



Żywice włóknotwórcze

M. Wajnryb

Tworzywo przeznaczone do otrzymywania włókien musi mieć dostateczną wytrzymałość, pewną niezbyt wielką rozciągliwość elastyczną i możliwie niską plastyczność w granicach temperatur stosowanych w procesach włókienniczych. Własności te zależą od ciężaru cząsteczkowego polimeru i skomplikowanej struktury krystaliczno-bezpostaciowej włókna, osiągnięcie której możliwe jest tylko przy pewnych typach budowy chemicznej cząsteczki. Pożądane w polimerach włóknotwórczych typy budowy chemicznej zanalizowano na podstawie danych teoretycznych i bogatego materiału eksperymentalnego.

Пластмасса предназначенная для получения волокна должна отличаться достаточной прочностью, не слишком большой эластической растяжимостью и возможно низкой пластичностью в пределах температур применяемых в текстильных процессах. Эти свойства зависят от молекулярного веса полимера и сложного кристаллически-аморфного строения волокна достигаемого только при некоторых типах химического строения молекул. На основании теоретических данных и богатого экспериментального материала рассмотрены соответственные типы химического строения в волокно-образующих полимерах.

Characteristics of plastics suitable for fibre obtaining are: sufficient tensile strength, not too high flexibility and possibly low plasticity in the range of temperature applied in textile processes. These properties depend on the molecular weight of the polymer and on the complicated crystalline-amorphous structure of fibre, which can be only attained by determined types of chemical structure of molecule. A theoretical analysis of chemical structures of polymers suitable for fibre producing, on the basis of existing rich experimental data, is given.

Włókna naturalne wyselekcjonowane w ciągu tysięcy lat odznaczają się własnościami doskonale odpowiadającymi naszym potrzebom: zdolnością do barwienia, chłonnością wilgoci, trwałością, a przede wszystkim własnościami mechanicznymi niezbędnymi dla przędzenia i tkania jak również dla użytkowania otrzymanych tkanin. Zagadnienie wewnętrznej budowy włókien warunkujące te własności od dawna przykuwało uwagę uczonych mimo, że nie miało praktycznego znaczenia dopóki włókna były nam dostarczane przez przyrodę, a nasze możliwości ograniczały się do wyboru włókna najodpowiedniejszego dla danego celu.

Z wynalezieniem jednak sposobów otrzymywania sztucznych włókien zagadnienie to nabrało ogromnej wagi: własności otrzymanych włókien zależały teraz od budowy wewnętrznej, którą można było zmieniać w szerokich granicach początkowo (dla włókien regenerowanych) głównie w sensie budowy fizycznej, a później i w sensie składu chemicznego. Włókna okazały się jedną z form szeroko stosowanych w ostatnim okresie związków wielkocząsteczkowych. Nie wszystkie jednak żywice nadawały się do formowania włókien i nie zawsze otrzymane włókno miało odpowied-

nie własności. Badania teoretyczne i doświadczenie praktyczne w tej dziedzinie pozwoliły ustalić pewne zależności między budową makrocząsteczki a własnościami fizycznymi i mechanicznymi tworzywa, a także typy struktury chemicznej pożądane w tworzywach włóknotwórczych.

Przejdziemy do rozpatrzenia tych zależności.

Własności włókien

Jeśli pominąć wymiary geometryczne: średnicę i długość, które są ważną charakterystyką włókien naturalnych, ale nie mają żadnego znaczenia w sztucznych, to podstawową charakterystykę włókna stanowią własności mechaniczne: wytrzymałość i elastyczność.

Wytrzymałość na rozerwanie jeszcze niedawno stanowiła najbardziej popularną ocenę włókna. Dziś zachowała ona znaczenie tylko dla wyrobów specjalnych jak kordy, liny, gdzie włókno pracuje głównie na rozerwanie. Dla trwałości użytkowej tkaniny wytrzymałość na rozerwanie nie jest wystarczającą charakterystyką. Wiemy przecież, że wełna, która ma wytrzymałość 1—1,7 g/denier, jest w noszeniu bardziej trwała niż bawełna o wytrzymałości 4—6 g/denier czyli czterokrotnie wyższej. Obecnie przyjęto

jako najbardziej bliską ocenę trwałości użytkowej pracą rozerwania, którą otrzymujemy przez całkowanie krzywej siła — wydłużenie. Jeśli porównamy rozciągliwość (wydłużenie rozrywające) wełny (28—50%) i bawełny (5—7%) to wełna znacznie zyska w naszych oczach. Rzeczywiście, w pierwszym przybliżeniu pracę rozerwania możemy obliczyć jako połowę iloczynu wytrzymałości przez wydłużenie. Dla porównania przytoczymy, że nylon posiada wytrzymałość 4,5 do 7 g/denier, a rozciągliwość 18—25%.

Jak z tego wynika bardzo ważną charakterystyką mechanicznych własności włókna jest jego elastyczność, która jest pojęciem dość obszernym i określa się za pomocą kilku liczb, jak wielkość granicznego odkształcenia elastycznego, % sprężystego odkształcenia w całkowitym i wielkość siły na jednostkę odkształcenia. Poza wpływem jej na ogólną trwałość użytkową tkaniny, elastyczność warunkuje trwałość jej kształtu (defasonowanie się wyrobów) i ciepłnoizolacyjne własności. „Ciepło“ wełny zależy nie od niskiego przewodnictwa cieplnego samej wełny jako tworzywa, lecz od jej elastyczności, która nadaje zdolność zachowania ciepłej struktury tkaniny lub dzianiny.

Liczne inne własności włókna jak połysk, charakter powierzchni, kształt przekroju, ciężar właściwy pominiemy tu jako drugorzędne lub niezależne od tworzywa. Omówienia natomiast wymagają sorpcja wilgoci i temperatura mięknięcia — własności, znaczenie których wystąpiło dopiero przy produkcji włókien syntetycznych. Włókna naturalne posiadają zdolność pochłaniania wilgoci, która wpływa na ich własności jak plastyfikator, zmniejszając ich wytrzymałość i zmieniając elastyczność. Szczególnie silny jest wpływ wody na własności mechaniczne włókien regenerowanych celulozowych i kazeinowych, co jest ich poważną wadą. Z drugiej strony zdolność ta jest praktycznie bardzo cenną zaletą, ponieważ nadaje tkaninie zdolność odprowadzania z powierzchni ciała parującej z niego wody i zapobiega nadmiernemu poceniu się. Okazało się, że odprowadzanie pary wodnej z powierzchni ciała odbywa się nie tyle drogą konwekcji przez pory w tkaninie, ile drogą dyfuzji przez włókno. Dlatego tkaniny wykonywane z włókien syntetycznych odznaczających się niską sorpcją wilgoci źle odprowadzają wilgoć mimo porowatej struktury. Odnosi się to nie tylko do tkanin z włókien winylowych, które prawie wcale nie chłoną wilgoci, ale i do nylonu, który w standardowych warunkach (50% wilgoci względnej) chłonie około 4% wody.

Ten ostatni fakt dowodzi, że zdolność przewodzenia wilgoci, zależy nie tylko od ilości wody, którą włókno może pochłoniąć, ale i od innych czynników, jak np. szybkość dyfuzji i szybkość sorpcji, która dla nylonu z jego mało rozwiniętą „szklaną“ powierzchnią jest wyjątkowo niska. Są dane¹⁾, że odpowiednia obróbka powierzchni nylonu może znacznie ulepszyć jego zdolność odprowadzania wilgoci, bardzo ważną ze względów higienicznych.

Zachowanie się włókien syntetycznych w stosunku do wilgoci jest ich piętą achillesową dotychczas nieopanowaną, chociaż w pewnych wypadkach stanowi zaletę, gdyż obecność wody nie osłabia ich mechanicznie. Źłe przewodzenie wilgoci, jak to widać na przykładzie nylonu, zależy jednak nie tylko od budo-

wy chemicznej, ale i od makrostruktury włókien i w szczególności od charakteru powierzchni.

Jeśli chodzi o temperaturę mięknięcia to zagadnienie to nie istniało wcale dla włókien naturalnych, główne składniki których celuloza lub proteiny — są związkami silnie polarnymi. Nie miękają one ani w temperaturach niewiele wyższych ponad 100°, w których prowadzi się procesy barwienia lub wykończalnictwa, ani przy prasowaniu gorącym żelazkiem. W wyższych temperaturach ulegają rozkładowi nie topiąc się.

Polimery natomiast, z których otrzymuje się włókna syntetyczne, wykazują bardzo obszerną skalę polarności i większe różnice własności. Niektóre z nich, nawet z tych, które znalazły praktyczne zastosowanie, posiadają zbyt niską temperaturę topnienia. Np. włókna „Vinyon“ i „P.C.“ posiadają dość znaczną wytrzymałość w zwykłej temperaturze lecz stają się plastyczne już powyżej 60°. Jasne jest, że plastyczność włókna w temperaturach poniżej 100° silnie ogranicza jego zastosowanie. Jedną z najważniejszych zalet nylonu lub steelonu jest ich wysoka temperatura mięknięcia.

Budowa wewnętrzna włókna

Badania rentgenograficzne włókien naturalnych wykazały istnienie w nich części krystalicznych, które nazywamy micellami albo krystalitami. Z porównania rozmiarów krystalitów i cząsteczek chemicznych tworzących włókno wynikało, że cząsteczki są większe od krystalitów. Ta pozorna sprzeczność pozwoliła odtworzyć właściwy charakter struktury krystalicznej włókien. Rozmiary cząsteczek były ustalone np. dla celulozy w roztworze przy pomocy wielu metod. Istnieją niezbita dowody, że są to rzeczywiste cząsteczki chemiczne, a nie assocjowane z wielu cząsteczek micelle. Wielkość ich nie zmienia się przy ogrzewaniu i przy reakcjach chemicznych. Np. długość cząsteczek celulozy nie ulega zmianie przy nitrowaniu lub acetylowaniu, mimo że wielkość cząsteczek pochodnych celulozy jest oznaczona w innym rozpuszczalniku. Stąd wynikało podstawowe pojęcie polikrystalicznej budowy związków wysokocząsteczkowych stwierdzone początkowo dla włókien, ale również cenne dla teorii własności mechanicznych tworzyw^{2, 3, 4, 5, 13)}.

Zjawisko polikrystaliczności związków wielkocząsteczkowych polega na tym, że cząsteczki wchodzą w skład krystalitów nie na całej swej długości, lecz tylko pewnym odcinkiem, wystając poza obręb krystalitu z obu stron. Co więcej jedna cząsteczka może przechodzić przez kilka krystalitów. Odcinek cząsteczki znajdujący się w obrębie krystalitu jest wyprostowany i układa się w określonej siatce krystalicznej, tworząc możliwie małe odległości międzycząsteczkowe i rozwijając możliwie najwyższe siły międzycząsteczkowe. Poza krystalitami w obszarach bezpostaciowych cząsteczki są powyginane w najrozmaitszy sposób, tworzą stosunkowo większe odległości międzycząsteczkowe i rozwijają mniejsze siły.

W obszarach bezpostaciowych cząsteczki z łatwością zmieniają kształt i wzajemne położenie; również łatwo zachodzi w nich pęcznienie pod wpływem rozpuszczalników. Obszary krystaliczne odgrywają rolę wiązań poprzecznych między cząsteczkami nadając trwałość strukturze, nie dopuszczając do odkształceń plastycznych i opierając się pęcznieniu i rozpuszczeniu.

Mechanizm procesów odkształcenia i ich kinetyka była badana w szeregu prac F. Kobeko i współpracowników⁶⁾ oraz przez Kargina i Michajłowa⁷⁾. W wyniku tych badań ustalono ogólne prawa odkształcenia wysokich polimerów i w szczególności znaczenie prędkości odkształcenia na jego charakter.

Sprawą naturalną jest, że własności włókna zależą od stopnia krystaliczności, co było wielokrotnie stwierdzone eksperymentalnie dla ciężaru właściwego, stopnia pęcznienia, zdolności do farbowania, wytrzymałości na rozerwanie i wskaźników plastyczno-elasticznych. Toteż własności tych nie można wiązać bezpośrednio z budową chemiczną cząsteczek, ponieważ stopień krystaliczności zależy również od sposobu obróbki mechanicznej i termicznej włókna lub tworzywa. Od budowy chemicznej cząsteczek zależy natomiast temperatura topnienia i zdolność do krystalizacji, która okazała się szczególnie ważną charakterystyką polimerów włóknotwórczych.

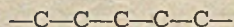
Od czego zależy zdolność do krystalizacji? Od geometrycznego kształtu cząsteczki, od regularności w budowie cząsteczki i od wielkości sił międzycząsteczkowych. Rozgałęzienia boczne nawet niewielkie grupy, przeszkadzają krystalizacji: cząsteczka musi być liniowa. Wysoka symetria cząsteczki, regularne powtarzanie się identycznych elementów sprzyja krystalizacji.

Przy znacznych siłach międzycząsteczkowych i geometrycznej zdolności do krystalizacji stan krystaliczny jest bardziej trwały. W takim wypadku uporządkowanie cząsteczek, równoległe ułożenie ich, które można osiągnąć np. przez rozciąganie włókna, powoduje krystalizację, która utrwała cząsteczki w nowym położeniu. Takie żywice są typowo włóknotwórcze.

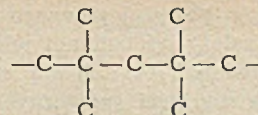
Przy małych siłach międzycząsteczkowych i grupach bocznych przeszkadzających ścisłemu ułożeniu stan amorficzny jest bardziej trwały. W takim wypadku rozciąganie włókna również powoduje powstanie struktury krystalicznej, którą można stwierdzić rentgenograficznie, ale struktura ta jest nietrwała i znika natychmiast po usunięciu siły rozciągającej. Takie żywice są typowymi kauczukami.

Włókna i kauczuki leżą na przeciwnych krańcach rozległej skali, środek której zajmują rozmaite typy tworzyw.

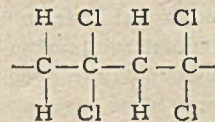
Kilka przykładów zilustruje obrazowo ten podział. Polietylen jest najprostszym łańcuchem węglowodorowym.



Chociaż nie posiada żadnych grup polarnych, a więc ma tylko nieznaczne siły kohezji, dzięki nieobecności grup bocznych łatwo krystalizuje i tworzy włókna. Poliizobutylen zaś o łańcuchu



jest niezdolny do krystalizacji i jest typowym kauczukiem. Polimer chlorku winylidenu o budowie podobnej do poliizobutyleny, ale o mniejszych grupach bocznych i większych siłach kohezji



ma wybitną skłonność do krystalizacji, której trudno zapobiec nawet w temperaturze pokojowej. Żyłka z polimeru chlorku winylidenu, którą się snuje do zimnej wody musi być natychmiast rozciągana, gdyż w przeciwnym razie krystalizuje samorzutnie (bez orientacji krystalitów) w ciągu kilku minut.

Nylon dzięki znacznym siłom kohezji ma silnie wyrażoną zdolność do krystalizacji, ale nylon metylowany przy azocie ma już własności kauczukopodobne.

Sily międzycząsteczkowe

Energia wiązań głównych łączących atomy w cząsteczce wynosi około 70000 kal na mol. Praca potrzebna dla rozerwania takiego wiązania odpowiadałaby wytrzymałości 150 g/denier co wielokrotnie przekracza praktyczną wytrzymałość włókien (najwyżej 10 g/denier). Z tego wynika, że praktycznie rozerwanie włókna polega nie na jednoczesnym rozerwaniu wszystkich cząsteczek w danym miejscu, lecz głównie na pokonaniu sił międzycząsteczkowych wiązań drugorzędowych, które przeciwdziałają wyslizgiwaniu się oddzielnych cząsteczek.

Energia wiązań drugorzędowych wynosi od 500 do 5000 kal na mol i jest szczególnie wielka dla grup dających tzw. wiązania wodorowe. Siły wiążące daną cząsteczkę z otaczającymi innymi cząsteczkami sumują się na całej długości cząsteczki, są więc w przybliżeniu proporcjonalne do jej długości. Wszystkie własności związane logicznie z wielkością sił międzycząsteczkowych powinny więc zależeć od długości cząsteczek tj. praktycznie dla polimerów liniowych od ich ciężaru cząsteczkowego.

Liczne badania przeprowadzone dla różnych polimerów potwierdzają, że wraz z ciężarem cząsteczkowym wzrasta temperatura topnienia, temperatura wrzenia, wytrzymałość mechaniczna, zmniejsza się rozpuszczalność itd. Zmiany te są dość znaczne dla niewysokich ciężarów cząsteczkowych, stopniowo jed-

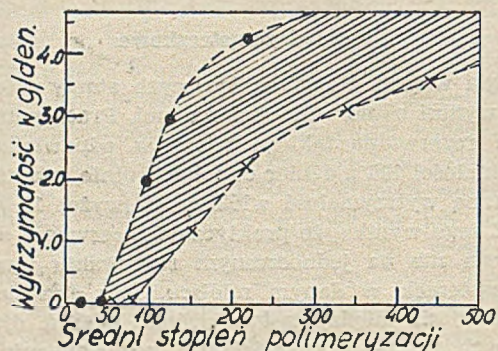
Tablica 1

Nazwa polimeru	Budowa łańcucha	Grupy dające wiązania drugorzędowe	Średnia energia na dług. 5 Å kal/mo
Polietylen	-C-C-	(CH ₂)	1000
Kauczuk	-C-C-	(CH ₂) · (CH = CCH ₃)	1300
Polistyren	-C-C-	(CH ₂) · (C ₆ H ₅)	4000
Chlorek poliwinylu	-C-C-	(CH ₂) · (CHCl)	2600
Alkohol poliwinylowy	-C-C-	(CH ₂) · (CHOH)	4200
Poliamidy	-C-H-C-	(CH ₂) · (CONH)	5800
Jedwab naturalny	-C-H-C-	(CH ₂) · (CONH)	9800

nak zmniejszają się, a powyżej pewnego ciężaru cząsteczkowego, który zależy od badanej własności i rodzaju polimeru, wielkości te zbliżają się asymptotycznie do pewnych wartości granicznych naturalnie też zależnych od rodzaju polimeru.

Carothers¹²⁾ stwierdził w wypadku polimeru kwasu ω hydroksydekanowego, że poniżej ciężaru cząsteczkowego 7300 włókna otrzymać nie można, zdolność rozciągania pojawia się dopiero powyżej ciężaru 9300 lecz wytrzymałość jest jeszcze słaba, a włókno o dostatecznej wytrzymałości można otrzymać przy ciężarze cząsteczkowym powyżej 9300.

Mechaniczna wytrzymałość zjawia się według Marka¹³⁾ przy stopniu polimeryzacji 40—80. Stopień ten jest niższy dla poliamidów i wyższy dla węglowodorów (polietylen, polistyren). W miarę dalszego powiększania stopnia polimeryzacji wytrzymałość szybko wzrasta z długością cząsteczki dopóki nie przekroczymy stopnia polimeryzacji około 250. Dalej wytrzymałość wzrasta już coraz wolniej, a po przekroczeniu stopnia polimeryzacji 600—700 przestaje się zmieniać. Na rys. 1 przedstawiono schematycznie zależność wytrzymałości od ciężaru cząsteczkowego.



Rys. 1.

Krzywa z lewej strony zakreślonego obszaru odpowiada poliamidom, z prawej węglowodorom, wszystkie inne układają się między nimi.

Wynika to z wielkości sił międzycząsteczkowych, które są najmniejsze dla węglowodorów i największe dla łańcuchów zawierających grupy silnie polarne jak poliamidy lub polialkohole. Realne wzajemne położenie tych krzywych zależy nie tylko od rodzaju tych grup polarnych, ale i od ich rozmieszczenia w cząsteczce i od budowy samej cząsteczki.

Mark¹³⁾ wyliczył średnią energię kohezji przypadającą na odcinek łańcucha długości 5 Å, zakładając że każdy łańcuch jest otoczony 4-ma innymi.

Liczby te są bardzo przybliżone dają jednak pojęcie o stosunkowym znaczeniu grup polarnych. Naturalnie powstanie tych sił wartościowości drugorzędowej jest możliwe tylko przy określonych odległościach międzycząsteczkowych, które są uzależnione od sposobu ułożenia cząsteczek: im większa jest regularność w ułożeniu cząsteczek, tym większa ilość grup polarnych bierze udział w wiązaniach międzycząsteczkowych.

Grupy boczne przeszkadzające zbliżeniu liniowych cząsteczek również mogą uniemożliwić tworzenie się wiązań między grupami polarnymi.

Tak więc polimer przeznaczony do otrzymania włókien musi odpowiadać następującym ogólnym warunkom: musi mieć budowę liniową, nierozgałęzioną i po-

zbawioną grup bocznych, dostateczny ciężar cząsteczkowy i zawierać w cząsteczce grupy polarne powodujące powstawanie znacznych sił międzycząsteczkowych.

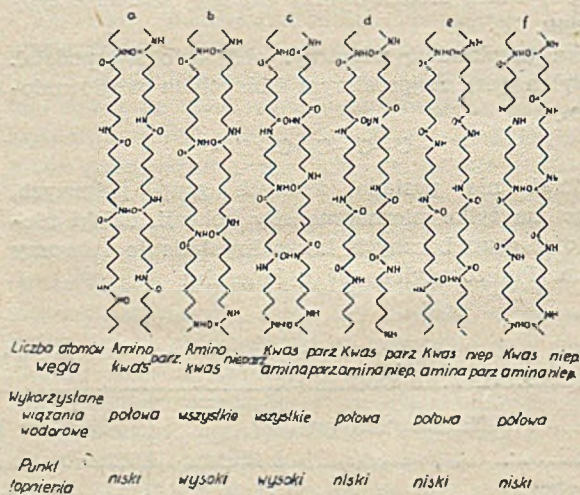
Liniowy charakter cząsteczek polimeru, ważny ze względu na zdolność do krystalizacji, jest jednocześnie niezbędnym warunkiem dla możliwości przeprowadzenia polimeru w stan ciekły drogą stopienia lub rozpuszczenia bez czego w ogóle nie jest możliwe formowanie włókna. Polimery trójwymiarowe typu bakelitów lub aminoplastów nie nadają się z tego względu do otrzymywania włókien. Zresztą jeśli nawet formować włókno w stadium niepełnej kondensacji, kiedy żywica jeszcze jest topliwa i później doprowadzić kondensację do końca, to powstające wtedy wiązania poprzeczne nadawałyby włóknu sztywność i kruchość, które czyniłyby je niezdatnymi do użytku.

Jednak pewien niewielki stopień usieciowania, który jeszcze nie wpływa szkodliwie na giętkość włókna może być bardzo użyteczny, jak to ma miejsce np. w wełnie naturalnej. Inne włókna naturalne celulozowe i jedwab naturalny posiadają budowę odpowiadającą powyższemu warunkom.

Wpływ rozmieszczenia grup polarnych w cząsteczce

Hill i Walker¹⁴⁾ badali wpływ rozmieszczenia grup amidowych w poliamidach na temperaturę topnienia, która może służyć jako miara skłonności do krystalizacji. W zasadzie im częstsze w łańcuchu cząsteczki są grupy polarne, tym wyższa jest temperatura topnienia, łatwo jednak stwierdzić rozmaite odchylenia wynikające z tego, że wykorzystanie grup polarnych dla tworzenia wiązań międzycząsteczkowych zależy od sposobu rozmieszczenia ich w cząsteczce.

Jeśli przyjmiemy, jak to stwierdzono w badaniach rentgenograficznych, że cząsteczki poliamidów w siatce krystalicznej tworzą płaskie zygzaki, że sąsiednie cząsteczki leżą w jednej płaszczyźnie i że wiązania wodorowe grup CO i NH decydują o wielkości sił międzycząsteczkowych i spróbujemy narysować te cząsteczki (rys. 2) to przekonamy się, że dla zu-



Rys. 2.

pełnie regularnie zbudowanego łańcucha ilość powstających wiązań wodorowych zależy od tego, czy ilość atomów węgla oddzielających kolejne grupy poliamidowe jest parzysta czy nieparzysta.

TABLICA 2
Wpływ parzystych i nieparzystych składników w poliamidach

Liczba atomów c w dwuaminie	Liczba atomów c w kwasie dwuzasadowym	Liczba atomów w elemencie powtarzającym się	Temperatura topnienia parzystych	Temperatura topnienia nieparzystych
4	6	12	295	—
5	5	12	—	198
2	10	14	254	—
4	8	14	250	—
5	7	14	—	183
6	6	14	265	—
4	10	16	239	—
5	9	16	—	179
8	6	16	235	—
5	11	18	—	176
6	10	18	215	—
8	8	18	216	—
10	6	18	230	—
8	10	20	197	—
9	9	20	—	177
10	8	20	208	—
10	10	22	195	—

Z rysunku 2 widać, że w przypadkach b i c wykorzystane są wszystkie grupy polarne, a w przypadkach a, d, e i f tylko połowa z nich ma możliwość tworzenia wiązań wodorowych. W wyniku należałoby oczekiwać, że punkty topnienia polimeru będą wykazywały tę zależność zgodnie z podpisami na rysunku. Dane eksperymentalne dla polimerów otrzymanych z kwasów dwuzasadowych i dwuamin przytoczone w tablicy 2 potwierdzają tę zależność.

Punkt topnienia polimeru spada w miarę wzrostu długości powtarzającego się elementu łańcucha, ale jest zawsze wyższy znacznie dla składników o parzystej ilości atomów węgla. Niezmiernie interesujące jest zestawienie polimerów 5,5 i 10,10 o bardzo bliskich temperaturach topnienia 198° i 194°, podczas gdy polimer 4,6 ma temperaturę topnienia 295°. Zgodność ta będzie zupełnie naturalna, jeśli przyjąć, jak wynika z rysunku 2, że w polimerze nieparzystym (jak np. 5,5) tylko połowa grup polarnych jest wykorzystana.

Fuller¹⁵⁾ potwierdził to dla poliestrów przy pomocy badań rentgenograficznych, które wykazały, że dla wysokotopliwych form okres identyczności znaleziony z dyfrakcji jest zgodny z budową chemiczną, a dla niskotopliwych 2 razy większy.

Z przytoczonych cyfr wynika decydujące znaczenie drugorzędowych wiązań grup polarnych. Im dłuższy jest odstęp między nimi bądź to w postaci czysto węglowego łańcucha, bądź to wskutek faktycznej nieczystości pewnych grup polarnych tym niższy jest punkt topnienia.

Z rozważań tych nasuwa się logiczny wniosek, że każda inna nieregularność w budowie łańcucha, która utrudnia wykorzystanie wartościowości drugorzędowych wszystkich grup polarnych, wywołuje zmniejszenie sił międzycząsteczkowych, a więc obniżenie temperatury topnienia, zwiększenie rozpuszczalności, zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej itd.

Zjawisko to jest dobrze znane i praktycznie wykorzystane w technice w kopolimerach.

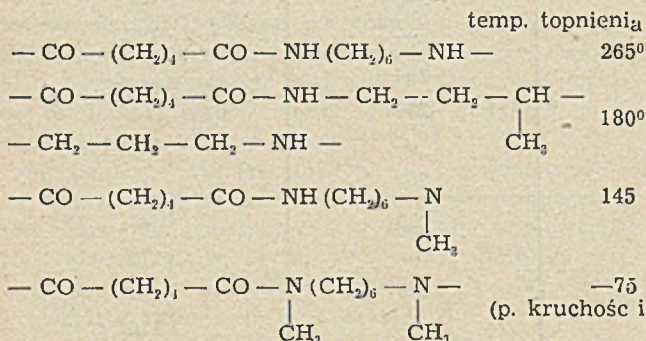
W dziedzinie poliamidów systematyczne badania nad własnościami kopolimerów prowadził Catlin¹⁶⁾. Przy kondensacji mieszaniny soli 6,6 (adypinian heksametylenodwuaminy) z solą 6,10, albo z kaprolaktamem otrzymał polimery liniowe, które miały znacznie niższe punkty topnienia niż czyste polimery każdego z wymienionych składników.

Odznaczały się one poza tym mniejszą zdolnością do krystalizacji wskutek czego były przezroczyste, plastyczne w szerokich granicach temperatur i bardziej elastyczne. Kopolimer otrzymany w mieszaniny 40% soli 6,6 i 60% kaprolaktamu miał temperaturę topnienia 154—156°, podczas gdy każdy z nich oddzielnie tworzy polimer o punkcie topnienia wyższym niż 230°.

Warto podkreślić, że w tym wypadku kopolimer i polimery nie różnią się ani rodzajem grup polarnych, ani ich ilością w jednostce długości łańcucha, różnią się tylko regularnością z jaką są w tym łańcuchu rozmieszczone. Ta własność kopolimerów poliamidowych znalazła w Niemczech techniczne zastosowanie w produkcji igamidów przeznaczonych na tworzywa i błony. Dzięki nieregularnej budowie odznaczały się one mniej ostrym punktem topnienia (plastycznością w pobliżu punktu topnienia) i elastycznością w niskich temperaturach.

Podobne zjawiska obserwujemy w kopolimerach, w których składniki różnią się grupami bocznymi, jak np. kopolimer chlorku winylidenu i chlorku winylu, chlorku winylu i akrylonitrylu. Również i w tych wypadkach nieregularność w budowie powoduje trudność krystalizacji, co wywołuje znaczne obniżenie punktu topnienia, zwiększenie rozpuszczalności i elastyczności.

Jeszcze większy wpływ wywierają grupy boczne przeszkadzające zbliżeniu łańcuchów. W poliamidach wpływ ten jest wyraźny nawet wtedy gdy boczna grupa metylowa znajduje się przy atomie węgla, ale jest szczególnie duży kiedy grupa metylowa jest przy azocie. W drugim wypadku osłabiają się wiązania polarne, które odgrywają decydującą rolę.



Podstawienie wszystkich wodorów przy azocie powoduje, że otrzymany polimer nie ma ostrego punktu topnienia, a punkt kruchości spada do -75°.

Whitbacker¹⁷⁾ przeprowadził szczegółowe badania wpływu podstawienia wodoru przy azocie: wpływ wielkości grupy, ilości tych grup w łańcuchu, regularności itd. Już podstawienie wodoru przez grupę metylową w 50% grup NH uniemożliwia zupełnie krystalizację i nadaje nylonowi elastyczność kauczuku. Podobny lecz silniejszy wpływ wywierają grupy metoksyłowe przy azocie. Podstawienie wodoru przy azocie nie tylko stwarza przeszkodę przestrzenne lecz usuwa wiązania wodorowe.

Podobny wpływ grup bocznych stwierdzono w poliestrach kwasu tereftalowego.

Szczególnie interesujący jest polimer 5.

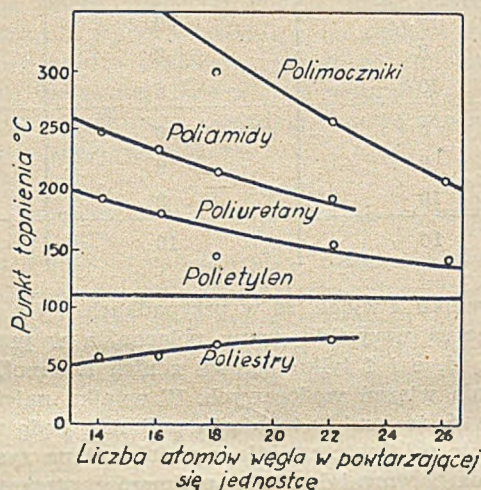
Podczas gdy jedna boczna grupa metylowa uniemożliwia krystalizację (polimer 4), dwie grupy metylowe przy jednym atomie węgla, jak w polimerze 5, dają polimer krystalizujący i o wyższym punkcie topnienia. Podobne stosunki obserwujemy przy porównaniu chlorku winylu $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ i chlorku winylidenu $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$. Chlorek winylidenu ma wybitnie wyrażoną zdolność do krystalizacji.

W tym wypadku krystalizacja jest ułatwiona przez większą sztywność łańcucha.

Wpływ grup polarnych w łańcuchu cząsteczki polimeru

Przyjmując za podstawę najprostszy łańcuch węglowodorowy polietylenu możemy wyprowadzić wszystkie polimery liniowe przez prostą zamianę grup $-\text{CH}_2-$ grupami polarnymi $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$ lub $-\text{O}-$. Przez porównanie własności tych polimerów z własnościami polietylenu możemy wyciągnąć pewne wnioski o wpływie grup polarnych i częstości z jaką one się powtarzają w łańcuchu.

Na rysunku 3 wykreślono zgodnie z tabelicą 3 temperatury topnienia tych polimerów w zależności od liczby atomów w powtarzającej się jednostce. Tylko krzywa dla poliestrów przebiega niżej niż temperatura topnienia polietylenu, pozostałe leżą wyżej. Największe różnice między temperaturami topnienia rozmaitych polimerów występują dla najkrótszej jednostki powtarzającej się.



Rys. 3.

Im dłuższa jest jednostka, im więcej atomów węgla oddziela kolejne grupy polarne, tym bardziej punkty topnienia polimerów zbliżają się do temperatury topnienia polietylenu. Jasne jest, że grupy $-\text{CO}-\text{O}-$ obniżają punkt topnienia, podczas gdy grupy $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ i $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ podwyższają go w podanej kolejności. Wpływ tych grup polarnych jest tym bardziej widoczny, im mniej są rozcieńczone grupami $-\text{CH}_2-$.

	krystaliczność	tworzenie włókien	p. topnienia
1) $-\text{CO}-\langle \text{hexagon} \rangle-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ terylen	tak	tak	256°
2) $-\text{CO}-\langle \text{hexagon} \rangle-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-$	nie	nie	122°
3) $-\text{CO}-\langle \text{hexagon} \rangle-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$	tak	tak	221°
4) $-\text{CO}-\langle \text{hexagon} \rangle-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$	nie	nie	80°
5) $-\text{CO}-\langle \text{hexagon} \rangle-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	tak	tak	140°

TABLICA 3¹⁴⁾
 Temperatury topnienia polimerów

Typ polimeru	powtarzająca się jednostka					
Poliestry	— O — (CH ₂) _n — O — CO — CH ₂ — (CH ₂) _{n₁} — CH ₂ — CO —					
Poliuretany	— NH — (CH ₂) _n — NH — CO — O — (CH ₂) _{n₁} — O — CO —					
Poliamidy	— NH — (CH ₂) _n — NH — CO — CH ₂ — (CH ₂) _{n₁} — CH ₂ — CO —					
Polimoczniki	— NH — (CH ₂) _n — NH — CO — NH — (CH ₂) _{n₁} — NH — CO —					
n	4	6	6	10	8	10
n ₁	4	4	6	6	8	10
Poliestry	56	58	67	73	73	
Poliuretany	193	180	145	154		138—145
Poliamidy	250	235	215	194	194	
Polimoczniki			300		260	210
Polietylen	— CH ₂ —			temp. top. 110°		
Polimer tlenku etylenu	— CH ₂ — CH ₂ — O —			„ „ 55 — 70°		

Ponieważ siły kohezji dla grup —CO—O— są większe niż dla grup —CH₂CH₂—, wydaje się dziwne dlaczego poliestry alifatyczne mają temperatury topnienia niższe niż polietylen. Temperatury topnienia poliesterów leżą w granicach 58—73°, a więc bliskich temperatury topnienia polimerów tlenku etylenu (55—70°). Podobną temperaturę topnienia ma również polimer tlenku dekametylenu 58—60°. Wydaje się więc, że szczególną zdolność do obniżania temperatury topnienia posiada atom tlenu w łańcuchu.

