl. — Grupę benzylową w benzylo-dwufenyloaminach, dwubenzylotoluidynach i trójbenzyloaminie przeprowadzano w benzoiową, utleniając ją nadmanganianem w środowisku acetonu. Reakcję prowadzono również w mieszaninie acetonu i pirydyny, a także acetonu, pirydyny i wody.

1336 x W 547.821-211.07:547.833-211.07:547. 836.3-211.07:547.863:19-20.07 L 1 — 10,51

Leonard N. J., Boyer J. H., (Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill. V). Redukcyjna cyklizacja amino α -ketonoestrów. Ogólna metoda syntezy eterocyklicznych związków azotowych, zawierających skondensowane pięcio- i sześcioczłonowe pierścienie. „Reductive cyclization of amino α -keto esters. A general method for the synthesis of nitrogen-heterocyclics having fused five and six membered rings". J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 2980, A 4; 5 str., 2 tab., 34 poz. bibl. — Opracowano metodę otrzymywania heterocyklicznych związków z azotem, posiadających skondensowane pierścienie pięcio i sześcioczłonowe, przez redukcyjną cyklizację amino α -ketonoestrów. Estry, będące produktami pośrednimi, otrzymuje się przez kondensację szczawianu etylu ze związkami zawierającymi grupę metylową, uaktywnioną przez obecność grupy iminowej lub nitrowej.

1337 x W

547.722.1-211.07

L 1 — 10,51

Paul R., Tchelitcheff S. (Société des Usines Chimiques Rhone-Poulenc. Laboratoires de Recherches de Vitry-sur-Seine). O 2-metylo-4-hydr. rofuranie. Zastosowanie do syntezy alkoholi β -etylenowych o łańcuchu rozgałęzionym. Synteza sylwanu. „Sur le

méthényle -2-tetrahydrofurane. Application à la préparation d'alcools β -éthyléniques ramifiés. Synthèse du sylvanne". Bull. Soc. chim. Fr., Paris, dwumies., Nr 5 — 6, maj-czerw. 50, s. 520, A4; 5,5 str., 2 tab., 23 poz. bibl. — 2-metylo-4-hydrofuran powstaje z bromku czterohydrofurfurołu działaniem wodorotlenku potasu. Podniesiono wydajność; stwierdzono powstawanie izomeru obok wym. związku. Podano reakcje charakteryzujące izomer 2-metylo-4-5-dwuhydrofuranu. Otrzymano szereg pochodnych chlorowych, alkilowych i oksyalkilowych. Dokonano syntezy sylwanu (2-metylo-furanu).

1338 x W

547.22.07

L 1 — 10,51

Kieclach M. M. i Rudkowskij D. M. Otrzymywanie chlorku metylenu z metanu. „Połączenie chloristowo mietilena iz mietana". Prikl. Chim., mies., t. 23, Nr 2, luty 50, s. 215, B 5; 4 str., 4 tab., 2 poz. bibl. — Opis procesu otrzymywania z metanu chlorku metylenu trzema metodami: chlorowaniem metanu, chlorowaniem chlorku metylu i chlorowaniem mieszaniny metanu i chlorku metylu. Najwłaściwszym okazuje się chlorowanie metanu w mieszaninie z chlorkiem metylu, przy czym wydajność chlorku metylenu wynosi 73,6% w stosunku do użytego chloru. Zastosowanie katalizatorów nie posiada specjalnych zalet w stosunku do wypełnienia z połączzonego szkła.

1339 x W

542.941.7:547.568.1:547.571

L 1 — 10,51

Phillips A. P., Maggido A., (Wellcome Research Laboratories Tuckahoe, N. Y.). Katalityczne uwodornianie alkoholi nitrobenzylowych i nitrobenzaldehydów. — „Catalytic hydrogenation of nitrobenzyl alcohols and nitrobenzaldehydes". J. org. Chem., Baltimore, 2-2mies., t. 15, Nr 3, maj 50, s. 659, B5; 3 str., 7 poz. bibl. — Przeprowadzono uwodornianie alkoholi m- i p-nitrobenzylowych i m- i p-nitrobenzaldehydów przy użyciu katalizatora Adamsa. Produkty uwodorniania wyodrębniono i wyjaśniono ich budowę.

1340 x W 542.936:547.339.21024:547.388.024 L 1 — 10,51

Marvel C. S., Miller W. R., Chou L. C. (University of Illinois, Urbana Ill). Otrzymywanie α -alkiloakrylonitryli. „The preparation of α -alkylacrylonitriles". J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., t. 72, Nr 12, grud. 50, s. 5408, A 4; 1,5 str., 1 tab., 14 poz. bibl. — Otrzymano cztery nowe α -alkiloakrylonitryle z grupami etylową, izopropylową, n-amylową i n-heksylową. Produktami wyjściowymi do syntezy były oksymy odpowiednich α -alkiloakrolein, które poddawano dehydratacji. Scharakteryzowano wszystkie otrzymane nowe związki.

1341 x W

547:717:547.381:547.576-023:547.787-211/.214.07

L 1 — 10,51

Doughty J. B., Lazzell C., Collett A. R. (West Virginia University). Reakcje etylenoiminy z aldehydami i ketonami. „Reactions of ethyleneimine with aldehydes and ketones". J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 2866, A 4; 1,5 str., 2 tabl., 14 poz. bibl. — Podano nową metodę syntezy oksazolidyn. Otrzymano 2-etylo-, 2-propylo-, 2-heksylo- i 2,2-dwumetyloksazolidyny. Określono własności tych nieznanych dotąd związków. Etylenoimina z aldehydem krotonowym, p-hydroksybenzaldehydem i m-hydroksybenzaldehydem, daje substancje żywicowate o nieznanej budowie.

Technologia Organiczna

1346 x W

547.655.6:615.75

L 1 — 10,51

VII. H. Środki lecznicze

1342 x W

L 1 — 10,51

547.435.022.3:547.568-592.1:615.782

Adamson D.W., Barrett P.A., Wilkinson S. (Chemical Division, Wellcome Research Laboratories, Beckenham). **Trzeciorzędowe aminoalkilokarbonole i ich pochodne. Część IV. Spazmolytyki. Fenylo- i cykloheksylofenylokarbinole.** „Aminoalkyl tertiary carbinols and derived products. Part IV. Spasmolytics. Phenyl- and cyclohexylphenyl-carbinols“. J. chem. Soc., London, mies., stycz. 51, s. 52, B5; 8 str., 4 tabl., 16 poz. bibl. — W celu zbadania własności farmakologicznych przyrządzono pewną ilość 3-amino-1-fenylo-1-alkanoli i 1-cykloheksylo-3-piperidyno-1-alkanoli. Jako spazmolytykami zainteresowano się amino-1-cykloheksylo-1-fenylo-1-alkanolami, które otrzymywano przez częściowe uwodornianie odpowiednich amino-1, 1-dwufenylo-1-alkanoli.

