

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 3

P.407/52

MARZEC 1952

T R E Ś Ć :

	str.		str.
B. Rumiński — Zadania przemysłu chemicznego w trzecim roku Planu 6-letniego	101	E. Pischinger i H. Koneczny — Badania nad oczyszczaniem roztworu do produkcji chloru wapnia	141
T. Lityński, H. Jurkowska i A. Kurowska — Porównanie wartości nawozowej supertomasyny pylistej i niedomielonej	106	A. Gałęcki — Z przeszłości chemii w Polsce	143
S. Minc, S. Jasielski — Pomiar zdolności polaryzowania się stali w wodzie morskiej jako wskaźnik własności artykorozyjnych	110	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
T. Pompowski — Enzymatyczna synteza wosków	118	H. Bojarska-Dahlig — Preparaty kontrastowe do rentgenodiagnostyki	147
St. Gross — Spektrofotometria absorpcyjna	127	ZE ŚWIATA	152
S. Zagrodzki, I. Jaworowska i T. Jaworowski — Fermentacja glicerynowa w obecności soli potasowych	135	KRONIKA	154

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		P.
Б. Руминский — Задачи химпромышленности в третьем году шестилетнего плана	101	Problems of Chemical Industry in the Third Year of the 6-Year Plan — by B. Rumiński	101
Т. Литынский, Х. Юрковская и А. Куровская — Сравнительная оценка удобрительных свойств пылевидной и недомолотой „супертомашины”	106	A Comparison of the Fertiliser Value of Calcined Phosphate either Ground Incompletely or Ground to Dust — by T. Lityński, H. Jurkowska and A. Kurowska	106
С. Минц и С. Ясельский — Измерение способности поляризации стали как указателя ее антикоррозионных свойств	110	The Measurement of Polarization of Steel in Sea Water as Indicator of Anticorrosive Properties — by S. Minc and S. Jasielski	110
Т. Помповский — Энзиматический синтез восков	118	Enzymatic Synthesis of Waxes — by T. Pom-powski	118
Ст. Гросс — Абсорбционная спектрофотометрия	127	Absorption Spectrophotometry — by St. Gross	127
С. Загородский, И. Яворовская и Т. Яворовский — Брожение глицерина в присутствии калийных солей	135	Glycerine Fermentation in Presence of Potassium Salts — by S. Zagrodzki, I. Jaworowska and T. Jaworowski	135
Э. Пишингер и Г. Ксечный — Исследования очистки раствора для продукции хлористого кальция	141	Investigation of Purification of Solution for Calcium Chlorid Preparation — by E. Pischinger and H. Koneczny	141
А. Галэцкий — По истории химических наук в Польше	143	From the Past of Polish Chemistry — by A. Galecki	143

БИУЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE
MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

Г. Боярская - Далиг — Рентгенодиагностические контрастные препараты	147
ЗА РУБЕЖОМ	152
ХРОНИКА	154

Contrast Materials for Roentgenography — by H. Bojarska-Dahligowa	147
FROM THE WORLD	152
CHRONICLE	154

Prenumerata roczna 108 — zł, 1/2 roczna 54 — zł.

Cena numeru 9 — zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysia 3, tel. 8.58.02. Redaktor inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO „Ruch” Nr I-19885/110.

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Podpisano do druku 4.IV.52 r. Obj. 3 3/4 ark. Nakład 2200+50 egz. P. dr. sat V kl. A-1. 60 g. Z. 248.3-B-14424.
Zakł. Graf. RSW „Prasa”, W-wa, Smolna 10.

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK (31) VIII

MARZEC 1952

Nr 3

Zadania przemysłu chemicznego w trzecim roku Planu 6-letniego*)

B. Rumiński

Zwycięsko zakończył się dla Chemii II rok Planu 6-letniego — przemysł chemiczny wykonał plan 1951 r. wg wartości w 105%.

Można już dziś zrobić bilans wykonania planu produkcji pierwszych 2 lat naszej chemicznej 6-latki. Przemysł chemiczny wykonał w ciągu tych dwu lat ponadplanową produkcję wartości ok. 700 milionów złotych w cenach niezmiennych. Przemysł chemiczny zrealizował i przekroczył dotychczasowe zadania Planu 6-letniego w zakresie przeważającej liczby swoich podstawowych gałęzi.

Produkcja amoniaku syntetycznego, podstawowego surowca dla nawozów i całej produkcji chemicznej, została w ciągu tych dwu lat przekroczone o około 7%. Samej saletry wapniowej i saletrzaku wyprodukowano w ciągu tego okresu ponad 25 tysięcy ton. Przez zastosowanie ruchu ciągłego w przemyśle papierniczym, wykorzystano zdolności produkcyjne fabryk do tego stopnia, że zadania pierwszych dwu lat przekroczy się o około 10%.