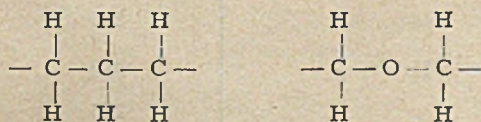
Potwierdza się to przez porównanie własności następujących polimerów.

czających się kierunkach: wprowadza większe niż grupa —CH₂— siły kohezji, co powinno podwyższać punkt topnienia i zdolność do krystalizacji i zwiększa giętkość cząsteczki, co wpływa ujemnie na punkt topnienia. Jak wielkie znaczenie dla temperatury topnienia i dla krystalizacji posiada sztywność łańcucha dowodzi wprowadzenie w łańcuch elementów pierścieniowych.

Liczne obserwacje dowodzą również, że wprowadzenie do łańcucha wiązania eterowego zwiększa wrażliwość na wodę i może nawet spowodować rozpuszczalność w wodzie.

P o l i m e r	p. topnienia	tworzy włókna	rozciąga się na zimno
— NH — (CH ₂) ₃ · O — (CH ₂) ₃ — NH — CO — (CH ₂) ₁ — CO —	190°	tak	tak
— NH — (CH ₂) ₇ — NH — CO — (CH ₂) ₁ — CO —	209	„	„
— NH — (CH ₂) ₂ — O — (CH ₂) ₂ — O — (CH ₂) ₂ — NH — CO — (CH ₂) ₁ — CO —	160	„	„ rozpuszczalny
— NH — (CH ₂) ₈ — NH — CO — (CH ₂) ₁ — CO	235	„	„ w wodzie

Podobnie wpływa atom siarki w łańcuchu i grupa NH. Prawdopodobnie wpływ tlenu na temperaturę topnienia zależy od tego, że zwiększa on ruchliwość (giętkość) cząsteczki dzięki temu, że obroty dookoła wiązań C—O—C wymagają mniejszej energii niż dookoła wiązań —C—C—C—. W drugim przypadku w grę wchodzi wzajemne oddziaływanie atomów wodoru sąsiadujących w łańcuchu, podczas gdy tlen ich nie posiada.



Prawdopodobne jest, że atom tlenu w łańcuchu wpływa na p. topnienia w dwóch wzajemnie zwal-

Wpływ pierścieni w cząsteczce polimeru

Podczas gdy poliestry alifatyczne i poliester glikolu z kwasem o-ftalowym, które otrzymywał Carothers, mają niskie temperatury topnienia, a poliester o-ftalowy jest niezdolny do tworzenia włókna, poliester glikolu z kwasem tereftalowym pozwolił otrzymać bardzo dobre włókno. Fakt ten pobudził do badania wpływu pierścienia w łańcuchu na własności polimeru.

Podobne do wyżej opisanego zjawisko obserwujemy w przypadku celulozy, która dzięki obecności pierścieni wykazuje wysoką temperaturę topnienia i wybitną zdolność do tworzenia włókien, mimo że zawiera na każde 6 atomów węgla 3 grupy OH i dwie grupy eterowe.

Jest to dziwne jeśli zważyć, że alkohol poliwinylowy, który ma 3 grupy wodorotlenowe na 6 atomów węgla, wprawdzie tworzy włókna, ale jest rozpusz-

czalny w wodzie, a polimer tlenku etylenu zawierający 3 grupy eterowe na 6 atomów węgla jest również rozpuszczalny w wodzie, ma przy tym niski p. topnienia i nie tworzy włókien. Ze nierozpuszczalność celulozy zależy tylko od jej skłonności do krystalizacji wynika również z tego, że częściowa eteryfikacja grup hydroksylowych daje produkt rozpuszczalny w wodzie.

Wpływ pierścienia w łańcuchu cząsteczki polimeru na jego własności polega więc głównie na podwyższeniu zdolności do krystalizacji, która zależy od tego, że 6 atomów wchodzących w skład pierścienia tworzy sztywną grupę o określonym niezmiennym kształcie geometrycznym, powodującą sztywność cząsteczki. Ta skłonność związków pierścieniowych do krystalizacji znajduje potwierdzenie również we własnościach prostych związków chemicznych, w których również budowa cykliczna powoduje znaczne podwyższenie punktu topnienia przy znacznie mniejszej lub żadnej różnicy temperatury wrzenia, to znaczy przy bliskich siłach kohezji.

Nazwa związku	wzór	temperatura topnienia	temperatura wrzenia
n-heksanol	$C_6H_{11}OH$	-51°	155°
cykloheksanol	$C_6H_{10}OH$	$+25^\circ$	160°
fenol	C_6H_5OH	$+40^\circ$	182°
n-heksan	C_6H_{14}	-95°	68°
cykloheksan	C_6H_{12}	6	80
benzen	C_6H_6	5	80

Znany jest również fakt, że bardzo liczne pochodne benzenu i naftalenu odznaczają się skłonnością do sublimacji, co jest równoznaczne z wybitną skłonnością do krystalizacji.

W tablicy 4 porównane są punkty topnienia poliestrów i poliamidów alifatycznych i aromatycznych przy jednakowych liczbach atomów węgla oddzielających kolejne grupy polarne.

Znaczne podwyższenie temperatury topnienia zachodzi tylko wtedy kiedy pierścień jest włączony w łańcuch w sposób symetryczny to znaczy w położeniu p.p. Wybitny wpływ symetrii poliestrów glikolu etylenowego i rozmaitych dwuzasadowych kwasów aromatycznych, pokazany jest w tab. 5.

Technologia produkcji włókien syntetycznych wprowadziła dwie czynności, a mianowicie rozciąganie włókna i tzw. hartowanie przez ogrzanie do określonej temperatury w stanie rozciągniętym. W czasie rozciągania uzyskujemy orientację cząsteczek wzdłuż osi włókna i utworzenie struktury krystalicznej również zorientowanej wzdłuż osi. Podwyższenie temperatury ułatwia krystalizację, która stabilizuje narzuconą przez rozciąganie strukturę. Częściowo metody te zostały przeniesione również i do technologii włókien regenerowanych.

Tego rodzaju obróbka mechaniczna i termiczna w pewnych granicach zmienia własności włókna w kierunku, który można przewidzieć z towarzyszących im zmian w strukturze krystalicznej. Zmiany te leżą jednak w granicach określonych przez budowę cząsteczek polimeru tworzącego włókno i zależnych od wyżej omawianych czynników decydujących o siłach międzycząsteczkowych i zdolności do krystalizacji.

Chociaż obecny stan wiedzy nie pozwala przewidzieć pod względem ilościowym własności włókien na podstawie budowy cząsteczki polimeru, to jednak jakościowe wnioski, które można wyciągnąć z budowy chemicznej cząsteczek, pozwalają określić kierunki w jakich można się spodziewać otrzymania włókien o pożądanym własnościach.

TABLICA 4¹⁴⁾

Nr	Powtarzająca się jednostka	p. topnienia
1.	$-\text{CO}-\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle-\langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	346
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	87
2.	$-\text{CO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$	214
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$	76
3.	$-\text{CO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	256
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	61-64
4.	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\text{O}-$	146
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-$	70
5.	$-\text{CO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	350° z rozkładem
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	235°
6.	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-$	242
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-$	194
7.	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\text{NH}-$	268
	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-$	197

TABLICA 5¹⁴⁾

Budowa kwasu dwuzasadowego	krystalizuje	p. topnienia	zdolność tworzenia włókien
	łatwo	256	tak
	nie	102	słaba
	nie	niski	nie
	łatwo	316	tak
	szkło	156	słaba
	szkło	132	nie
	łatwo	255	tak
	krystalizuje	226	tak
	nie	220	słaba
	nie	170	nie

Literatura

1. W. A. Newell. Text. World 100 118, 316 (1950)
2. N. N. Michajłow, W. A. Kargin — Trudy IV konferencji po wysoko molekularnym sojedineniam Izd. A. H. SSSR 138 (1948).
3. W. Kargin, W. Karpow, Z. Pinsker — Acta Physico-Chimica USSR 7 646 (1937).
4. W. Kargin G. Lejpunskaja Acta Physico Chemica USSR 12, 397 (1940).
5. W. Kargin, G. Słonimskij ZTF 15, 9 (1941).
6. P. Kobeko, E. Kubszyński, G. Gurewicz — Izw. A. N. SSSR Ser. Fiz. Nr 329 (1937). Acta Physico-Chimica USSR 12 681 (1940).
7. W. A. Kargin, N. W. Michajłow — Acta Physico-Chimica USSR 11 343 (1939).
8. A. Aleksandrow J. Łazurkin ZTF. 9 1248 (1939).
9. J. Łazurkin ZTF. 9 126 (1939).
10. G. Słonimskij ZTF. 8 1791 (1939).
11. W. A. Kargin, G. Słonimskij ZTF. 10 341 (1941).
12. W. H. Carothers and F. J. Natta J. Am. Chem. Soc. 55 4714 (1933).
13. H. Mark. Ind. Eng. Chem. 34 1343 (1942).
14. R. Hill and E. E. Walker J. Polym Science 3 609 (1948).
15. C. S. Fuller i C. J. Frosch J. Am. Chem. Soc. 61 2575 (1939).
16. W. E. Catlin J. Polym Science 2 412 (1947).
17. L. Wittbecker Ind. Eng. Chem. 40 875 (1948).

Czynniki wpływające na wartość filtracyjną płynu przędzalniczego w procesie wiskozowym

Z. Rybicki

Podano analizę procesów produkcyjnych przeprowadzania celulozy w ksantogonian sodowy rozpuszczalny w ługu sodowym. Uzyskaną ciecz przędzalniczą, zależnie od metody i warunków przyrządania, filtruje się łatwiej lub trudniej. Przy pomocy metody Hermansa i Bredée oznaczania stałej zapychania filtru (wartość filtracyjna K_w) ustalono optymalne warunki operacji technologicznych. Teoria wyjaśniająca budowę celulozy jest podstawą do wytłumaczenia wpływu poszczególnych parametrów na wartość K_w .

Дан анализ производственного процесса превращения целлюлозы в ксантогенно-новокислый натрий растворимый в натриевой щелочи. В зависимости от метода и условий приготовления прядильной жидкости она фильтруется легче или труднее. При помощи метода Германа и Бредэ определения константы затыкания фильтра (фильтрационная величина K_w) установлены оптимальные условия технологических операций. Теория строения целлюлозы выясняет влияние отдельных параметров на величину K_w .

Analysis of the process of converting cellulose into sodium xantate soluble in sodium hydroxide has been given. Depending on the method and the conditions of preparation the filtration of the spinning liquid is more or less difficult. The optimum conditions of technological operations are established by the method of Hermes and Bredée. This consists in determining of filter obstruction constant (filter value K_w). The theory of cellulose structure explains the influence of individual parameters on the K_w value.

Jednym z podstawowych warunków prawidłowego formowania włókien celulozy w kąpeli kwaśnej jest dobrze filtrujący się płyn przędzalniczy.

Jakie zatem należy spełnić warunki przy przygotowywaniu wiskozy, aby uzyskany ok. 8% roztwór celulozy był łatwo filtrujący a zarazem posiadał celulozę o właściwym stopniu polimeryzacji, która dałaby w procesie przędzenia odpowiednio mocną nitkę?

Dlaczego tak ważnym warunkiem jest dobra wartość filtracyjna wiskozy? W procesie snucia nitki wiskoza tłoczona jest do kąpeli, w której regeneruje się celuloza, przez otworki dyszy przędzalniczej o średnicy 0,08—0,07 mm.

O ile w wiskozie znajdują się zanieczyszczenia, których wielkości przekraczają te wartości, to następuje zatykanie się otworków, co z kolei wywołuje zwiększenie się grubości wytryskujących strumyczek wiskozy na pozostałych pracujących otworkach a więc pogrubienie pojedynczych nitczek. Kiedy ilość zatkaanych otworków przekroczy kilkanaście procent następuje samoczynne wyłączenie się punktu przędzącego.

Z powyższych względów wiskoza po sporządzeniu poddawana jest zwykle trzykrotnej filtracji. Sam proces filtracji dotychczas nie znalazł aparaturowego rozwiązania w systemie ciągłym.

Filtracja wiskozy odbywa się na błoniarkach przez tkaniny bawełniane, które co pewien czas muszą być zmieniane i poddawane praniu. Szybkość filtracji zależna jest od oporu materiałów filtracyjnych, który przy wysokiej wartości filtracyjnej wiskozy, wskutek gromadzenia się zanieczyszczeń wzrasta bardzo szybko powodując tym samym spadek wydajności procesu w czasie. Spadek szybkości filtracji powoduje dezorganizację procesu technologicznego ograniczając zdolność produkcyjną poszczególnych oddziałów.

Ważność zagadnienia dobrze filtrującej się wiskozy może zilustrować fakt, że wiskoza, która zawiera pewną ilość nierozpuszczalnych włókienek celulozy, a po-

za tym sama jest mieszaniną zolu i żelu, potrafi wykazać tak znaczny opór na materiale filtracyjnym, że zdolność procesu praktycznie spada do zera a wiskozę trzeba usunąć do kanału. Przed przystąpieniem do analizy parametrów, które wpływają na wartość filtracyjną otrzymanego płynu przędzalniczego, musimy zapoznać się z podstawowym surowcem, który przeprowadzamy do roztworu tj. celuloza.

W wyniku kilkunastoletnich badań nad własnościami chemicznymi celulozy powstały trzy teorie.

Teoria micelarna

Celuloza pod względem swoich własności przypomina proste cukry. W roku 1858 Nägeli opierając się na badaniach celulozy w świetle spolaryzowanym stworzył teorię wg której celuloza zbudowana jest z submikroskopijnych krystalicznych cząsteczek nazwanych przez niego micelami.

Nägeli stwierdził, że podczas procesu pęcznienia celulozy woda przedostaje się pomiędzy cząsteczki.

Teoria micelarna została rozszerzona przez K.H. Meyera i H. Marka na podstawie badań rentgenogramów celulozy.

Zauważyli oni, że niektóre fakty nie dadzą się wytłumaczyć na podstawie budowy celulozy z prostych cząsteczek lecz skupisk równoległych cząsteczek. Cząsteczki te mają kształt wydłużony. Ich najdłuższa oś jest równoległa bądź spiralna do osi włókna. Micele powiązane są siłami podobnymi do sił Van der Waalsa.

Teoria makromolekularna

Reprezentowana była przez Staudingera. Teoria ta zakładała, że cząsteczki nawet bardzo duże mogą przechodzić do roztworu dzięki solwatacji. Staudinger preparował polimerohomologiczne szeregi związków bez zmiany stopnia polimeryzacji. Przeprowadzając celulozę w jej pochodne wykazał, że w roztworze ksan-

togenianu celulozy, celuloza posiada strukturę makromolekularną. Makromolekuła składa się z szeregu fragmentów identycznych a w przypadku celulozy reszt glukozowych. Makromolekułę należy uważać za produkt polimeryzacji podstawowego fragmentu. W ten sposób wielkość cząsteczki możemy określić stopniem polimeryzacji. Poza tym każdy technicznie otrzymany makrozwiązek wykazuje pewną polimolekularność.

Supermolekularna teoria

Celuloza już w pierwszym okresie badań była uważana za koloid liniowy w odróżnieniu od koloidów sferycznych. Pod supermolekularną strukturą celulozy rozumie się ułożenie cząsteczek w celulozie. Mechaniczne własności substancji makrocząsteczkowej są zależne od wielkości, kształtu i ułożenia cząsteczek.

Struktura związków niskocząsteczkowych nie ma wyraźnego wpływu na zdolność do reakcji tych związków zachodzących zwykle w roztworze, natomiast reakcje celulozy mają naturę topochemiczną tzn., że celuloza bierze udział w niej w formie stałej.

Z tej samej wiskozy dzięki stosowaniu wyciągu, który orientuje krystality równoległe do osi włókna, możemy otrzymać włókna o różnej wytrzymałości. Włókno z celulozy o wyższym stopniu polimeryzacji jest mocniejsze, jednak zależność ta występuje tylko do pewnej granicy, wzrastając silnie do stopnia polimeryzacji 700 następnie powoli do 1200. Dalszy wzrost stopnia polimeryzacji celulozy nie wpływa na zwiększenie wytrzymałości włókna.

Określenie stopnia polimeryzacji przy pomocy metody Staudingera, a więc przez pomiar lepkości właściwej roztworu o określonym stężeniu substancji rozpuszczonej daje nam pojęcie o średnim stopniu polimeryzacji.

Wiemy, że zarówno polimery naturalne jak i syntetyczne nie występują jako produkt jednorodny ale składają się z mieszaniny polimerów, których ciężar cząsteczkowy waha się w szerokich granicach.

Im procentowa zawartość zasadniczej frakcji jest mniejsza, tym polimolekularność danej substancji jest większa.

Najczęściej stosujemy do oznaczenia polimolekularności celulozy metodę Ekenstaina rozpuszczając w kwasie fosforowym o różnym stężeniu różne frakcje celulozy i oznaczając procentową zawartość danej frakcji.

Na tej samej zasadzie oznaczamy polimolekularność celulozy przeprowadzając ją w estry i rozpuszczając w acetonie. Przez dodanie do roztworu toluenu wytrącamy z początku frakcję najtrudniej rozpuszczalną a więc o największym ciężarze cząsteczkowym aż do frakcji o najmniejszym ciężarze cząsteczkowym.

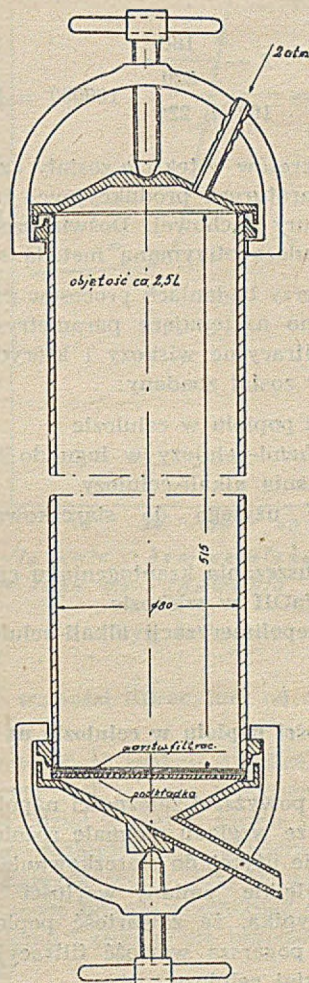
Praca doświadczalna

Po zapoznaniu się z teorią przystąpimy do stwierdzenia jakie czynniki w warunkach produkcji wpływają na to, że z jednakowej pod względem analitycznym celulozy uzyskujemy płyn przedziałniczy o różnych wartościach filtracyjnych.

Obierzemy następującą metodę badań: wszystkie uchwytne parametry występujące przy produkcji wiskozy na danej aparaturze utrzymamy na jednym poziomie, natomiast będziemy zmieniać parametr badany. W rezultacie otrzymamy różne wartości filtracyjne wiskozy, które mają znaczenie porównawcze

i rzucają światło na stopień wpływania danej zmiennej na jakość wiskozy.

Pomiar wartości filtracyjnej K_w przeprowadzany był wg P. H. Hermansa i H. J. Bredle'a na podstawie zależności między czasem filtracji t i ilością filtratu M . Pomiarów K_w dokonano na aparacie przedstawionym na rys. 1.



Rys. 1.

Przy filtracji wiskozy zachodzi zależność:

$$\frac{K_w}{2} \cdot x t = \frac{t}{M} - \frac{1}{S_0}$$

So początkowa szybkość filtracji

K_w (stała zapychania) wartość filtracyjna.

Stała ta jest miarą zapychania się filtrów i według Hermansa jest praktycznie niezależna od szybkości filtracji. (Szybkość filtracji zależy od lepkości płynu i ciśnienia pod którym filtrujemy).

Stała zależy jednak od materiału filtracyjnego. Zgodnie z Fa. Chem. Fa.*) do filtracji stosowano wkładkę z surówki bawełnianej, waty Schuberta i basty. Filtracje były prowadzone pod stałym ciśnieniem 2 Atm. w czasie 60 minut. Notowano ilości filtratu po pierwszych 20 minutach i w czasie następnych 40 minut.

Ze względu na to, że wartość filtracyjna (stała zapychania) jest liczbą ułamkową wprowadzono mnożnik 10^5 .

*) Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern, wydawała normy.

$$K_w = 10^5 \cdot \frac{2 - \frac{P_2}{P_1}}{P_1 + P_2}$$

P_1 = ilość filtratu po 20 minutach

P_2 = ilość filtratu w czasie 20–60 minut

Przykład:

$P_1 = 220$ g

$P_2 = 160$ g

$$K_w = \frac{2 - \frac{160}{220}}{160 + 220} \cdot 100000 = 336$$

Dane do wykresów w tekście zostały uzyskane z pomiarów na aparaturach produkcyjnych bądź zaczerpnięte z literatury fachowej. Doświadczenia przeprowadzono z celulozą otrzymaną metodą sulfitową.

Na wstępie przy badaniach procesów produkcyjnych wypośrodkowano następujące parametry wpływające na wartości filtracyjne wiskozy i których wpływ na jakość wiskozy został zbadany:

- 1) zawartość popiołu w celulozie
- 2) stężenie hemi-celulozy w ługu do ługowania
- 3) czas mielenia alkali-celulozy
- 4) ilość CS_2 użytego do siarczowania alkali-celulozy
- 5) czas rozpuszczania ksantogenu celulozy
- 6) stężenie NaOH w wiskozie
- 7) stopień depolimeryzacji alkali-celulozy (lepkość wiskozy).

1. Wpływ ilości popiołu w celulozie na wartość filtracyjną

Oznaczenie powyższej zależności napotyka na dość duże trudności ze względu na małe różnice ilości popiołu w celulozie użytej do siarczowania i odpowiadające im niewielkie zmiany wartości filtracyjnej. Z pomiarów wynika, że zawartość popiołu powyżej 0,2% wyraźnie pogarsza wartość filtracyjną wiskozy uzyskanej z takiej celulozy.

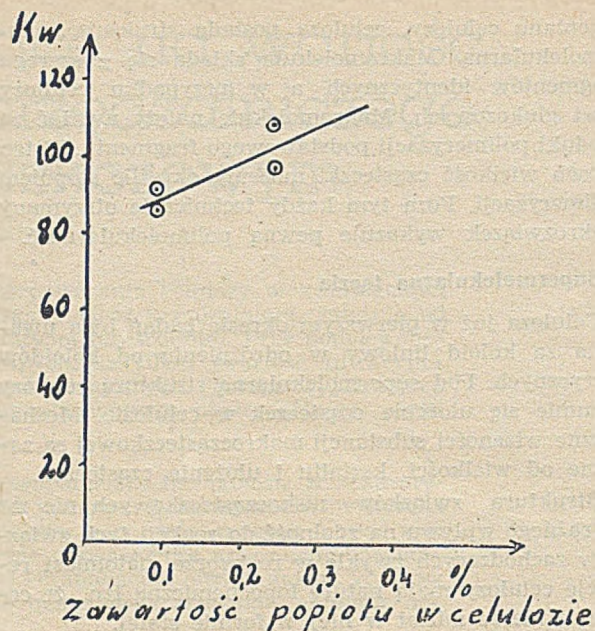
Dla zobrazowania wpływu popiołu przytoczę najbardziej charakterystyczne wyniki:

Tab. 1. Wpływ popiołu w celulozie na wartość filtracyjną wiskozy

Zawartość popiołu w celulozie %	K_w	Lepkość wiskozy w sek opadania kulki z wysokości 20 cm
0,09	91	28
0,24	108	27
0,09	86	56
0,24	97	59

2. Wpływ stężenia hemicelulozy w ługach produkcyjnych na wartość filtracyjną wiskozy.

Należy tu rozgraniczać dwa przypadki o różnych granicach stężeń hemicelulozy powyżej których występuje nagły wzrost wartości filtracyjnej. Pierwszy



Rys. 2

przypadek dotyczy aparatury, w której proces ługowania celulozy przeprowadzamy w prasach.

Czynności podczas ługowania są następujące:

Do prasy ładujemy arkusze celulozy i zalewamy ługiem do ługowania. Stosunek ługu do celulozy zwykle wynosi na 1 kg celulozy 13 litrów ługu.

Po 1,5 godziny, gdy celuloza dostatecznie spęcznieje, zlewamy z prasy ług po ługowaniu, a następnie tłokiem odprasowujemy resztę ługu jako ług o dużej zawartości hemicelulozy zwany odprasowanym. Ług odprasowany kierowany jest na dializę celem usunięcia hemicelulozy.

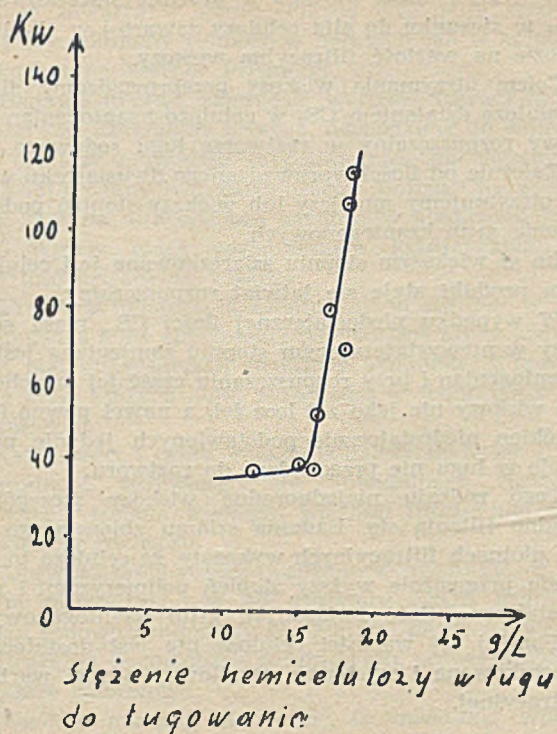
Ustalono, że istnieje zależność między stężeniem hemicelulozy w ługu do ługowania a wartością filtracyjną wiskozy otrzymanej z alkalicelulozy poddanej ługowaniu.

Zależność ta przedstawia się następująco:

Tab. 2. Zależność wartości filtracyjnej wiskozy od stężenia hemicelulozy w ługu do ługowania (ługowanie w prasach)

Stęż. hemicelulozy g/l	Lepkość wiskozy w sek.	K_w
11,85	36	37
15,32	30	38,5
16,25	44	52,0
16,30	30	38,0
16,8	49	80
17,68	42	69
18,09	60	108
18,27	66	116

Z wykresu (Rys. 3) wynika, że po przekroczeniu stężenia 16 g/l hemi-celulozy w ługu do ługowania wartość filtracyjna wiskozy gwałtownie wzrasta. Te same pomiary poczyniono na aparaturze, gdzie celuloza jest ługowana nie w arkuszach ale w zawieszinie przy stosunku 1 kg celulozy w 28–29 litrach roztworu ługu.



Rys. 3

Celuloza ługowana w zawiesinie jest bardzo dokładnie wmywana z hemicelulozy, w ten sposób ług odessany na urządzeniu próżniowym i ług odprasowany w dalszym etapie z alkalicelulozy na tym samym urządzeniu posiadają jednakowe stężenie hemicelulozy.

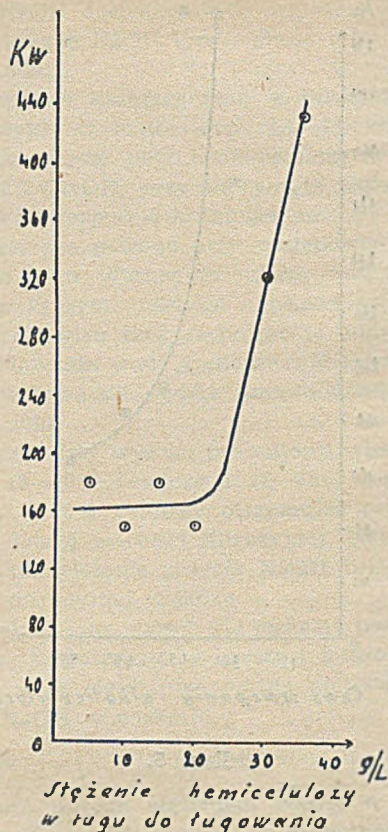
Jeśli założymy, że ilość hemicelulozy pozostająca w alkalicelulozie przy tym samym stopniu odprasowania jest proporcjonalna do stężenia hemicelulozy w ługu odprasowanym, to staje się jasne, że przy urządzeniach zaopatrzonych w prasy będzie ona wyższa niż na urządzeniu próżniowym, gdzie celuloza ługowana jest w zawiesinie.

Wybitne przegięcie się krzywej zależności K_w od stężenia hemicelulozy w ługu do ługowania na wyżej wspomnianej aparaturze występuje nie przy stężeniu 16 g/l a przy stężeniu ok. 20 g/l hemicelulozy. Tej też wartości przy ługowaniu celulozy w zawiesinie nie należy przekraczać.

Tablica 3.

Zależność wartości filtracyjnej wiskozy od stęż. hemicelulozy w ługu do ługowania (ługowanie w zawiesinie).

Stęż. hemicelulozy g/l	Lepkość wiskozy w sek.	Kw
0	10	140
5	11	180
10	13	150
15	18	180
20	23	150
30	25	320
35	27	430



Rys. 4.

3. Zależność wartości filtracyjnej od czasu mielenia alkalicelulozy

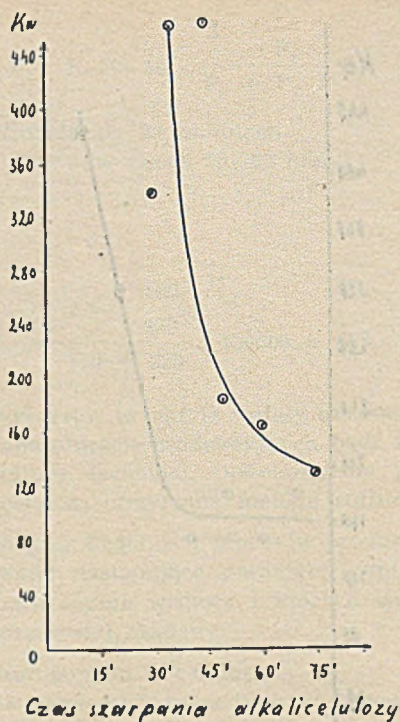
Jeżeli przyjmujemy, że reakcja alkalicelulozy z dwusiarczkiem węgla jest reakcją topochemiczną tzn. że celuloza bierze udział w niej w formie stałej, staje się ważny stopień rozbudowania powierzchni celulozy. Gazowy dwusiarek węgla przy lepszym zmieleniu alkalicelulozy może łatwiej przeniknąć w przestrzenie międzykrystaliczne i zetknąć się bezpośrednio w cząsteczkę celulozy.

Polepszenie wartości filtracyjnej wiskozy przy zastosowaniu długiego czasu mielenia alkalicelulozy występuje szczególnie jaskrawo, gdy mamy do czynienia z celulozami trudno siarczującymi się. Jeśli natomiast będziemy rozpatrywać wpływ czasu mielenia na wartość filtracyjną wiskozy otrzymanej z celulozy łatwo siarczującej się, polepszenie występuje lecz parametr ten nie jest parametrem dużej wagi.

Tablica 4.

Zależność wartości filtracyjnej wiskozy od czasu mielenia alkalicelulozy (celulozy źle filtrującej się).

Czas szarpania w minutach	Lepkość wiskozy w sek.	Kw
30	32	339
45	235	465
50	26,5	184
60	27,5	166
75	22	131

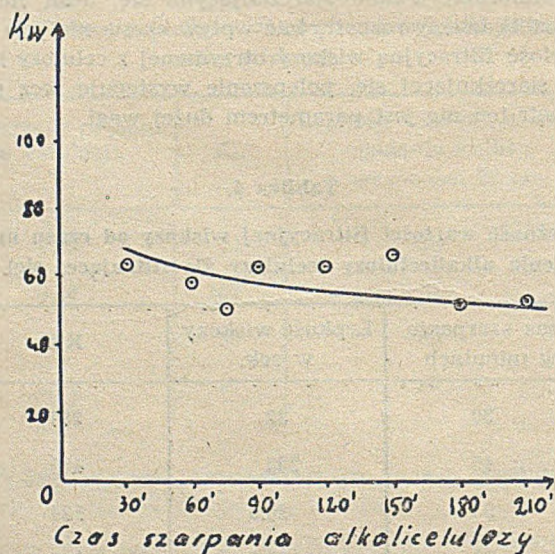


Rys. 5.

Tablica 5.

Zależność wartości filtracyjnej wiskozy od czasu mielenia alkali celulozy (celulozy dobrze filtrującej się).

Czas szarpania w min.	Lepkość wiskozy w sek.	K_w
30	24	655
60	22	58,0
75	23	50,5
90	21	63,5
120	24	63,5
150	22	67,5
180	24	52
210	25	54,5



Rys. 6.

4. Wpływ ilości użytego w procesie siarczowania CS_2 w stosunku do alfa-celulozy zawartej w alkalicelulozie na wartość filtracyjną wiskozy.

Celem otrzymania wiskozy przeprowadzamy alkalicelulozę działaniem CS_2 w celulozo-ksantogean sodowy rozpuszczalny w roztworze ługu sodowego.

Zależnie od ilości wprowadzanego dwusiarczku węgla otrzymujemy mniejszy lub większy stopień podstawienia grup ksantogenowych.

Im w większym stopniu siarczowana jest celuloza tym produkt staje się łatwiej rozpuszczalny.

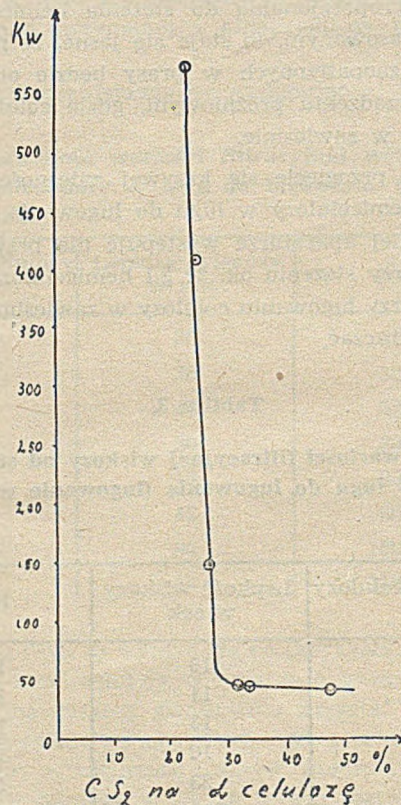
W wypadku niedostatecznej ilości CS_2 masa celulozy w niewystarczającym stopniu zamieniana jest na ksantogean i przy rozpuszczaniu część jej przechodzi do wiskozy nie jako żół lecz żel, a nawet pewna ilość włókien niedostatecznie podstawionych jedynie pęcznienie w ługu nie przechodząc do roztworu.