1343 x W

547.539.2.09:547.864.07

L 1 — 10,51

Hegedus B. (Wissenschaft Lab. der Hoffman — La Roche et Co. A.G., Basel). **Nowa synteza 1-oksyzfenazyny.** „Über eine neue Synthese des 1-Oxy-phenazins“. Helv. chim. Acta, Basel, t. 232, Nr 3, 2 maj 50, s. 766, A5; 6,5 str., 29 poz. bibl. — Podano nową syntezę 1-oksyzfenazyny wychodząc z chlorobenzenu, poprzez: sól potasową kwasu, 2,6-dwu-nitrochlorobenzenu-4-sulfonowego, sól potasową kwasu 2,6-dwunitroanilino-4-sulfonowego, 2,6-dwunitroanilinę, która kondensowana z o-nitro-jodo-benzenem daje 2, 6, 2'-trójnitro-dwufenyloaminę. Z tej ostatniej przez katalityczne uwodornienie, łagodne utlenienie oraz energiczną hydrolizę otrzymuje się 1-oksyzfenazynę.

1344 x W

L 1 — 10,51

542.953:547.315-261:547.514:71-211:547.92.07

Nazarow I.N., Tieriechowa L.N., Bergielson L.D. (Instytut organicznej chemii Akademii Nauk SSSR). **Pochodne acetyleny. 109. Synteza związków policyklicznych, pokrewnych steroidom. VI. Całkowita synteza izomeru 15-metyloandrogen-3, 17-dionu o B pierścieniu metylo-cyklopentanowym.** „Proizvodnyje acetilena. 109. Sintez policykliczeskich sojedinenij, rodstwiennyh steroidam. VI. Polnyj sintez izomiera 15-metilandrogen-3, 17-diona s metilciklopentanowym kolcom B“. Z. obszcz. Chim., Moskwa i Leningrad, mies., t. 20, Nr 4, kw. 50, s. 661, B5; 9,5 str., 6 poz. bibl. — Na drodze dienowej kondensacji 2-metoksy-butadienu z 1,3-dwumetylo- Δ' -cyklopentanonem otrzymano pokrewny steroid dwuketon, będący izomerem 15-metyloandrostendionu o metylocyklopentanowym pierścieniu B. Zbadano produkty przejściowe.

1345 x W

547.995.07

L 1 — 10,51

Boon W.R., Jones W.G.M. (Imperial Chemical Industr. Limited, Manchester). **Pterydyny. Część II. Synteza pewnych α -(5-nitro-4-pirymidylamino)-ketonów i ich przeprowadzenie w 7,8-dwu-hydropterydyny i pterydyny.** „Pteridines. Part. II. The synthesis of some α -(5-nitro-4-pyrimidylamino)-ketones and their conversion into 7:8-dihydropteridines and pteridines“. J. chem. Soc., London, mies., luty 51, s. 591, B5; 4,5 str., 3 tab., 2 poz. bibl. — α -(5-nitro-4-pirymidyl)-ketony otrzymywano przez kondensację 4-chloro-5-nitropyrimidyn z α -aminoketonami. Przejścia do pochodnych pterydynowych wykonano czterema zasadniczymi metodami.

Moser C.M., Paulshock M. (Chemical Laboratory of Harvard University, Cambridge, Mass.). **Substancje antymalaryczne grupy naftochinonu. XXVI. Tioetery naftochinonów.** „Paphthoquinone antimalarials. XXVI. Thioether naphthoquinones“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 12, grud. 50, s. 5419, A4, 4,5 str., 1 wyk., 2 tab., 22 poz. bibl. — Otrzymano czterdzieści 2-arylo-(alkilo)-merkaptokilo-3-hydroksy-1,4-naftochinonów. Niektóre z nich wykazywały działanie przeciwmalaryczne in vitro. Prawdopodobnie jednak związki te mają mały współczynnik chemoterapeutyczny.

1347 x W

547.233.02:615.9

L 1 — 10,51

Hall D.M., Mahboob S., Turner E. E. (University of London, Bedford College). **Budowa i aktywność amebobójcza. Cz. I. Dwuaminy alifatyczne.** „Structure and amoebicidal activity. Part. I. Aliphatic diamines“. J. chem. Soc., London, mies., lip. 50, s. 1842, B5; 3,5 str., 1 tab., 10 poz. bibl. — Otrzymano 14 alifatycznych amin typu $\text{NH}_2 - \text{CHR} - (\text{CH}_2)_n - \text{CHR} - \text{NH}_2$ jako dwuchlorowodorki. Przy $n = 3$ lub 4, związki te są aktywne przeciw Entamoeba histolytica.

1348 x W

L 1 — 10,51

547.233.4.024-113:547.631.3.024-113:615.525

Wheatley W.B., Fitzgibbon W.E., Minor W.F. i inni (Research Division, Bristol Laboratories, Inc., Syracuse, N.Y.). **Pochodne o-benzylofenolu. VI. Czwartorzędowe halogenki amoniowe.** „o-Benzylphenol derivatives. VI. Quaternary ammonium halides“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 12, grud. 50, s. 5575, A4; 1,5 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Otrzymano szereg halogenków benzylofenoksyalkilotrójalkilamoniowych drogą reakcji pomiędzy trzeciorzędowymi aminami a halogenkami alkilowymi. Opierając się na analogii ze zbliżonymi związkami o działaniu antyhistaminowym, zbadano działanie fizjologiczne nowootrzymanych substancji.

1349 x W

547.995.07

L 1 — 10,51

Forrest H.S., Hull R., Rodda H.J., Todd A.R. (University, Chemical Laboratory, Cambridge). **Synteza pochodnych pterydyny podstawionych w pozycji 8.** „Synthesis of 8-substituted pteridine derivatives“. J. chem. Soc., London, mies., stycz. 51, s. 3, B5; 5 str., 14 poz. bibl. — Na podstawie analogii ze znanymi produktami naturalnymi, wysunięto hipotezę, że pochodne pterydyny, posiadając resztę węglowodanową przy atomie azotu w pozycji 8, mogą występować w naturze. Opracowano syntezy związków tej grupy. Otrzymano 5, 6, 7, 8-tetrahydro-6-keto-2,4-dwumetylo-8-fenylonterydyny; 8-etylo-leukopterynę, 4-amino-8-d-glukozylo-5, 6, 7, 8-tetrahydro-6, 7-dwuketo-metylotiopterydyny i substancje podobne.

1350 x W

542.943:547.231.2.07:547.922.07

L 1 — 10,51

Hey D.H., Honeyman J., Peal W.J. (King's College, University of London). **Seria steroidów. Część I. Ozonoliza fukosterolu i niektórych jego pochodnych.** „The Steroid Series. Part I. The ozonolysis of fucosterol and some of its derivatives“. J. chem. Soc., London, mies., paźdz. 50, s. 2881, B5; 2,5 str., 11 poz. bibl. — Na skutek ozonolizy fukosterolu otrzymano aldehyd octowy oraz 24-ketochalesterol. Na tej podstawie ustalono dowód budowy i stereochomii fukosterolu.