Przemysł gumowy dzięki mobilizacji załóg robotniczych, jak również dobrze zorganizowanym remontom, znacznie przekroczył swój plan oraz osiągnął niezłe wyniki na odcinku zużycia regeneratu. W latach 1950—51 wyprodukowano przeszło dwa razy więcej regeneratu niż przewidywano na rok 53 w Planie 6-letnim. Niemalże osiągnięcia, choć nie wyrażające się w wysokich cyfrach, ma przemysł włókien sztucznych. Te osiągnięcia — to wprowadzenie do produkcji wielkofabrycznej włókien syntetycznych, jak również niewielkie ale równomierne w ciągu całego roku przekraczanie napiętego planu produkcji włókien wiskozowych. W ciągu pierwszych dwu lat wyprodukowano dzięki temu sztucznego jedwabiu w ilości o blisko 1000 ton większej niż przewidywał plan.

Przemysł farmaceutyczny w bardzo poważnym stopniu przekroczył plan produkcji, zwłaszcza w produkcji penicyliny, sulfamidów i niektórych nowych leków. Plan produkcji penicyliny pierwszych dwu lat przekroczone przeszło dwukrotnie wykonując w 1951 roku tyle, ile przewidywał Plan 6-letni na 1954 rok.

Przekroczone również zadania planu w produkcji środków ochrony roślin, elektrod węglowych, karbidu, lakierów, sody kaustycznej i szeregu innych artykułów chemicznych.

Podobne osiągnięcia ma przemysł chemiczny w roku 1951 na odcinku usprawnienia działalności ekonomiczno-finansowej przedsiębiorstw. Cały przemysł chemiczny wykonał wyznaczone planem na 1951 rok zadania obniżki kosztów, a nawet je pogłębił o blisko 2%. Najwydatniej wyraziło się to na odcinku przemysłu gumowego (8,1%), farb i lakierów (8,7%) i papierniczego (2%) oraz w przemyśle barwników i wyrobów farmaceutycznych (2,9%).

Reasumując należy stwierdzić, że w rezultacie tych wszystkich osiągnięć przemysł chemiczny znacznie przekroczył zadania pierwszych dwu lat Planu 6-letniego. Wykonanie planu produkcji według wartości w tym okresie wyniosło ok. 120%, przekraczając wytyczne Planu 6-letniego blisko o jeden kwartał.

Niedociągnięcia i braki

Osiągnięcia powyższe są jednak względne, gdyż wyrażają jedynie ilościowe wykonanie produkcji wg wartości nie obrazując poważnych braków i niedociągnięć z punktu widzenia całości zadań planu. Plan produkcji kwasu siarkowego w latach 1950/51 wykonano tylko w 75% a w związku z tym nie wykonano planu nawozów fosforowych. Nie wykonano również planu produkcji barwników szlachetnych (94%). Wreszcie nie wykonano w pełni w okresie ubiegłych 2 lat produkcji sody kaustycznej (98,4%).

Analizując bardziej szczegółowo przyczyny nie wykonania planu produkcji przemysłu chemicznego należy stwierdzić dwa zasadnicze poważne zaniedbania:

*) Referat wygłoszony na aktywie pracowników Ministerstwa Przemysłu Chemicznego w styczniu 1952 r.

1. na odcinku równomiernego wykonania asortymentów produkcji,
2. na odcinku równomiernego wykonywania zadań planu produkcji w czasie tj. równomiernie we wszystkich miesiącach, tygodniach, dniach i zmianach.

Istnieją poważne dysproporcje w wykonaniu planu asortymentów w skali niektórych centralnych zarządów, jak również poszczególnych zakładów. Istnieją niezdrowe tendencje w centralnych zarządach i na fabrykach w kierunku łatwego wyrównywania planu:

- a) w drodze przekraczania planów przez jedne zakłady — przy równoczesnym nie wykonaniu planów przez pozostałe fabryki tego samego centralnego zarządu (np. przemysł papierniczy).
- b) przez przekraczanie na fabryce jednych asortymentów, przy równoczesnym nie wykonywaniu pozostałych (np. barwniki szlachetne i nieszlachetne).

Szczególnie duże dysproporcje wykazują zakłady podległe przemysłowi barwników i półproduktów, farmaceutycznemu, nieorganicznemu i kwasu siarkowego. Stosunkowo najmniej odchylenia wykazują zakłady podległe CZP Włókien Sztucznych i CZP Gumowego.