Tego rodzaju niejednorodne wiskozy szczególnie trudno filtrują się. Badania szlamu zbierającego się na płótnach filtracyjnych wykazały, że celuloza ta posiada przeważnie wyższy stopień polimeryzacji i niedostateczną ilość związanych grup ksantogenowych.

Poniżej tej wartości celuloza nie jest dostatecznie siarczowana i występuje gwałtowny wzrost wartości filtracyjnej.

Tab. 6

% CS_2 na alfa celulozę	Lepkość w sek	Wartość filtracyjna K_w
49,1	22,0	916
46,0	24,5	416
28,5	26,2	149,0
29,5	31,0	39,5
27	33,3	41,0
25	37,4	39,5
40,5	47,7	38,0



Rys. 7

Przebieg krzywej w punkcie 32% CS₂ na alfa-celulozę zawartą w alkaliceleulozie występuje zarówno gdy siarczujemy celulozę w baratach jak w gniotownikach typu Werner Pfeleiderer.

Badając krzywą zależności wartości filtracyjnej od ilości CS₂ użytego do procesu, dochodzimy do wniosku, że celulozy normalnie zdepolimeryzowane do stopnia 300–310 winny być siarczowane ilością CS₂ większą niż 32% na alfa celulozę zawartą w alkaliceleulozie.

5. Wpływ czasu rozpuszczania ksantogenu na wartość filtracyjną wiskozy.

Proces rozpuszczania ksantogenu celulozy w ługu poprzedza silne spęcznienie powodujące zanik widzialnej pod mikroskopem struktury włóknistej i powstanie żelu, który z kolei przechodzi w jednorodny roztwór zolu.

Od jakości i czasu mieszania zależy szybkość i jednorodność tworzącego się koloidalnego roztworu, a więc i zmiana wielkości wartości filtracyjnej powstającego roztworu.

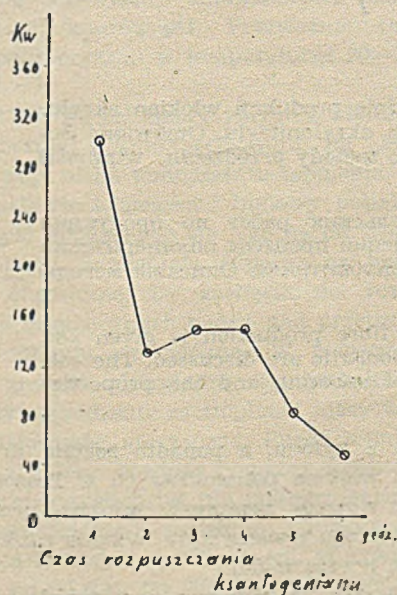
Doświadczenia przeprowadzane w mieszadle, w którym rozpuszczano w 4% roztworu NaOH ksantogen sodowo celulozowy i pobierano próby na wartość filtracyjną w odstępach godzinowych, potwierdzają powyższe założenie.

Ogólnie możemy stwierdzić, że mieszanie wpływa na poprawienie jednorodności wiskozy i zmniejszenie jej wartości filtracyjnej.

Tab. 7

Zależność wartości filtracyjnej wiskozy od czasu rozpuszczania ksantogenu

Czas rozpuszczania	K _w wiskozy
1 godz.	300
2 „	131
3 „	153
4 „	151
5 „	80
6 „	50



Rys. 8

6. Wpływ stężenia NaOH w wiskozie na wartość filtracyjną wiskozy. Porównując wartości filtracyjne

wiskozy o jednakowym stężeniu celulozy a różnej zawartości NaOH dochodzimy do wniosku, że im wyższe jest stężenie NaOH tym lepkość i wartość filtracyjna są niższe.

Rozpuszczanie ksantogenu w mieszadłach odbywa się zwykle w ługu o stęż. 3,4–4% NaOH, natomiast najsilniejsze pęcznienie celulozy występuje w ok. 10–12% NaOH, przy którym to stężeniu najłatwiej daje się rozpuścić ksantogenian.

Z powyższego powodu przy postępowaniu na gniotownikach typu Werner Pfeleiderer możemy w momencie, w którym wiskoza posiada stęż. 10–12% NaOH, na pewien czas zachować to stężenie zatrzymując dodawanie wody i energicznie mieszać, co korzystnie wpływa na szybkie przechodzenie ksantogenu do zolu.

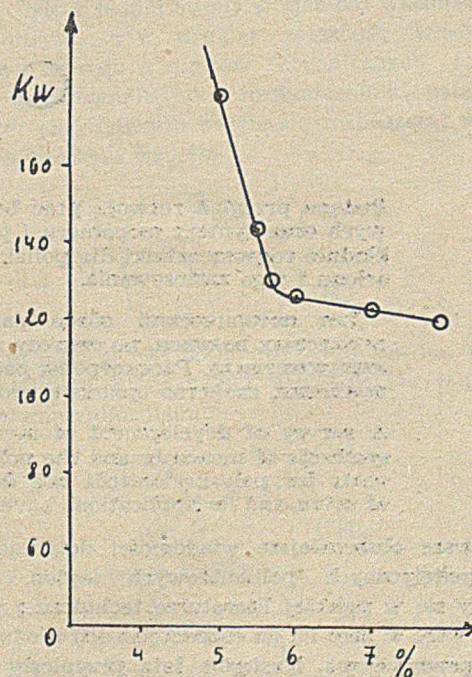
Gdy otrzymamy wysoko procentową wiskożę o składzie ok. 15–16% celulozy i 10–12% ługu, rozcieńczamy ją do 8% celulozy otrzymując płyn homogeniczny o dobrej wartości filtracyjnej. Metoda ta pozwala na zmniejszenie zużycia NaOH bez pogorszenia wartości filtracyjnej wiskozy.

W wyżej opisany sposób nie możemy postępować na aparaturze zaopatrzonej w baraty i mieszadła. W tym wypadku staje się bardzo ważną sprawą wysokiego stężenia NaOH w wiskozie.

Tab. 8

Zależność między stężeniem NaOH w wiskozie a wartością filtracyjną (aparatura zaopatrzona w baraty i mieszadła)

Stęż. NaOH %	Stęż. celulozy %	Lepkość wiskozy w sek.	K _w
5,0	8,4	44	139
5,5	8,4	43	104
6,0	8,4	35	85
7,0	8,4	30	82



Stężenie NaOH w wiskozie

Rys. 9

Oznaczenia przeprowadzono na wiskozach o jednokowym składzie a więc przy stałych: celulozie, ługu sodowym i siarce, natomiast zmieniono lepkość wiskozy. Lepkość wiskozy świadczy o średnim stopniu polimeryzacji łańcuchów celulozy, który to stopień regulujemy zmieniając warunki dojrzewania alkalice-lulozy.

Wyższemu stopniowi polimeryzacji odpowiada wyższa lepkość wiskozy. Frakcje celulozy różnią się stopniem, polimeryzacji (polimolekularność). Te frakcje które mają krótsze łańcuchy są w tych samych warunkach siarczowania lepiej rozpuszczalne. W procesie depolimeryzacji związków wysokocząsteczkowych uzyskujemy zmniejszenie ich polimolekularności. Czynnikiem powodujący destrukcję łatwiej bowiem atakuje polimery wyższe, ponieważ mają one większą ilość wiązań mogących ulec przerwaniu. Z tej to przyczyny wiskozy o niższej lepkości zawierają celulozę o mniejszej polimolekularności i dlatego łatwiej przechodzą w żół, podczas gdy wiskozy o dużej lepkości z reguły posiadają wyższą polimolekularność.

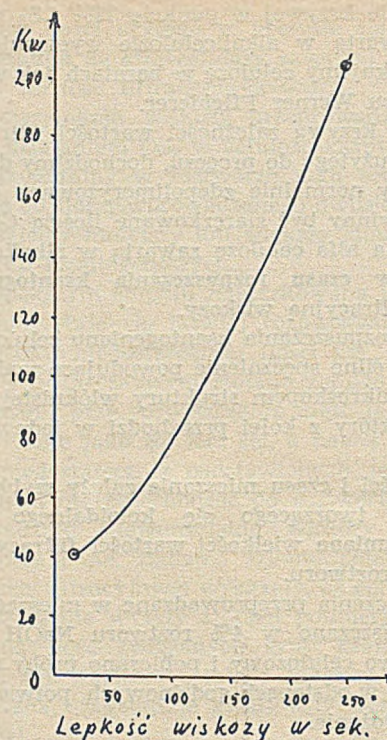
Duża polimolekularność powoduje, że wyższe frakcje mają niedostateczną ilość podstawionych grup ksantogenowych i przechodzą do wiskozy jako żół.

Tab. 9

Zależność wartości filtracyjnej od lepkości wiskozy

Czas dojrzewania alkali-celulozy	% celulozy	% NaOH	Lepkość	K_w
5 godz.	7,5	6,8	240	205
48 „	7,5	6,7	19	40

Nie są to wszystkie czynniki wpływające na stałą zapychania filtrów i dlatego dość często zdarza się, że o ile na aparaturze produkcyjnej wynikną niewielkie odchylenia wartości filtracyjnej powodując zahamowanie procesu, niekiedy trudno jest znaleźć przyczy-



Rys. 10

nę i ocenić właściwie sytuację. W poszukiwaniu błędów wielokrotnie trzeba przeanalizować cały proces przyrządzenia wiskozy.

Dążeniem każdej fabryki wiskozowej jest otrzymywanie włókna o dobrej charakterystyce przy zużyciu małej ilości surowców a jednocześnie produkowanie wiskozy o niskiej wartości filtracyjnej.

Literatura

- 1) Risto Vuori — Investigations on Some factors influencing the filterability of viscose. (1947).
- 2) Arnold Marschall, — Chemie 55, 65 (1942).
- 3) H. L. Bredée-Koll. Zeitschr. 94, 8 (1941).

Orlon*)

M. Łączkowski

Podano przegląd rozwoju prac badawczych w dziedzinie produkcji włókien akrylowych oraz syntezy monomeru i procesu polimeryzacji akrylonitrylu. Omówiono dokładnie rozpuszczalniki dla poliakrylonitrylu. Opisano metody przędzenia, własności orlonu i jego zastosowania.

Дан исторический обзор развития исследовательских работ по продукции акриловых волокон, т.е. синтезу мономера и в отношении процесса полимеризации акрилонитрила. Рассмотрены растворители полиакрилонитрила. Описаны методы прядения, свойства орлона и его применение.

A survey of development of investigations in acryl fibre production is given and synthesis of monomer and the polymerisation of acrylonitrile are discussed. The solvents for polyacrylonitrile are described. Methods of spinning and the properties of orlon and its applications have been given.

Pierwsze obszerniejsze wiadomości dotyczące włókien syntetycznych poliamidowych (nylon, perlon) ukazały się w polskiej literaturze technicznej w roku 1945, a więc w pięć lat po rozpoczęciu ich produkcji na skalę przemysłową. Następne lata przyniosły dalsze, już bardziej szczegółowe dane o włóknach i innych

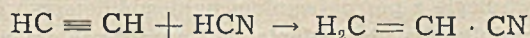
wyrobach z nylonu, a ponadto została uruchomiona produkcja włókien poliamidowych w Polsce (steelon). Powstaniu nowego przemysłu włókien syntetycznych w naszym kraju towarzyszyły badania naukowe, które oczywiście trwają nadal.

Celem badań naukowych jest przede wszystkim opracowanie metod produkcji nowych włókien syntetycznych. Ważnym więc zagadnieniem jest śledzenie ogólnego postępu w tej dziedzinie.

*) Odczyt wygłoszony dnia 8 maja 1951 roku w NOT SITPCHEM w Łodzi.

W roku ubiegłym została uruchomiona produkcja przemysłowa orlonu, włókna z polimeru akrylonitrylu. Artykuł niniejszy ma na celu zapoznanie czytelników z tym najnowszym włóknem syntetycznym produkowanym zagranicą.

Tworzywo, z którego wytwarza się orlon było znane od dawna. *Akrylonitryl* produkowano na dużą skalę i miał on zastosowanie do wyrobu syntetycznego kauczuku o nazwach: Buna N, Perbunan, Butapren i inne. Syntezę akrylonitrylu — przeprowadza się najczęściej z acetylenu i cjanowodoru:



Cjanowodor i acetylen w stosunku molowym 1:4 przepuszcza się przez roztwór wodny katalizatora w temperaturze ok. 90°C. Katalizatorami są sole miedziawe np. Cu_2Cl_2 , a poza tym dodaje się chlorku amonu w celu zwiększenia rozpuszczalności Cu_2Cl_2 oraz soli rtęci HgCl_2 , co zwiększa stopień przereagowania cjanowodoru. Roztwór zawierający katalizator zakwasza się kwasem solnym, aby uzyskać pH 1,5 i przepuszcza reagujące gazy z szybkością około 0,5 mola HCN na godzinę na 500 ml roztworu katalizatora.

Otrzymany akrylonitryl oczyszcza się przez frakcjonowaną destylację. Oczywiście podana metoda otrzymywania akrylonitrylu jest tylko przykładowa. Istnieje szereg patentów zalecających inne katalizatory i warunki reakcji. Można również otrzymać akrylonitryl z cjanohydryny przez ogrzewanie jej do 250°C w niereagującym rozpuszczalniku.

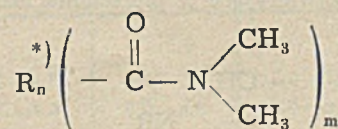
Polimeryzację akrylonitrylu najlepiej jest przeprowadzić w emulsji wodnej. Jako katalizator stosuje się obecnie układ redox, a mianowicie daje się np. 0,1 — 0,4% katalizatora nadtlenkowego (nadsiaroczan amonu) w stosunku do monomeru oraz reduktora: NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i in. w ilości 0,1—1,0% na 1 mol padtlenku. Ilość reduktora wpływa na szybkość i na stopień polimeryzacji. Ponadto stosuje się również dodatek tzw. modyfikatora (pewne merkaptany, aldehydy, ketony i inne), który także wpływa na ciężar cząsteczkowy otrzymywanego polimeru. Poza katalizatorem dodaje się oczywiście emulgatorów, stabilizatorów emulsji i regulatorów pH. Przeważnie prowadzi się reakcję polimeryzacji w temperaturze 20—50°C i przy pH ok. 3.

W roku 1940 był już znany vinyon i włókno PC, które charakteryzuje wybitna odporność na czynniki chemiczne i zbyt niska temperatura topnienia.

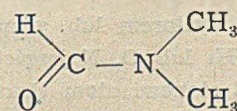
Na podstawie własności i budowy poliakrylonitrylu można było spodziewać się, że da on włókno o wysokiej jakości szczególnie odporne na temperaturę i czynniki chemiczne. To zachęciło do rozpoczęcia w roku 1940 intensywnych badań nad przeprowadzeniem poliakrylonitrylu we włókno. W pierwszym rzędzie należało znaleźć odpowiedni rozpuszczalnik dla polimeru, gdyż przedzenie ze stopionej masy w tym przypadku zastosować nie można. Punkt topnienia poliakrylonitrylu leży bowiem powyżej punktu rozkładu. Pierwsze rozpuszczalniki dla poliakrylonitrylu zostały zastosowane znacznie wcześniej, a mianowicie w roku 1932 przez H. Reina w Niemczech. W roku 1934 opatentował on (D.R.P. 631. 756) zastosowanie pochodnych alkilochlorowcowych pirydyny i jej homologów jako rozpuszczalników dla poliakrylonitrylu i w tym samym czasie uzyskał drugi patent (D.R.P. 631. 527), który zaleca stosowanie stężonych wodnych roztwo-

rów soli metali. Oba te patenty H. Reina zostały również zatwierdzone przez urząd patentowy w St. Zjednoczonych A. P. (U.S. Pat. 2, 117, 210; 1938 i U.S. Pat. 2, 140, 921; 1938). Nad rozpuszczalnikiem poliakrylonitrylu w stężonych roztworach soli nieorganicznych (rodanek sodu lub amonu) i otrzymywaniem włókien pracowali także Japończycy, którzy wyniki swoich badań ogłosili w roku 1941. Dalsze badania przeprowadzone przez H. Reina doprowadziły do zgłoszenia wniosku patentowego w 1941 r., który zalecał otrzymywanie włókien z roztworu poliakrylonitrylu w pewnych laktamach (np. w kaprolaktanie) oraz drugiego wniosku zalecającego stosowanie jako rozpuszczalnika dwumetyloformamidu i związków pokrewnych. Poza tym patentem podstawowym na którym oparta jest produkcja orlonu jest patent U.S. 2, 404, 714.

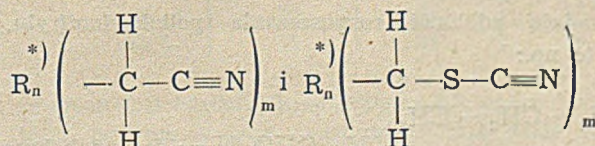
Przed przystąpieniem do omawiania metod przedzenia, należy nieco szerzej zapoznać się z proponowanymi rozpuszczalnikami dla poliakrylonitrylu. Na podstawie znanego faktu, że wełna i niektóre białka rozpuszczają się w stężonych roztworach pewnych soli nieorganicznych, przeprowadzono badania nad otrzymaniem roztworu poliakrylonitrylu w tego typu rozpuszczalnikach. Wynik był pozytywny. Można otrzymać roztwór poliakrylonitrylu w stężonym roztworze bromku litu, nadchloranie glinu, rodanku sodu i amonu, oraz innych. Ta droga do uzyskania włókna okazała się jednak niewłaściwa. Pomijając trudności które powstają przy operowaniu stężonymi roztworami wymienionych soli za zarzuceniem tego sposobu przemawia fakt, że otrzymane włókna nie są odpowiedniej jakości. Należy się oprzeć raczej na rozpuszczalniku organicznym i w tym kierunku zostały zwrócone prace naukowe. Żaden z typowych i powszechnie stosowanych rozpuszczalników, jak benzyna, gazolina, czterochlorek węgla, eter, alkohole, glikol itp. nie rozpuszczają poliakrylonitrylu. Na podstawie badań i rozważań teoretycznych, których podstawą była z jednej strony znajomość własności poliakrylonitrylu, a z drugiej zależność własności od budowy szeregu związków organicznych mogących mieć zastosowanie jako rozpuszczalniki ustalono, że polimer akrylonitrylu będzie się rozpuszczał w związkach o ogólnym wzorze:



gdzie $m \geq 1$, a n jest takie, aby stosunek $m:n$ był 1,5 za wyjątkiem, kiedy $m = 1$, a $n = 0$, jak w przypadku dwumetyloformamidu

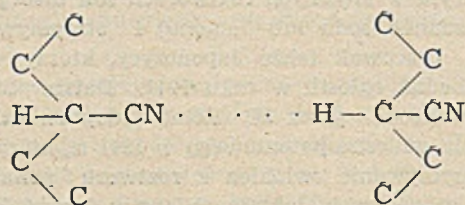


oraz w związkach o budowie:



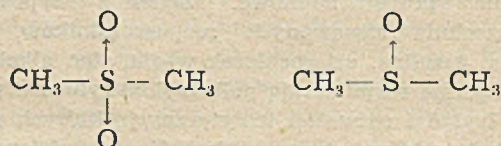
*) R oznacza rodnik alkilowy lub arylowy.

Rozpuszczalnik dla poliakrylonitrylu musi osłabiać wiązania wodorowe, jakie powstają pomiędzy — wodorem a azotem w grupie nitrylowej sąsiedniego łańcucha.



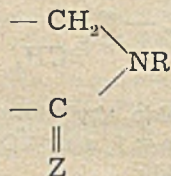
Rozpuszczalnikiem może być zatem związek polarny, którego cząsteczka powinna mieć tendencję do tworzenia silniejszych wiązań wodorowych z polimerem niż z drugą cząsteczką rozpuszczalnika. W związkach organicznych istnieje aktywna grupa atomów, która ma zasadniczy wpływ na rozpuszczanie polimeru. Grupa ta związana jest z nieaktywną grupą atomów — resztą węglowodorową, która osłabia zdolność związku do rozpuszczania polimeru. Stosunek pomiędzy ilością grup aktywnych, a wielkością reszty węglowodorowej musi być ściśle określony. Np. rozpuszczalnikiem dla poliakrylonitrylu jest dwumetyloformamid ale dwuetyloformamid jest typowym nierozpuszczalnikiem. Nitryl kwasu adypinowego $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ jest rozpuszczalnikiem, natomiast dodanie jeszcze jednej grupy CH_2 powoduje, że związek $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$ nie będzie rozpuszczał poliakrylonitrylu. Analogicznie jest w przypadku trój i sześciometyleno-tiocjanianu.

Drugą grupą rozpuszczalników dla poliakrylonitrylu stanowią pewne sulfony i sulfotlenki np:

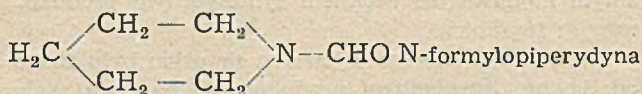
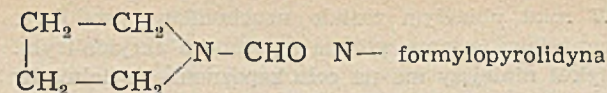
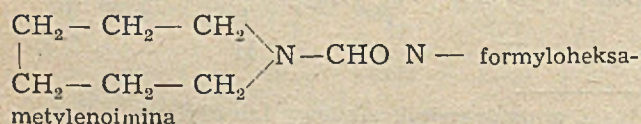


Natomiast dwuetylosulfon i dwuetylosulfotlenek nie mogą rozpuszczać polimeru akrylonitrylu.

Inną grupę związków, które rozpuszczają poliakrylonitryl są (wg B.P. 603. 873) związki pierścieniowe 3—8 członowe, zawierające w pierścieniu azot, o wzorze ogólnym:



gdzie R może być wodorem lub grupą aldehydową. Natomiast Z jest H_2 lub O. Najczęściej — jeżeli R jest wodorem — Z stanowi atom tlenu. Przykładowo można podać następujące związki, których budowa odpowiada powyższemu ogólnemu wzorowi, a które posiadają zdolność rozpuszczania poliakrylonitrylu. Są to np.:



i inne.

Są ponadto i inne rozpuszczalniki, z grupy związków aromatycznych, jak np. meta i para-nitrofenole i inne.

Równoległe z poszukiwaniem najdogodniejszego rozpuszczalnika trwały badania nad opracowaniem właściwego sposobu rozpuszczania polimeru. Wymienione rozpuszczalniki przeważnie rozpuszczają polimer w temperaturze 100—150°C całkowicie i szybko, jednakże otrzymuje się roztwory zabarwione. Natomiast rozpuszczanie na zimno w temp. poniżej 30°C powoduje, że sproszkowany polimer pęcznieje i zlepia się w większe kulki, których dalsze rozpuszczanie trwa bardzo długo. Roztwory jednorodne i bezbarwne można otrzymać w następujący sposób: początkowo miesza się bardzo dobrze rozdrobniony polimer z rozpuszczalnikiem, do którego dodano niskowrzącego związku np. eteru etylowego. Ten dodatek powoduje, że polimer nie zlepia się w większe grudki. Przez mieszanie w temperaturze poniżej 30°C uzyskuje się mleczną zawiesinę. Zawiesinę tę ogrzewa się z kolei do 150°C, eter oddestylowuje się, a polimer ulega całkowitemu rozpuszczeniu. Inny patent proponuje stosowanie SO_2 lub CO_2 zamiast eteru. W celu rozpuszczania poliakrylonitrylu w dwumetyloformamidzie wysypuje się bardzo dobrze zmielony polimer do rozpuszczalnika i miesza w temperaturze 0°C aż do uzyskania jednorodnej gęstej masy. Wtedy zatrzymuje się mieszało i ogrzewa do 60°C w ciągu 1 godziny. Następnie można już otrzymany klarowny roztwór ogrzać do 130°C.

Do przedzenia włókien stosuje się roztwory polimeru 20—25%-owe (o ciężarze cząsteczkowym 40.000 do 200.000) w dwumetyloformamidzie. Przedzenie włókien jest zagadnieniem, które stanowiło najtrudniejszy etap w opracowaniu procesu otrzymywania orlonu. Badania laboratoryjne rozpoczęto w roku 1940, a instalację półtechniczną zbudowano w 1944 r. Po upływie 2 lat prace były już bardzo zaawansowane, jednakże dopiero w roku 1948 zdecydowano się na budowę dużej fabryki orlonu. W sumie podstawowe badania nad nowym włóknem syntetycznym trwały osiem lat i oczywiście nie są jeszcze zakończone. Przedzenie orlonu z roztworu polimeru akrylonitrylu może się odbywać „na sucho“ lub „na mokro“. Suche przedzenie polega na wytlaczaniu roztworu przez otwórki w filierce do rury, w której przepuszczane jest w przeciwnym kierunku gorące powietrze. Ściany rury ogrzane są do 400°C, wchodzące powietrze ma 100°C, a powietrze odlotowe — 200°C. Większa ilość patentów a w tym i patenty z lat ostatnich zalecają stosowanie przedzenia z roztworu „na mokro“, to znaczy do kąpieli koagulacyjnej. Jako kąpiel strącająca proponowane są: gliceryna, glikol etylenowy itp. (U.S. 2, 426, 719; 1947), trójetanoloamina w 110°C, wodny roztwór ZnCl_2 w 96°C. (U.S. 2, 467, 553; 1949) i inne. Włókno po wyjściu z rury, w której odpędzany jest rozpuszczalnik, lub po przejściu przez kąpiel koagulacyjną, nawijane jest na szpule pod naprężeniem ok. 0,5 g/denier. W ten sposób otrzymuje się przędzę, która po rozciągnięciu

ma wytrzymałość na zerwanie ok. 3—3,5 g/denier. Włókno o wyższej wytrzymałości 4—6 g/denier uzyskuje się przez przedzenie kolejno do dwu kąpielii koagulacyjnych. W obu kąpielach jest gliceryna, jednakże w pierwszej jest ona ogrzana do 100—110°C i w tej kąpielii włókno znajduje się pod naprężeniem 0,5 g/denier, natomiast w drugiej kąpielii gliceryna ma temperaturę 140 — 170°C, włókno zaś jest pod naprężeniem większym — ok. 1,2 g/denier. W ten sposób uzyskuje się orlon o wysokiej wytrzymałości i z mniejszą ilością pęcherzyków wewnątrz rdzenia.

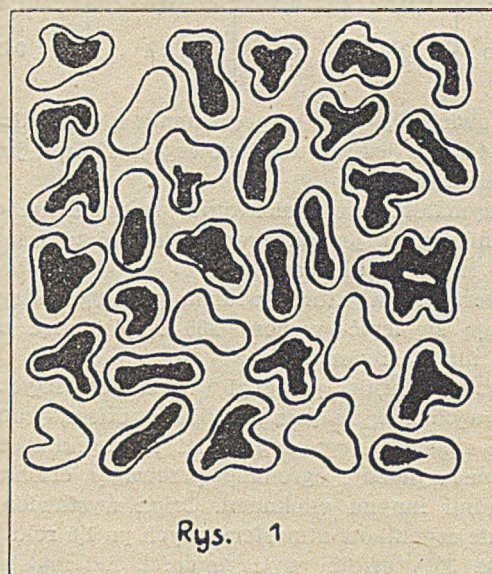
Włókno z poliakrylonitrylu poddawane jest w zasadzie takiej samej obróbce mechanicznej i wykańczalniczej jak i inne włókna syntetyczne. Jest więc ono przede wszystkim rozciągane 8—10 krotnie. Rozciąganie odbywa się za pomocą rolek ogrzewanych do 110—180°C. Następnie jest ono skręcane, klejone i olejone, nawijane na cewki itp., a przy tkaniu i dzianiu nie napotyka się na specjalne trudności. Analogicznie jak nylon, orlon musi być stabilizowany. Jest to konieczne na skutek tego, że orlon kurczy się pod wpływem pary przegrzanej (np. para przegrzana o temp. 134°C powoduje kurczenie się o 7,5%) oraz pod wpływem ciepłego powietrza (np. przy 200°C orlon kurczy się o 5%). Wyroby orlonowe powinny być w operacjach wykańczalniczych poddane w stanie naprężonym działaniu pary przegrzanej lub gorącego powietrza o temperaturze wyższej od tej, w której będą stosowane. Dzięki temu uzyskuje się stałość rozmiarów tkanin i dzianin orlonowych.

Otrzymane włókna orlonowe mają ciężar właściwy 1,16—1,18. Ich przekrój poprzeczny charakteryzuje się pewnym podobieństwem do litery T, V lub Y, oczywiście bardziej nieregularnych.

Dokładniejsze badania mikroskopowe wykazują, że rdzeń włókna zawiera drobne wakuole wypełnione powietrzem, natomiast warstwa zewnętrzna ma większą gęstość i nie zawiera pęcherzyków powietrza.

Orlon jest włóknem droższym od nylonu, jednakże posiada szereg tak cennych własności (np. odporność na czynniki atmosferyczne, chemiczne i podwyższoną

temperaturę), że będzie stanowić korzystne uzupełnienie nylonu, a produkcja jego stanie się całkowicie opłacalna.



Rys. 1

Przekrój poprzeczny włókien akrylowych
500:1

Interesujące jest zestawienie własności fizycznych orlonu z własnościami innych włókien.

Z podanych liczb wynika, że orlon jest włóknem mocnym, ustępującym pod względem wytrzymałości na zerwanie włóknem nylonowym tylko w niewielkim stopniu. Jego wydłużenie do zerwania jest niewielkie, a charakterystyczne jest, że wydłużenie to jest mniejsze na mokro. Zjawisko to nie występuje u innych włókien.

Orlon jest włóknem elastycznym i chociaż ustępuje włóknem nylonowym, to jednak jego odporność na rozciąganie jest znacznie większa. W celu rozciągnięcia podanych poniżej włókien o 1,5% potrzeba obciążenia w g/denier dla:

	Orlon	Nylon	Jedwab octanowy	Jedwab wiskozowy
Wytrzymałość na zerwanie w g/den				
suchy	4,0—4,8	4,5—7,0	1,1—1,5	1,6—3,9
mokry	3,6—4,4	4,0—6,3	0,7—0,9	0,7—2,4
Wydłużenie %				
suchy	16—21	14—22	20—27	8—24
mokry	15—20	17—24	28—35	15—35
Elastyczność				
Po krótkotrwałym rozciągnięciu o 2% powraca do pierwotnej długości w %	100	100	96	82
Po opóźnionym zwolnieniu z rozciągnięcia o 2% powraca do pierwotnej długości w %	80	100	89	66
Dla rozciągnięcia o 4% odpowiednio jak wyżej	95 68,5	90 72	88 46	52,5 39

Charakterystyczną cechą orlonu jest jego odporność na wchłanianie wilgoci. W wodzie o 100°C orlon kurczy się o 1,5%. Natomiast nylon w tych warunkach o 9%. Jest to w pewnym stopniu związane z faktem,

że orlon jest bardziej hydrofobowy niż nylon i absorbuje jedynie w tych warunkach 2,5% wody, a nie 8% jak nylon. W pomieszczeniu o 60% wilgotności względnej orlon absorbuje odpowiednio mniej wilgoci,

	Orlonu	Nylonu	Jedwabiu octanow.	Jedw. wiskozowego
suchego	0,8	0,5	0,5	1,3
mokrego	0,7	0,3	0,4	0,3

a mianowicie 0,9—2% w porównaniu z 3,4% dla nylonu, 5,4% dla jedwabiu octanowego i 12% dla jedwabiu wiskozowego.

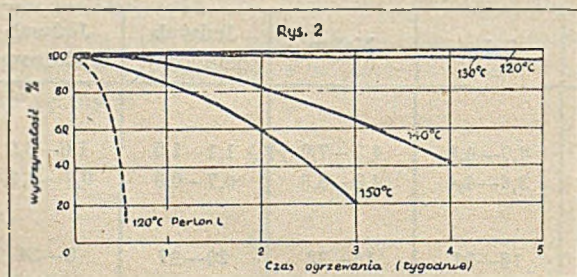
Wytrzymałość na wielokrotne zginanie ma orlon niższą niż nylon, jednakże wytrzymałość ta jest tego samego rzędu co dla bawełny.

Temperatura w której włókna poliakrylonitrylowe zaczynają się lepić wynosi 250°C, jest więc nieco wyższa niż dla nylonu.

Powyższy krótki przegląd własności fizycznych orlonu wykazuje, że jest to włókno dobre, jednakże dopiero zbadanie jego odporności na czynniki atmosferyczne wykazuje ogromną przewagę orlonu nad wszystkimi innymi włóknami. Orlon wystawiony na działanie czynników atmosferycznych po 1,5 roku traci zaledwie 33% swojej wytrzymałości, natomiast inne włókna i to nie tylko sztuczne ale i naturalne ulegają w tym czasie zupełnemu lub prawie całkowitemu zniszczeniu. W krótszym okresie działania czynników atmosferycznych orlon traci odpowiednio mniej na wytrzymałości: po 1 roku — 19%, a po 1/2 roku — 8—9%. Orlon jest wybitnie odporny na światło słoneczne, a także na temperaturę. Gdy przyjmiemy jego wytrzymałość w 25°C za 100%, wtedy wytrzymałość w innych temperaturach będzie przedstawiała się następująco:

— 40°C	137,5%
+ 75°C	83,5%
+ 100°C	73,3%
+ 125°C	67,0%
+ 150°C	51,0%

Orlon można utrzymywać w temperaturze 120°C przez przeszło 5 tygodni i z chwilą wykonania pomiaru jego wytrzymałości na zerwanie (po oziębieniu) nie

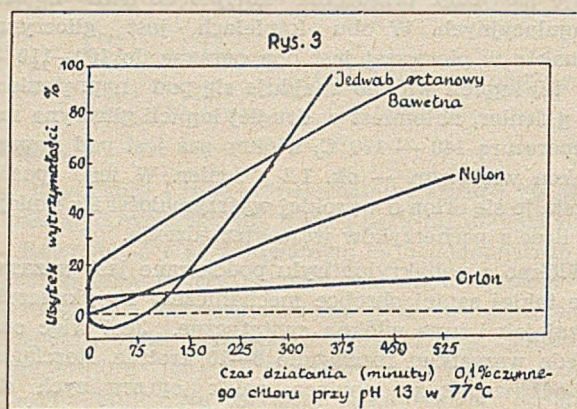


Zmiany w wytrzymałości Orlonu podczas ogrzewania

zmieni się ona prawie wcale. Orlon żółknie jedynie nieco przy dłuższym ogrzewaniu w tej temperaturze. Natomiast perlon L w 120°C już po paru dniach ulega znacznemu osłabieniu.