Technologia Organiczna

- 1351 x W 547.04:668.7 L 1 — 10,51
 Markaczewa T. M. i Lebediewa G. N. **Otrzymywanie kwasu nikotynowego z ciężkich zasad smoły z węgla kamiennego.** „Poluzczenie nikotinowej kisloty iz tiazolych osnovanij kamiennougolnoj smoły“. *Ž. Prikl. Chim. mies.*, t. 23, Nr 3, marz. 50. s. 299, B5; 7 str., 1 wykr., 2 tab., 1 poz. bibl. — Możliwość otrzymywania kwasu nikotynowego z wąskiej frakcji 236,5 — 247° ciężkich zasad smoły powęglowej drogą utleniania kwasem siarkowym w obecności selenu. Wydajność kwasu nikotynowego technicznego wynosi 25 — 35% w stosunku do użytej frakcji lub 5,6 — 7,5% w stosunku do otrzymywanych przy produkcji tzw. 100-procentowych zasad.
- 1352 x W 547.861.1:615.771.7 L 1 — 10,51
 Bahner C. T., Norton L. L. (Chemical Laboratories of Carson/Newman College, Jefferson City, Tenn). **O pewnych czwartorzędowych solach pirazyny.** „Some quaternary salts of pyrazine“. *J. amer. chem. Soc.* Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 2881, A4; 1, 5 str., 1 tab., 5 poz., bibl. — Otrzymano szereg czwartorzędowych soli pirazyny, ważnych ze względu na ich ewentualne zastosowanie do leczenia raka. Sole powstawały w reakcji pomiędzy pirazyną i odpowiednią pochodną chlorowcą. Okazało się, że reagują jedynie dwa atomy wodoru w pirazynie.
- 1353 x W L 1 — 10,51
 547.26-122-211:547.533-26-122:547.821.3.07:547.821-211-26
 Fürst H., Jelesaroff I. (Org-chem. Institut der Technischen Hochschule, Braunschweig). **Estry kwasu pikolinowego i wyższych alkoholi i ich pochodne o czynnym kalenicie.** „Picolinsäureester höherer Alkohole und ihre kationaktiven Derivate“. *Arch. Pharm., Weinheim, kwart.*, t. 283, Nr 4, 50, s. 238, B5; 5, 5 str. 1 tab., 17 poz. bibl. — Otrzymano estry kwasu pikolinowego i niektórych wyższych alkoholi o łańcuchu normalnym. Przez działanie estru metylowego kwasu toluenosulfonowego i siarczanu dwumetylu na omawiane substancje otrzymano czwartorzędowe sole amoniowe estrów kwasu pikolinowego. Substancje poddano próbom bakteriologicznym.
- 1354 x W 542.921.5:547.943-211.07:615.9 L 1 — 10,51
 Findlay S. P., Small L. F. (National Institutes of Health, Bethesda, Md.). **Otrzymywanie i degradacja 6-metylokodeiny.** „The preparation and degradation of 6-methylcodeine“. *J. amer. chem. Soc.*, Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 3249, A4; 2, 5, str., 1 tab., 10 poz. bibl. — 6-Metylokodeinę otrzymywano przez działanie litometylu na kodeinon. Określono własności chemiczne substancji. Degradacja przebiega podobnie do degradacji kodeiny. Próby na myszach wykazały dwukrotnie silniejsze działanie analgetyczne, niż w przypadku kodeiny, natomiast toksyczność 6-metylokodeiny jest trzy razy większa, niż substancji macierzystej.
- 1355 x W 547.781.1-211/-213.07 L 1 — 10,51
 Westfelt L. N. (Centrallaboratoriet, Astra, Södertälje, Sweden). **Nowe sole benzylopenicyliny z organicznymi zasadami.** „New salts of benzylpenicillin with organic bases“. *Acta chem. scand.*, København, 10 X rocz., t. 5, Nr 2, 51, s. 327, B5; 1, 5 str. 1 tab., 9 poz. bibl. — Opracowano syntezę benzylopenicyliny z szeregiem zasad organicznych. Opisano szczegółowo metodę otrzymywania soli 2-propyloimidazolinowej. Podano własności fizyczne, biologiczne, oraz wyniki analiz soli 2-metyloimidazolinowej, 2-etylo-4-5/-metyloimidazolinowej oraz 2-propylo-4-5/-metyloimidazolinowej.
- 1356 x W 547.943.07 L 1 — 10,51
 Shepard E. R., Noth J. F. (Lilly Research Laboratories Indianapolis, Indiana). **Otrzymywanie niektórych homologów papaweryny.** „Preparation of some homologs of papaverine“. *J. amer. chem. Soc.*, Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 10, paźdz. 50, s. 4364, B5; 4 str., 3 tab., 11 poz. bibl. — Z 16 możliwych metoksy - etoksy homologów papaweryny znane były dotychczas, poza papaweryną, jedynie 3 substancje. Otrzymano 15 etoksymetoksy homologów papaweryny i zbadano ich własności terapeutyczne. 6, 7 - dwumetoksy- i 6-etoksy - 7 - metoksy - izochinolinoliny wykazały lepsze własności, niż papaweryna. Zależność działania preparatu jako terapeutyku, od jego budowy jest tu bardzo słabo zaznaczona.
- 1357 x W 547.869.024-466.2 L 1 — 10,51
 Dahlbom R., Ekstrand T. (Centrallaboratoriet, A B Astra, Södertälje, Sweden). **10-Aminoacylofenotiazyny. I. Pochodne aminoacetylu i aminopropionylu.** „10-Aminoacyl phenothiazines. I. Aminoacetyl and aminopropionyl derivativer“. *Acta chem. scand.*, København, 10 X rocz., t. 5, Nr 1, 51, s. 102, B5; 12 str., 1 wykr., 2 tab., 18 poz. bibl. — Opisano syntezę 29 różnych 10-aminoacetylo- i 10-aminopropionylfenotiazyn. Syntezę przeprowadzono, działając na fenotiazynę chlorkiem chloroacetylu, bromkiem α - bromopropionylu, chlorkiem β - chloropropionylu i chlorkiem α, β - dwubromopropionylu. Otrzymane chloroacylofenotiazyny reagowały z pierwszo - i drugorzędowymi aminami, dając 10-aminoacylofenotiazyny. Zbadano własności farmakologiczne otrzymanych związków, oraz widma absorpcyjne niektórych spośród nich.
- 1358 x W 547.587.12.64:615.724.8 L 1 — 10,51
 v. Bruchhausen F., Karbe H., Kunz W. (Pharm. Chem. Institut der Techn. Hochschule, Braunschweig). **Od różniczenie kwasu 5-amino-salicylowego od 4-amino-salicylowego (PAS), oraz kilka uwag o próbach: indofenolowej i vlezenebeeka.** „Unterscheidung von 5-Amino-salicylsäure von 4-Aminosalizylsäure (PAS) nebst einigen Bemerkungen zur Indophenol - und Vlezenebeck - Probe“. *Arch. Pharm., Weinheim.*, t. 283/55, Nr 2, 50, s. 110, B5; 6 str., 2 poz. bibl. — Podano metody otrzymywania kwasu 4-amino- i 5-aminosalicylowego. Różnią się temperaturami topnienia i rozkładu. Próby: indofenolową i Vlezenebeeka daje tylko kwas 5-amino-salicylowy. Znaczenie lecznicze w gruźlicy posiada tylko kwas 4-amino-salicylowy.
- 1359 x W 547.588.11:547.582.4:615.7 L 1 — 10,51
 Kindler K., Schrader K. (Institut für pharmazeutische Chemie, Universität Hamburg). **Nowa droga syntezy cyjanków benzylowych, farmakologicznie czynnych.** „Über eine neuen Weg zum Aufbau von pharmakologisch wichtigen Benzylcyaniden“. *Arch. Pharm. Weinheim.* t. 283/55. Nr 3, 50, s. 190, B5; 3 str., 1 tab., 2 poz. bibl. — Z aromatycznych aldehydów otrzymano nityrle kwasu o-karboetoksymigdałowego; z nityrli otrzymano następnie szereg cyjanków benzyłu.

Technologia Organiczna

- 2 — $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$
 4 — $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$
 3,4 — $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$
 3,4,5 — $(\text{CH}_3\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$
 3,4 — $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$
 4 — $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$

Określono ich temp. wrzenia i topnienia.

VII. J. Agrochemia

1360 x W 542.951.1:547.587.51:599.32:615.9

Seidman M., Robertson D. N., Link K. P. (Dep. of Biochemistry, University of Wisconsin). **Studia nad 4-hydroksykumarynami. X. Acylowanie 3-(α -fenylo- β -acetyloetylo)-4-hydroksykumaryny.** „Studies on 4-hydroxycoumarins. X. Acylation of 2-(α -phenyl- β -acetyloethyl)-4-hydroxycoumarin“. J. Am. Chem. Soc., Easton, Pa, mies., t. 72, Nr 11, list. 50, s. 5193, B 5, 2 str. 10 poz. bibl. — Stwierdzono, że 4-hydroksykumaryny, prócz czynności przeciwskrzepowej, wykazują także silne działanie gryzoniobójcze. 3-(α -fenylo- β -acetyloetylo)-4-hydroksykumaryna wykazuje silne i szybkie działanie gryzoniobójcze. Podano ulepszoną syntezę tego związku i szeregu pochodnych estrowych. Wykazano budowę otrzymanych związków.

1361 x W 542.944.5:547.636-539.2

Awe W., Reinecke I. (Pharmazeutisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Braunschweig). **Działanie chloru na α , α -bis (4-chloro-fenylo)- β , β , β -trójchloro-etan (DDT).** „Über die Einwirkung von Chlor auf α , α -bis (4-chlor-phenyl β , β , β -trichloräthan (DDT)“. Arch. Pharm., Weinheim, t. 283/55, Nr 3; 50, s. 162, B 5; 4 str., 10 poz. bibl. — Chlorowanie DDT prowadzi do otrzymania α , β , β , β -tetrachloro α , α -bis(4-chloro-fenylo)-etanu. Produkt ten został określony przez oznaczenie chloru, punktu topnienia, oraz jego pochodnej, a mianowicie β , β -dwuchloro, α , α -bis (4-chloro-fenylo) etylenu. Zbadano również produkty uboczne, powstałe podczas chlorowania DDT.

1362 x W 547.636-539.2:621.798:648.7

Nowy wypróbowany materiał owadobójczy do opakowań. „New Insectproof Material for Packaging“. Nature (Lond.), tyg. t. 165, Nr 4186, 21 stycz. 50, s. 100, B 5, 0,5 str. — Opakowanie, składające się z kilku cienkich warstw waty celulozowej, nasyconej DDT powoduje śmierć owada po przebicciu pierwszej warstwy waty. Pomiędzy produktem żywnościowym a warstwą waty jest papier ochronny przed DDT. Ten sposób pakowania jest już w próbach na skalę handlową.

1363 x W 547.657.07 L 1 — 10,51

Siemons J. L., Vignau M. (Laboratoires de Recherches de la Société L'Alimentation Equilibrée). **Notatka laboratoryjna: nowa metoda syntezy kwasu α -naftylo-**

octowego i jego estru metylowego. „Note de laboratoire: nouvelle synthèse de l'acide α -naphtylacétique et de son ester méthylique“. Bull. Soc. Chim. Fr., Paris, 2-mies., Nr 1—2, stycz.-luty 51, s. 90, A4; 1, 5 str., 9 poz. bibl. — Podano pięć dotychczas znanych metod otrzymywania kwasu α -naftylooctowego, oraz opisano nową metodę, pozwalającą na otrzymanie produktu końcowego z większą wydajnością. Jako produktu wyjściowego używano naftalenu. Produktami przejściowymi były α -naftylometryloketon i α -naftyloacetotiomorfolid. Do syntezy zastosowano reakcję Willgerodta-Kindlera.

1364 x W 547.592.1:09:632.9 L 1 — 10,51

d'Aguilar J. **Uwagi o trwałym działaniu toksycznym sześcioclorocykloheksanu w ziemi.** „Remarques sur l'action toxique persistante de l'hexachlorocyclohexane dans le sol“. C. r., Paris, tyg., t. 231, Nr 23, 6 grud. 50, s. 1352, A4; 2 str., 1 tab., — Dzięki doświadczeniom i obserwacjom w terenie wykazano, że sześcioclorocykloheksan zachowuje swoje własności toksyczne wobec larw Agriotes przez przeszło 4 lata. Stężenie produktu technicznego wynosiło 15—30 kg/1 ha.

1365 x W 547.292-678.2-114.07:581.04:547.293-678.2-114.07 L 1 — 10,51

Kalopissis G., Gault H. **Badania nad pochodnymi acenaftenu.** „Recherches dans la série de l'acénaphthène“. C. r., Paris, tyg., t. 231, Nr 23, 6 grud. 50, s. 1310, A4; 2 str., 6 poz. bibl. — Otrzymano trzy kwasy: 1) bromo-5 acenafteno-1-octowy; 2) bromo-5-acenafteno-1-propionowy; 3) acenaftoksy-5-octowy. Podano sposoby otrzymywania tych kwasów oraz ich punkty topnienia. Zbadano ich czynność jako fitohormonów. Otrzymano również pochodne bromowe kilku utlenionych pochodnych tych kwasów.

1366 x W 632.951.001.4 L 1 — 10,51

Goldberg M. **Aktywatory rozszerzają stosowanie nietrujących środków owadobójczych.** „Synergists widen scope of non-toxic insecticides“. Chem. Inds., mies., t. 67, Nr 4, paźdz. 50, s. 578, A4; 2, 5 str., 5 fot. — Omówienie badań prowadzonych nad wynalezieniem najskuteczniejszego rozpuszczalnika — aktywatora dla pyretrum. Przedstawiono przewidywania rozwojowe.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

1367 x W 536.241:66.081 L 1 — 10,51

Gamson B. W. (Great Lakes Carbon Corp., Chicago, Illinois). **Przenoszenie ciepła i przenikanie masy. Układy płyn - ciało stałe:** „Heat and mass transfer. Fluid-solid systems“ Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 1, stycz. 51, s. 19, A4; 10 str., 12 wyk., 16 poz. bibl. — Rozpatrzono przepływ płynów przez złożę nieruchome i ruchome ciała stałego (proces fluidyzacji). Podano metodę korelacji współczynników przenoszenia ciepła i przenikania masy, oraz uogólnione równania na przenoszenie ciepła i przenoszenie masy między powierzchnią reaktora a fluidyzowanym złożem. Dane doświadczalne różnych autorów wykazują odchylenia rzędu $\pm 10\%$ od wartości obliczonych za pomocą równań współczynnikowych, oraz $\pm 20\%$ dla równań pozostałych.