Odporność orlonu na chemikalia jest bardzo dobra i to zarówno na umiarkowanie stężone roztwory kwasów mineralnych, słabe alkalia, jak i na rozpuszczalniki, oleje itp. Rozpuszcza się jedynie w stężonym kwasie siarkowym i azotowym. Jest również odporny na pary kwasów, dymy, gazy itp. nawet w podwyższonych temperaturach. Odporność na alkalia jest wystarczająca dla procesów mycia, farbowania, biele-

nia itp. Czynniki bielące (podchloryny) wywierają wyjątkowo niewielki wpływ na orlon.



Odporność Orlonu na czynniki bielące

Orlon jest włóknem palnym, jednakże jego punkt zapłonu jest dość wysoki. Jest odporny na bakterie, pleśnie, mole itp. i nie wywiera szkodliwego działania toksykologicznego.

Barwienie włókien syntetycznych stanowi przeważnie zagadnienie dość trudne. W przypadku orlonu najwłaściwsze metody barwienia nie zostały jeszcze opracowane, a barwienie zwykłymi sposobami doprowadza najwyżej do osiągnięcia jasnych, pastelowych kolorów niezbyt zresztą trwałych. Nawet barwniki octanowe, które z dobrymi wynikami mogą być stosowane do nylonu, pomimo wielogodzinnego działania na orlon w temperaturze 100°C zabarwiają go w stopniu niedostatecznym. Znacznie lepsze wyniki osiągnięto przez barwienie w temperaturze ponad 100°C. Istnieją dwie odmiany tej metody. Pierwsza polega na barwieniu włókna w autoklawie w temperaturze około 145°C. Już w ciągu 60—70 sekund można uzyskać zupełnie dobre wyfarbowanie za pomocą szeregu barwników octanowych. Metoda ta ma jednak tę wadę, że wymaga instalowania specjalnych autoklawów. Druga odmiana polega na nasyceniu tkaniny zawieszoną barwnika, wysuszeniu i poddaniu działaniu pary przegrzanej pod ciśnieniem. W tych warunkach jednak większość barwników octanowych częściowo wysublimowuje. Ciekawe wyniki zostały osiągnięte przez dodawanie do kąpeli barwiących pewnych związków, które powodują pęcznienie włókien akrylowych. Najczęściej stosowano m-krezol, anilinę, kwas atranilowy i inne. Dzięki tym dodatkom udaje się otrzymać wyfarbowanie właściwe i trwałe. Operowanie kąpielą barwiącą zawierającą krezol, czy anilinę jest jednak kłopotliwe, a ponadto trzeba bardzo starannie usuwać te związki z włókien po zakończeniu barwienia. Ogólnie można powiedzieć, że stosowanie barwników octanowych jest możliwe, jeżeli prowadzi się proces farbowania w temperaturze podwyższonej lub wobec specjalnych dodatków. Wyfarbowania są trwałe na światło i pranie. Poza barwnikami octanowymi można stosować szereg wybranych barwników kadziowych z grupy indygooidów i tioindygooidów. Barwniki kadziowe antrachinowe nie wykazują powinowactwa do orlonu. Wyfarbowanie należy prowadzić przy dodaniu dużych ilości soli potasu np. węglanu, do kąpeli barwiącej. Przez zastosowanie zwykłych metod osiąga się odcienie jasne, jednakże są one trwałe na światło i pranie.

To zachęca do prowadzenia dalszych badań nad opracowaniem właściwych metod wyfarbowania orlonu za pomocą barwników kadziowych. Analogicznie jak w przypadku barwników octanowych zalecane jest barwienie w temperaturze 120—130°C lub wraz ze specjalnymi dodatkami (anilina, toluidyna i inne aminy aromatyczne). Pozytywne wyniki osiągnąć można przez barwienie pigmentami związanymi z włóknem za pomocą żywic. Uzyskuje się tkaniny kolorowe odporne na światło i czynniki atmosferyczne.

Dzięki swoim cennym własnościom znajdzie orlon bardzo szerokie zastosowanie. Jego wybitna odporność na czynniki atmosferyczne powoduje, że tego rodzaju wyroby jak namioty, żagle, liny okrętowe, sieci rybackie, zasłony, płaszcze od deszczu, ubrania sportowe, kostiumy kąpielowe, obicia, parasolki i wiele innych, wykonane z włókien akrylowych, będą niezastąpione. Bardzo duże zastosowanie będą miały włókna cięte. Włókna te pod względem swojej wytrzymałości dorównują włóknom ciętym nylonowym, a w zasadzie przewyższają je, gdyż nie wymagają stosowania specjalnej operacji karbikowania. Natomiast obecność pęcherzyków powietrza wewnątrz rdzenia daje w efekcie włókno o własnościach izolacyjnych takich, jak wełna. Orlon znajdzie więc zastosowanie w mieszankach z wełną i innymi włóknami, a także bardzo cenne będą tkaniny wykonane z samych włókien ciętych. Z wyglądu włókna cięte akrylowe przypominają wełnę, są w dotyku ciepłe i suche. Tkanina orlonowa nie gniece się, w warunkach wysokiej wilgotności nie kurczy się, łatwo daje się prać i czyścić na sucho. Orlon może być również zastosowany w przemyśle do wyrobu filtrów, zasłon, pokryć, izolacji elektrycznej i in.

Na zakończenie trochę uwagi należy poświęcić literaturze dotyczącej orlonu. Oryginalnych prac nau-

kowych ukazało się dotychczas bardzo mało, natomiast istnieje dość dużo artykułów referatowych. Zasadnicze, podstawowe wiadomości można uzyskać z literatury patentowej cytowanej w tekście niniejszego artykułu.

LITERATURA

1. W. Kern i H. Fernom — J. prakt. Chem. **160**, 281—295 (1942)
2. H. Rein — Angew. Chem. **60**, 159—161 (1948)
3. W. E. Larsen, R. A. Scheiderbauer i R. E. Wilfong-Sci. Monthly **69**, 414—418 (1949)
4. J. B. Quig-Papers of AATT **4**, 61—70 (1949)
5. R. J. Thomas i P. L. Meunier-Am, Dyestuff Repr. **38**, 925—932 (1949)
6. H. Rein-Angew. Chem. **61**, 241—245 (1949)
7. O. Bayer-Angew. Chem. **61**, 229—241 (1949)
8. H. Rein-Melliand Textilber, **39**, 243—246 (1949)
9. H. Rein-Melliand Textilber, **30**, 299—301 (1949)
10. R. C. Houtz-Text. Research J. **20**, 786—801 (1950)

Ważniejsze artykuły referatowe:

1. J. V. Sherman-Textile World **97**, 101—102 i 215—216 (1947)
2. J. B. Quig-Amer. Wool Cotton Rep. **62**, 11—12 (1948)
3. G. S. J. White- J. Textile Inst. **40**, 721—732 (1949)
4. A. J. Hall-British Rayon and Silk J. **26**, Nr 10, 71—72 i 85 (1949)
5. A. S. Carpenter-J. Soc. Dyers. Col. **65**, 469—478 (1949)
6. M. Wajnryb-Przem. Włókien. **4**, 116—117 (1950)
7. L. Kollek-Melliand and Textilber. **31**, 26—31 (1950)
8. K. Fabel-Melliand Textilber, **31**, 110—112 (1950)
9. J. B. Quig-Rayon and Synth. Textiles **31**, 64—65 (1950)
10. P. W. Webb-Rayon and Synth. Textiles. **31**, 39—41 (1950)
11. P. A. Koch-Text. Rundsch. **5**, 414—417 (1950)

Metody łączenia gumy z metalami

P. Rościszewski

Podano najważniejsze metody łączenia gumy z metalami na podstawie literatury technicznej.

Описаны на основании технической литературы наиболее употребляемые методы связывания резины с металлами.

On the basis of technical literature principal methods of bonding of rubber with metals are given.

O możliwości łączenia gumy z metalami wiedziano już dawno, ale dopiero w ostatnim dwudziestolecu udoskonalono metody techniczne gumowania oraz zastosowano je szeroko w skali przemysłowej.

Zastosowanie części złożonych z metali i gumy dobrze złączonych jest w przemyśle maszynowym bardzo duże np. jako zawieszek elastycznych, zderzaków, amortyzatorów drgań itp.

Również w przemyśle chemicznym zapotrzebowanie na gumowane reaktory, zbiorniki, przewody itp. jest poważne.

Jakkolwiek badania nad łączeniem gumy z metalami przeszły już długą drogę, technika tego łączenia jest jeszcze ciągle opracowywana i ulepszana, aby sprostać rosnącym wymaganiom ze strony coraz to innych zastosowań.

Niniejszy artykuł omawia najważniejsze metody łączenia gumy z metalami na podstawie dostępnej literatury technicznej.

Mechaniczne łączenie gumy z metalami

Spośród tych metod jedną z najstarszych jest mechaniczne łączenie gumy z metalami stosowane dotychczas w korzystnych dla tej metody warunkach. Ze względu jednak na zasadnicze różnice własności mechanicznych gumy i metalu metoda ta ma stosunkowo ograniczone zastosowanie.

Gumowanie metali mosiądzowanych

Od dawna już wiedziano, że niektóre rodzaje mieszanek kauczukowych wulkanizowane w zetknięciu z miedzią lub stopem zawierającym miedź jak np. mo-

siądzem lub brązem przyczepiają się mocno do powierzchni metalu.

Opatentowano metodę gumowania metali uprzednio pomosiądzowanych elektrolitycznie. Metoda ta znalazła w latach 1920—30 na Zachodzie bardzo szerokie zastosowanie, co spowodowało szybki rozwój odpowiedniej gałęzi przemysłu.

Obecnie stosuje się najczęściej następującą technikę gumowania dla omawianej metody: po powleczeniu metalu warstwą mosiądzu na drodze elektrolitycznej smaruje się powierzchnię metalu i mieszanki gumowej roztworem tej mieszanki w lotnym rozpuszczalniku; po jego odparowaniu skleja się powleczone powierzchnie i całość wulkanizuje w granicach temperatur 120—170°.

Wulkanizację przeprowadza się zwykle w odpowiednich formach pod niewielkim ciśnieniem. Wytrzymałość na oderwanie otrzymywanych w ten sposób złączy dochodzi do 70—80 kg/cm². Odporność chemiczna zależy od gatunku gumy, starzenie bardzo dobre.

Łączenie ebonitowe

Gumę można łączyć z metalami przez zastosowanie warstwy ebonitu pomiędzy metalem a gumą. Otrzymywanie ebonitu jest łatwe i użycie go do gumowania najrozmaitszych części maszyn jest dość częste. Jednostkowa siła sklejanego tego typu połączenia osiąga wartość 30—40 kg/cm². Jest ono odporne na działanie chemiczne, ma jednak pewne wady mechaniczne: 1) obniżenie elastyczności całego połączenia na skutek wprowadzenia sztywnej warstwy ebonitu, 2) ebonit jest termoplastyczny i wytrzymałość połączenia spada gwałtownie przy podwyższeniu temperatury, 3) połączenie to stosunkowo szybko się starzeje na skutek dyfuzji siarki z warstwy ebonitu do gumy. Podczas gdy ebonit o zawartości 32% siarki stanowi produkt ustabilizowany, a guma o zawartości 3% S ma zadawalające własności starzenia, to już guma o zawartości 15% S ma słabe własności mechaniczne i łatwo się starzeje. Przy badaniu masywnego ogumienia kół zauważono, że po pewnym czasie głębsze warstwy gumy wykazują tendencję oddzielania się. Zjawisku temu można przeciwdziałać przez stosowanie wkładek z gumy o małej zawartości siarki między ebonit a gumę przyklejaną. Takie trójwarstwowe klejenie jest z powodzeniem stosowane np. przy produkcji wspomnianego wyżej ogumienia.

Ebonit jest przeważnie w normalnej temperaturze kruchy i pęka od uderzeń. Dla wyeliminowania tej wady dodaje się między innymi do mieszanki ebonitowej niewielkich ilości syntetycznego kauczuku chloroprenowego lub niektórych zmiękaczy.

Jeśli do produkcji ebonitu zamiast kauczuku naturalnego zastosować Bunę S lub Perbunan otrzymuje się ebonity znacznie lepiej nadające się do omawianego celu, gdyż są mniej termoplastyczne — dzięki czemu uzyskujemy połączenia wytrzymałe przy temperaturach powyżej 60°C. Poleca się dawanie jako wypełniaczy pyłu ebonitowego i tlenku żelazowego. Pył ebonitowy zmniejsza skurcz, a tlenek zwiększa wytrzymałość połączenia.

Przed sklejeniem ebonitowym należy starannie oczyścić powierzchnię metalu i zmyć ją benzyną lekką. Następnie powleka się ją klejem ebonitowym, a po wyschnięciu przykładają warstwę mieszanki ebonitowej, mieszanki o niskiej zawartości siarki i wreszcie przyłączanej mieszanki gumowej.

Najczęściej dla wzmocnienia połączenia łączy się w metalu rowki o przekroju trapezowym i wypełnia je mieszanką ebonitową.

Można pokrywać w ten sposób gumą większość metali za wyjątkiem miedzi i niektórych mosiądzów. Również powlekanie ołowiu i glinu sprawia pewne trudności.

Łączenie przy pomocy mieszanki lateksu z albuminą

Stosowanie protein jako klejów było praktykowane od dawna, nie używano ich jednak do łączenia gumy z metalem. Przez zmieszanie proteiny (najczęściej albuminy z krwi) z lateksem udało się otrzymać dobre lepiszcze do tego celu.

Najczęściej stosuje się lepiszcze o składzie: 50—70 części ciemnej albuminy krwi na 100 części kauczuku. Przy klejeniu tym ważny jest stosunek siarki do przyspieszacza i rodzaj przyspieszacza, jak również sama technika klejenia. Zwykle powleka się metal warstwą lepiszcza, które następnie suszy się 10—30 minut w powietrzu o temperaturze 100—125°C i po przyłożeniu mieszanki gumowej wulkanizuje. Wytrzymałość tych połączeń waha się zależnie od rodzaju użytego kauczuku (naturalny, chloropren itp.) w granicach od 28—45 kg/cm². Zauważono, że twarde odmiany mieszanek z kauczuku naturalnego wykazują stosunkowo największą przyczepność. Wiązanie proteinowo-kauczukowe jest termoplastyczne i wykazuje znaczne osłabienie przy wzroście temperatury.

Łączenie przy pomocy termoprenów

Termopreny są to pochodne kauczuku naturalnego otrzymane przez działanie kwasu siarkowego, kwasów arylosulfonowych lub ich pochodnych na kauczuk w temperaturach rzędu 80—140°C. Stanowią one jeden z typów cyklokauczuku.

H. L. Fisher w 1927 r. odkrył, że termopreny podobne do balaty można zastosować do łączenia gumy z metalem. Termopreny wykazują jednak niepożądaną termoplastyczność, na skutek której połączenia te cechuje znaczne obniżenie wytrzymałości już po czynając od 60°C. Wielu badaczy próbowało otrzymać mniej termoplastyczne lepiszcza oparte o termopreny. Jedną z metod proponuje częściowe zastąpienie kauczuku naturalnego przez neopren, co pozwala na ogrzewanie złączy nawet do 110°C. Można też w tym celu dodawać do lepiszcza rozmaitych związków jak stearynianu ołowiu, linolanu magnezu i kobaltu, kazeiny itp. Podobne znaczenie ma wypróbowane przez R. J. Reaney'a dodawanie włókien azbestowych w stosunku 30 części na 100 części termoprenu. Można w ten sposób otrzymać połączenie o wytrzymałości 63 kg/cm² w temperaturze pokojowej; wytrzymałość ta spada do 14 kg/cm² przy 100°C.

S. L. Brahm podaje, że otrzymał połączenie o wytrzymałości do 56 kg/cm² przez użycie mieszanki cyklokauczukowej o dużej ilości sadzy. Stosował on tutaj nie termopreny, a cyklokauczuk otrzymany przez działanie SnCl₄ na kauczuk — tak zw. „pliolit“.

Termopreny można użyć do łączenia metali zarówno z gumą jak z niewulkanizowaną mieszanką, ale lepsze wyniki uzyskuje się dla tej ostatniej. Poleca się w tym wypadku następującą technikę klejenia:

1. powierzchnię metalu należy dobrze oczyścić z rdzy, brudu i tłuszczu w sposób mechaniczny i przez zmywanie rozpuszczalnikiem organicznym,

2. mieszanka gumowa powinna być świeżo przygotowana i również dobrze oczyszczona na powierzchni przyklejanej,
3. powierzchnię mieszanki powlekać podwójną warstwą lepiszcza złożonego z równych części 10% roztworów termoprenu i mieszanki gumowej,
4. powierzchnię metalu posmarować podwójną warstwą roztworu termoprenu,
5. po wyschnięciu kleić posmarowane powierzchnie i wulkanizować pod ciśnieniem w temperaturze odpowiedniej dla użytej mieszanki,
6. zwulkanizowane złącze oziębic przed wyjęciem z formy.

Lepiszczą cyklokauczukowe stosować można do łączenia kauczuku z żywicami, drzewem, szkłem, porcelaną, ebonitem, a przede wszystkim z metalami i stopami zawierającymi żelazo, glin, cynę i ołów.

Wytrzymałość tego typu połączeń dochodzi do 35 kg/cm². Wykazują one znaczną elastyczność — nie pękają przy wyginaniu i przy niewielkich wahanach temperatury, ale łatwo je uszkodzić przez podniesienie temperatury powyżej 60°C. Są poza tym wodoodporne i doskonale obojętne chemicznie, co wpływa na częste stosowanie ich przy gumowaniu różnych zbiorników i aparatów. Starzenie połączeń termoprenowych jest dobre.

Łączenie przy użyciu hydrochlorokauczuku

Do łączenia gumy z metalami stosuje się również hydrochlorokauczuki otrzymywane przez działanie chlorowodoru na kauczuk.

Zwykle stosuje się mieszankę hydrochlorokauczuku z siarką, przyspieszczaczem, zmiękczaczem i ewentualnie jakimś wypełniaczem w postaci roztworu. Mieszanki te nadają się do klejenia zarówno gumy jak i kauczuku niewulkanizowanego z metalem, porcelaną, szkłem, drzewem, papierem itp. Kauczuk może być naturalny lub syntetyczny, przy czym zauważono, że najlepsze wyniki uzyskuje się z odmian o wysokiej plastyczności.

Lepiszczą hydrochlorokauczukowe znane są pod różnymi nazwami handlowymi np. „Ty-Ply“, który wyrabiany jest w kilku odmianach. Technika klejenia podobna jak przy lepiszczach termoprenowych.

Na lepiszcza hydrochlorokauczukowe szkodliwie działa wilgoć i dlatego nieraz poleca się suszenie ich przed sklejeniem w ciągu 30 min. w 70°C. Rozpuszczalnik nie powinien być zbyt lotny, gdyż jego szybkie odparowanie może spowodować skraplanie się pary wodnej z powietrza. Sklejone części wulkanizuje się najlepiej pod ciśnieniem.

Wytrzymałość omawianych połączeń jest duża, dochodzi do 70—73 kg/cm². Wielką ich zaletę stanowi brak termoplastyczności, co pozwala na ogrzewanie do 150°C bez zbyteńnego osłabiania wytrzymałości. Również z upływem czasu wytrzymałość nieznacznie się zmienia. Odporność na działanie chemiczne jest duża.

Łączenie przy pomocy chlorowanego kauczuku

Kauczuk chlorowany bywa również stosowany do łączenia gumy z metalami, drzewem i innymi materiałami.

Stosuje się tutaj następującą technikę klejenia: oczyszczoną powierzchnię metalu powleka się jedną lub kilkoma warstwami roztworu mieszanki zawierającej chlorowany kauczuk, do wyschniętej powierzchni przykleja się bezpośrednio mieszankę kauczukową lub

stosuje jeszcze pośrednią warstwę kleju kauczukowego i po złożeniu wulkanizuje się całość. Należy zachować dużą ostrożność przy wyjmowaniu z formy części połączonych, ponieważ wiązanie póki nie zostanie po raz pierwszy ochłodzone jest nieco słabsze.

Wytrzymałość tych złączy dochodzi do około 65 kg/cm². Są one odporne na działanie zarówno słabych jak i mocnych ługów i kwasów. Tracą wytrzymałość bardzo powoli i nie chłoną wilgoci. Warstwa łącząca nie rozpuszcza się w alkoholu, węglowodorach alifatycznych i olejach mineralnych, ale jest rozpuszczalna w węglowodorach aromatycznych, olejach roślinnych i zwierzęcych. Poza tym wiązanie to można uważać za nietermoplastyczne aż do 140°C.

Łączenie przy pomocy Desmodur R

Desmodur R jest to trójzycyjanian ter-/p-fenyleno-metanu/ i ma wzór sumaryczny CH(C₆H₄NCO)₃. Otrzymywany jest przez działanie fosgenu na trójamino-trójfenyleno-metan. Po raz pierwszy zsyntetyzowano go w Niemczech w czasie ostatniej wojny i zastosowano w fabrykach wyrabiających gumowane części metalowe.

Używa się go przeważnie w postaci 20% roztworu w chlorku metylu. Po dokładnym oczyszczeniu i rozwinięciu powierzchni metalu (np. przez piaskowanie) powleka się ją cienką warstwą lepiszcza, po wyschnięciu — warstwą kleju z mieszanki gumowej, a gdy ta wyschnie przykłada się przyłączaną mieszankę i podaje wulkanizacji w formach, albo piecach powietrznych pod niedużym ciśnieniem. Zauważono, że dodanie do lepiszcza z Desmodur R 20% roztworu chlorowanego kauczuku względnie powlekanie nim metalu przed użyciem roztworu Desmodur R zwiększa wytrzymałość złącza. Wulkanizację prowadzi się zazwyczaj w 140—145°C pod ciśnieniem nie mniejszym niż 7 kg/cm² w ciągu 20 do 40 min.

Lepiszczą Desmodurowe stosować można do łączenia mieszanek gumowych kauczuków naturalnych i syntetycznych, do stali, żelaza, cynku, magnezu i aluminium. Wytrzymałość złączenia waha się tu około 65—70 kg/cm². Jest ono wrażliwe na działanie wilgoci i związków zawierających grupy hydroksylowe, karboksylowe i aminowe.

Metody łączenia gumy zwulkanizowanej z metalami

Omówione dotychczas nowsze metody łączenia gumy z metalami polegały na wulkanizacji mieszanek kauczukowych w zetknięciu z powierzchnią metaliczną powleconą jakimś lepiszczem. Znane były metody łączenia kauczuku wulkanizowanego przez wprowadzenie niewulkanizowanych wkładek między gumę a metal. Jednakże nie otrzymano w ten sposób zadowalających wyników.

Aby uprościć technikę gumowania, zmniejszyć koszty i umożliwić to łączenie drobnym warszlatom i fabrykom nie posiadającym koniecznych do wulkanizacji pras, form, itp., przeprowadzono szereg prac w kierunku wynalezienia odpowiednich metod.

Ważnym odkryciem w tym kierunku było stwierdzenie faktu, że gumę można z dobrym wynikiem przyklejać do metalu jeśli powierzchnię jej uprzednio „cyklizować“ przez działanie stężonego kwasu siarkowego, kwasu chromowego lub (dla kauczuków syntetycznych) raczej azotowego. Cyklizację tę przeprowadza się przez zanurzenie przyklejanej powierzchni gumy (inne można zabezpieczyć jakąkolwiek

warstewką ochronną) w kwasie na kilka lub kilkanaście minut. Następnie płucze się starannie wodą, suszy i wygina aby uzyskać odpowiedni stopień spękania powierzchni. Rodzaj i stopień spękania mają, jak zauważono, decydujący wpływ na adhezję. Tak przygotowaną gumę przykleja się do oczyszczonej powierzchni metalu przy pomocy jakiegoś lepiszcza. Można tu stosować lepiszcza oparte o pochodne kauczuku naturalnego np. termopreny lub całkowicie syntetyczne związki jak np. żywice fenolo-formaldehadowe, winylowe, Desmodury, Desmofeny i inne. Po wyschnięciu w temperaturze pokojowej przez kilka do kilkunastu godzin lub w wyższej przez kilkanaście minut, części łączone składa się i ogrzewa w ciągu 10—15 minut w 150° lub około godziny w 125°, pod niewielkim ciśnieniem rzędu 1 kg/cm². Zalecane jest, aby gatunki gumy używane do łączenia z metalem miały twardość w granicach 40—70° Shore'a, mało wypełniaczy mineralnych, małą zawartość wolnej siarki, wysoką ciągliwość, a własności starzenia umożliwiające końcowy proces ogrzewania.

Opracowano już dość dużo metod opartych o przygotowanie gumy przyłączonej przez cyklizację. zasadniczą ich cechą jest prostota techniki i wyeliminowanie drogiego urządzeń, jak prasy, formy itp. Łączenie to przeprowadzić można nawet w małym warsztacie nie nastawionym na seryjną produkcję takich części. Przy gumowaniu takim posługiwać się można zwykłą śrubową ręczną prasą i ewentualnie jakąś suszarką, czy piecykiem elektrycznym lub gazowym.

Wytrzymałość omawianych połączeń waha się od 15—60 kg/cm² np. dla lepiszcz fenolo-formaldehadowych znanych pod markami Redux i Ardux.

Znane są jeszcze inne lepiszcza do łączenia gumy wulkanizowanej z metalami, są one jednak znacznie rzadziej stosowane od omówionych wyżej.

Reasumując dotychczasowy szkicowy przegląd metod gumowania metali należy zauważyć, że tak duża ich różnorodność i stosunkowo szybki rozwój prac w tej dziedzinie (1925—50) świadczą, że zagadnienie gumowania metali nabiera coraz większego znaczenia i należy mieć nadzieję, że uzyskiwane wyniki w dalszym ciągu ulegać będą poprawie, a asortyment stosowanych w praktyce części tego typu będzie stale wzrastał.

Obecnie, na podstawie dotychczasowych badań, wyjaśnimy mechanizm wiązania się gumy z metalami.

Mechanizm wiązań metal-guma

Połączenie gumy z metalem powleczonym warstwą mosiądzu powstaje prawdopodobnie dzięki reakcji chemicznej między siarką z mieszanki kauczukowej a składnikami stopu. Nie wszystkie mieszanki mają zdolność łączenia się z mosiądzem, jak również nie wszystkie rodzaje mosiądzów tu się nadają. Skład stopu specjalnie polecany do tych celów jest następujący: miedzi 70% i cynku 30%, aczkolwiek ostatnio stosowano również stopy o zawartości miedzi 75—80%. Wiadomo, że istnieją trzy struktury krystaliczne mosiądzu w zależności od zawartości miedzi. Oznacza się je: α , β i γ . Składowi 68—80%, odpowiada struktura α , a więc można z tego wnioskować, że dobrą przyczepność osiąga się jedynie dla tej odmiany.

W ciągu ostatnich lat dużo badań poświęcono poznaniu natury i mechanizmu wiązania guma-mosiądz,

a stosunkowo mało zjawiskom zachodzącym przy tworzeniu się połączeń podczas klejenia według innych metod. Przyczyną tak późnego zainteresowania się tą sprawą było stosowanie tych metod, zwłaszcza ebonitowej i termoprenowej, do takich celów, które nie wymagały zbyt silnych połączeń np. do gumowania zbiorników i aparatów. Dopiero próby zastawiania tych lepiszcz do części maszyn przenoszących znaczne siły zmusiły badaczy do prac w kierunku zwiększenia wytrzymałości powstających wiązań, co wymagało lepszego poznania ich natury.

Na podstawie szeregu prac uważa się obecnie, że przy łączeniu ebonitem i lepiszczami termoprenowymi powstają połączenia dzięki działaniu sił powierzchniowych, a przy chlorowanym kauczuku i hydro-chloro-kauczuku przypuszcza się możliwość powstawania wiązań natury chemicznej, lecz nie jest to jeszcze dostatecznie wyjaśnione.

Przy klejeniu materiałów porowatych (drzewa czy papieru) cząsteczki kleju przenikają w głąb materiału klejonego i połączenie powstałe po stwardnieniu lepiszcza zależy od stopnia przeniknięcia kleju w głąb danego materiału. Dla wyjaśnienia mechanizmu działania sił powierzchniowych w wypadku metali musimy teorię tę odrzucić. Stwierdzono bowiem w wypadku lepiszcz termoprenowych i fenolo-formaldehadowych, że przy polerowaniu powierzchni metalu nie otrzymuje się wcale gorszej wytrzymałości połączenia niż przy rozwinięciu powierzchni metalu przez piaskowanie. Bardziej prawdopodobna wydaje się nam hipoteza podkreślająca znaczenie dokładnego zwilżenia przez lepiszcza powierzchni metalu jako sprawy istotnej dla powstającego wiązania. Przemawia za tym podkreślana niemal we wszystkich metodach konieczność dokładnego oczyszczenia, a zwłaszcza odtłuszczenia powierzchni metalu.

Istota wiązania przy pomocy Desmoduru R jest jeszcze trudniejsza do poznania. Przypuszcza się obecnie, że Desmodur R jest przed wulkanizacją rozpuszczalny w większości kauczuków i łatwo dyfunduje w głąb mieszanki, a przy ogrzewaniu polimeryzuje dając produkt nierozpuszczalny i tworząc w ten sposób połączenie Desmodur — guma. W zetknięciu natomiast z powierzchnią metalu tworzy prawdopodobnie poliizocjaniany, przy czym reakcja ta na gorąco zachodzi znacznie szybciej i powstaje powłoka dobrze przylegająca do metalu.

Wyjaśnienie mechanizmu łączenia gumy z metalami wymaga jeszcze dużego nakładu badań teoretycznych i eksperymentalnych.

Szeroki zakres zastosowań takich połączeń w przemyśle i w życiu praktycznym rokuje szybki rozwój tej młodej gałęzi technologii kauczuku.

Również i dla naszego przemysłu motoryzacyjnego i chemicznego, których wspinały rozwój przewiduje Plan 6-letni, zagadnienie to będzie nabierało znaczenia, gdyż zapotrzebowanie na omówione połączenia musi stale wzrastać.

Literatura

1. S Buchan „Rubber to Metal Bonding“ London 1948.
2. B. A. Dogadkin „Chimia i fizika kauczuka“, Moskwa 1947.
3. E. Falenberg, Kauczuk i riezina. 1938, No 1,53, No 3, 108.
4. H. Fischer, Ind. Eng. Chem. 10, 1325—8 (1927).
5. A. Gorina, Kauczuk i riezina 1939, No 6, 93
6. Moss, Brit. Plastics 24, 22 (1951)

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Kontakty cynkowo-wanadowe w syntezie acetonu z acetylenu i pary wodnej

J. Zawadzki, J. Jurecka i E. Treszczanowicz

542 . 973 : 546 . 47 — 31 . 09 : 546 . 881 . 5 — 31 . 09 : 547 . 284 . 3 . 07

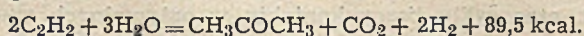
Badania przeprowadzone nad kontaktami cynkowo-wanadowymi wykazały dodatkowy wpływ równoczesnego strącania składników na aktywność i trwałość (czas cyklu pracy) kontaktu.

На основании исследований цинк-ванадиевых контактов показано добавочное влияние одновременного осаждения компонентов на активность и длительность действия контакта.

On the basis of investigation of zinc-vanadium contacts a certain influence of simultaneous precipitation of components on the activity and life of contact has been demonstrated.

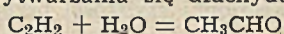
Reakcja katalitycznego tworzenia się acetonu z acetylenu i pary wodnej jest reakcją egzotermiczną, zachodzącą w granicach temperatur 400—500°C.

Ogólny przebieg reakcji jest znany i wyrazić go można za pomocą następującego równania sumarycznego:

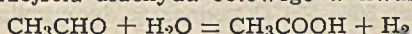


Otrzymywanie jednak obok acetonu w pewnych warunkach reakcji kwas i aldehyd octowy nasuwają przypuszczenie, że aceton powstaje nie przez bezpośrednie uwodnienie acetylenu lecz w następstwie reakcji pośrednich:

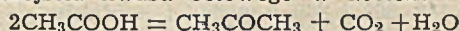
1. wytwarzania się aldehydu octowego:



2. przejścia aldehydu octowego w kwas octowy:



3. przejścia kwasu octowego w aceton:



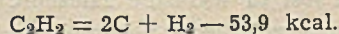
(reakcja endotermiczna) lub

4. przejścia aldehydu octowego w aceton:



Wielu autorów, a mianowicie. Kagan¹²⁻¹⁴), Sobolew¹⁴), Lasier, Adkins, D. Cozzil⁴), Wieland, Zielinski²⁵), Uszakow^{21,25}), Arbuzow²⁵), Hilditch¹¹), Rideal, Taylor²¹ i inni^{16,17,20}) — badali mechanizm przebiegu powyższej reakcji. Zdania są jednak podzielone i dotychczas nie rozstrzygnięto zagadnienia definitywnie.

Bardzo ważnym i wielce niepożądanym zjawiskiem jest wydzielanie się na kontakcie sadzy, powstającej wskutek reakcji ubocznej rozkładu acetylenu na węgiel i wodór²²) według równania:



Sadza ta blokuje prawdopodobnie miejsca aktywne kontaktu^{1-6; 15-19}). Wystarcza jednak generacja kontaktu (utleniająca sadzę), aby przywrócić jego aktywność.