Inżynieria Chemiczna

1368 x W 541.013.3:66.061.4:664.1 L 1 — 10,51

Treybal R. E. (New York University, New York). **Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalników**. „Solvent extraction“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 43, Nr 1, stycz. 51, s. 79, A4; 6, 5 str., 1 tab., 235 poz. bibl. — Główne kierunki prac dotyczących ekstrakcji w latach 1949/50; określenie równowag (szczególnie w układach trójskładnikowych), ekstrakcja w wieżach z wypełnieniem i skruberach, zastosowanie ekstrakcji do: rozdzielania węglowodorów aromatycznych od nasyconych, wyodrębniania penicyliny z roztworów pofermentacyjnych, ciągłej hydrolizy tłuszczów. W zakresie ekstrakcji układów ciała stałe - ciecz: otrzymanie olejów z nasion oleistych, gliny z bauksytu oraz nowe konstrukcje baterii dyfuzyjnej do buraków cukrowych.

1369 x W 532.5:621.649:66.081 L 1 — 10,51

Leva M., Weintraub M. (Bureau of Mines, Bruceton, Pa.). **Dynamika płynów**. „Fluid dynamics“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 43, Nr 1, stycz. 51, s. 90, A4; 9 str., 344 poz. bibl. — Zestawienie prac za lata 1949 — 50, dotyczących dynamiki płynów, m. in.: 1) przepływu płynów przez aparaturę (tarcie, przepływ płynu a przepływ ciepła, układy dwufazowe w ruchu, hydrodynamika wypełnień); 2) fluidyzacji (własności ukł. fluidalnego, zastosowania); 3) wyznaczania i obliczania lepkości płynów, pomiarów szybkości przepływu gazu i cieczy; 4) urządzeń mechanicznych (przewody rurowe, ich obliczanie i konstrukcja, pompy, kompresory).

1370 x W 536.24:662.987.1:662.743 L 1 — 10,51

Skaperdas G. T. (The M. W. Kellogg Co., New York, N. Y.). **Przenikanie ciepła**. „Heat transfer“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 43, Nr 1, stycz. 51, s. 99, A4; 3,5 str., 86 poz. bibl. — Prace z zakresu przenikania ciepła za lata 1950 (częściowo 1949) dotyczą głównie konwekcji, wrzenia, skraplania i aparatury technicznej (nowe typy wymienników ciepła dla niskich i umiarkowanych temperatur, mechaniczne chemiczne oczyszczanie powierzchni przenikania ciepła w wymiennikach, aparatura cieplna w instalacji uwodorniania węgla).

1371 x W 658.28:66.023:66.073 L 1 — 10,51

Wright R. E. (Monsanto Chemical Co., St. Louis 4, Mo.). **Transport materiałów**. „Materials handling“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies. t. 43, Nr 1, stycz. 51, s. 108, A4; 3 str., 5 fot., 31 poz. bibl. — Ostatnie postępy w technice transportu materiałów w przemyśle chemicznym: pompy do cieczy unoszącej ciała stałe (np. woda z burakami cukrowymi, owocami itp.), cechujące się bezopatkowymi wirnikami, pompy do materiałów półstałych, konwejerzy i specjalne wózki uchwytywne, zbiorniki laboratoryjne do przechowywania ciekłego wodoru i helu.

1372 x W 541.012.6:621.920:663.1 L 1 — 10,51

Rushton J. H. (Illinois Institute of Technology, III.). **Mieszanie**. „Mixing“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 43, Nr 1, stycz. 51 s. 111, A4; 3 str., 1 fot., 39 poz. bibl. — Zestawienie prac za rok 1950, dotyczących postępow procesy mieszania, m in. charakterystyka mieszadeł (zużycie mocy a efekt mieszania, nowe typy mieszadeł), teoria procesu i stosowanie mieszania gaz-ciecz w przemyśle farmaceutycznym (produkcja antybiotyków).

1373 x W 66.0.48.37.001 1:66.074.511.001.1 L 1 — 10,51

Pratt H. R. C. **Projektowanie absorpcyjnych i destylacyjnych kolumn z wypełnieniem**. Część II. „The design of packed absorption and distillation columns. Part II“. Industr. Chemist, London, mies., t. 26 Nr 310, list. 50, s. 470, A4; 4, 5 str., 1 wykr., 2 tab. — Podstawowe elementy projektowania kolumn absorpcyjnych i destylacyjnych z wypełnieniem, podane w części I, zastosowano do obliczenia kolumn destylacyjnych dla układów dwu- i wieloskładnikowych. Obliczanie średnicy i wysokości kolumny, ilości pólki teoretycznych i wysokości wypełnienia.

1374 x W 66.048.32.001 L 1 — 10,51

Cichelli M. T., Weatherford W. D., Jx., Bowman J. R., i inni (Mellon Institute of Industrial Research, Pittsburgh, Pa.). **Dwuskładnikowa destylacja periodyczna**. „Binary batch distillation“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 12, grudz. 50, s. 2502, A4; 9 str., 12 wykr., 1 tab., 4 poz. bibl. — Opracowano równania teoretyczne, wiążące liczbę pólki, stopień deflegmacji i (nowowprowadzony) wskaźnik dokładności rozdzielania. Równania powyższe i wykonane na ich podstawie wykresy są pomocne przy racjonalnym projektowaniu kolumn i prowadzeniu procesu periodycznej destylacji mieszaniny dwuskładnikowej, jeżeli dany jest żądany stopień rozdzielania oraz skład surowki i względna lotność składników.

1375 x W 536.24.083:532.542.4 L 1 — 10,51

Leva M. (Offices of Synthetic Liquid Fuels, Bureau of Mines, Bruceton Pa.). **Przenoszenie ciepła w rurach z wypełnieniem**. „Packed — tube heat transfer“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 12, grud. 50, s. 2498, A4; 4 str., 1 rys., 7 wykr., 2 tab., 8 poz. bibl. — Badano przenoszenie ciepła w rurach z wypełnieniem, charakteryzujących się dużym stosunkiem średnicy wypełnienia do średnicy rury ($d/D > 0,35$). Oznaczone współczynniki przenoszenia ciepła są stosunkowo wysokie w porównaniu ze współczynnikami, obliczonymi według równania, wyprowadzonego na podstawie wcześniejszych doświadczeń dla małych d/D . Stwierdzono, że w zakresie wykonanych doświadczeń średnica rury nie ma wpływu na współczynnik przenoszenia ciepła. Omówiono jakościowo zjawisko efektu kanałowego podczas przepływu płynu w rurach wypełnionych.

1376 x W 66.073.8:66.074.511.001:532.72 L 1 — 10,51

Bonilla C. F., Mottes J. R., Wolf M. (Columbia University, New York, M. Y.). **Współczynniki nawilżania powietrza w wieżach natryskowych**. „Air humidification coefficients in spray towers“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 12, grud. 50, s. 2521, A4; 4, 5 str., 1 fot., 5 wykr., 2 tab., 15 poz. bibl. — Badano pracę trzech małych dyszek natryskowych, o różnych średnicach, przy rozpylaniu wody w powietrzu w pustej wieży (średnicy 3 stopy). Wyznaczono współczynniki przenikania masy dla układu powietrze-woda przy różnych szybkościach, stosowanych zwykle w skruberach. Wyprowadzono równania empiryczne, określające wpływ szybkości przepływu i wysokości wieży na współczynnik przenikania masy (dla temp. 75°F). Wyniki pracy mogą być użytkowane przy projektowaniu skruberów dla mycia różnych gazów z powietrza za pomocą natrysku wodnego z tym warunkiem, że decydującym czynnikiem procesu jest opór warstewki gazu.

1377 x W 66.022--932:621.929 L 1 — 10,51

Jones R. W. (Monsanto Chemical Co., Springfield, Massachusetts). **Ogólna analiza graficzna reakcji**

Inżynieria Chemiczna

ciągłych w serii mieszalników. „A general graphical analysis of continuous reactions in series of agitated vessels“. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 1, stycz. 51, s. 46, A4; 3 str., 1 rys., 3 wykr., 16 poz. bibl. — W projektowaniu procesów fabrycznych na wielką skalę istnieje oczywista dążność do realizacji metody ciągłej. Wyniki badań laboratoryjnych odnoszą się przeważnie do sposobów periodycznych prowadzenia reakcji i wykorzystanie ich do projektowania procesu ciągłego jest b. trudne. Metody szacowania charakterystyki układów, złożonych z serii pracujących w sposób ciągły reaktorów, zostały już podane uprzednio (Mac Mullin i Weber, Brothman). Metody obu autorów są w zasadzie stosowalne, ale wymagają skomplikowanych obliczeń dla reakcji nieznanej rzędu. Opisano prostą, ogólną metodę graficzną analizy problemu, która może znaleźć szerokie zastosowanie przy przechodzeniu od wyników prób periodycznych do projektowania procesu ciągłego w serii mieszalników.

1378 x W 66.048.37—5 L 1 — 10,51

Kolling H., Tramm H., (Laboratorium der Ruhrchemie A. G., Oberhausen - Holten). **Urządzenie regulacyjne pracujących w sposób periodyczny i ciągi laboratoryjnych i półtechnicznych kolumn frakcjonujących.** „Regeleinrichtungen bei diskontinuierlich und kontinuierlich arbeitenden Fraktionierkolonnen für Laboratorium und halbtechnischen Betrieb“. Chemie, Ing. Techn., Heidelberg, 2-tyg., t. 21, Nr 1/2, stycz. 49, s. 9, A4; 6 str., 1 fot., 8 rys., 7 poz. bibl. — Omówiono następujące urządzenia regulacyjne pracujących w sposób periodyczny i ciągi kolumn destylacyjnych: regulacja stopnia izolacji kolumny, ilości pary, próżni, ilości wprowadzanej cieczy surowej, oraz temperatury na górze kolumny. Dzięki tym urządzeniom instalacja pracuje w zasadzie w sposób automatyczny.

1379 x W 66 047.791.1 L 1 — 10,51

Marschall W., Runjr., Seltzer E. (University of Wisconsin, Madison, Wisconsin; Continental Foods, Inc., Hoboken, N. J.). **Podstawy procesu suszenia przez rozpylenie. Część I. Podstawy procesu.** „Principles of spray drying. Part I — Fundamentals of spray — dryer operation“. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 46, Nr 10, październ. 50, s. 501, A4; 8 str., 7 fot., 2 rys., 3 wykr. — omówiono proces suszenia w stanie rozpylonym, wymieniając wady i zalety systemu oraz jego podstawy. Przedyskutowano szczegółowo trzy problemy: sposoby rozpylania cieczy, suszenie kropelek i mieszanie się substancji rozpylonej z gazami.

1380 x W L 1 — 10,51
536.66.004.14:621.1.016.4:621.43.016.4

Cubberly R. (Foster Wheeler Corp., New York). **Odzyskiwanie ciepła ma niemal nieograniczone możliwości.** „Waste heat recovery has almost limit less possibilities“. Chem. Engng. New York, mies., t. 57, Nr 5, maj 50, s. 140, A4; 6 str., 3 fot., 4 rys., 1 wykr. — Omówiono czynniki określające zmniejszanie strat ciepłych i nowoczesne urządzenia do odzyskiwania ciepła unoszonego: 1. przez gazy kominowe (ekonomiczery, kotły parowe specjalnej konstrukcji, ognio — wodnorurkowe, przegrzewacze); 2. przez gazy odlotowe (spaliny) z silników wysokoprężnych. Podano przykłady odzyskiwania ciepła i materiałów (siarki) w typowych procesach chemicznych (fabrykacja kwasu siarkowego, celulozy siarczynowej, synteza amoniaku).

1381 x W 629.93:621.51:66.012.32:66.048.2 L 1 — 10,51

Kayan C. F. (Department of Mechanical Engineering, Columbia University, New York). **Możliwości zastosowania termokompresji dla wykorzystania ciepła odlo-**

towego. „Heat pump expected to find use in waste heat recovery“. Chem. Engng., New York, mies., t. 57, Nr 5, maj 50, s. 146, A4; 2 str., 5 wykr., 8 poz. bibl. — Ogólny przegląd dotychczas stosowanych metod wykorzystywania ciepła odlotowego cieczy (przede wszystkim wody). Zastosowanie w tym wypadku termokompresji daje nowe możliwości. Omówiono zasadę działania tego rodzaju urządzenia, przeprowadzono analogię z urządzeniem chłodniczym, opisano pracę urządzenia przemysłowego, podano rozważania termodynamiczne oraz konkretny przykład liczbowy zastosowania termokompresji do wykorzystania ciepła wody odlotowej.

1382 x W 536.2:621.181.5

Cummings G. H., West A. S. (Rohm a. Haas Company, Philadelphia, Pa.). **Dane przenoszenia ciepła dla kotłów z płaszczem i węzownicą.** „Heat transfer data for kettles with jackets and coils“ Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 11, list. 50, s. 2303; A 4; 11 str., 1 rys., 9 wykr., 6 tab., 6 poz. bibl. — Ogólną metodę korelacji danych przenoszenia ciepła rozszerzono na warunki konwekcji wymuszonej w zbiornikach z mieszadłem turbinowym, zaopatrzonych w płaszcz grzejny i węzownicę. W części doświadczalnej oznaczono współczynniki przenoszenia ciepła dla sześciu cieczy o bardzo różnych własnościach fizycznych i termicznych (woda, toluen, alkohol izopropylowy, glikol etylenowy, glicerol, olej mineralny) oraz dla dwóch układów ciec-ciało stałe i dwóch układów ciec-ciecz. Otrzymane wyniki oraz dane innych autorów skorelowano równaniami empirycznymi typu $Nu = f(Re, Pr)$, które mogą służyć dla inżynierskich obliczeń współczynników przenoszenia ciepła z dokładnością $\pm 20\%$, dla podobnych aparatów.

1383 x W 531.8:621.926.52:66.022

Chennel D. R. **Działanie młynów kulowych.** „The operation of ball mills“. Industr. Chemist, London, mies., t. 27, Nr 313, luty 51, s. 69, A 4; 5 str., 3 fot., 6 wykr., 2 tab., 4 poz. bibl. — Zaletami młynów kulowych są m. in. małe koszty inwestycyjne, możliwość dostosowania do żądanych warunków rozdrobnienia, możliwość suchego lub mokrego mielenia. Sprawność mielenia w młynach kulowych zależy od szeregu czynników, jak: stopień wypełnienia (załadowania) młynka, objętość i wielkość kul, szybkość obrotów bębna, przyczepność materiału i in. Omówiono ilościowy wpływ tych czynników, ilustrując odpowiednie zależności przy pomocy wykresów. Wskazówki te mogą być pomocne przy wyborze i eksploatacji młynów kulowych.