Zgodnie z poglądami Aleksiejewa²³) sadza powstająca podczas rozpadu acetylenu jest aktywna i może

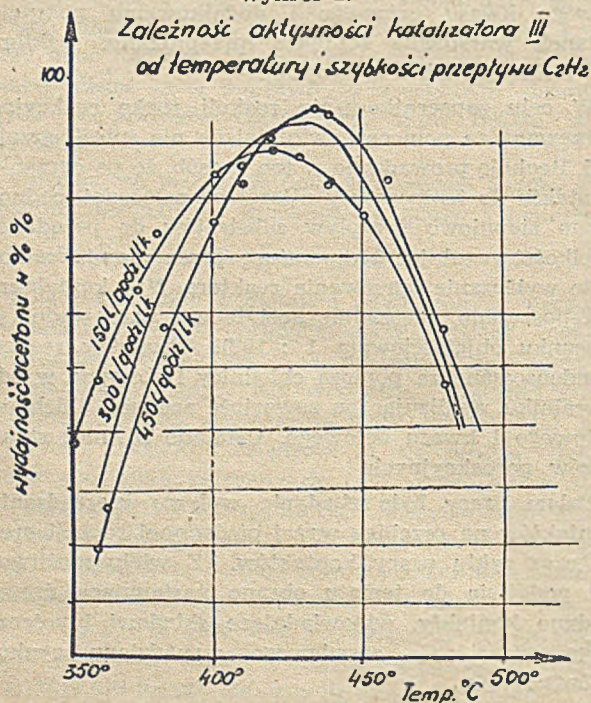
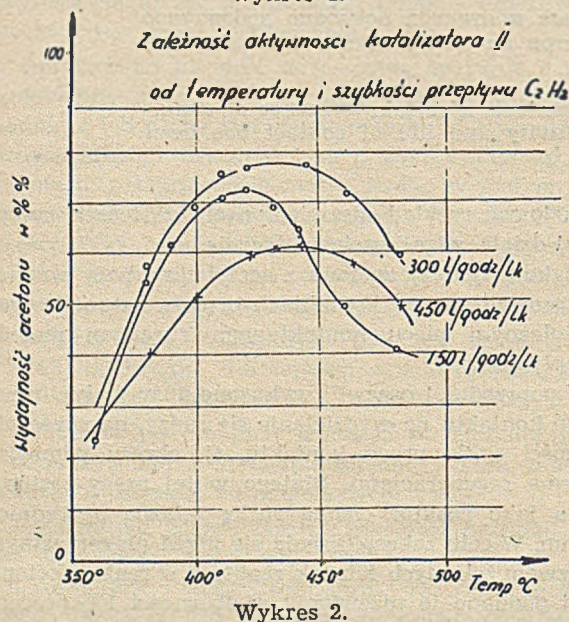
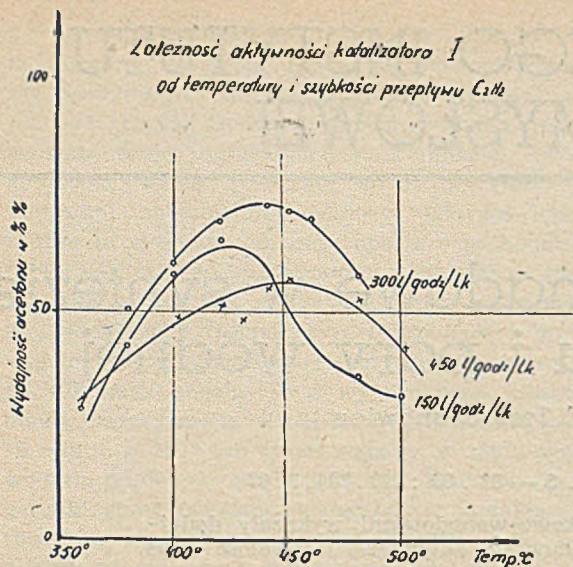
powodować rozkład niezmiennych cząsteczek acetylenu, działa więc autokatalitycznie.

Reakcję syntezy acetonu z acetylenu i pary wodnej przeprowadzano na kontaktach cynkowo-wanadowych w żelaznym piecu kontaktowym rurowym metodą przepływową²³).

W poprzedniej pracy²⁷) wykazano duży wpływ przegrzań kontaktu na wydzielanie się sadzy, na skrócenie długości cyklu pracy kontaktu, tj. okresu pomiędzy dwiema regeneracjami. Dlatego w tej pracy zastosowano jako reaktor cienką rurkę żelazną o średnicy 35 mm. W celu zabezpieczenia się przed niekorzystnym wpływem żelaznych ścianek reaktora w reakcji ketonizacji poddano je rdzewieniu w obecności 1% procentowego kwasu octowego i dodatkowemu pokryciu ścianek warstwą kontaktu (przeplukanie reaktora zawieszoną kontaktem w wodzie).

W celu zapoczątkowania reakcji rurkę reakcyjną ogrzewano za pomocą nawiniętej na nią spirali grzejnej. Reakcję prowadzono w ten sposób, że po ogrzaniu kontaktu do temperatury niższej od założonej, podnoszono stopniowo przepływ substratów do pożądanej wielkości regulując temperaturę przez prawie całkowite wyłączenie ogrzewania reaktora. Nad kontaktem przepuszczano mieszaninę acetylenu z parą wodną w stosunku objętościowym 1 : 10⁴). Produkty reakcji kondensowano za pomocą chłodnicy i zbierano w odbieralniku, analizując na zawartość acetonu, aldehydu octowego i kwasu octowego. Ustalano również skład gazów poreakcyjnych.

Celem pracy było zbadanie wpływu sporządzania kontaktów na przebieg wyżej omówionej reakcji oraz na czas cyklu pracy kontaktów. Z wielu możliwości podejścia do tematu obrano następującą drogę: badano kontakty, odpowiadające składowi hipotetycznego związku — zasadowego wanadzianu cynku: 2 ZnO . V₂O₅.



Po określeniu warunków przygotowania składników sporządzono kontakty trzema sposobami:

Kontakt I — przez zmieszanie dobrze rozdrobnionych składników, tj. tlenku cynku^{7, 10)} i pięciotlenku wanadu.

Kontakt II — (wg Jandera) przez zmieszanie składników i dodatkowe poddanie mieszaniny reakcji w fazie stałej w temperaturze około 600°C.

Kontakt III — przez równoczesne strącenie składników amoniakiem z roztworu wanadnianu amonu i octanu cynku.

W celu wyeliminowania (w miarę możliwości) wpływu różnych czynników na własności katalityczne przyjęto za stałe:

- 1) skład kontaktu
- 2) temperaturę strącania wodorotlenku cynku (50°C)
- 3) kształt i wielkość ziaren kontaktu — kuleczki o średnicy 2—3 mm.

Dla sporządzonych w powyższy sposób kontaktów oznaczono w jednakowych warunkach aparatuowych:

1. optymalne temperatury dla danej reakcji przy różnych szybkościach przepływu acetyleny,
2. optymalne szybkości przepływu acetyleny w stałej temperaturze,
3. czas cyklu pracy kontaktu w optymalnych warunkach temperatury i szybkości przepływu acetyleny²⁰⁾.

W celu ustalenia optymalnych temperatur reakcji w poszczególnych doświadczeniach oznaczono wydajność acetonu (w %) w określonych temperaturach i przy określonej szybkości przepływu acetyleny. Oznaczenia te przeprowadzono w granicach temperatur od 360—500°C podnosząc temperaturę co 10 lub 20°C. Stosowane szybkości przepływu acetyleny wynosiły 150, 300 i 450 l/godz./ l kontaktu.

Wyniki z doświadczeń uwidoczniono na wykresach. Wykresy te przedstawiają zależność wydajności acetonu od temperatury dla różnych szybkości przepływu acetyleny. (Wykres 1 dla kontaktu I, wykres 2 dla kontaktu II i wykres 3 dla kontaktu III).

Poszczególne krzywe przedstawiają zależności wydajności acetonu od temperatury przy stałym przepływie acetyleny.

Z wykresów wynika, że temperatury optymalne nie są jednakowe dla każdej szybkości przepływu lecz ulegają przesunięciu wzwyż dla większych szybkości. Uwidoczniona jest tu wyraźnie zależność wydajności reakcji od czasu zetknięcia z kontaktem, przy czym im większa szybkość przepływu gazów (mały czas zetknięcia z kontaktem), tym wyższej temperaturze odpowiada optimum wydajności.

Odpowiednie wyniki dla kontaktów I, II i III zestawiono w poniższej tabelicy:

	Kontakt I			Kontakt II			Kontakt III		
	150	300	450	150	300	450	150	300	450
Szybkość przepływu C_2H_2 (w l/godz./l kontaktu)	150	300	450	150	300	450	150	300	450
Temperatura optymalna (w °C)	420	440	450	420	430	440	420	430	440
Wydajność acetonu (w %)	65	72	56	72,5	78,6	62,3	87,1	92,7	95,1

Optymalne szybkości przepływu acetyleny określono z zależności wydajności acetonu od szybkości przepływu acetyleny (w określonych granicach temperatur).

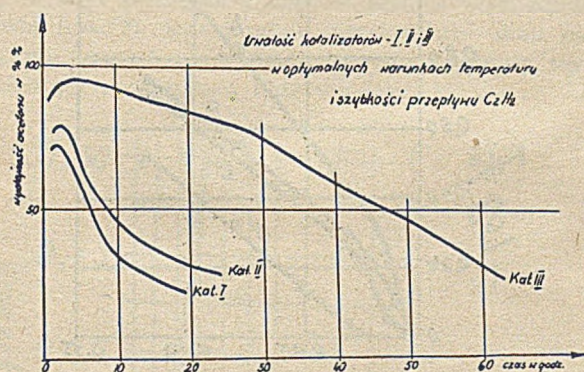
Wynoszą one: dla kontaktu I i II około 300 l /godz./ l kontaktu, a dla kontaktu III 400 — 500 l /godz./ l kontaktu.

Szybkość przepływu acetyleny ma również wpływ na powstawanie obok acetonu pewnych ilości aldehydu i kwasu octowego.

Dla szybkości przepływu powyżej optymalnych następuje wzrost zawartości aldehydu i kwasu octowego w produktach nawet w wyższych temperaturach.

Prawdopodobnie dużą rolę odgrywa tutaj bardzo mały czas zetknięcia acetyleny z kontaktem.

Czas cyklu pracy sporządzonych kontaktów w optymalnych warunkach temperatury i szybkości przepływu określono na podstawie wydajności acetonu w czasie (Wykres 4). Określano czas potrzebny do obniżenia się wydajności acetonu do połowy.



Czas cyklu pracy wynosił 12 godz. dla kontaktu	I
16 " " "	II
50 " " "	III.

Szybkie zatrucie kontaktów I i II następowało na skutek znacznego wydzielania się węgla, co potwierdza również analiza gazów poreakcyjnych. Pomimo stosunkowo małej wydajności acetonu gazy poreakcyjne zawierają niewielki procent acetyleny, a duży procent wodoru, co świadczy o rozkładzie acetyleny na węgiel i wodór.

Wyraźnie zarówno największą aktywność, jak i trwałość (najdłuższy czas cyklu pracy) wykazał kontakt III sporządzony metodą równoczesnego strącania składników.

Przeprowadzone próby potwierdziły przypuszczenie o dodatnim wpływie równoczesnego strącania składników na aktywność i trwałość kontaktów cynkowo-wanadowych.

Należy jeszcze podkreślić zalety kontaktów cynkowo-wanadowych w porównaniu z kontaktami cynkowo-manganowymi stosowanymi również do syntezy acetonu z acetyleny i pary wodnej²⁷). Kontakty cynkowo-wanadowe umożliwiają prowadzenie reakcji w temperaturach niższych o około 70°C, od temperatur stosowanych w przypadku kontaktów cynkowo-manga-

nowych oraz zastosowanie około pięciokrotnie większych szybkości przepływu. Są to duże zalety z technicznego punktu widzenia. Należałoby jednak ze względów ekonomicznych dążyć do zmniejszenia zawartości pięciotlenku wanadu w kontakcie.

Literatura

1. A. Bałandin — Zeitschrift f. Phys. Chem., 289, B.2 (1929).
2. O. Beeck — Rev. Modern Phys. 17, 61 (1945).
3. S. Berkman, J. C. Morell, G. Egloff — Catalysis, Inorganic and Organic. New York (1940).
4. D. Cozzi — Katalityczne działanie związków wanadu na reakcję przemiany acetyleny i pary wodnej w aceton, C. II (1939) 4211.
5. W. Frankenburger — Katalytische Umsetzungen — Lipsk 1937.
6. S. Glasstone — Text-Book of Physical Chemistry New York (1946).
7. Goldschmidt, Askenazy, H. Grimm — B., 67, 202 (1934).
8. C. F. Hüttig, O. Kostelitz, I. Felier — Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem., 198, 206 (1931).
9. C. F. Hüttig, W. Neuschul — Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 198, 219 (1931).
10. C. F. Hüttig — Hydroxyde und Oxyhydrate, Lipsk (1937).
11. T. P. Hilditch — Die Katalyse in der angewandten Chemie, Lipsk (1932).
12. M. J. Kagan W. S. Klimienkow — Ž. Fiz. Chim. 3,244 (1932).
13. M. J. Kagan, O. M. Podurowskaja — Zeitschr. f. angew. Chem. (russ) 5,378 (1932).
14. M. J. Kagan, J. A. Sobolew, G. D. Lubarskij — Ber. d. D. Chem. Ges., 68,1142 (1935).
15. N. Kobosew — Acta Phys. Chim. URSS, 21, 289 (1946).
16. J. N. Korszina, N. F. Kriwoszykow, M. S. Płatonow — Ž. Prikl. Chim. 13,1014 (1940).
17. A. J. Łarin, A. W. Frost — Referaty naukowo-izsledowatielskich rabot za 1945. Akad. Nauk ZSRR.
18. H. W. Lohse — Catalytic Chemistry, New York — 1945.
19. M. Mathieu — Structure et activité catalytique, Bulletin de la Soc. Chim. de France 1947.
20. M. S. Płatonow, W. A. Płakidina, K. K. Weltisow — russ. Žurn. Obszcz. Chim. Ser., 4, 66,421 (1934).
21. Rideal E. K. Taylor H. S. — Catalysis in Theory and Practice, Londyn (1940).
22. P. Schläpfer, G. Brunner — „Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylen“, Zürich.
23. G. M. Schwab — Handbuch der Katalyse, t. IV i VII, Wiedeń (1943).
24. M. I. Uszakow, M. I. Rozengarten — Žurn. Chim. Prom., 10,66 (1934).
25. N. D. Zielinskij, M. J. Uszakow, Ju. A. Arburow, W. M. Michajłow, Ž. Chim. Prom. 7, 63, (1933).
26. J. Zawadzki — Współczesne poglądy na szybkość procesów chemicznych. Roczniki Chemii 9, 529 (1937).
27. E. Treszczanowicz i J. Jaworska — Kontakt cynkowo-manganowy w syntezie acetonu z acetyleny i pary wodnej (w druku).

Zastosowanie metody fotokolorymetrycznej do oznaczania bardzo małych zawartości azotu amonowego w wodach

J. Kucharski

Kierownik Oddziału dr Z. Błaszowska

545.81/82 : 543.342

Opracowano fotokolorymetryczną metodę oznaczania bardzo małych (poniżej 0,1 mg) zawartości N_{NH_4} w wodzie przy zastosowaniu odczynnika Nesslera, dążąc do uzyskania prawidłowej krzywej absorpcji.

Разработан фотоколориметрический метод определения небольших количеств (ниже 0,1 мг.) N_{NH_4} , применением реактива Нэсслера, имеющий целью получить правильную кривую абсорбции.

A photocolorimetric method of determination of very small quantities (under 0,1 mg) of N_{NH_4} in water using Nessler reagent has been worked out in order to obtain a regular absorption curve.

WSTĘP

Przy pracach nad przygotowaniem wody dla celów produkcji farmaceutycznej, w szczególności nad usuwaniem z wody związków azotowych, wynikła konieczność opracowania szybkiej oraz dokładnej metody oznaczania bardzo małych zawartości N_{NH_4} w wodach.

Powszechnie stosowaną metodą określania związków amonowych jest sposób Nesslera. Przy małych zawartościach N_{NH_4} , a szczególnie przy dokładnych oznaczeniach, wspomniana metoda wymaga zastosowania destylacji¹⁾. Jak łatwo zauważyć, sposób ten dla seryjnych analiz jest dość kłopotliwy, wymaga dużo miejsca, czasu i sprzętu.

Dlatego postanowiono opracować szybką, lecz dokładną metodę fotokolorymetryczną.

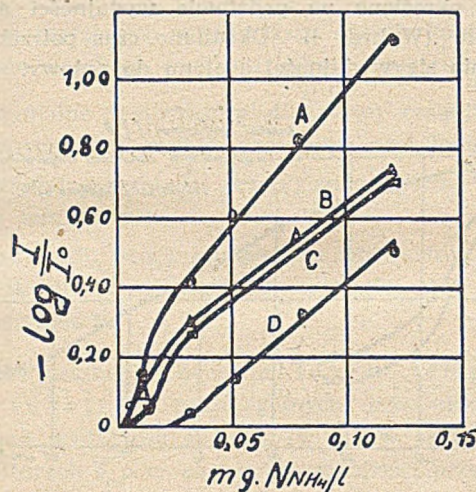
Fodobne badania z różnymi modyfikacjami w zależności od ośrodka, w którym występowały związki amonowe, były już przeprowadzane^{2, 3, 4)}. Jedną z ciekawszych dostępnych nam prac dotyczyła oznaczania małych zawartości N_{NH_4} w wodach morskich⁵⁾. Autorzy stosowali tu sposób Wittiga polegający na uprzednim usunięciu z badanej wody jonów przeszkadzających za pomocą wytrącania ich z wody badanej roztworem chlorku barowego i sody.

Oznaczenia N_{NH_4} prowadzili w fotokolorymetrze Pulfricha otrzymując wyraźne wyniki dla zawartości nie niższych od 0,02 mg/l.

Badając możliwości zastosowania prawa Beera dla małych zawartości N_{NH_4} w wodzie w reakcji z odczynnikiem Nesslera otrzymali wyniki zilustrowane na wykresie (rys. 1).

W badaniach powyższych chodziło zasadniczo autorom o zorientowanie się w zależności czułości reakcji od stężenia Cl^- w wodzie morskiej. Nas interesuje tu raczej kształt prostej D, z którego można wnioskować o dokładności pomiarów w najniższych granicach zawartości N_{NH_4} .

Widzimy tu niekorzystny kształt linii dla zawartości poniżej 0,02 mg N_{NH_4} .



Rys. 1

Odchylenia od prawa Beera dla wody morskiej o różnych zawartościach chlorków (A, B, C) i dla destylowanej (D) przy oznaczaniu N_{NH_4} odczynnikiem Nesslera⁵⁾.

Ogólnie biorąc metody fotokolorymetryczne w początkach badań następczą zawsze pewne trudności. W danym przypadku oznaczania azotu amonowego w wodzie poza zwykłymi kłopotami występują jeszcze dodatkowe.

Do nich należą:

1. Zabarwienie żółte, a więc najmniej odpowiednie dla oznaczeń kolorymetrycznych.
2. Przebieg reakcji w czasie, który warunkuje stopniowy wzrost natężenia zabarwienia.
3. Załamywanie się prostej na skali logarytmicznej przy wzroście stężenia N_{NH_4} , (na skutek zachodzących procesów koagulacji).
4. Trudności związane z odpowiednim przygotowaniem odczynnika Nesslera.
5. Sprawa przygotowania wolnej od N_{NH_4} wody redestylowanej.

Opis doświadczeń

Aparat, na którym zaczęto opracowanie metody, jest kolorymetrem Langego w połączeniu z galwanometrem typu „Multiflex“ i stabilizatorem prądu „E D CO“. Zasadniczo zagadnienie sprowadzało się do otrzymania: prawidłowej krzywej absorpcji względnie prostej na skali logarytmicznej (ekstynkacja) o takiej rozciągłości na skali, która by pozwalała na dokładne odczyty w żądanych granicach stężeń.

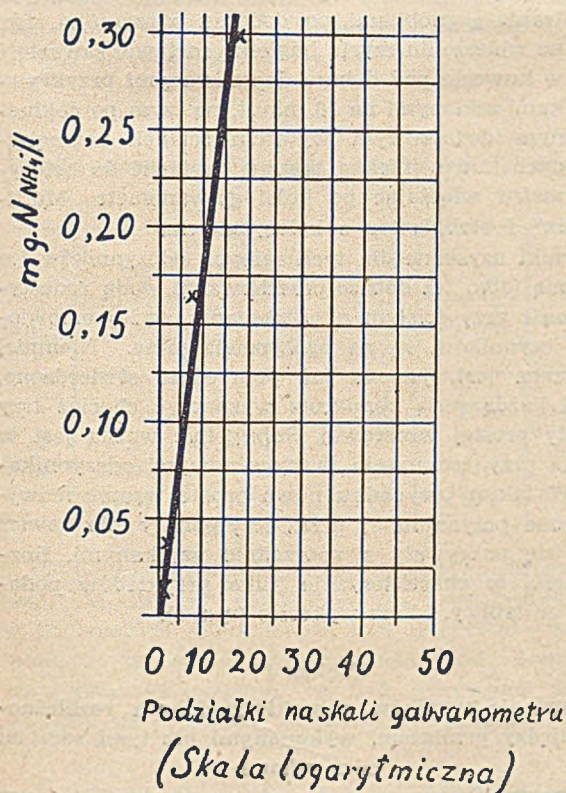
Do wyznaczenia punktów krzywej przygotowano wzorzec, rozpuszczając w 1 litrze wody 0,03819 g wysuszonego w 100°C NH_4Cl tak, że 1 ml roztworu wzorcowego zawierał 0,01 mg N_{NH_4} .

Pierwszy etap pracy to ustawienie i zgranie ze sobą wszystkich części zestawu, tj. galwanometru, przesłon i filtrów kolorymetru oraz stabilizatora prądu.

W związku z warunkami pracy przy temacie podstawowym, gdzie wymiary aparatury ograniczały wielkość pobranych prób, zdecydowano początkowo wykonywać pomiary w możliwie małych kuwetach — 30 ml.

Pierwsze pomiary na skali normalnej galwanometru „Multiflex“ (0—200) bez filtrów dały następujące wyniki z roztworem wzorcowym.

Poszczególne otrzymane wyniki są jak widać z tablicy 1 zbyt rozbieżne i chociaż średnie wyznaczają prostą (rys. 2), jednak zbyt wąski zakres skali nie pozwala przyjąć uzyskanych danych za punkty wyznaczające podstawową linię wzorcową.



rys. 2

Należy zaznaczyć, że chodziło nam o określenie zawartości związków azotowych nieprzekraczających 0,1 mg N_{NH_4} w litrze.

Ponieważ, jak wynika z wykresu, zakres skali „czynnej“ stanowiłby zaledwie bardzo małą część całkowitej skali galwanometru (0—200 podziałek), nale-

Tablica 1

Zestawienie wyników uzyskanych na niepowiększonej skali galwanometru bez stosowania filtrów

ml. roztw. wzorców.	N_{NH_4} w mg/l.	Odczynnik Nesslera ml	Odczyty na skali galwanom.			średnia z odczytów
			I	II	III	
0,05	0,016	2	1	1,5	1	1,16
0,10	0,033	„	2	2	2	2,00
0,50	0,165	„	5	11	9	8,30
0,90	0,297	„	15	17	20	17,33

żało zatem zastosować tzw. „uczulenie“ skali przez zastosowanie przesłony w jednej z fotokomórek.

W ten sposób uzyskano skalę powiększoną 4-krotnie stosując następujące postępowanie ⁶⁾.

Po zwykłym nastawieniu skali galwanometru na wodę destylowaną tak, żeby wskaźnik świetlny pozostawał na „0“ bez przesłony i na „200“ po przesunięciu do końca ustawnika przesłony stałej, przesunięto diafragmę irysową tak daleko, dopóki wskaźnikowy promień świetlny nie znalazł się na podziałce „50“. Od tego punktu, przy ustalonej w ten sposób diafragmie, przy pomocy opornic ustawiono promień świetlny na podziałkę „200“, po czym przesłone irysową przesunięto z powrotem w położenie, przy którym wskazania na skali galwanometru były dokładnie na „0“. Przy takim „uczuleniu“ skali należy zastosować specjalną precyzję pomiarów. W tym celu do pomiarów użyto kuwety o pojemności 100 ml i zastosowano filtry ciemno-niebieskie Nr BG 5 ⁶⁾. Otrzymane wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Zestawienie wyników uzyskanych w kuwetach 100 ml przy zastosowaniu ciemno-niebieskich filtrów Nr BG 5.

ilość ml roztw. wzorc.	zawartość N_{NH_4} /l w mg	ilość odcz. Nesslera ml	odczyt na skali nieuczulonej	odczyt na skali 4-krotnie zwiększonej
0,5	0,05	2	7,5	31,0
1,0	0,10	„	11,5	46,0
2,0	0,20	„	22,2	88,5
3,0	0,30	„	27,5	110,0

Interesujący tu nas zakres skali czynnej zwiększył się od „0“ do „46“, był on jednak jeszcze za mały; ponadto wyniki w tych granicach nie powtarzały się i na wykresie nie dawały linii prostej. Z tego powodu podano w wątpliwą skuteczność działania i dawkowania przyrządzonego odczynnika Nesslera ¹⁾, który przygotowywany był początkowo z chlorku rtęciowego, jodku potasowego i wodorotlenku potasowego. Po zbadaniu innych metod przyjęto następujący sposób przygotowania odczynnika według A. Thiela ^{6, 7)}.

Odczynnik składa się z dwóch części „A“ i „B“ przechowywanych oddzielnie.

Przygotowanie odczynnika „A”

Rozpuszcza się w kolbie jenajskiej 22,5 g jodu w roztworze 30 g jodku potasowego zawartego w 20 ml destylowanej wody wolnej od NH_3 ; do tego dodaje się 30 g czystej rtęci, wstrząsa, oziębiając pod strumieniem zimnej wody aż do ukończeniu reakcji. Po zniknięciu brunatnej barwy jodu filtruje się przez ściśły sącdek. Małą próbkę przesącza bada się za pomocą skrobi na obecność jodu. W przypadku negatywnej reakcji dodaje się wstrząsając ziarnko jodu, następnie dopełnia się wodą (wolną od amoniaku) do 200 ml.

Przygotowanie odczynnika „B”

50 g najczystszej wodorotlenku sodowego rozpuszcza się w 100 ml świeżo przygotowanej wody destylowanej i filtruje po oziębieniu przez tygiel Schotta G-4, zabezpieczając całość przed dostępem dwutlenku węgla.

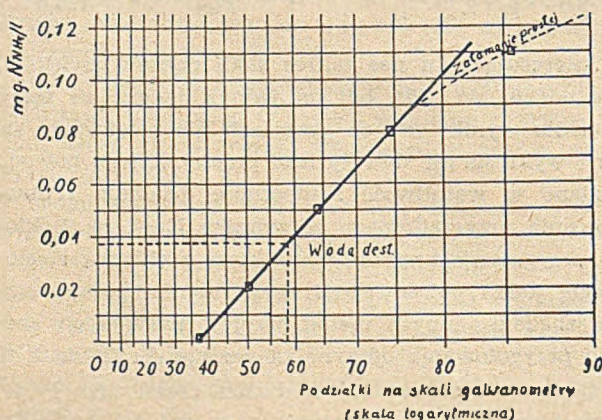
Po zmiareczkowaniu In kwasem rozcieńcza się świeżo wygotowaną wodą destylowaną tak, żeby ług był dokładnie 2,78 n. Roztwory A i B są, jak już wspomniano, przechowywane osobno. Przed badaniem miesza się jedną część roztworu A i pięć części roztworu B. Z tak przygotowanym odczynnikiem używano np. dla jednej z serii pomiarów wyniki wyznaczające prostą wzorcową, jak to widać z tablicy 3 i wykresu na rys. 3.

TABLICA III

Wyniki uzyskane z odczynnikiem Nesslera przyrządzonym i dawkowanym według A. Thielea

Nr kol.	ilość ml roztw. wzorc.	zawartość NH_3 , mg/l	ilość ml odczyn. Nesslera	odczyt na skali 4-krotnie zwiększonej
1	0,0 w. red.	0	10	37,0
2	0,2	0,02	10	50,5
3	0,5	0,05	10	64,0
4	0,8	0,08	10	74,5
5	1,1	0,11	10	86,0
6	0,0 w. dest.	0,037 — wynik odczytany z wykresu	10	58,5

Dokładność uzyskanych wyników oraz ich powtarzalność zależy przede wszystkim od sposobu przyrządzania i dozowania odczynników Neelera, a także od dobrego przygotowania i przechowywania wody re-



Rys. 3

destylowanej. Dlatego dobrze jest przed każdą serią pomiarów wyznaczyć chociaż trzy punkty prostej wzorcowej.

Oprócz tych zasadniczych przyczyn wpływających na dokładność oznaczeń należy zwrócić uwagę na cały szereg czynników przy wykonywaniu pomiarów.

Oto najważniejsze z nich:

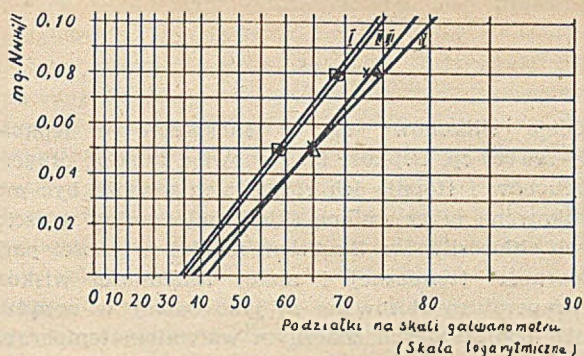
1. Dokładne nastawienie na galwanometrze punktów „0” i „200” a przy czterokrotnym rozciągnięciu skali dodatkowo punktów „50”, „200” i powtórnie „0”.
2. Konieczność sprawdzania w/w punktów przed każdym pomiarem, co jest czynnością nie zajmującą więcej czasu niż 3 do 4 minut.
3. Baczne śledzenie przyrządów pomiarowych stabilizatora napięcia prądu. Należy pracować raczej przy napięciu mniejszym od 220 V. W moim przypadku, ze względu na duże wahania prądu sieci, optymalnym okazało się napięcie 210 V.
4. Należyte przygotowanie i przechowywanie kuwet.
5. Dobranie i oznaczenie kuwet tak, żeby zawsze te same kuwety używane były do nastawiania skali na wodę destylowaną i do pomiarów — zawsze w tych samych wkładkach kolorymetru, nawet w jednakowym ustawieniu. Uwagi te związane są często z nierówną szerokością kuwet i grubością ich ścianek.
6. Przy każdym pomiarze na kolorymetrze należy odczekać około 15 sekund do ustalenia się wskazania na skali galwanometru.
7. Należy ściśle oznaczyć i ustalić sposób postępowania z próbkami po dodaniu odczynnika, tzn. po zmieszaniu czystą bagietką zostawić zawartość w kuwecie pod dobrze dopasowanymi przykrywkami szklanymi na 10 minut, po czym po dokładnym dodatkowym wytarciu ścianek zewnętrznych kuwet miękką tkaniną, wstawić do kolorymetru włączając po kolei galwanometr „Multiflex” i stabilizator z kolorymetrem.

Wyniki uzyskane dla tych samych odczynników i z tą samą (albo też dobrze przechowaną) wodą redestylowaną i przy ścisłym przestrzeganiu wyżej omówionych czynników, są na ogół powtarzalne. Niemniej wskazane jest, jak to już poprzednio stwierdzono, przed każdą serią pomiarów wyznaczyć chociaż trzy punkty prostej wzorcowej. Szczególnie ważna jest ta uwaga przy zacyznianiu pracy z nowymi odczynnikami. W takim przypadku nowe proste wzorcowe wyznaczone przynajmniej przez trzy punkty nie zawsze będą się pokrywały z poprzednio uzyskanymi. Rozbieżności te charakteryzuje kilka przykładów podanych w tablicy 4 i na wykresie (rys. 4).

Tablica IV

Zestawienie wyników charakteryzujących rozbieżności między pomiarami wykonanymi nie tymi samymi odczynnikami

ml. roztw. wzorc. + 10 ml odcz. Nesslera	Odczyty na skali galwanometru			
	I	II	III	IV
0	33,5	35,0	41,0	37,0
0,5	58,0	59,0	65,0	65,0
0,8	68,5	89,0	73,0	74,5



Rys. 4

Dla nadania metodzie bardziej ogólnego charakteru, tj. umożliwienia zastosowania jej w szerszym zakresie, przeprowadzono badania charakteryzujące możliwość wykonania oznaczenia nie tylko w wodach destylowanych lecz także naturalnych — oczywiście klarownych i bezbarwnych.

W tym celu roztwory wzorcowe o oznaczonej zawartości N_{NH_4} dodawano do wody w obecności najpierw samych jonów Ca^{++} tak, że stężenie ich w kuwecie 100 ml odpowiadało twardości ok. $7,5^\circ$ n.

Takie same badania przeprowadzono w obecności jonów Ca^{++} i Mg^{++} jednocześnie tak, że twardość badanych próbek wody wynosiła $17,5^\circ$ n.

W obu wspomnianych przypadkach dodawano do kuwety z badanym roztworem po 0,5 ml nasyconego roztworu soli Seignette'a w celu niedopuszczenia do wytrącania z roztworu soli wapnia i magnezu w reakcji z odczynnikiem Nesslerera.

Tablica V

Wyniki oznaczeń dla wody o zawartości Ca^{++} odpowiadającej $7,5^\circ$ n twardości.

Nr. kol. próbki	ml roztworu wzorc.	odp. zawartość N_{NH_4} w mg/l	ml. nasyc. roztw. soli Seign.	odcz. Nesslerera w ml.	odczyt na skali
1	0	—	0,5	10	56,0
2	0,4	0,04	0,5	10	71,5
3	0,6	0,06	0,5	10	76,5
4	0,03	0,08	0,5	10	82,0

Należy zaznaczyć, że pomiary wykonywane były na skali „Multiflexu“ zwiększonej nie czterokrotnie, jak w poprzednich przypadkach, lecz trzykrotnie, a to z powodu małego zanieczyszczenia soli Seignette'a związkami amonowymi, co było przyczyną niemieszania się prostej w granicach podziałek na wykresie.

Wykres przedstawiony na rys. 5 sporządzony został na podstawie tablicy 5 („□“), natomiast punkty „o“ zostały wprowadzone na wykres z tablicy 6.

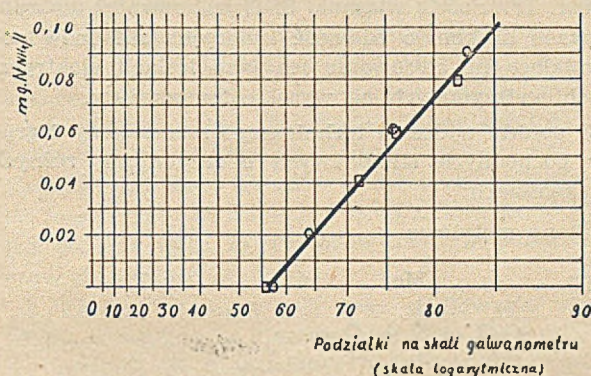
Wnioski

Z uzyskanych wyników widać, że czułość metody opisaną może zaspokoić nawet daleko idące wymagania, dając oznaczenia z dokładnością do 0,005 mg N_{NH_4} /l.

Tablica VI

Wyniki pomiarów dla wody o zawartości Ca^{++} i Mg^{++} odpowiadającej ok. $17,5^\circ$ n twardości.