IX. APARATURA

IX. A. Aparatura laboratoryjna

1384 x W 663.634.1 L 1 — 10,51

Holmes F. E. (Clinical Laboratory, Christ Hospital, Cincinnati, Ohio). **Aparat destylacyjny do otrzymywania czystej wody.** „Distilling apparatus for production of pure water“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 10, 15 październ. 49, s. 1236, A4; 2,5 str., 1 rys., 2 tab., 6 poz. bibl. — Prosty aparat destylacyjny, dający wodę o dużym stopniu czystości. Kontakt skropelin ze szkłem jest zredukowany do minimum.

Aparatura Z

1385 x W 542.8 L1 — 10,51

Cooper W. Ch., Wright M. M. (Princeton University, Princeton, N. J.). **Rtęciowa elektroda kropłowa.** „Dropping mercury electrode apparatus“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 22, Nr 9, wrzes. 50, s. 1213, A4; 1 str., 1 rys., 8 poz. bibl. — Opisano zestaw do elektrody kropłowej. Zaletą zestawu jest brak jakichkolwiek połączeń gumowych lub innego tworzywa poza szkłem. Ustalanie poziomu rtęci na żądanej wysokości jest łatwe i szybkie.

1386 x W 545.71 L1 — 10,51

Schwartz F. A. (Koppers Company, Inc., Mellon Institute, Pittsburgh, Pa.). **Flaszka Mariotte'a do pomiaru szybkości gazów.** „Rate - indicating Mariotte bottle“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 22, Nr 9, wrzes. 50, s. 1214, A4; 2,5 str., 3 rys., 2 wykry. — Szkic i opis zmodyfikowanej flaszki Mariotte'a, umożliwiającej dokładny pomiar i dawkowanie gazu o szybkości przepływu poniżej 100 ml gazu/min.

1387 x W 535.322.4:545.84 L1 — 10,51

Thomas G. R., O'Konski C. T., Hurd Ch. D. (Northwestern University, Evanston, Ill.). **Samopiszący refraktometr przepływowy.** „Automatically and continuously recording flow refractometer“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 22, Nr 9, wrzes. 50, s. 1221, A 4; 2,5 str., 3 rys., 1 wykry., 4 poz. bibl. — Opis i schemat samopiszącego refraktometru przepływowego, mającego zastosowanie w analizie adsorpcyjnej.

1388 x W 535.417:545.71/72 L1 — 10,51

Gawrilow D. W. **Techniczny, przenośny interferometr gazowy.** „Технический, переносный газовый интерферометр“. Zawod. Łab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 7, lip. 50, s. 836, B 5; 7 str., 9 rys. — Zastosowano techniczny interferometr gazowy do oznaczania stężenia metanu, etanu, par benzyny i innych gazów w powietrzu. Przyrząd może służyć również do oznaczania zawartości innych gazów, jak SO₂, H₂S, CO₂, H₂, par benzenu, gazoliny itp. Omówiona jest budowa przyrządu, schemat przebiegu promieni w przyrządzie, dokonywanie pomiaru oraz schemat drogi analizowanego gazu.

1389 x G 620.115.23:546.14.04 L1 — 10,51

Haslam J., Williamson A. T. **Część V. Aparat do ilościowego oznaczania lotnych substancji rozpuszczonych.** „Part V. Apparatus for the quantitative estimation of volatile solutes“. Analyst, London, mies., t. 75, Nr 892, lip. 50, s. 383, B 5; 3,5 str., 2 rys., 3 poz. bibl. — Urządzenie do pobierania próbek roztworów wodnych, zawierających wolny brom. Metoda pozwala uniknąć strat, spowodowanych lotnością par bromu.

IX. C. Aparatura fabryczna

1390 x W 66.048.28:663.632.8:665.52 L1 — 10,51

Hall W. A., Weston R. F. (The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa.). **Zabezpieczenie przeniesienia ciepła przez (chemiczne) traktowanie wody chłodzącej.** „Maintenance of heat transfer by cooling water treatment“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa.,

mies., t. 41, Nr 7, lip. 49, s. 140, A 4; 3 str., 6 wykry., 4 tab., 7 poz. bibl. — Zauważono, że sprawność skraplaczy przeponowych w rafineriach nafty ulega często znacznemu zmniejszeniu wskutek zarastania powierzchni rurek wodnych szlamem, składającym się z pewnych bakterii. Nagromadzenie szlamu w ilości 0,68 g/stopę kw. powierzchni rur (licząc na suchy szlam) powoduje zmniejszenie sprawności cieplnej o 33%. Powstawaniu szlamu można zapobiec przez chlorowanie lub fenolowanie wody chłodzącej.

1391 x W 66.02:542.2:621.51:621.892:665.511 L1 — 10,51

Rozwój techniki. „Technical Developments“. Petroleum (London) mies., t. 13, Nr 10, paźdz. 50, s. 267, A 4; 2 str., 4 fot., 2 rys. — Omówiono m. in. nowy kompresor powietrzny, wskaźnik do oznaczania zanieczyszczeń w oleju, nowe typy termometrów laboratoryjnych, metodę uszczelniania wieży destylacyjnej, nowe smary do okrętów, aparat do badania wybuchowości gazów, wykładanie fibry ciśnieniowych zbiorników do transportu skroplonych gazów z ropy naftowej.

1392 x W 66.048.37 L1 — 10,51

Oddzielanie zawiesin (w parach) przez użycie siatek drucianych. „Entrainment Separation by Use of Wire Mesh“. Petroleum Processing, Cleveland, mies., t. 5, Nr 7, lip. 50, s. 719, A 4; 1 str., 2 rys. — Zastosowanie tkanych siatek w wieżach destylacyjnych poniżej i powyżej pólki do zatrzymywania drobnych kropelek cieczy porożanych z parami zmniejsza straty cieczy i podwyższa sprawność wieży. Krytyczne szybkości przepływu par w wieży.

1393 x W 66.023:66.073:621.6.02 L1 — 10,51

Davis G. J. **Użycie handlowych gazów skroplonych.** „Handling of Commercial Liquefied Gases“. Ind. Chemist, London, mies., t. 26, Nr 305, czerw. 50, s. 263, A 4; 6 str., 2 fot., 2 rys., 1 wykry., 2 tab., 14 poz. bibl. — Omówienie techniki użycia i magazynowania handlowych gazów skroplonych (amoniak, chlor, propan, dwutlenek węgla, acetylen, etylen, metan, tlen i azot). Materiały konstrukcyjne dla zbiorników: (miękką stal traci poniżej -80°C swe własności wytrzymałościowe), stali specjalne z zawartością Ni, Mo. Izolacje zbiorników, typy zbiorników stałych, zbiorniki transportowe dla gazów skroplonych. Rurociągi i przepompowywanie. Odparowalniki gazów skroplonych.