Nr. kol. próbki	ml roztw. wzorc.	odpow. zaw. N_{NH_4} w mg/l.	nasyc. roztw. soli Seign. w ml.	odcz. Nesslerera w ml.	odczyt na skali
1	0	—	0,5	10	55,5
2	0,2	0,02	0,5	10	64,5
3	0,6	0,06	0,5	10	76,0
4	0,9	0,09	0,5	10	83,0



Rys. 5

Sposób ten w stosunku do zwykłej metody destylacyjnej Nesslerera jest poza tym ekonomiczniejszy pod względem czasu, miejsca i sprzętu. Po wyznaczeniu trzech punktów linii wzorcowej, co nie powinno zająć więcej niż 40–45 min (czas reakcji jednej próbki 10 min.), można wykonać przeciętnie 3–4 oznaczeń w przeciągu godziny, co stanowiłoby przynajmniej trzy razy większą wydajność od uzyskiwanej dawną metodą przy równoczesnym znacznym zaoszczędzeniu miejsca i sprzętu (zestawy destylacyjne).

Zastosowanie

Metoda może znaleźć zastosowanie nie tylko przy seryjnych badaniach wody, lecz prawdopodobnie także przy innych oznaczeniach, gdy chodzi o wykrycie i dokładne określenie małych zawartości N_{NH_4} . W ostatnim przypadku, jeżeli sposób ten nie znalazłby całkowitego zastosowania, może być jednak podstawą do opracowania jakiejś innej jego modyfikacji.

Literatura

- I. M. Kolthoff, E. B. Tandel. *Textbook of quantitative inorganic analysis*, Nowy York (1947).
- F. W. Kunstmann, *Zeitschr. Anal. Chem.* 131, 145, (1950).
- K. Stoll. *Zeitschr. Anal. Chem.* 109, 5, (1937)
- S. A. Guznikaja, A. K. Chernowa, *Chimicz. Refer. Žurn.* 4, 86, (1941).
- H. E. Wirth i R. J. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Edition 5*, 293–6, (1933).
- B. Lange, *Kolorimetrische Analyse*, Berlin 1944.
- A. Thiel, *Absolutkolorimetrie*, Berlin 1939.

ZE ŚWIATA

ZASTOSOWANIE TECHNICZNE SILIKONÓW

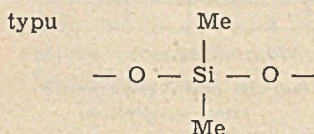
R. Sips. *Ind. Chim. Belge.* 16,279 (1951)

Z obszernego artykułu o związkach organicznych krzemu podajemy tylko streszczenie części dotyczącej ich technicznego zastosowania.

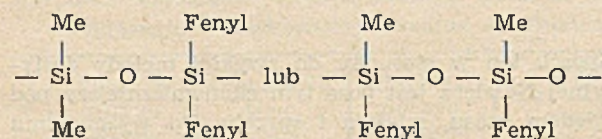
Dużą odporność na utlenianie w wysokich temperaturach zawdzięczają polimery krzemooorganiczne trwałości wiązania Si-O. Wytrzymują one bez rozkładu przez czas dłuższy temperaturę do 200°, a nawet wykazują jeszcze dobrą odporność przy 250°, to jest w temperaturze, której nie oprze się żaden organiczny polimer. Trwałością wiązania Si-O jest również uwarunkowana doskonała zdolność izolacyjna silikonów pozwalająca na stosowanie ich jako izolacji elektrycznych wytrzymałych na wysokie temperatury.

Z punktu widzenia technicznego rozróżniamy 2 grupy pochodnych silikonowych o zasadniczo różnych własnościach:

silikony metylowe



i silikonu metylo-fenyłowe:



Silikony pierwszego typu stanowią oleje silikonowe, smary i kauczuki, pochodne drugiego typu stosowane są prawie wyłącznie do produkcji żywic i lakierów. Produktami wyjściowymi dla pierwszego typu tworzyw są chlorometylosilany. Poważną trudność techniczną stanowi otrzymanie tego produktu wyjściowego o dostatecznym stopniu czystości, co jest konieczne ze względu na dążenie do wyprodukowania możliwie długich prostych łańcuchów.

Silikony odznaczają się silnymi własnościami hydrofobowymi. Powierzchnia powleczone ich warstwą staje się niezwilżalna. Stąd ich zastosowanie przy polerowaniu karoserii samochodowych, do zapraw w gospodarstwie domowym, do impregnacji nieprzemakalnych tkanin i papierów oraz drewna.

Wytwarzanie tych powłok hydrofobowych jest bardzo łatwe i ekonomiczne — wystarczy pozostawienie danego obiektu przez parę minut w atmosferze zawierającej parę chlorometylosilanu. Utworzona warstwa stanowi również izolację elektryczną, ale jej trwałość mechaniczna jest niewielka. Powłoki z silikonów metylowych stosowane bywają dla ochrony butli szklanych do przechowania wodorotlenków alkali i dla uniknięcia menisku w biuretach do miareczkowania. Ten sam proces znalazł zastosowanie do określania gęstości pozornej ciał stałych porowatych. Przy przechowywaniu krwi do transfuzji w pojemnikach szklanych powłoka silikonowa zapobiega rozkładowi leukocytów i pozwala na dłuższe zachowanie przez krew jej własności.

Oleje silikonowe są to substancje o lepkości 0,5—200 000 cp. Lepkość ta, stanowiąc funkcję długości łańcuchów i stopnia ich rozgałęzienia, może być modyfikowana przez zmianę składu mieszaniny wyjściowych chlorosilanów. Skutkiem niskiej prężności pary, odporności termicznej i małej zmienności wiskozy z temperaturą stosowane są jako smary w urządzeniach podlegających znacznym wahaniom temperatury, a także są używane do napełniania pomp dyfuzyjnych. Ostatnio stosują je do momentalnej sterylizacji narzędzi dentystycznych (zanurzenie na 1 sekundę w oleju o temp. 200°).

Z wodą silikonu metylowe tworzą łatwo trwałe emulsje stosowane do powlekania pras przy gorącym formowaniu w przemyśle gumowym. Domieszka rzędu 0,0001 — 0,005% oleju silikonowego zapobiega pienieniu olejów przy wrzeniu.

Pod wpływem pewnych katalizatorów, jak chlorek glinu, silikonu metylowe gęstnieją przy ogrzewaniu i przez obciążanie (litoponami, tlenkiem żelaza lub tlenkiem tytanu) można z nich otrzymać w określonych warunkach kity czy lepiscza, bądź też substancje analogiczne do wulkanizowanego kauczuku, zwane kauczukiem silikonowym. Kauczuki silikonowe są odporne na działanie ozonu, natomiast ich mechaniczna odporność jest ograniczona. Zastosowanie — w lotnictwie, w przemyśle chemicznym (ze względu na odporność na rozpuszczalniki i odczynniki chemiczne) oraz w przemyśle elektrotechnicznym do izolacji. Smary silikonowe stanowią produkt pośredni między olejami a kauczukami. Niska prężność pary pozwala na stosowanie ich do uszczelnień w instalacjach wysokiej próżni. Przez obciążanie stearynianem litu, krzemionką lub sadzą otrzymujemy smary o małej zmienności wiskozy wraz z temperaturą.

Nazwą żywice silikonowe obejmuje się zwykle polimery organokrzemowe typu termoreaktywnego. Dla otrzymania żywic twardych konieczne jest wprowadzenie pewnego stosunku rodników fenyłowych. Im więcej — tym twardsza będzie żywica. Bezpośrednio po polimeryzacji otrzymujemy żywicę lepłą i miękką nie sprzedawaną w tej postaci z powodu skłonności do dalszej polimeryzacji. Natomiast w roztworach o stężeniu poniżej 60—65% żywice te dają się przechowywać przez czas nieograniczony. Rozpuszczalnikami są tu najczęściej toluen i ksylen, ale można stosować i inne rozpuszczalniki organiczne.

W ściśle określonych warunkach można wyprodukować żywicę dającą w roztworze żel nietrawny, który po przepuszczeniu przez młyn koloidalny daje roztwór o dużej lepkości służący do pokrywania powierzchni metalowych lub szklanych jako znakomity lakier. Po pokryciu powierzchni czekamy aż odparuje rozpuszczalnik, a warstwę żywicy polimeryzujemy przez dłuższe lub krótsze ogrzewanie w 150—200°. Na płaskiej powierzchni metalu otrzymujemy w ten sposób gładką, błyszczącą i doskonale przylegającą powłokę. Płyty metalowe pokryte warstwą lakieru silikonowego mogą być odkształcane aż do zniszczenia metalu bez usunięcia powłoki lakieru. Jednak nie udaje się zastosować tej metody do pokrywania meta-

lowych powierzchni zakrzywionych, np. przewodów metalowych. Nie obserwujemy natomiast ujemnego wpływu promienia krzywizny przy impregnacji szkła, prawdopodobnie skutkiem chemicznego pokrewieństwa. Na tkaninach szklanych można otrzymywać powłoki lakierów silikonowych o pięknym wyglądzie, dużej odporności mechanicznej (zwłaszcza na wielokrotne zginanie) i odporności elektrycznej praktycznie nieskończonej. Napięcie przebicia przy grubości warstwy silikonowej 0,1 mm wynosi ponad 3000 V. Te wspaniałe własności elektryczne zachowywane są nawet po stosunkowo długim czasie zanurzenia w wodzie, pod warunkiem dokładnego odtłuszczenia tkaniny przed impregnacją.

Dzięki tym własnościom lakiery silikonowe są stosowane do powlekania przewodów miedzianych w izolacji szklanej do nawijania silników elektrycznych.

Silniki takie mogą pracować w wyższej temperaturze i przy szybszych obrotach, a także w atmosferze przesyconej parą wodną lub innymi korodującymi parami. Można przeprowadzać impregnację tkanin szklanych warstwami tak, aby otrzymać z nich bloki o dowolnej grubości. Wystarczy zaimpregnować żywicą szereg arkuszy tkaniny i spolimeryzować przez umiarkowane ogrzewanie do 100°, aby żywica tylko wyschła (nie polimeryzować do końca, gdyż lakier silikonowy raz spolimeryzowany ostatecznie nie przyjmuje nowych warstw). Następnie nakłada się jeden na drugi impregnowane arkusze i polimeryzuje do końca w ogrzewanej prasie. Dobre przyleganie do powierzchni metali i kompletna hydrofobia, a także odporność na wysoką temperaturę pozwalają stosować lakiery silikonowe do powlekania form do chleba i wyrobów cukierniczych. W formach takich można przeprowadzać szereg wypieków bez potrzeby ich oczyszczania.

Przy impregnacji papieru i tkanin (płaszczki nieprzemakalne, plandeki, namioty) w celu uniknięcia wysokiej temperatury polimeryzacji, która mogłaby zniszczyć materiały, stosujemy katalizatory obniżające temperaturę (sole metalowe kwasów organicznych). Modyfikując ilość katalizatora możemy obniżyć temperaturę polimeryzacji nawet do temperatury normalnej, co ma specjalne znaczenie przy impregnacji ozdoby szkieł okiennych i boazerji. W tym ostatnim wypadku należy dodawać środków zapobiegających powstawaniu pleśni, ponieważ silikony same nie wykazują żadnych własności bakterio- ani grzybobójczych. Wadą silikonów jest ich wysoka cena, wywołana przede wszystkim trudnościami produkcji ze względu na konieczność stosowania bardzo czystych surowców.

WPLYW SŁABEGO ALKILOWANIA NA WŁASNOŚCI WŁÓKNA CELULOZOWEGO

Zur. Prikl. Chim 24,297, (1951)

Na podstawie prac badawczych ostatnich lat stwierdzono, że higroskopijność i zdolność ulegania hydrolizie są czynnikami, które w dużym stopniu charakteryzują wewnętrzną strukturę celulozy.

Higroskopijność celulozy zależna jest od obecności w niej grup hydroksylowych. Przez zastąpienie tych grup hydrofobowymi rodnikami daje się zaobserwować spadek higroskopijności celulozy, który zwiększa się

w miarę wprowadzenia wyższych grup rodnikowych. Zastąpienie tylko niewielkich ilości grup hydroksylowych rodnikami hydrofobowymi daje efekt przeciwny — powiększenie własności higroskopijnych celulozy.

Zadaniem pracy niniejszej było zaobserwowanie wpływu wprowadzenia zwiększającej się ilości reszt alkilowych na higroskopijność i zdolność ulegania hydrolizie włóknistej celulozy.

Do prac doświadczalnych użyto lintu (oczyszczone od nasion włókno bawełny), który dzięki swej uporządkowanej budowie wewnętrznej okazał się odpowiednim materiałem eksperymentalnym. Materiał powyższy merceryzowano uprzednio 17,5% roztworem ługu sodowego w ciągu 22 godz. przy 50°C.

Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych wyciągnięto następujące wnioski:

1. Wprowadzenie do celulozy niewielkiej ilości grup alkilowych (metoksyłowych, etoksyłowych i oksyetyloksylowych) powoduje rozerwanie wiązań wodorowych w poprzecznej strukturze włókna celulozowego i prowadzi do zwiększenia higroskopijności i zdolności ulegania hydrolizie układów końcowych, co wskazuje na rozszerzenie wewnętrznej struktury włókna. Efekt ten wzrasta wraz ze wzrostem ilości podstawionych grup (do pewnej granicy).

2. Bardzo widoczny jest przy alkilowaniu wzrost zdolności celulozy do ulegania hydrolizie. Jeśli wyjściowy produkt po 8 godzinnej hydrolizie 5% kwasem siarkowym dalej w hydrolizacji 10% cukrów redukujących na glukozę (biorąc pod uwagę wyjściowy ciężar próbki), a merceryzowane próbki te same bawełny w warunkach maksymalnego pęcznienia — około 21% glukozy, to próbki te same celulozy zawierające niewielką ilość podstawionych grup alkilowych, która sięga do 7—8%, daje 80% cukrów redukujących (w przeliczeniu na część celulozową próbki).

3. Rozszerzenie struktury celulozy i wzmoczenie własności higroskopijnych i zdolności do ulegania hydrolizie przy wprowadzeniu grup alkilowych zależy zarówno od długości wprowadzonego rodnika, jak od jego hydrofobowych lub hydrofilowych własności.

4. Stopień polimeryzacji drobin łańcuchowych celulozy nie wpływa w sposób widoczny na higroskopijność i zdolność ulegania hydrolizie układów celulozy.

O WULKANIZACJI KAUCZUKU

Chemische Technik, 3, 206 (1951)

Skład mieszanki kauczukowej, którą poddawano wulkanizacji przeszło 100 lat temu, wykazuje, że już w owym czasie wulkanizacja została opanowana w zupełności od strony praktycznej.

Jak wiadomo podczas wulkanizacji zachodzi usieciowanie makrocząsteczki kauczuku. Odpowiednia podbudowa teoretyczna tego, co dotychczas stosowane było praktycznie, pozwoliła świadomie kierować tym procesem.

Receptura podana przez Goodeara dla mieszanki wulkanizacyjnej ulegała licznym modyfikacjom.

Po pierwszej wojnie światowej zaczęto w procesach wulkanizacji stosować przyśpieszacze organiczne. Różnorodność tych przyśpieszaczy jest bardzo duża a liczba ich sięga kilku tysięcy.

Stosowanie przyśpieszaczy organicznych pozwoliło zmniejszyć ilość używanej w procesie siarki i podnio-

sło jakość otrzymanego wulkanizatora, jak np. odporność na czynniki chemiczne, w szczególności na działanie tlenu.

Dzięki zastosowaniu przyspieszaczy organicznych można było również skrócić czas ogrzewania mieszanki kauczukowej.

Poza przyspieszaczami organicznymi konieczna jest obecność w tej mieszance tlenu cynku. Nie zachodzi tu, jak przypuszczano, reakcja chemiczna między przyspieszaczem a tlenkiem cynku, możliwa jest raczej reakcja między tlenkiem cynku, a częściami niekauczukowymi, które znajdują się w kauczuku naturalnym, ale już po przyłączeniu przez kauczuk obecnej w mieszance siarki. Stwierdzono to na podstawie prac doświadczalnych Garvey'a i Thompsona.

Przez zastosowanie zbyt wysokiej temperatury podczas wulkanizowania kauczuku naturalnego lub przez przekroczenie czasu ogrzewania już po osiągnięciu pewnych optymalnych własności wulkanizatu (np. mocy lub ciągliwości) może nastąpić tzw. zjawisko rewersji. Produkt, który w tym wypadku otrzymamy, robi wrażenie produktu niewulkanizowanego, nie może jednak tu być mowy o depolimeryzacji lub dezagregacji kauczuku pod destrukcyjnym działaniem ciepła, co zostało eksperymentalnie stwierdzone (prace Garvey'a i Thompsona 1933 r.).

Podczas wulkanizacji powstaje nowy produkt o własnościach odmiennych od produktu wyjściowego. Mieszanka plastyczna kauczuku niewulkanizowanego, która pozwala nadać kauczukowi żądaną formę, staje się w procesie wulkanizacji elastyczna. Niewulkanizowany kauczuk jest wrażliwy na zmiany temperatury, w pobliżu 0°C jest łamliwy, traci ciągliwość, w temperaturze nieco wyższej od temperatury pokojowej staje się kauczuk niewulkanizowany plastyczny, lepki i miękki.

W procesie wulkanizacji zachodzą zmiany własności fizycznych kauczuku. Rozpuszczalność wulkanizatu i kauczuku niewulkanizowanego jest również bardzo charakterystyczna i może służyć jako kryterium procesu wulkanizacji.

Kauczuk niewulkanizowany pęcznieje w rozpuszczalnikach i roztwory takie wykazują dużą lepkość. Wulkanizaty nie rozpuszczają się, tworząc koloidalne żele.

Podczas wulkanizacji roztworów kauczukowych zachodzi spontaniczne przejście zolu niewulkanizowanego kauczuku w żel wulkanizatu, w przeciwieństwie do jednocześnie zachodzącej reakcji przyłączenia przez kauczuk siarki, której przebieg jest równomierny.

Stwierdzono, że ta spontaniczność przejścia zolu w żel jest charakterystyczna dla działania obecnego w mieszance wulkanizacyjnej tlenu cynku.

Na podstawie powyższego ustalono, że połączenie siarki i usieciowanie drobin kauczukowych podczas powstawania wulkanizatu zachodzą niezależnie, przy czym usieciowanie następuje dopiero po związaniu przez liniowe drobinę kauczukowe pewnej ilości siarki. Praktycznie może to o tyle mieć znaczenie, że daje możliwości regulowania powstawania usieciowania w zależności od przyłączenia siarki przez drobinę kauczukową.

Spontaniczny przebieg zjawiska odwrotnego przejścia żelu w zol w wypadku roztworu wulkanizatu kauczukowego zawierającego niewiele siarki i pod-

dawanego działaniu wysokiej temperatury, odpowiada przejściu elastycznego wulkanizatu w stan plastyczny np. w procesie regeneracji starej gumy. Zjawiska te można do pewnego stopnia wyjaśnić odwracalnością procesu usieciowania.

Na podstawie opisanej wulkanizacji rozpuszczonej niewulkanizowanej mieszanki ebonitowej, występującej wtedy synerezy i niemożliwości wytworzenia ebonitu w obecności rozpuszczalnika stwierdzono, że warunkiem powstawania w tym wypadku większego usieciowania jest określone wzajemne oddalenie liniowych drobin kauczuku.

ZJAZD

W DUBLINIE POŚWIĘCONY CHEMOTERAPII GRUŻLICY

Chem. and Eng. News 29, 3292 (1951)

W lipcu 1951 r. odbył się w Dublinie zjazd poświęcony chemoterapii gruźlicy. Przedstawiono na nim wyniki badań nad gruźlicą z dziedziny chemii, farmacji i medycyny.

Antybiotyki i środki antyfilaktyczne omówił J. Browlee.

Obecnie stosowane środki chemoterapeutyczne skierowane są głównie przeciw rozmnażaniu się prątków; wyniki ich działania zależą ponadto od szybkości pojawiania się szczepów opornych. Najlepszym spośród znanych antybiotyków przeciw gruźlicy jest streptomycyna, jednakże szybkość występowania szczepów opornych ogranicza zakres jej zastosowania.

Przeglądu dotychczasowych prac nad chemią i biochemią prątka gruźlicy dokonał E. Lederer. Ogółem wyodrębniono z prątka ponad 100 substancji chemicznych. Prace własne przedstawione przez Lederera dotyczyły głównie kwasu mykolowego

$C_{88}H_{176}O_4$; występuje on w dwóch postaciach α i β ; są to wysokocząsteczkowe rozgałęzione β — hydroksykwas o długim łańcuchu bocznym. W reakcji pyrolizy tworzy się kwas o 26 atomach węgla; produktem ozonolizy kwasu anhydromykolowego jest 62-węglowy fragment cząsteczki zawierający co najmniej jedną grupę metoksyłową i jeden lub dwa łańcuchy boczne. W związku z aktywnością patogeniczną stwierdzono, że szczepy wirulentne wytwarzają zwykle kwasy o wyższej zawartości grup metoksyłowych niż niewirulentne i że zanikowi wirulencji wydaje się towarzyszyć zanik grup metoksyłowych.

Stwierdzono również obecność małej ilości wolnego kwasu mykolowego w woskach rozpuszczalnych w chloroformie, wyodrębnionych ze szczepów wirulentnych; nie znaleziono go natomiast w ekstrakcie szczepów niewirulentnych. Frakcje nierozpuszczalnych w acetonie lipopolisacharydów obu typów szczepów wykazują znaczne różnice ilościowe i jakościowe. Badane szczepy wirulentne zawierały lipopolisacharyd o t. 200° zawierający alaninę, kwas glutaminowy i kwas α, Σ — dwuaminopimelinowy powiązane peptydowo. Natomiast analogiczny lipopolisacharyd ze szczepów niewirulentnych topi się poniżej 100°, występuje w ilości znacznie mniejszej i nie zawiera aminokwasów.

Wirulentne szczepy prątków tworzą podczas wzrostu na pożywkach kolonie w kształcie sznurów w odróżnieniu od niewirulentnych, które sznurów tych nie dają (Bloch).

Wyekstrahowano z młodych kultur ten „czynnik sznurowy“ i stwierdzono, że po ekstrakcji kultury straciły swoją wirulencję, ekstrakt natomiast powodował zahamowanie wędrowki leukocytów *in vitro* i był silnie toksyczny dla myszy.

„Czynnik sznurowy“ jest połączeniem o charakterze lipidowym, budowa jego nie jest znana.

W białkach prątka stwierdzono obecność kwasu dwuaminopimelinowego.

O. Barry referował prace nad kwasem rokelinowym i innymi substancjami przeciwgruźliczymi wyodrębnionymi z mchów. Aktywne okazały się 3-n-do-

decylo-piperydyna w rozcieńczeniach 1 : 300.000 do 1 : 1.000.000 i N-dwualkilo-2-metylo-3-hydroxymetylo-pentadekano-1-aminy czynne również *in vivo*.

Ponadto przebadano szereg halogenopochodnych estrów fenylowych i podstawionych o-fenyleneodwumin; pochodne tych ostatnich, fenazyny, działają w rozc. 1 : 3 milin. do 1 : 20 miln.

Są one także aktywne przeciw trądowi, np. chlorowoderek 3-anilino-2-imino-5-fenilo-fenazyny.

Tiosemikarbazony w leczeniu gruźlicy omówił G. Domagk.

B. Serafinowa

KRONIKA KRAJOWA

PIERWSZA NARADA W SPRAWIE WPROWADZENIA METODY INŻ. KOWALOWA DO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Dn. 23.10.51 r. odbyła się w Domu Technika w Warszawie (ul. Czackiego 3/5) Narada w sprawie wprowadzenia metody inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym. Konferencja została zorganizowana przez Zarząd Główny Związku Zawodowego Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego przy współudziale przedstawicieli zakładów przemysłowych.

Konferencję zagał prezes SITP prof. Zmaczyński, który podkreślił, że celem metody inż. Kowalowa jest zmodyfikowanie dotychczasowej przypadkowości w osiągnięciach przodowników pracy i racjonalizatorów i podbudowa naukowa tego ruchu. Z zasadami metody inż. Kowalowa należy zapoznać niewielki zespół, który po powrocie do swoich zakładów wytypuje pewien odcinek pracy do wprowadzenia tej metody. Centralne Zarządy ze swojej strony wskażą te zakłady przemysłowe, w których metoda ta będzie mogła być zaprowadzona.

Przewodniczący Związku Zawodowego Przemysłu Chemicznego ob. Dropała uważa za moment bardzo ważny przy wprowadzeniu metody inż. Kowalowa wymianę doświadczeń między zakładami w dziedzinie metodyki pracy i również nawiązanie ściślejszej współpracy między inżynierami, robotnikami.

Przedstawiciel Ministerstwa Przemysłu Chemicznego inż. Pillich jest zdania, że metoda inż. Kowalowa zajmie w przemyśle chemicznym właściwe miejsce nie tylko w pracy czysto konfekcyjnej, w warsztatach mechanicznych, przy powtarzalnych czynnościach załadunkowo-wyładowniczych, ale również w procesach technologicznych.

Prof. Biegeleisen, wybitny znawca metody inż. Kowalowa, w wyczerpującym referacie wyjaśnił jej istotę i cele, zaznaczył przy tym, że dotychczasowe doświadczenia wprowadzenia tej metody w przemyśle chemicznym są bardzo małe.

Celem realizacji metody inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym należy zdaniem prelegenta zaznajomić z nią w sposób popularny pracowników i następnie ustalić od którego działu fabrycznego należy zacząć jej wprowadzanie (wąskie gardła, działy o dużej rozpiętości norm itd).

Sprawą zasadniczą jest przeprowadzenie analizy pracy przodowników, która polegałaby na chronometrażu i obserwacji metod pracy. Specjalne Komisje Zakładowe powinny decydować o tym, która z przedstawionych metod jest najlepsza, typować instruktorów i również zajmować się popularyzacją metody.

Obecni na Naradzie przedstawiciele zakładów przemysłowych zapoznali jej uczestników z poczynaniami w dziedzinie realizacji metody inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym. Do takich zakładów należą np. Zakłady Przemysłu Azotowego w Chorzowie, gdzie planowane jest przeprowadzenie analizy poszczególnych czynności przy wymianie elektrod piecowych.

Następne zebranie robocze uchwalone zostało na dzień 6.11.1951 r. Przedstawiciele poszczególnych fabryk przedstawia wtedy konkretne projekty prac w dziedzinie realizacji metody inż. Kowalowa w swoich zakładach dla poszczególnych odcinków pracy.

W terminie wyżej wymienionym odbędzie się również jednodniowy kurs celem podania dokładnego instruktażu i zapoznania zainteresowanych z metodą inż. Kowalowa.

KRONIKA STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

SPRAWOZDANIE Z DZIAŁALNOŚCI ZA III KWARTAŁ 1951 R.

Na pierwszym posiedzeniu w Warszawie Zarząd Główny Stowarzyszenia postanowił zwrócić specjalną uwagę na werbowanie nowych członków, pobudzenie działalności Oddziałów, zwiększenie ilości zobowiązań oraz zorganizowanie aktywnej pracy Komisji Postępu Technicznego.

W celu uaktywnienia pracy Oddziałów Zarząd Główny wydelegował Sekretarza Generalnego kol. Gawecką w teren. W ciągu września i października kol. Gawecka zwiedziła 8 Oddziałów i 2 Kola, a mianowicie: Kielce, Radom, Lublin, Łódź, Wrocław, Gliwice, Kraków, Dwory, Kędzierzyn i Mościce.

Wizytacja ta wykazała, że niektóre z tych Oddziałów, jak Dwory, Kraków, Kędzierzyn, Łódź, Kielce pracują ze zrozumieniem zadań Stowarzyszenia, a ich Zarządy poczuwają się do odpowiedzialności za wypełnienie wziętych na siebie obowiązków. Są tu również pewne kłopoty i niedociągnięcia, jak niedostateczna opieka nad Klubami Techniki i Racjonalizacji, słaba

aktywność w zbieraniu składek, brak współpracy z dyrekcjami fabryk i o wiele za małe zainteresowanie prasą fachową, jednakże wysiłki tych Oddziałów odbijają korzystnie od kompletnego bezwładu, jaki ogarnął Oddziały w Szczecinie i Mościcach oraz Koło w Radomiu, które mimo swej ambicji stania się Oddziałem nie przejawia żadnej aktywności. Zarząd Główny uruchamia w rb. dwa Kursy Korespondencyjne: 1. przygotowawczy na stopień inżyniera oraz 2. dla ruchowców.

Koszt skryptów kursu przygotowawczego na stopień inżyniera jest tak duży, że jakkolwiek NOT zatwierdził budżet w wysokości 171.000 zł, uczestnicy będą również płacili pewne raty, w wysokości zależnej od ilości członków. Skrypty dla przedmiotów ogólnych będą mogły być wspólne dla pokrewnych Stowarzyszeń. Zapisy na Kurs ten już rozpoczęto i będzie on uruchomiony w listopadzie br. Zakończenie Kursu na stopień inżyniera przewidywane jest w połowie r. 1952, w drugim półroczu rozpocznie się taki sam następny Kurs. Z podań o przyjęcie, które dotychczas napłynęły załatwiono pozytywnie 50; 12 — pozostało do rozpatrzenia. Dla usprawnienia pracy Komisja rozpatrująca podania ma być przeniesiona do Warszawy. Ze względu na opieszale zgłaszanie się kandydatów na Kurs korespondencyjny dla Ruchowców, przewidziany na 1 listopada br. początek tego Kursu będzie musiał ulec pewnemu przesunięciu. W każdym razie pierwszy skrypt z Matematyki Stosowanej spodziewamy się dostarczyć uczestnikom jeszcze w roku bieżącym, po czym sukcesywnie dostarczane będą dalsze wykłady z Gospodarki cieplnej, wodnej, Aparatury pomiarowej i Urządzeń wentylacyjnych. Kurs zostanie zakończony w r. 1952.

W dalszym ciągu zorganizowany zostanie Kurs inżynierii chemicznej. Zarząd Główny Stowarzyszenia przewiduje zwiększenie ilości członków do 4.500 i w związku z tym powiększenie ilości oddziałów o 4 tj. do 16 oddziałów. Przewidziano 4 konferencje naukowe, a w czwartym kwartale br. spodziewane są wizyty gości z Czechosłowacji, Rumunii i NRD.

W dalszej akcji zbierania i realizowania zobowiązań Stowarzyszenie nasze ma nadzieję utrzymać się nadal na pierwszym miejscu.

Komisja Postępu Technicznego będzie nadal wprowadzać metodę inż. Kowalowa do zakładów pracy, opiekować się Klubami Techniki i Racjonalizacji oraz wyda odpowiednią instrukcję dla Oddziałów w celu śledzenia postępu i wprowadzania nowych metod pracy w fabrykach. Należyty oddźwięk musi również znaleźć sprawa współzawodnictwa.

Komisja TOP będzie realizować dalej swoje zamierzenia na r. 1951, jak wprowadzenia na fabryki przymusowego badania szkodliwości powietrza, współpracę z MPChem, CIOP i Zw. Zaw., organizowanie odczytów z zakresu bezpieczeństwa pracy, kursów itp. Normy TOP będą opracowywane w oparciu o normy radzieckie.

Z prac specjalnych należy wymienić prace przygotowawcze do wystawy dorobku chemicznego w r. 1954 oraz współpracę z PKN.

Jeśli chodzi o akcję odczytową, to nasze Stowarzyszenie ma, jak dotychczas, najmniejszą ilość odczytów. Podczas gdy w r. 1950 wygłoszono 541 odczytów, w I półroczu 1951 mieliśmy tylko 28 referatów przy

małej frekwencji, a przez to wysokim koszcie na słuchacza. Na r. 1952 przewidziano ponad 300 odczytów.

Akcja związana z obchodem MPPR wypadła pomyslnie, dzięki społecznej postawie kol. kol. Zmaczyńskiego, Akermana, Radlińskiego i Minczewskiego, którzy terminowo dostarczyli referaty i umożliwili naszemu Stowarzyszeniu najwcześniejsze rozesłanie odczytów w teren.

Rozpoczęły się już prace nad organizacją Konferencji na temat surowców mineralnych, która przyspucharzalnie odbędzie się w styczniu 1952 r. Ze strony Polskiego T-wa Chem. wejdą do niej jako przedstawiciele prof. Trzebiatowski, prof. Kemula i prof. Bretsznajder, ze strony naszego Stowarzyszenia: kol. Radliński i kol. Weychert oraz kol. Gawecka w charakterze sekretarza technicznego.

Na zebraniach Zarządu Głównego stale powraca sprawa bierności Oddziałów i członków Stowarzyszenia, której wskaźnikiem jest zaleganie z opłacaniem składek członkowskich. **Pod względem inkasa składek Stowarzyszenie nasze stoi na ostatnim miejscu wśród wszystkich Stowarzyszeń Technicznych.** Gdyby 4.000 chemików zrzeszonych w naszym Stowarzyszeniu zdołało wykazać taką solidarność, jak SIMP, SEP, PZITB, Leśnicy czy ZMRP moglibyśmy zająć pierwsze miejsce nie tylko w składaniu zobowiązań, ale pod każdym względem.

Zarząd Główny Stowarzyszenia przejął od Oddziału Warszawskiego Sekcję Ceramików i będzie dążyć do stworzenia samodzielnego Stowarzyszenia Przemysłu Materiałów Wiążących, które objęłoby ceramików, cemenciarzy, szklarzy, wapienników itp. branże.

W drugiej połowie listopada br. Zarząd Główny SIT Przem. Chem. organizuje na wystawie racjonalizatorskiej we Wrocławiu naradę inżynierów i robotników racjonalizatorów.

KRONIKA PRZEMYSŁU GUMOWEGO

Centralny Zarząd Przemysłu Gumowego przy pomocy i poparciu Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego wydał książkę pod tytułem: „Doświadczenia Racjonalizatorów Przemysłu Gumowego“.

Książka ta zawiera referaty i dyskusje Pierwszej Narady Racjonalizatorów Przemysłu Gumowego, która odbyła się w dniu 9 grudnia 1950 roku. Treść książki stanowią następujące artykuły:

Marian Sieradzan-Sobolewski — Słowo wstępne.
Mgr inż. Adam Olaszek — Plan Sześcioletni i kierunki akcji racjonalizatorskiej przemysłu gumowego i tworzyw sztucznych.
Prof. dr Al. Zmaczyński — Racjonalne wykorzystanie maszyn w świetle socjalistycznego stosunku do pracy.
Prof. dr Stanisław Kiełbasiński — Nauka a racjonalizatorstwo.
Marian Sieradzan-Sobolewski — Racjonalizatorstwo w przemysle gumowym.

Dyskusja:

Mgr inż. Henryk Saganowski, inż. Władysław Kubica, mgr inż. Wacław Gosztowt, mgr Bolesław Pastuszko, mgr inż. Władysław Piątkowski, Kazimierz Jena, Mieczysław Zajac, Wincenty Stefaniak, Kazimierz Gutkowski, Władysław Pasich, inż. Grzędzielski, Witold Nowacki, Julia Bawolska, Piotr Bujny,

Marian Krygier, Antoni Rosada, Roman Gramza, inż. Ryszard Mikołajczyk, Pasteczko.

Marian Sieradzan-Sobolewski — Podsumowanie dyskusji.

Objętość książki 118 stron.

Wydawnictwo, popularyzując dotychczasowe osiągnięcia racjonalizatorów przemysłu gumowego i wytyczne odnośnie kierunków akcji racjonalizatorskiej, może się wybitnie przyczynić do wzmożenia wysiłków racjonalizatorskich pracowników tego przemysłu i skierowania ich na zagadnienia wynikające z zadań przemysłu gumowego wobec Planu Sześcioletniego. Ze względów powyższych wydawnictwo zasługuje na jak największe rozpowszechnienie wśród pracowników przemysłu gumowego i naśladownictwo w innych branżach przemysłu chemicznego.

URUCHOMIENIE KOKSOWNI W ZDZIESZOWICACH

Uruchomienie wielkiej nowoczesnej koksowni w Zdzieszowicach jest bezsprzecznie najdonioślejszym

osiągnięciem inwestycyjnym Koksochemii w br. Odbyta dnia 7.X. w obecności Min. Górnictwa ob. Nieszporka uroczystość dała okazję do zwiedzenia tego imponującego przedsiębiorstwa i do przeglądu dokonanych prac. Urządzenia tej koksowni wykazują wysoki stopień zmechanizowania.

Rozmiary wykonanej inwestycji zobrazuje najlepiej fakt, że w planie CZPK na r. 1952 Zdzieszowice uczestniczą w globalnej produkcji koksu udziałem ponad 10%, ze względu zaś na nowe urządzenia i wyższe uzyski w węglopochodnych, ich udział procentowy w ogólnej produkcji jest znacznie wyższy.

W przeciwieństwie do innych koksowni, obiekt ten położony jest poza zagłębieniem węglowym i przez to nie zacieśniony jak inne zakłady przez rozmiary filara ochronnego. Dzięki temu możliwe było nie tylko celowe rozplanowanie oddziałów z perspektywą swobodnej dalszej rozbudowy, lecz również stworzenie znacznie lepszych warunków pracy dla załogi.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Wg oficjalnych doniesień produkcja chemiczna NRD wzrosła o 26% w drugim półroczu r. 1950 w stosunku do pierwszego półroczu. Produkcja soli potasowych, węgla wapnia, farb i lakierów, rozpuszczalników, wełny syntetycznej i sztucznego kauczuku osiągnęła cyfry bardzo korzystne. Plan nie został kompletnie wykonany w kwasie siarkowym, nawozach fosforowych i jedwabiu wiskozowym, jednakże wydajność tych artykułów przekroczyła cyfry z r. 1949. Jednocześnie rolnictwo w drugiej połowie r. 1950 otrzymało więcej o 15% nawozów fosforowych, a o 41% potasowych, niż w I połowie roku. Zakłady VVB Falberg-List w Magdeburgu mają powiększyć swą produkcję kwasu siarkowego o 33 $\frac{1}{3}$ %. Produkcja nawozów fosforowych wzrosła dzięki importowi dużych ilości fosforytów z ZSRR. Ulepszenia techniczne w produkcji sacharyny przyczynią się do możliwości eksportu tego produktu. Nowy plan 5-letni przewiduje roczny wzrost produkcji żywic fenolo-formaldehadowych o 10 000 t, aminoplastów o 1500 t. Fabryka włókien sztucznych w Premnitz nad Elbą jest w przebudowie i ma stać się największą fabryką wiskozowego jedwabiu w Europie. W roku bieżącym planowana jest budowa dwóch fabryk sody, przy czym po uruchomieniu pierwszej możliwości produkcji sody w NRD wzrosną o 200% w stosunku do stanu obecnego. Po uruchomieniu drugiej fabryki w r. 1953 nie tylko zostanie usunięte „wąskie gardło“ w produkcji sody, ale wobec obfitości krajowego surowca dla przemysłu sody, NRD w zamian za eksport tego artykułu będzie mogła zdobywać potrzebne jej surowce.

* * *

Wiceprezydent Izby Techniki w NRD Heinz Müller otrzymał nagrodę państwową I klasy jako inicjator wprowadzenia metody Kowalowa do zakładów przemysłowych. Przez zastosowanie tej metody osiągnięto już 60% podwyższenia wydajności pracy.

Przy próbach otrzymania nowego pokrycia galwanicznego w celach dekoracyjnych wyprodukowano stop cynkowo-niklowy odznaczający się wybitnymi własnościami antykorozyjnymi. Stop zawiera 65% cyny i nadaje się do galwanicznego powlekania powierzchni. W normalnej temperaturze ma on być odporny na działanie alkali, roztworów obojętnych i kwasu azotowego, na inne kwasy wykazuje odporność przy pH większym od 1,2. Nie ulega korozji również w atmosferze zawierającej SO₂ lub H₂S. Ma również pozostawać bez zmiany przy ogrzewaniu do temperatury co najmniej 320° w suchym powietrzu. Jednak dłuższe zanurzenie w gorących roztworach wodnych (nawet w wodzie destylowanej) powoduje matowanie powierzchni.

* * *

Eksport chemiczny Czechosłowacji skoncentrowany jest całkowicie w instytucji Chemapol. Do najbardziej uprzemysłowionych krajów i na najodleglejsze rynki Chemapol eksportuje: kwasy ograniczne (cytrynowy, szczawiowy, mrówkowy, mlekowy), betanaftol, naftalen w stanie czystym i surowym, surowy wosk ziemny marki Bohemia, siarczany, cyjanki, nadmanganian potasu, chlorek amonu, węgiel aktywny, sacharynę marki Pagoda, farby drukarskie, brązy, ultramarynę, glazury ceramiczne itp.

* * *

„Woprosy Ekonomiki“ podają, że w Rumunii w przemyśle metalowym i chemicznym ilość pracowników biorących udział we współzawodnictwie wzrosła z 40% wszystkich pracowników tych branż w końcu roku 1949 do 68% we wrześniu 1950; w przemyśle naftowym w tymże okresie wzrost ten wyniósł z 52% do 70%.

Nowym sposobem wymiany doświadczeń jest wyprodukowany w studio filmowym w Świerdłowsku w ZSRR film naukowy przedstawiający produkcję szkieł szlifowanych w jednej z fabryk Związku Radzieckiego. Film ten przeznaczony jest do wyświetlania w innych zakładach pracy jako wymiana doświadczeń, a także jako środek nauczania w szkołach zawodowych. W przygotowaniu są filmy z innych dziedzin przemysłu.

* * *

Odporność większości tworzyw sztucznych na zmienne warunki atmosferyczne nie jest dostateczna. Pod wpływem promieni słonecznych i deszczu powierzchnia tworzyw odbarwia się i pokrywa plamami, a sam produkt staje się kruchy. W pierwszym rzędzie odpowiedzialne są za to promienie ultrafioletowe powodujące destrukcję łańcuchów polimerów. Ochronę może tu zapewnić związek, który by absorbował promienie ultrafioletowe i przekształcał je w ciepło nie ulegając przy tym fizycznym zmianom. Poza tym związek ten powinien być bezbarwny, bez zapachu, nierozpuszczalny w wodzie a rozpuszczalny w tworzywie, które ma ochraniać. Wypróbowano sześć różnych pochodnych fenylobenzenowych odpowiadających tym wymaganiom. Dalsze prace eksperymentalne są w toku.

* * *

Chemiczna prasa angielska przeprowadziła ankietę dla stwierdzenia, co poszczególne zakłady przemysłowe zrobiły na swoim terenie dla zaoszczędzenia kwasu siarkowego w procesach technologicznych. Firma produkująca chloropochodne związków alifatycznych stosuje kwas siarkowy do dwóch celów: do sulfonowania niechlorowanego surowca i do rozpuszczania kwasów sulfonowych dla oddzielenia ich od produktów chlorowania. Poważne oszczędności kwasu siarkowego osiągnięto przez zastosowanie systemu pracy w dwóch stadiach. Połowę kwasu stosuje się do sulfonowania, a drugą połowę oddzielnie do rozpuszczania. Ta druga połowa po użyciu może być jeszcze raz zastosowana do sulfonowania następnej porcji surowca. Postępowanie takie dało oszczędność 40% kwasu siarkowego przy utrzymaniu, a nawet podwyższeniu wydajności. Firma produkująca rozpuszczalniki aromatyczne przez zmianę warunków

przemysłowania produktów zdołała zaoszczędzić 20% zużywanego kwasu siarkowego. Fabryka środków powierzchniowo-czynnych skierowała swoje kwaśne ścieki (wymagające normalnie zubożenia przed spuszczeniem do kanału) do innej fabryki, która mogła je zastosować do zubożenia własnych ścieków alkalicznych. W ten sposób osiągnięta została oszczędność kwasu.

* * *

W Wyższej Szkole Technicznej w Dreźnie otwarto w dn. 1 września rb. wydział zaocznego kształcenia inżynierów chemików. Studia zaoczne trwają sześć lat zamiast czterech lat studium normalnego, przeznaczone są przede wszystkim dla zatrudnionych w przemyśle. Doświadczenia ZSRR wykazały, że również i w chemii można osiągnąć dobre rezultaty przy kształceniu zaocznym. Na cotygodniowych konsultacjach w określonych punktach pewna część kursu jest omawiana oraz wykonywane są najważniejsze eksperymenty, a także studenci mają możliwość samodzielnego przeprowadzania całego szeregu ćwiczeń. Każdy student otrzymuje zresztą komplet eksperymentalny, dzięki któremu może nawet w domu przeprowadzać łatwiejsze doświadczenia. Niezależnie od tego dużą pomocą mogą i powinny być zakłady przemysłowe przez pełne zrozumienia ustosunkowanie się do kształcenia swych pracowników.

* * *

Redakcja czasopisma „Chemische Industrie“ wydała pierwszą dotychczas opracowaną monografię niemieckiego przemysłu tworzyw sztucznych pod tytułem „Kunststoffe in Deutschland“. Jest to przegląd aktualnego stanu produkcji, obróbki i zastosowania tworzyw sztucznych. W 74 artykułach omówiono przenikanie tworzyw sztucznych praktycznie do wszystkich dziedzin techniki: od budowy aparatów do elektrotechniki, od budownictwa poprzez przemysł skórzany do odzieżowego, od artykułów codziennego użytku do mechaniki precyzyjnej, optyki i medycyny. Monografia oświetla niezwykle możliwości, jakie przyszłość otwiera przed zastosowaniem tworzyw syntetycznych i może oddać wielkie usługi każdemu chemikowi zainteresowanemu tymi zagadnieniami.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

W. NOWAKOWSKI

METODY OCZYSZCZANIA WODY ZASILAJĄCEJ KOTŁY PAROWE

Warszawa, 1951, PWT, str. 203.

Chemia i technologia wody jest dziś problemem o coraz bardziej wzrastającym znaczeniu.

Sprawa przygotowania wody zasilającej kotły parowe, do niedawna niedoceniana, nabiera teraz dużej wagi w związku z postępem techniki w budowie kotłów.

Niestety w naszym piśmiennictwie technicznym zagadnienie to stanowi jedną z poważniejszych luk; pracę W. Nowakowskiego należy więc uważać za jedną z pierwszych prób usiłującą poprawić w pewnym stopniu obecny stan rzeczy.

Dość oryginalny układ książki W. Nowakowskiego, teoretyczne ujęcie na podstawach fizykochemicznych pozwalają przypuszczać, że praca będzie miała nie tylko znaczenie doksztalające dla fachowców zatrudnionych już w tej dziedzinie lecz propagować będzie również skutecznie tę zaniechaną nieco przez chemików specjalizację.

Praca zawiera niespełna 200 stron druku i szereg przejrzystych i interesujących rysunków i fotografii, daje jednak względnie wyczerpujący przegląd klasycznych oraz nowoczesnych metod oczyszczania wody.

Autor zastrzega się co prawda, że książka przeznaczona jest dla chemików i nie podaje z tego względu podstawowych pojęć chemicznych, jednak wstępne wiadomości umieszczone na początku książki są już wystarczające dla wprowadzenia w zagadnienie nawet nie chemika. Zrozumiałe jest, że uwaga ta dotyczyłaby mechaników i energetyków na pewnym techniczno-chemicznym poziomie.

Po krótkim wstępie wprowadzającym autor omawia najważniejsze zanieczyszczenia i składniki wód naturalnych i kotłowych, a następnie krótko je charakteryzuje głównie z punktu widzenia znaczenia, jakie mają dla pracy kotła.

Zagadnienia kamienia kotłowego, teoria jego powstawania, znaczenie i rodzaje są kwestią na ogół znaną, niemniej jednak ciekawe i dobre pod względem teoretycznym ujęcie tych zagadnień wydaje się w książce interesujące i potrzebne.

Dość szeroko omawiane są w pracy zjawiska korozji. Wywody wstępne znajdują tu uzasadnienie, gdyż autor nawiązuje do nich dokładnie rozpatrywane czynniki korozji występujące w kotłach parowych.

Zgodnie z układem i poziomem pracy autor omawia metody oczyszczania głównie z punktu widzenia teoretycznego podchodząc do tych spraw wnikliwie.

Szczególnie interesującą częścią pracy jest stosunkowo obszerny dział traktujący o wymiennicach jonowych. Zagadnienie to zapoczątkowało swój rozwój w technologii wody i obecnie ma tu również dominujące

znaczenie. Wydaje się więc słuszne, że autor dość wyczerpująco ujął tę sprawę.

W porównaniu z innymi tego rodzaju publikacjami są w pracy dość szeroko i oryginalnie ujęte metody elektromagnetycznego traktowania wody. Sprawa ta nie znalazła jeszcze powszechnego zastosowania, jest raczej w stadium doświadczeń mniej czy więcej udanych i niewątpliwie zainteresuje czytelnika.

Rozdział traktujący o badanej i wprowadzonej obecnie w kolejnictwie metodzie „Sodafos“ świadczy o tym, że w pracy uwzględniono zagadnienia najbardziej aktualne. Z zadowoleniem wreszcie należy podkreślić fakt, że specjalny dział pracy poświęcony jest przygotowaniu wody dla kotłów wysokoprężnych, tj. z dziedziny, która u nas nabrała teraz dużego znaczenia.

Omawiana praca napisana jest jasnym i przejrzystym językiem, posiada poza tym duże walory dydaktyczne a wartość jej podnosi dobre opracowanie graficzne, bogata bibliografia i starannie ułożony skorewidz.

Można stwierdzić, że charakter książki odpowiada zamierzeniom wyrażonym w tytule.

Należy nadmienić, że dla całkowitego ujęcia zagadnienia wydaje się celowe opracowanie i wydanie jeszcze jednej publikacji o charakterze praktycznym z bardziej szczegółowymi przepisami, wyliczeniami i tabelicami oraz z dokładnym opracowaniem aparatury.

Takie dwie prace wraz z dokładnie podaną metodologią badań analitycznych mogłyby w dużej mierze zaspokoić potrzeby, jakie wysuwa ciągły rozwój budownictwa urządzeń kotłowych.

J. K.

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

Ciąg dalszy

Wilkosz Mieczysław	F-ka Kw. Siark. Wizów — bryg. mur.	Sr. Krz. Zasł.
Zbikowski Konstanty	Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siark. Wizów. F-ka Kw. Siark. Wizów — palacz pieców obrot.	"
Antoszewski Stanisław	Za zasługi przy uruchomieniu F-ki Kw. Siark. Wizów. Z. Z. P. G. T. Wytwórnia Nr 1 Warszawa — brygadziśta	Brązowy Krzyż Zasł.
Bardosz Andrzej	Zdolny racjonalizator, dokonał 4 usprawnienia. Kaletańskie Zakł. Papier. w Kaletach — brakarz	"
Bronder Edmund	Przodownik pracy za wzorową pracę polit.-społ. Z. P. A. Chorzów — spawacz oddz. mech. Za wzorową i pilną pracę.	"
Broniszewski Kazimierz	Zjedn. Zakł. Przem. Farmac. Boryszew. Za ulepszenie aparatury w celu zwiększenia wydaj- ności produkcji.	"
Bulman Irena	Warsz. Zakł. Przem. Farmaceut. — kier. działu zastrzyków.	"
Chrapa Wanda	Za sumienną i zdyscyplinowaną pracę zawodową. Łódzkie Zakł. Papier. Dyrekcja referent pers.	"
Ciupa Stefan	Za wyróżnianie się w pracy zawodowej i społecznej. Zjedn. Zakł. Przem. Erg. — przodownik produkcji	"
	Pomoc w uruchomieniu oddziałów kwasowych przy przerobie bawełny.	"

Dziopa Adam	Kiel. Zakł. Przem. Chem. — kierownik placu i ekspedycji	Braż. Krz. Zasł.
	Za zasługę sprowadzenia potrzebnych części do uruchomienia młynów.	
Fidler Stefan	Z.P.A. Chorzów — ślusarz warszt. oddziału sody	"
	Za racjonalizatorstwo.	"
Gałazka Jan	Składnica Odczynników, Gliwice — kierownik sekcji planowania	"
	Za pracę partyjną i społeczną.	"
Golla Alojzy	Montochem. Zakład Nr 3 w Gliwicach — ślusarz	"
	Za wzorową pracę zawodową, społeczną i polityczną.	"
Górny Jan	D. Z. P. F. — brygadier lutowników	"
	Za szczególną dbałość o aparaturę ołowianą H_2SO_4 i szkolenie młodych robotników.	"
Gorzen Józef	Zjedn. Zakł. Przem. Chem. Erg — mistrz produkcyjny	"
	Duży wkład pracy przy uruchomieniu produkcji i organizacji pracy na Oddziale.	"
Gruszecki Kazimierz	Z. P. B. Boruta w Zgierzu — ślusarz	"
	Za wydajną pracę na odcinku zawodowym i polityczno-społecznym.	"
Jars Zofia	Warsz. Zakł. Przem. Farm. — preparatowa	"
	Przodownica pracy.	"
Kozak Maria	Kaletańskie Zakł. Papier. — kierownik, żłobka	"
	Za wzorową pracę polityczno-społeczną.	"
Kurek Róża	Z. P. A. Chorzów — bednarz oddz. bud.	"
	Za wydajność pracy.	"
Lenard Emanuel	Z. P. A. — stolarz oddz. bud.	"
	Za racjonalizatorstwo i ulepszenia.	"
Łukasik Maria	Kaletańskie Zakł. Papier. — przodownica pracy w oddz. wykańczalni	"
	Za sumienną i gorliwą długoletnią pracę.	"
Mach Maksymilian	Zakł. Elektrochem. — Zmianowy	"
	Za pracę społeczną.	"
Malczewski Zygmunt	Zakł. Przem. Erg — elektromonter	"
	Za zasługi położone przy uruchomieniu oddziału produkcji.	"
Najman Tadeusz	Zakł. Prod. Cewek Nr 4 — asystent produkcji	"
	Wybitny racjonalizator.	"
Nowacki Franciszek	Gł. I. Ch. P. — pracownik warsztatowy	"
	Za długoletnią ofiarną pracę bez przerwy od r. 1929.	"
Fawłowski Władysław	Warszaw. Zakł. Przem. Farmaceut. — elektryk	"
	Za sumienną pracę zawodową i pomysły racjonaliz.	"
Polinek Michał	Dolnośl. Zakł. Przem. Fosfor. — nadmistrz oddziału superfosfatów	"
	Za wzorową pracę.	"
Reczyński Antoni	Zjedn. Zakł. Przem. Chem. Erg. — ślusarz	"
	Za usprawnienia z dziedziny ulepszenia maszyn i urządzeń produkcyjnych.	"
Sendel Matylda	Kaletańskie Zakł. Papier. — sortownicza	"
	Za długoletnią sumienną pracę.	"
Sobczak Aleksy	Z. P. B. Boruta w Zgierzu — st. robotnik na oddz. produkcyjnym	"
	Za wydajną pracę zawodową i polit.-społeczną.	"
Stolarski Stefan	Tomaszow. Zakł. Wł. Szt. — ślusarz-brygadzysta	"
	Za spowodowanie usunięcia uszkodzenia w gorącym kotle.	"
Stuglik Franciszek	Nadodrz. Zakł. Przem. Organ. — majster blacharski	"
	Przyczynił się do rozbudowy Zakładu.	"
Sypniewski Aleksy	C.H.F. Chem. Biuro Terenowe w Łodzi — palacz (przewodn. Rady Zakł.)	"
	Za pracę zawodową i społeczną.	"
Sznajder Bronisław	Oddz. Sprzedaży Naw. Szt. Gliwice — kierownik sekcji	"
	Za pracę zawodową i społeczno-polityczną.	"
Szypuła Jan	Zakł. Erg. — robotnik (mistrz zmianowy)	"
	Za zasługi położone przy uruchomieniu oddziału produkcji.	"
Turkowska Janina	Warsz. Zakł. Przem. Farmaceut. — robotnica	"
	Przodownica pracy.	"

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

1404 x W

541.18 : 537 : 535.822.4.546.491 : 175.546.571.75 L1 — 11,51

Kuzniecowa W. W. (Mołotowski gosudarstwiennyj uniwersitet. Laboratoria fizycznej i koloidalnej chemii, Mołotow). Warunki tworzenia i natura cząstek koloidalnych powstających przy elektrolizie wodnych roztworów AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i CuSO_4 . „Ob usłowjach obrazowanija i prirodie, woznika juszczich pri elektrolizie wodnych rastworow AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i CuSO_4 ”. *Ż. kol. fiz. Chim.*, Moskwa, mies., t. 24, Nr 5, maj 50, s. 574. B5; 7,5 str., 2 rys., 1 tab., 14 poz. bibl. — Badano przy pomocy ultramikroskopu tworzenie się cząstek koloidalnych w warstwie przykatodowej oraz zachowanie się ich w polu elektrycznym przy elektrolizie rozcieńczonych roztworów AgNO_3 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i CuSO_4 . Ustalono, że powstają dwa rodzaje cząstek koloidalnych: początkowo tlenki, lub wodorotlenki, a następnie, na skutek reakcji wtórnych, koloidalne metale. Stwierdzono, że cząstki koloidów osadzają się na powierzchni wydzielającego się na katodzie metalu i prawdopodobnie uczestniczą w procesie jego formowania.

1405xG 541.123.5 : 546.193.131 : 546.864.131 L1 — 11,51

Muxart R. i Daudel R.: Wymiana atomów centralnych w trójhalegenkach arsenu i antymonu”. „Echange d'atomes centraux dans les systemes de trihalogenures, d'arsenic et d'antimoine”. *J. Chim. phys. biol.*, Paris, mies., t. 47, Nr 7, 8, lip. — sierp. 50, s. 610, A4; 3,5 str., 3 wykr., 5 tab., 4 poz., bibl. — Stwierdzono, iż w mieszaninach $\text{AsCl}_3 + \text{AsBr}_3$ lub $\text{SbBr}_3 + \text{SbBr}_3$ następuje szybka wymiana atomów As w zgl. Sb. Badania przeprowadzono przy pomocy izotopów — wskaźników radioaktywnych. Przyjęto istnienia związków pośrednich jak AsClBr_2 i AsCl_2Br .

1406xW 541.183.5.23 : 547.29.03.

L1 — 11,51

Nestler M. F. H., Cassidy H. G. (The Yale University). Adsorpcja kwasów tłuszczowych o niskim ciężarze cząsteczkowym na węglu aktywnym. Zastosowanie chromatografii do pomiarów izoterm adsorpcji. „Adsorption of low molecular weight fatty acids by an activated char coal. Use of chromatography to obtain adsorption isotherms”. *J. amer. chem. Soc.*,

Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza.

Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 2, luty 50, s. 680, B5; 9,5 str., 1 rys., 11 wyk., 5 tabl., 30 poz. bibl. — Badano adsorpcję kwasów octowego, propionowego i masłowego na węglu aktywnym. Stosując metody chromatograficzne określono izotermy adsorpcji powyższych kwasów oraz ich mieszanin i roztworów wodnych w temp. 25°C. Izotermy te w pewnym przedziale stężeń kwasów przebiegają zgodnie z równaniem Freundlich'a

1407xW 541.13 : 546.762. L1 — 11,51

Pecsok R.L., Lingane J.J. (The University of California and the Harvard University). **Polarografia dwuwartościowego chromu.** „Polarography of chromium (II)“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 1, styc. 50, s. 189, B5; 3,5 str., 3 wyk., 1 tab., 11 poz. bibl. — Określono polarogramy dwuwartościowego chromu w obecności szeregu różnych soli kwasów organicznych i nieorganicznych. Zbadano, w jakich warunkach następuje redukcja lub utlenianie jonu chromowego, oraz tworzenie się kompleksów.

1408xW 532.73 : 661.728 : 546.171.1+546.31 L1 — 11,51

Archipow M.J., Paszwier A.B. i Podbornowa N.J. (Lab. sztucznego włókna Iwanowskiego chemiczno-techn. inst.). **Rozpuszczalność wodorotlenków miedzi, cynku, niklu i kobaltu w ługu kaustycznym i amoniaku.** „Rastworimost gidrookisiej miedi, cinka, nikiela i kobalta w jedkoi szczoloczii i ammiakie“. Z. prikl. Chim. Moskwa, mies., t. 23, Nr 6, czerw. 50, s. 650, B5; 7 str., 4 wyk., 4 tab., 13 poz. bibl. — Przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności wodorotlenków miedzi, niklu, cynku i kobaltu w amoniaku i ługu sodowym oraz trwałość tych roztworów przy rozcieńczaniu ich wodą.

1409xG 548.5 : 51 L1 — 11,51

Amelinckx S. (Geologisch Instituut, Afd, Kristalkunde Rijks universiteit Gent, Belgia). **Zjawiska dyfuzji podczas wzrostu i rozpuszczania się kryształów w roztworze.** „Phénomènes de diffusion pendant la croissance et la dissolution des cristaux dans une solution“. J. Chim. phys. biol., Paris, mies., t. 47, Nr 3—4, marz. — kwiec. 50, s. 208, A4; 4 str., 2 rys., 2 wyk., 7 poz. bibl. — Matematyczne ujęcie zjawisk obserwowanych przez Humphreya-Owena, Bunna i Berga, występujących w czasie tworzenia się kryształów w roztworach przesyconych. Interpretacja oparta wyłącznie na teorii dyfuzji. Teoria nie tłumaczy jeszcze wszystkich zjawisk tworzenia się wielościennych kryształów.

1410xG 548.5 : 51 L1 — 11,51

Amelinckx S. (Geologisch Instituut, Aff. Kristalkunde der Rijksuniversiteit, Gent, Belgia). **O szybkości wzrostu ścian kryształu i o prawie Bravais-Donnay-Harker.** „Sur la vitesse de croissance des faces d'un cristal

et la loi de Bravais-Donnay-Harker“. J. Chim. phys. biol., Paris, mies., t. 47, Nr 3—4, marz.—kwiec. 50, A4, 7 str., 3 rys., 1 wyk., 10 poz. bibl. — Wprowadzenie równania wyrażającego szybkość wzrostu kryształu. Z równania tego wyprowadza się dawniej znane prawa wzrostu kryształów, oraz wnioski dotyczące rozpuszczania kryształów. Teoria tłumaczy również, dlaczego wzrost ścian rozpoczyna się od środka ściany.

1411xW 541.144.8 : 547.422.22-931. L1 — 11,51

Gomer R., Noyes A.W., Jr. (The University of Rochester). **Badania fotochemiczne. XLII. Tlenek etylenu.** „Photochemical Studies. XLII. Ethylene Oxide“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 1, styc. 50, s. 101, B5; 7,5 str., 2 wyk., 11 tab., 16 poz. bibl. — Podczas rozkładu tlenku etylenu pod wpływem światła wodorowego powstają głównie: metan, etan, wodor i tlenek węgla. Zbadano rozkład fotochemiczny tlenku etylenu i dwumetylortęci. Opracowano matematycznie kinetykę reakcji oraz omówiono jej mechanizm.

1412xW 541.144.8 : 547.284.3 : 547.387.07. L1 — 11,51

Ferris R.C., Haynes W.S. (The University of Utah). **Powstawanie ketenu w fotolizie acetonu.** „Formation of ketene in the photolysis of acetone“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 2, luty 50, s. 893, B5; 4,5 str., 1 rys., 1 wyk., 3 tab., 14 poz. bibl. — Zbadano proces rozkładu acetonu w temp. 300—400°C pod wpływem naswietlania lampą rtęciową. Ciekłe produkty analizowano przez pomiar ich widma absorpcyjnego. Przedyskutowano mechanizm reakcji.

1413xW 532.613.4 : 532.522. L1 — 11,51

Hayworth C.B., Treybal R.E. (New York University). **Tworzenie się kropli w układzie fazowym dwóch cieczy.** „Drop formation in two-liquid-phase systems“. Industr. Engn. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 6, czerw. 50, s. 1174, A4; 7,5 str., 1 fot., 2 rys., 8 wyk., 2 tab., 21 poz. bibl. — Po przeprowadzeniu licznych doświadczeń i sfotografowaniu wyników, doprowadzono do półteoretycznego równania, umożliwiającego przewidzenie wymiaru kropli z charakterystycznych danych układu z dokładnością do 7,5% przy określonej szybkości przepływu przez dyszę.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

1414xW

546.321.331.31:546.412.64-86.03:549.742.111 L1 — 11,51

Faivre R., Wallaëys R. **O przemianach waterytu, powstającego w kontakcie ze swymi ługami macierzystymi.** „Sur les transformations de la watérite naissante en contact de sa liqueur — mère“. C. r., Paris, tyg., t. 231, Nr 4; 24 lip. 50, s. 295, A4; 2,5 str., 3 wyk., 4 poz. bibl. — Badano w temp. 25°, 30° i 35° przemiany waterytu, który mógł powstać w reakcji Na₂ (lub K₂) CO₃ + CaCl₂ → CaCO₃ + 2Na (lub K) Cl. Wykazano, że powstający wateryt tym wcześniej zaczyna przemieniać się w kalcyt, im wyższa jest

Chemia Nieorganiczna

temperatura reakcji. Po zapoczątkowaniu przemiany szybkość jej nagle wzrasta. Pozorna trwałość formy przejściowej zależy od wielu czynników: np. obecności zarodków, wielkości i stopnia doskonałości krzysztalów, obecności zanieczyszczeń itd.

1415xW 546.32—39.02 L1 — 11,51

Zdanow C. S., Zwonkova Z. W. (Fiziko - chemiczkiej institut im. Ł. Ja. Karpowa, Moskwa). **O krystalicznej budowie ozonku potasu**. „O krystalicznej strukturie ozonida kalja“. *Z. fiz. Chim.*, Moskwa, mies., t. 25, Nr 1, stycz. 51, s. 100, B5; 1 str., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Opisano nowy związek, otrzymany w r. 1949 w laboratorium Chemii Nieorganicznej w Instytucie im. Karpowa. Zdjęcia rentgenowskie krystalicznych preparatów wykonywano w 0°C. Własności KO_3 i KN_3 zestawiono w tabeli.

III. CHEMIA ORGANICZNA

1416xW 547.787.07 L1 — 11,51

Treibs A., Sutter W. (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München). **Syntezy w szeregu oksazoli**. „Synthesen in der Oxazolreihe“. *Chem. Ber.*, Heidelberg, mies., t. 84, Nr 1, stycz. 51, s. 96, A5; 5 str., 6 poz. bibl. — Izonitrozoketony poddano acetylującej redukcji i otrzymano acetylo - aminoketony, stanowiące substancje wyjściową do syntezy oksazoli wg Gabriela. W stosowanej dotąd metodzie poprawiono zamykanie pierścienia oksazolowego, stosując w poszczególnych przypadkach różne związki. Otrzymano szereg nowych oksazoli z alifatycznymi podstawnikami.

1417xW 542.9513:547.313.09 L1 — 11,51

Natta G., Pino P., Mantica E. **Synteza estrów przy pomocy reakcji między olefinami, tlenkiem węgla i alkoholami**. „Sintesi di estri per reazioni tra olefine ossido di carbonio ed alcoli“. *Gazz. chim. ital.*, Roma, t. 80, Nr 8, 9, 10, 50; s. 680, B5; 21 str., 6 tab., 44 poz. bibl. — Obecne badania są rozszerzeniem poprzednich badań na zakres olefinów. Jako katalizatora użyto aktywowanego kobaltu metalicznego. Użycie takiego katalizatora pozwala na uniknięcie korozji aparatury. Reakcja jest ogólna, z wyłączeniem nienasyconych aldehydów, ze względu na ich łatwość polimeryzacji, związków chlorowco - pochodnych i związków typowo aromatycznych. Przedyskutowano dotychczasowe próby wyjaśnienia mechanizmów tej reakcji, podano oryginalny mechanizm reakcji. Przedyskutowano produkty uboczne i mechanizm ich powstawania. Autorzy przypuszczają, że związkiem czynnym jest powstający hydrokarbonylek kobaltu. Podano aparaturę i przebieg karboksylacji cykloheksenu oraz estrów metylowych i butylowych kwasu krotonowego z tlenkiem węgla w obecności alkoholi: metylowego i butylowego.

1418xW 542.951:546.863.131:09:547.312.2:547.5 L1 — 11,51

Cauquil G., Barrera H. (Laboratoire de Mlle le prof. Germaine Cauquil. Faculté des Sciences de Montpel-

lier). **Badania nad acylowaniem i alkilowaniem związków aromatycznych i etylenowych. (1 część). Czynność katalityczna trójchlorku antymonu w reakcji Friedla i Craftsa**. „Etudes sur l'acylation et l'alkylation des substances aromatiques et éthyliques (1-er Mémoire). L'activité catalytique du trichlorure d'antimoine dans la réaction de Friedel et Crafts“. *Bull. Soc. chim. Fr. Paris*, 2-mies., stycz.-luty 51, s. 84, A4; 3,5 str., 4 tab., 21 poz. bibl. — Dotychczas podawano w literaturze, że trójchlorek antymonu katalizuje reakcję Friedla i Craftsa tylko w temperaturach dość wysokich, rzędu 130°. Na podstawie wyników badań innych autorów oraz własnych starano się wyjaśnić przyczynę tego zjawiska. Okazało się, że inaktywacja trójchlorku antymonu jest wynikiem powstawania kompleksów $SbCl_3$ i związków aromatycznych. Gdy nie ma możliwości powstawania kompleksów, $SbCl_3$ działa katalitycznie nawet w niższych temperaturach, choć nie tak silnie jak w wyższych.

1419xW 537.533:547.024 L1 — 11,51

Seel F. (Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie). **Wolne rodniki węglowe i rodniki podwójne**. „Freie Kohlenstoffradicale und Biradical“. *Angew. Chem.*, Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 5; 7 marz. 50, s. 123, A4; 0,5 str. Omówiono z punktu widzenia teorii elektronowej kwestię istnienia rodników i dwurodników. Podano definicje rodnika i dwurodnika oraz cechy rozpoznawcze, według których można określić, czy ma się do czynienia z dwurodnikiem. Wprowadzono pojęcie „biradikaloid“ obok „biradikal“.