1394 x W 621.365:669.04:621.35 L1 — 10,51

Rozwój pieców elektrycznych (głównie karbidowych) w elektrometalurgii i elektrochemii. „L'Évolution des fours électriques d'électrometallurgie et d'électrochimie et principalement du four à carbure de calcium“. J. Four Elec., Paris, mies., t. 59, Nr 2, marz. — kwiec. 50, s. 35, A 4; 2 str., 2 poz. bibl. — Zależność od gatunku produktu; udoskonalanie warunków pracy. Podano wskaźniki techniczne dla pieców różnych wielkości. Piece o mocy 30.000 KW nie są ostatnim etapem rozwoju.

1395 x W 621.51 L1 — 10,51

Biolley A. (Gebr. Sulzer A. G., Winterthur, Schweiz). **Sprężarki tłokowe dostarczające wolne od oleju powietrze i gaz.** „Kolbenverdichter für ölfreie Förderung

Aparatura

von Luft und Gasen". *Chemie Ing. — Techn.*, Heidelberg, 2-tyg., t. 21, Nr 3/4, luty 49, s. 67, A 4; 1 str., 1 rys. — Opisano sprężarkę tłokową, pracującą z niesmarowanym tłokiem i dławicami. Szczelność osiąga się przez zastosowanie uszczelnień labiryntowych. Dzięki temu sprężane medium zachowuje pierwotną czystość, co umożliwia zastosowanie kompresora w przemyśle chemicznym i spożywczym tam, gdzie zależy na całkowicie czystych gazach.

IX. D. Materiały konstrukcyjne

1396 x W 620.191:669.15-194:669.292 L1 — 10,51

Fontana M. G. **Korozja.** „Corrosion“ *Ind. Eng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 10, paźdź. 50, s. 65, A 4; 1,5 str., 3 fot., 1 poz. bibl. — Stale specjalne zawierające wanad ulegają w pewnych warunkach przyspieszonej korozji przez utlenianie. Np. próbki stali chromowo-wanadowej badane w temperaturze 1650°F. wykazują większą korozję, niż zwykła stal.

1397 x W 66.023.3:666.774 L1 — 10,51

Koegel L. **Ceramiczne kwasoodporne wyłożenia w bejcowaniu.** „Revêtement céramiques antiacides dans les décapages“ *Métaux et Corrosion*, Saint-Germain-en-Laye, mies., t. 25, Nr 297, maj 50, s. 135, A 4; 8 str., 1 fot., 9 rys. — Instalacje i ich konstrukcje. Zbiorniki, kanały spustowe, instalacje zubożniania, rekuperacji, zbiorniki kwasów. Wieże absorpcyjne, przewody.

1398 x G 669.14.018.321 L1 — 10,51

Guitton L. **Jak wybrać stal nierdzewną.** „Comment choisir un acier inoxydable“ *Métaux et Corrosion*, Saint-Germain-en-Laye, mies., t. 25, Nr 298, czerw. 50, s. 164, A 4; 6 str., 5 fot. — Stale dla transportu, farbiarstwa, przemysłu lotniczego, farmacji, przemysłu spożywczego, naftowego, do stosowania na zimno i na gorąco.

1399 x G 669.15-198:669.782 L1 — 10,51

Léfébure R. **Przyczynki do badania żelazokrzemów nierdzewnych.** „Contribution à l'étude des ferrosiliciums inoxydables“ *Métaux et Corrosion*, Saint-Germain-en-Laye, mies., t. 25, Nr 295, marz. 50, s. 67, A 4; 17 str., 2 poz. bibl. — Własności fizyczne i chemiczne oraz odporność żelazokrzemów na działanie kwasu solnego, wody królewskiej, kwasu azotowego, siarkowego, fosforowego, octowego, zasad, roztworów chlorków i siarczanów w różnych temperaturach. Zastosowanie żelazokrzemów.

1400 x G 669.1:539.32:546.11 L1 — 10,51

Bastien P., Azou P. **Wpływ wodoru na elastyczność i nieelastyczność żelaza i stali.** „Influence de l'hydrogène sur l'élasticité et l'inélasticité du fer et de l'acier“ *Métaux et Corrosion*, Saint-Germain-en-Laye, mies., t. 25, Nr 299 — 300. lip. — sierp. 50, s. 137, A4; 1 str. — Wpływ jest drugorzędny. Wodór stopniowo obniża moduł elastyczności.

1401 x W 669.245 L1 — 10,51

Teeple H. O. (The International Nickel Co., Inc., New York, N. Y.). **Nikiel i stopy o dużej zawartości niklu.** „Nickel and high-nickel alloys“ *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa. mies., t. 42, Nr 10, paźdź. 50, s. 1990, A4; 11 str., 303 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej). Opracowana bibliografia obejmuje (rok 1948—49—50) następujące zagadnienia: 1) Nowe stopy niklu i ich zastosowanie w budowie aparatury chemicznej. 2) Własności stopów niklu (fizyczne, mechaniczne i antykorozyjne). 3) Stopy niklu spiekane z proszków (skład, własności i zastosowanie). 4) Produkcja (walcowanie, formowanie, obróbka termiczna). 5) Zastosowania stopów niklu (dla wysokich temperatur, przemysłu naftowego i przemysłu chemicznego).

1402 x W 669.3 L1 — 10,51

Bulow C. L. (Bridgeport Brass Co., Bridgeport, Conn.) **Miedź i jej stopy.** „Wrought copper and cooper-base alloys“ *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa. mies., t. 42, Nr 10, paźdź. 50, s. 1970 A4; 7,5 str., 1 fot., 158 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej). Zestawiona dokumentacja obejmuje: 1) Fizyczne własności miedzi i jej stopów (m.i. w niskich temperaturach). 2) Mechaniczne własności miedzi i jej stopów. 3) Sposoby produkcji. 4) Własności antykorozyjne (mechanizm korozji miedzi, korozja stopów miedź-złoto oraz miedź-srebro, inhibitory korozji miedzi i jej stopów, korozja miedzi i stopów pod wpływem pary wodnej, kwasów tłuszczowych, gazu ziemnego i generatorowego, skroplonego wodoru i azotu, wody morskiej i in.).

1403 x W 669.714:66.02 L1 — 10,51

Verink E. D., Jr., Fritts H. W. (Aluminium Company of America, New Kensington, Pa.) **Stopy glinowe.** „Aluminium alloys“ *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa. mies., t. 42, Nr 10, paźdź. 50, s. 1955, A4; 2 str., 2 fot., 15 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej)). Glin i jego stopy można stosować do budowy zbiorników i aparatury dla: lodowatego kwasu octowego, bezwodnika octowego, kwasów tłuszczowych, stężonego kwasu azotowego (ponad 80% HNO₃), nadtlenu wodoru, azotanu amonu, formaldehydu, tlenu, wody destylowanej, antybiotyków, produktów żywnościowych i in. Zastosowanie glinu i jego stopów, jako materiału konstrukcyjnego wzrasta ze względu na dobre własności antykorozyjne, nietoksyeczność, mały ciężar właściwy i dostępną cenę.

Na żądanie mogą być wykonane za zwrotem kosztów fotokopie publikacji oznaczonych przez „x“ przy kolejnym numerze. Zapotrzebowania należy adresować: Główny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej — Warszawa, ul. Ligocka 8, lub Główny Instytut Chemii Przemysłowej, Dział Dokumentacji — Warszawa, Łączności 8.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, oznaczone przez „G“ — w bibliotece tegoż Instytutu, Oddział w Gliwicach, Sowińskiego 11.