1420xW 541.621:547.453.2 L1 — 11,51

Cohen - Adad R. (Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences d'Alger). **Badania wodnego roztworu mocznika w temp. 25°**. „Etude a 25° de la solution aqueuse d'urée“. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 2-mies., Nr 1-2, stycz.-luty 51, s. 64, A4; 7 str., 9 wykr., 6 tab., 21 poz. bibl. — Opisano badania dotyczące przemian, jakim ulega mocznik w roztworze wodnym w temp. 25°. Stwierdzono izomeryzację mocznika na izocyjanian amonu. Zbadano wpływ elektrolitów na przebieg reakcji oraz kinetykę reakcji. W przypadku gdy roztwory nie są jałowe, mogą się w nich rozwinąć mikroorganizmy, powodujące powstawanie węglanu amonu. Obliczono stałą równowagi reakcji przemiany mocznika na izocyjanian dla różnych stężeń mocznika.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

1421xW 543.545 (47) L1 — 11,51

Kljaczko Ju. A. **Rozwój chemii analitycznej w ZSRR w 1949 r.** „Razwitiye analiticheskoj chimii w SSSR w 1949 g“. *Zawod. Łab. Moskwa*, mies., t. 16, Nr 5, maj 50, s. 515, B 5; 11 str., 84 poz. bibl. — Postępy radzieckiej chemii analitycznej w 49 r. Osiągnięcia w zakresie badań teoretycznych. Opis nowych metod analitycznych, udoskonalień metod znanych i praktycznego zastosowania nowych zdobyczy w laboratoriach przemysłowych. Przegląd ostatnich wydawnictw.

Hemla Analityczna.

1422xW 544-1:547.556.207.576.809:615.37 L1 — 11,51

Jarosławcew A. L. (Katedra biologicznej chemii Wojskowo-medycznej Akademii im. G. M. Kierowa). **Synteza N (-1-naftylo-4-azobenzeno)-etylenodwuaminy, odczynnika na penicylinę.** „Sintez N-(1-naftylo-4-azobenzol) -etilendiamina, reaktywa na penicillin“. Z. obszcz. Chim., Moskwa i Leningrad, mies., t. 20, Nr 12, grūd. 50. s. 2274, B 5: 5 str., 7 poz. bibl. — Podano uproszczoną metodę syntezy półproduktów: β -bromoetyloftalimidu i dwuchlorowodoru N-(1-naftylo)-etylenodwuaminy. Pierwszy produkt otrzymano z dwubromoetanu i ftalimidu, drugi przez działanie na produkt reakcji β -bromoetyloftalimidu z α -naftylaminą za pomocą (N-(1-naftylamino)-etyloftalimid) α -hydrazyny.

1423xW 545.84:615.12 L1 — 11,51

Valentin J. (Wissenschaftliche Tagung der Ostdeutschen Chemiedozenten in Halle/S (29. IX. 49). **Nowe dziedziny zastosowania chromatograficznej analizy adsorpcyjnej w farmacji.** „Neue Anwendungsgebiete der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie“. Angew. Chem., Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 4, 21 luty 50, s. 89, A 4; 10 w.

1424xW 545.83: 546.881.4/5.04 L1 — 11,51

Morette A., Gaudefroy G. **O rozdzielaniu i oznaczaniu cztero- i pięciowartościowego wanadu.** „Sur la séparation et le dosage du vanadium tétravalent et du vanadium pentavalent“. C. r., Paris., tyg., t. 231, Nr 6; 7 sierp. 50, s. 408, A 4; 2,5 str., 5 poz. bibl. — Opracowano metodę rozdzielania i oznaczania w skali półmikro wanadu cztero- i pięciwartościowego. Metoda ta da się zastosować do przypadków, gdy wanad pięciwartościowy jest stosowany jako utleniacz różnych substancji.

1425xW 547.258.15 — 212:04: 662.7 L1 — 11,51

Jahr K. F. (Wissenschaftliche Tagung der Ostdeutschen Chemiedozenten in Halle/S., 29. IX. 49). **Nowy dokładny i szybki sposób oznaczania czteroetylnego ołowiu w materiałach pędnych.** „Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in technischen Kraftstoffen“. Ang. Chem., Berlin, dwutyg., t. 52, Nr 4; 21 lut. 50, s. 90, A 4; 34 w.

1426xW 542,253:546.47.04: 668.317 L1 — 11,51

Bychin A., Halamek C., Hlavacek K. („Svit“, Gottwaldov). **Oznaczanie cynku w żelatynie.** „Zinek v želatine“. Tech. Hlidka Kozelužska, Brno, mies., t. 25, Nr 2, luty 50, s. 36, A 4; 5 str., 6 wyk., 12 tab., 25 poz. bibl. — Zmodyfikowana metoda oznaczania cynku w żelatynie. Metoda ta była stosowana do oznaczania zawartości cynku w żelatynie, produkowanej przez fabrykę „Svit“ w Gottwaldowie. Zaobserwowano, że cynk zostaje zaadsorbowany przez żelatynę

w czasie chłodzenia w żelaznych pocynkowanych naczyniach. Wobec tego naczynia te powinny być zastąpione przez aluminiowe.

1427xW 544.81: 546.221.1.04:547.655.3.09 L1 — 11,51

Kutzelnigg A. (Chem. Laboratorium der Firma Friedr. Blasberg Solingen Merscheid). **Barwna reakcja na wykrycie jonu wodorosiarczkowego.** „Eine Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions“. Z. anal. Chemie, München, t. 130, Nr 4, 50, s. 317, B 5; 2,5 str. — Wykrywanie jonu wodorosiarczkowego za pomocą α -nitrazo- β -naftolu. Reakcja pozwala wyraźnie wykryć 4 mg HS na litr (m/8000 NaHS). Przy mianowaniu roztworów w obecności α -nitrozo β -naftolu, jako wskaźnika, obserwujemy zmianę barwy żółtozielonej na niebiesko-zieloną.

1428xW 545.81/82.: 546.87.04 L1 — 11,51

Łurje Ju. Ju., Ginzburg L. B. (Gosudarstwiennyj instytut cwietych metali). **Badanie metod kolorometrycznych oznaczania bizmutu.** „Iseledowanje kolorimetryczeskich metodow opriedielenja wismuta“. Zawod. Łab., Moskwa, mies., t. 15, Nr 1, styc. 49, s. 21, B 5; 9,5 str., 6 wyk., 6 tab., 2 poz. bibl. — Analityczna charakterystyka metod fotokolorometrycznego oznaczania bizmutu, opartych na reakcji z jodkiem potasowym, tiomocznikiem i rodankiem. Do badań zastosowano fotokolorometr różnicowy z elektryczną kompensacją, skalą logarytmiczną i filtrem fioletowym. Uwzględniono następujące dane porównawcze: charakterystykę środowiska, czułość reakcji, granice stężenia bizmutu, obszar podlegania intensywności zabarwienia prawu Beera, trwałość zabarwienia, błąd oznaczenia.

1429xW 544.65: 546.683.04 L1 — 11,51

Sill C. W., Peterson H. E. (Metallurgical Division, Bureau of Mines, Salt Lake City, Utah). **Próba fluorescencyjna na obecność talu w roztworze wodnym.** „Fluorescence test for thallium in aqueous solution“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 10; 15 paźd. 49, s. 1266, A4; 1,5 str., 2 poz. bibl. — Metoda jakościowego wykrywania talu, oparta na powstawianiu jasno-niebieskiej fluorescencji w nasyconym roztworze chlorku pod wpływem światła ultrafioletowego. Nie przeszkadzają żadne inne jony. Fluorescencja jest widoczna dla koncentracji talu od 1 do 50.000.000.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

1430xW 547.655.024:577.15.081 L1 — 11,51

Seligman A. M., Rutenburg A. M. (Kirstein Laboratory for Surgical Research, Beth Israel Hospital, Boston, Mass.). **6-aroilo i 6 arylo - 2 naftole.** „6-arylo and 6-aryl-2-naphthols“. J. amer. chem. Soc., Easton, Pa., mies., t. 72, Nr 7, lip. 50, s. 3214, A4; 3 str., 19 poz. bibl. — Otrzymano szereg podstawionych w po-

Chemia Biologiczna

zycji 6 aroilo i arylo-pochodnych 2-naftolu. Celem pracy było otrzymanie nierozpuszczalnych pochodnych 2-naftolu, które mogłyby posłużyć do przygotowania rozpuszczalnych substancji, znajdujących zastosowanie do histochemicznego wykazywania obecności enzymów wewnątrz komórek tkankowych.

1431xW 547.995.07:615.1 L1 — 11,51

Tschesche R. (Biochem. Abteilung des chemischen Staats — institutus der Univ. Hamburg). **Pochodne pterydyny, nowa grupa naturalnych związków o dużym znaczeniu biologicznym.** „Pteridinderivate, eine neue Gruppe biologisch bedeutungsvoller Naturstoffe“. Arch. Pharm., Weinheim, t. 283/55, Nr 2, 50, s. 137, B5; 16 str., 46 poz. bibl. — Pterydyny stanowią grupę związków naturalnych, występujących w skrzydłach motyli; są to: leukopteryna, ksantopteryna, erythropteryna, chryzopteryna, mezopteryna, kwas foliowy i wiele innych. Przeprowadzono ich syntezy oraz badania farmakologiczne.

1432xW 598.6:612.12 L1 — 11,51

Sorbye O., Kruse I., Dam H. (Department of Biology, Polytechnic Institute, Copenhagen, Denmark). **Czynnik zawarty w plaźmie zatrutej dikumarolem, który przyspiesza koagulację plazmy kurcząt pozbawionych witaminy K.** „The factor in dicumarol plasma which accelerates the coagulation of plasma from vitamin K — deficient chicks“. Acta, chem. scand., Kobenhavn, 10 X rocz., t. 4, Nr 5, 50., s. 831, B5; 1,5 str., 1 wykr., 2 poz. bibl. — W dalszym ciągu badań nad czynnikami przyspieszającymi koagulację plazmy, a więc redukującymi „okres protrombinowy“, podano wyniki doświadczeń nad ustaleniem własności czynnika, zawartego w plaźmie zatrutej dikumarolem. Czynnik ten nie wpływa na „okres protrombinowy“ plazmy normalnych kurcząt, ale redukuje go dla plazmy kurcząt pozbawionych witaminy K.

1433xW 547.831.9:615.724.8 L1 — 11,51

Büchi J., Hurni H., Lieberherr R. (Pharm. Institut Eidg. Techn. Hochschule, Zürich). **Czynność tuberkulostatyczna heterocyklicznych nitrozwiązków.** „Die tuberkulostatische Wirksamkeit von heterocyclischen Nitro - Verbindungen“. Helv. chim. Acta, t. 33, Nr 4; 15 czerw. 50, s. 858, B5; 5, 5 str., 1 tab., 16 poz. bibl. — Podano syntezę amidu kwasu 2-chloro-6-nitro-chinolono-4-karbonowego, który, podobnie jak chloromycetyna, posiada grupy: nitrową, chlorową, amidową. Stwierdzono, że zarówno wprowadzenie reszt alkilowych do grupy amidu kwasow α , jak i zastąpienie chloru przez alkilowane aminy, obniża znacznie czynność tuberkulostatyczną.

1434xW 547.466.8.024.02 L1 — 11,51

Vogler K. (Wissenschaftliche Laboratorien der Firma F. Hoffmann — La Roche LCo., Basel). **Konfiguracja β -fenylo-seryny Erlenmeyer'a.** „Zur Konfiguration des Erlenmeyer'schen β -Phenylserins“. Helv. chim. Acta, Basel, t. 33, Nr 7; 1 grud. 50, s. 2111, B5; 6, 5 str., 25 poz. bibl. — Na podstawie optycznie czynnego

materiału wyjściowego, udowodniono konfigurację treo- β -fenylo-seryny Erlenmeyer'a. Formę (+)-treo- β -fenylo-seryny przeprowadzono w kwas 1-(+)-migdłowy, zaś formę (—)-treo- β -fenylo-seryny w 1-(—)-fenylo-alaninę. Na podstawie tych danych można uważać (—)-treo- β -fenyloserynę za analogon naturalnej treoniny oraz przypisać jej formę 1.

1435xW 547.586.5:615.724.8 L1 — 11,51

Bersch H. W., Döpp W. (Das Hygienische Institut der Iniversität, Marburg). **Działanie tuberkulostatyczne niektórych kwasów aromatycznych.** „Tuberkulostatische Wirkungen einiger aromatischen Säuren“. Arch. Pharm., Weinheim, kwart., t. 284, Nr 1, 51, s. 30, B5; 5 str., 1 tab., 11 poz. bibl. — Zbadano pewną ilość pochodnych kwasu cynamonowego, a więc np. kwasy amino-, acetamino, oraz nitrocynamonowe z punktu widzenia ich tuberkulostatycznego działania. W dalszym ciągu badaniom poddano inne kwasy, zawierające grupę aminową lub zacetylowaną grupę aminową w pozycji para. Związkiem o najsilniejszym działaniu tuberkulostatycznym okazał się kwas p-aminocynamonowy. Substancję tę poddano już próbom *in vivo* na zwierzętach.

1436xW 541.64 : 547.593. L1 — 11,51

Maksimow W.I., Jarcewa N.G., Zalesskaja T.Je. **Aktywność estrogenna anolu i jego polimerów. I.** „K woprosu ob estrogennoj aktiwnosti anola i jewo polimerow. I.“ Ż. obszcz. Chim., Moskwa i Leningrad, mies., t. 20, Nr 12, grud. 20, s. 2194, B5; 8 str., 1 tab., 16 poz. bibl. — Badano strukturę chemiczną związków, powstających wskutek polimeryzacji anolu, wykazujących silną czynność estrogenną. Najaktywniejsza frakcja odpowiada dimerowi anolu. Celem zbadania struktury otrzymanych frakcji poddano je utlenieniu nadmanganianem potasu. Stwierdzono, że frakcja ta składa się z izoanolu, metanetolu (6,4' — dwumetoksy-2-metylo-3-etylo-1-fenylo-indanu) i silnie czynnych związków (lub związku) o wzorze sumarycznym: $C_{18}H_{20}O_2$. Związki te nie są ostatecznie zidentyfikowane. Stwierdzono, że związki, powstające przy autopolimeryzacji anolu lub przy jego ogrzewaniu, otrzymuje się także przy odmetylowywaniu anetolu wodorkiem potasu. Wyosobniono nieznaną Δ 4-(3,5-n, n-dwumetoksyfenylo) -4-metylo-penten.

1437xW 543.9 : 577.160 : 547.295.04. L1 — 11,51

Kodicek E. (Dunn Nutritional Laboratory, University of Cambridge). **Mikrobiologiczne oznaczanie czystej witaminy D₂ i D₃. Prawdopodobna funkcja niejonowych i jonowych lipidów w komórce bakteryjnej.** „Microbiological assay of pure witamin D₂ and witamin D₃. Possible function of non — ionic and ionic lipids for the bacterial cell“. Biochem. J., London, mies., t. 46, Nr 4, 50, s. XIV, A4; 1 str., 1 tab., 5 poz. bibl. — Podano zasadę mikrobiologicznego oznaczania witaminy D₂ i D₃. Oznaczanie to opiera się na fakcie, że witaminy D₂ i D₃ noszą bakteriostatycznie działanie na α_1 , casei długich łańcuchów nienasyconych kwasów tłuszczowych. Omówiono ze strony teoretycznej bakteriostatyczne działanie kwasu linolowego.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, zasady, sole, chemikalia

1438xW 546.161.2.09 : 625.142.28. L1 — 11,51

Becker G. (Materialprüfungsamt, Berlin Dahlem) **Nowe badania nad związkami fluoru w zastosowaniu do ochrony drewna.** „Neue Erkenntnisse über Fluor Verbindungen im Holzschutz“. *Angew. Chem.*, Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 16; 21 sierpn. 50, s. 382, A4; 2 str., 5 wykr., 1 rys., 12 poz. bibl. — Omówiono rolę połączeń fluoru w zastosowaniu do ochrony drewna: wykazano, że spośród wszystkich związków nieorganicznych związki fluoru odgrywają najważniejszą rolę. Omówiono ich działanie ochronne, zdolność do wnikiwania w drewno oraz metody analitycznego wykrywania. Wspomniano o wpływie fluorków i fluorokrzemianów na korozję żelaza.

drażynę oraz 2) — przez utlenianie etylenu tlenem powietrza w fazie gazowej w temp. 200—350°C. Glikol etylenowy otrzymuje się z tlenku etylenu lub chlorohydryny; istnieje także metoda otrzymywania z formaldehydu i tlenku węgla. Omówiono zastosowania powyższych związków.

1442xW 547.32.09:547.367.07 L1 — 11,51

Pudowik A. N., Kudriawcewa N. N. (Laboratoria organiczkiej chemii Kazanskowo Gosudarstwiennowo uniwersiteti im. W. I. Uljanowa - Lenina). **Allilowe przegrupowania. XIII. O otrzymywaniu merkaptanów typu allilowego i przegrupowaniu ich w tioctary.** „Allilnyje pieriegruppirowki. XII. O połączeniu merkaptanów allilnego typu i przewrasczeniu ich w tioefiry“. *Ž. obszcz. Chim.*, Moskwa i Leningrad, mies., t. 20, Nr 5, s. 848, B5; 6 str., 4 poz. bibl. — Opracowano metodę otrzymywania merkaptanów i tioeterów ze związków chlorowco-allilowych działaniem kwaśnych siarczków sodu lub potasu w roztworze alkoholowym lub wodno-alkoholowym.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII.C. Masy plastyczne, guma

1439xW 679.5. L1 — 11,51

Allen F.C. (Imperial Chem. Industries LTD., Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts). **Nowe materiały dla przemysłu.** „New materials for industry“. *Chem. a Industry*, London, tyg., Nr 18; 5 maj 51, s. 344, A4; 7 str. — Kierunki rozwoju przemysłu mas plastycznych w ostatnich latach. Ogólna charakterystyka własności polimerów, zakres ich zastosowania ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych włókien syntetycznych (Nylon, Perlon, Terylen). Podkreślono ekonomiczne znaczenie produkcji tych tworzyw.

1443xW 542.943.7 : 546.215.09 : 547.532. L1 — 11,51

Andersen V.S. (Universitetets fysisk-kemiske Institut Kobenhavn, Denmark). **Utlenienie benzenu za pomocą wody utlenionej, katalizowane jonami żelazowymi.** „The oxidation of benzene by means of hydrogen peroxide catalyzed by ferric ions“. *Acta chem. Scand.*, Kobenhavn, 10 x rocz., t. 4, Nr 1, 50, s. 207, B5; 1 str., 1 tab., 2 poz. bibl. — Opisano reakcję utleniania benzenu wodą utlenioną w obecności jonów żelazowych. Podano zmiany koloru roztworu w czasie reakcji, oraz wyniki prób na obecność fenoli. Zaproponowano hipotezę wyjaśniającą mechanizm reakcji.

1440xW 66.063.72.679.574.125.679.574.126. L1 — 11,51

Reed. H.C., Harding J. (Bakelite Corporation, Bound Brook, N.J.). **Plastyfikatory kopolimerów chlorku i octanu winylu.** „Plasticizers in vinyl chloride-acetate resins“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies. t. 41, Nr 4, kw. 49, s. 675, A4; 8,5 str., 9 poz. bibl. — Określono własności fizyczne 34 plastyfikatorów oraz zbadano ich wpływ na własności kopolimerów winylowych. Zbadano m. inn. zjawisko migracji plastyfikatorów z wnętrza masy polimeru na powierzchnię. Podano warunki własności fizycznych zmiekczaczy wymagane dla uzyskania odpowiednich mieszanek. Dobrymi plastyfikatorami żywic winylowych okazały się pewne poliestry, a także kopolimery butadienu z akrylonitrylem.

1444xW 547.593.-113 : 547.594.-113. L1 — 11,51

Hassel O., Lunde K. (Universitetets Kjemiske Institut, Blindern-Oslo, Norway). **Czterochlorocykloheksanon i czterochlorocykloheksanol otrzymane z cykloheksanolu.** „Tetrachlorocyclohexanone and tetrachlorocyclohexanol obtained from cyclohexanol“. *Acta chem. scand.*, Kobenhavn, 10 x rocz., t. 4, Nr 1, 50, s. 200, B5; 4,5 str., 3 poz. bibl. — Przez chlorowanie cykloheksanolu otrzymano czterochlorocykloheksanon i monochlorocykloheksanol. Czterochlorocykloheksanon zredukowano izopropylanem glinu do czterochlorocykloheksanolu. Zbadano własności chemiczne otrzymanych związków.

VII. D. Półprodukty i barwniki

1441xW 547.422/422.22-931.07 L1 — 11,51

McClellan P. P. (Jefferson Chemical Company, Inc., New York, N. Y.). **Otrzymywanie i zastosowania tlenku etylenu i glikolu etylenowego.** „Manufacture and uses of ethylene oxide and ethylene glycol“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 12, grud. 50, s. 2402, A4; 5,5 str., 2 wykr., 43 poz. bibl. — Do najważniejszych metod otrzymywania tlenku etylenu należą: 1) Otrzymywanie z etylenu poprzez chlorohy-

VII H. Środki lecznicze

1445xW 547.789.1.07 : 615.783 : 615.9. L1 — 11,51

Kopp M. (Laboratoire de Chimiothérapie et de Pharmacodynamie du C.N.R.S., Faculté de Médecine). **Notatka o laboratoryjnym otrzymywaniu kilku chlorowodorków aminotiazoli.** „Note de laboratoire sur l'obtention de quelques chlorhydrates d'aminothiazoles“. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, dwumies., Nr 5—6, maj-czerw. 50, s. 582, A4; 0,5 str., 2 poz. bibl. — Metoda otrzymywanie chlorowodorków aminotiazoli z α -chlorowcoketonów działaniem timocznika prze-

Technologia Organiczna.

biega łatwo i może być użyta do rozpoznania α -chlorowcoketonu (w tym przypadku zawodzą metody działania na grupę karbonylową, jak tworzenie oksymów, semikarbazonów etc). Proces przebiega łatwo; otrzymano szereg chlorowodorków i pikrynianów. Związki te posiadają własności znieczulające miejscowo silniej lub tak samo jak kokaina działając analgetycznie lub przeciwskurczowo, są b. trujące dla gryzoni.

1446xW 547.92 : 577.17. L1 — 11,51

Heuser H., Engel Ch.R., Plattner Pl.A. (Org. chem. Lab. der Eidg. Techn. Hochschule — Zürich). **Sterydy i hormony płciowe. Komunikat 173. Synteza 17-metylo-progesteronu B.** „Über Steroide und Sexual-hormone. 173. Mitteilung. Synthese des 17-Methyl-progesterons B“. *Helv. chim. Acta*, Basel, t. 33, Nr 7; 1 grudz. 50, s. 2237, B5; 6 str. 13 poz. bibl. — (c.d. art. z *Helv. Chim. Acta*, t. 33, Nr 7, 1 grudz. 30, s. 2229). — Opracowując syntezę 17-metylo-progesteronu A, wyodrębniono półprodukt, z którego otrzymano izomer B. 17-metylo-progesteron B jest w przeciwieństwie do A nieczynny. (c.d.n.).

1447xW 547.826.1. L1 — 11,51

Rohrlich M. (Versuchsanstalt für Getreideverwertung, Berlin). **Otrzymywanie kwasu nikotynowego i jego amidu.** „Über die Herstellung der Nicotinsäure und des Nicotinsäure-Amids“. *Arch. Pharm. Weinheim*, t. 283/55, Nr 2, 50, s. 122, B5; 6 str., 20 poz. bibl. — Podano: 1) syntezę kwasu nikotynowego z pirydyny, 2) otrzymywanie kwasu chinolinowego z 8-oksychinolinu przez utlenienie kwasem azotowym, 3) otrzymywanie kwasu nikotynowego z azotanu 8-oksychinolinu przez utlenianie kwasem azotowym, 4) estryfikację kwasu nikotynowego metanolem wobec stęż. kwasu siarkowego, 5) otrzymywanie amidu kwasu nikotynowego z jego estrów i amoniaku.

1448xW 547.586.6.07 : 547.665.07. L1 — 11,51

Morris D.S. (The Northern Polytechnic, London). **Badania, prowadzące do indenów o działaniu estrogennym.** „Experiments relating to oestrogenic indenes“. *J. chem. Soc., London*, mies., lip. 50, 1913, B5; 4 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Opisano nową syntezę kwasu β -m-metoksy-fenylo - α -p-metoksy-fenylo-propionowego. Syntetyzowano kilka nowych indenów o słabych własnościach estrogennych.

1449xW 547.995.07 L1 — 11,51

Boon W. R., Jones W. G. M., Ramage G. R. (Imperial Chemical Industries Ltd., Research Laboratories, Manchester). **Pterydyny. Część I. Prosta synteza 7, 8-dwuhydro-6-hydroksypterydyn.** „Pteridines. Part I. An unambiguous synthesis of 7:8-dihydro-6-hydroxypteridines“. *J. chem. Soc., London*, mies. stycz. 51, s. 96, B 5; 5,5 str., 3 tab., 21 poz. bibl. — W reakcji pomiędzy 4-chloro-5-nitropirydiminami i estrami α -aminokwasów powstają drogą kondensacji estry kwasu 5-nitro-4-pirydylo-aminooctowego. Redukcja tych związków, połączona z odszczepieniem alkoholu z powstających 5-aminopochodnych daje możliwość syntezy dużej liczby 7, 8-dwuhydro-6-hydroksypterydyn.

1450xW 547.587.12.07 L1 — 11,51

Gannié C., Lapin., H. (Laboratoire de chimie du Museum National de l'Historie Naturelle, Paris). **Synteza kwasu p-aminosalicylowego.** „Sur une synthèse de l'acide p. amino-salicylique“. *Bull. Soc. chim. Fr., Paris*, 2-mies., Nr 3-4, marz.-kw. 50, s. 322, A4; 4 str., 31 poz. bibl. — Opracowano metodę otrzymywania kwasu p-aminosalicylowego z produktu wyjściowego stosunkowo prostego i takiego, który nie musi być specjalnie przygotowywany: z ortonitrofenolu. Metoda ta polega na redukcji o-nitrofenolu, otrzymaniu 2-metylobenzoksazolu, nitrowaniu tego ostatniego, oraz hydrolizowaniu na mieszaninę 3-nitro, i 5-nitro-2-aminofenolu. 5-nitro-2-aminofenol oddziela się przez frakcjonowaną krystalizację. Grupę aminową przeprowadza się w karboksylową, otrzymuje się kwas 4-nitro-salicylowy, który, zredukowany, daje PAS. Wydajność z o-nitrofenolu waha się od 40—50%.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

1451xW 66.081 : 541.123.28.034. L1 — 11,51

Leva M. (United States Bureau of Mines, Bruceton, Pennsylvania). **Wywiewanie drobnego pyłu z układów fluidalnych.** „Elutriation of fines from fluidized systems“. *Chem. Engng. Progr., Philadelphia*, mies., t. 47, Nr 1, stycz. 51, s. 39, A4; 7 str., 1 rys., 12 wyk., 2 tab., 12 poz. bibl. — Podano wyniki podstawowych badań nad wywiewaniem drobnego pyłu ze złoża fluidalnego. Badane układy (najprostszego typu) składały się z ziarna grubszego i drobnego. Wydajności unoszenia mogą być przedstawione za pomocą prawa rządzącego przebiegiem reakcji chemicznych pierwszego stopnia. Można obliczyć typowe stałe wydajności. Wykazano, że stałe wydajności uzależnione są od takich zmiennych, jak prędkość liniowa gazu, wielkość grubego i drobnego ziarna, ciężar wł. materiału i wysokość złoża. Prędkość gazu uznano za siłę bodźca układu i przeprowadzono analogię między układem cząstek drobnych w zawieszynie cząstek większych i roztworami. Analogię posunięto dalej i wydukuje się, że warunki stężenia w fazie rzadkiej i gęstej układów fluidalnych mogą być przedstawione prawem Henry'ego w zmodyfikowanej postaci.

1452xW 66.012.5 : 66.074.5. L1 — 11,51

Tiller F. M. (Vanderbilt University, Nashville, Tennessee). **Wydajność w absorpcji gazu, ekstrakcji i wymywaniu.** „Efficiencies in gas absorption, extraction and washing“. *Chem. Engng. Progr., Philadelphia*, mies., t. 45, Nr 6, czerw. 51, s. 391, A4; 11 str., 5 rys., 9 wyk., 10 poz. bibl. — Omówiono wydajności rozdzielania na drodze absorpcji, ekstrakcji i wymywania w kolumnach półkowych i z wypełnieniem dla współprądu i przeciwprądu. Wprowadzono pojęcia: „wydajność całkowita“ (stosunek ilości ciała rozpuszczającego się do jego całkowitej ilości), „wydajność całkowita maksymalna“ i „wydajność względna“ (stosunek danej wydajności do maksymalnej wydajności całkowitej), oraz „wydajność rozpuszczalnika“. Zamieszczono szereg wykresów wydajności jako funkcji zmiennych operacyjnych.

Inżynieria Chemiczna

IX. B. Pomiarowa

1453xW 66.02.66.081. L1 — 11,51

Jeanprost Ch. **Zasada Kubierschky'ego i wzajemne działanie sproszkowanych ciał stałych i gazów lub par (dok)**. „Le principe de Kubierschky et les actions réciproques entre les solides pulvérulents et les gaz ou vapeurs (suite et fin)“. *Chimie et Ind.*, Paris, mies., t. 65, Nr 3, marz. 51, s. 339, A4; 9 str., 2 rys. — Zastosowanie specjalnego typu kolumn S.D. (uwzględniających ujemny wpływ rozdziału składników układu w zależności od ich gęstości) do przerobu węgla kamiennego, wypalania kamienia wapiennego, syntezy SO_3 , przerobu fosforytów i gipsu, reakcji w układzie $\text{SiO}_2 - \text{NaCl} - \text{C}$ powietrze, produkcji węgla aktywnego.

IX. APARATURA

IX.A. Laboratoryjna

1454xW 542.941. L1 — 11,51

Herhberg E.B., Bertsch F., Kaplan H., i inni (Schering Corp, M Bloomfield, N.J.). **Aparat obrotowy do uwodorniania pod niskim ciśnieniem**. „Low pressure rotary hydrogenator“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 11, list. 50, s. 2336, A4; 3,5 str., 1 fot., 2 rys., 2 wykr., 14 poz. bibl. — Opis małego, laboratoryjnego aparatu do uwodorniania, pozwalającego osiągnąć większe szybkości procesu, aniżeli podobne małe reaktory typu wstrząsarkowego, wahadłowego itp. Wodór dopływa przez wydrążony wał obrotowy. Wewnątrz reaktora znajdują się skośne przegrody dla lepszego mieszania zawartości aparatu. Maksymalne ciśnienie robocze 15 lbs/cal kw.

1455xW 542.233.5 : 546.811.04 : 553.1. L1 — 11,51

Fajnberg S.Ju, Kiedrowa Ju.K. (Gosudarstwiennyj instytut cwiętnych metali). **Zastąpienie platynowych parowniczek przez ołowiane przy oznaczaniu cyny w ubogich rudach i pozostałościach**. „Zamiana platynowych czaszek swincowymi pri opredielenii ołowa w biednych rudach i chwostach“. *Zawod. Łab.*, Moskwa, mies., t. 16, Nr 5, maj 50, s. 624, B5; 0,5 str., 1 rys., 1 tab. — W celu zaoszczędzenia platyny zastosowano parowniczkę ołowianą w analizie rud o zawartości ok. 0,2% cyny i dużej zawartości SiO_2 w czasie traktowania kwasem fluorowodorowym i siarkowym, co wymaga przestrzegania następujących warunków: 1) Temperatura płyty nie może przekraczać 300° . 2) Do wydzielania kwasu fluorowodorowego należy stosować stężony H_2SO_4 . 3) Przy seryjnej pracy (10–20 próbek) należy zwrócić uwagę, aby po odparowaniu kwasu siarkowego kolejno rozcieńczać wodą zawartość parowniczek i natychmiast sączyć dla uniknięcia przechodzenia ołowiu do roztworu.

1456xW 66.02/03:681.17 L1 — 11,51

Young A. J. **Automatyczna kontrola procesów chemicznych. Część 5**. „The automatic control of chemical processes — Part 5“. *Industr. Chemist*, London, mies., t. 26, Nr 309, paźdz. 50, s. 419, A4; 8,5 str., 2 rys., 11 wykr. — Piąty z serii artykułów, przeznaczonych dla chemików i inżynierów, zainteresowanych zagadnieniem automatycznej kontroli procesów, lecz nie będących specjalistami w technice pomiarowo-kontrolnej. Omówiono kryteria dobrego systemu kontrolnego oraz zależność między charakterystyką procesu, przekaźnikiem impulsów i jakością kontroli (wielkośći odchyień od żądanej wartości, częstość oscylacji mechanizmu sterującego i in.).

IX. C. Aparatura fabryczna

1457xW 66.048:66.061.5:614.8:621.436.667.62 L1 — 11,51

Rozwój techniki. „Technical developments“. *Petroleum* (London), mies., t. 13, Nr 11, list. 50, s. 298, A4; 2 str., 2 fot., 2 rys. — Omówiono między innymi ulepszony typ silnika Diesla, pigmenty do malowania zbiorników do olejów, wielokolumnową aparaturę do destylacji cieczy, metodę ekstrakcji furfurolem olejów lekkich, nową odzież ochronną dla chemików, smar molibdenowy znany jako „Liqui-Moly“.

IX. D. Materiały konstrukcyjne

1458xW 66.026.7 L1 — 11,51

Diefenbach G. (Goetzewerke, Friedrich Goetze A. G., Burscheid). **Ostatnie postępy w dziedzinie uszczelnień o dużej odporności mechanicznej**. „Neuere Entwicklung lösungsfester Packungen“. *Chemie Ing. Technik*, Heidelberg., 2 tyg., t. 22, Nr 13-14; 4 lip. 50, s. 284, A4; 3,5 str., 27 rys., 1 wykr., 1 tab. — Rysunki i zestawienie poszczególnych typów urządzeń uszczelniających wały ruchomych części maszyn i aparatów. Uszczelnienia dławicowe i samoczynne (labiryntowe, manszetowe, sprężynowe i inne). Omówienie różnych materiałów pakunkowych z punktu widzenia ich własności mechanicznych, fizycznych i chemicznych.

1459xG 546.621-162:539.211 L1 — 11,51

Jacquesson R., Laurent P., Manenc J. **Uwagi o szczególnym zachowaniu się ziarna krystalicznego glinu wobec odkształceń mechanicznych**. „Remarques sur le comportement particulier d'un grain cristallin d'aluminium à la déformation mécanique“. *Métaux et Corrosion*, Saint-Germain-en-Laye, mies., t. 25, Nr 295, marz. 50, s. 61, A4; 3, 5 str., 8 mikrogr. — Ogólna charakterystyka ugrupowania krystalicznego glinu. Obserwacje wyglądu powierzchni kryształów. Wpływ stanu powierzchni na własności mechaniczne tworzywa.

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.