Nie mniejsze błędy istnieją na odcinku równomiernego wykonywania planu wg kwartałów, miesięcy i dni. Na ogół większość zakładów przemysłu chemicznego pracuje nierównomiernie. III kwartał jest okresem załamywania się planów, a IV kwartał — szturmowego ich wyrównywania.

Najjaskrawszych odchyień dostarcza analiza przebiegu produkcji w CZP Kwasu Siarkowego, CZP Nieorganicznego i CZP Barwników i Półproduktów. Nawet dobre zakłady jak im. Dzierżyńskiego w Tarnowie wykazują niemałe miesięczne wahania w produkcji NH_3 , a mianowicie od 10 — 20% (w III i IV kwartale).

Tym tendencjom i łamaniu dyscypliny wykonywania planów resort musi wypowiedzieć zdecydowaną walkę w 1952 r.

Plan państwowy — to niewzruszone prawo, które obowiązuje w całej rozciągłości.

Uchwały XVIII konferencji WKP(b) głoszą: Walczyć o wykonanie planu, zapewnić jego wykonanie, pracować wg planu to znaczy:

- a) wykonywać roczny, kwartalny i miesięczny plan produkcyjny nie wg wskaźnika przeciętnego lecz równomiernie wg planu, wg z góry opracowanego harmonogramu obejmującego cały cykl produkcyjny;
- b) wykonywać plan nie tylko w skali przeciętnej dla danej gałęzi przemysłu lecz w zakresie każdego poszczególnego przedsiębiorstwa;
- c) wykonywać plan nie tylko w skali przeciętnej dla przedsiębiorstwa lecz codziennie na każdej zmianie i na każdej maszynie, na każdym aparacie;
- d) wykonywać plan nie tylko wg ilości ale i jakości, wg asortymentów;

- e) wykonywać plan wg ilości i asortymentów z przestrzeganiem ustalonych standardów i zgodnie z ustalonym planem kosztów własnych.

Te wspaniałe wytyczne bolszewickiego planowania powinny nas uczyć i mobilizować, jak i gdzie szukać naszych błędów, jak i gdzie przełamywać wszystkie trudności dla pełnego wykonania planu.

Nasze zadania w 1952 r.

W świetle powyższej oceny nie wolno zapomnieć o poważnych zadaniach jakie czekają nas w 1952 r.

Nie ulega wątpliwości, że 1952 r. będzie przełomowym rokiem dla dalszego zwycięskiego wykonania Planu 6-letniego w przemyśle chemicznym. Rok 1952 będzie dla nas rokiem dalszego podniesienia na odcinku inwestycji, produkcji oraz mobilizacji na odcinku kosztów własnych i współzawodnictwa. W roku tym będą uruchomione dwa największe kombinaty: Dwory i Jelenia Góra (synteza fenolu i włókna). Decydujące przeobrażenia w budowie i przygotowaniu do ruchu zostaną również przeprowadzone w dwu równorzędnych obiektach chemicznych: Kędzierzynie (nawozy azotowe) i Szczecinie (celuloza i panier).

Zostaną rozbudowane fabryka celulozy w Niedomicach, fabryka półproduktów organicznych „Rokita“, zakłady farmaceutyczne w Tarchominie, Małwy, Gorzów, „Boruta“ i cały szereg innych. Wreszcie zakończona zostanie generalna rozbudowa fabryk kwasu siarkowego.

Wartość produkcji globalnej w cenach niezmiennych wzrośnie w stosunku do wykonania planu w roku 1951 o przeszło 30%. Poważnie zwiększy się produkcja sody, celulozy, amoniaku, lakierów, wyrobów gumowych, farmaceutycznych, kwasu siarkowego i innych artykułów.

Mamy w tym roku rozbudować otrzymywanie kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu. Mamy opanować technikę produkcji takich artykułów z syntezy chemicznej, jak fenol, metanol, melamima, mocznik, bezwodnik ftalowy bezwodnik octowy i cały szereg innych.

Mamy dokonać przełomu w technice i produkcji barwników szlachetnych, przede wszystkim kadziowych. Mamy uruchomić produkcję całego szeregu nowych farmaceutyków sfinalizować ostatecznie ruch ciągły w przemyśle papierniczym. Mamy wreszcie podjąć produkcję całego szeregu dotąd nie wyrabianych produktów chemicznych.

Przed przemysłem chemicznym w r. 1952. stoi również zadanie obniżenia kosztów własnych o dalsze 7,5%, a w szczególności: celulozy o 2,6%, scdy o 4%, nawozów azotowych o 10%.

Wiele produktów dotąd nierentownych stanie się rentownymi dzięki zamierzonej obniżce kosztów, np. penicylina, której koszt własny ma ulec obniżce o około 40%.

W świetle tych cyfr i postępu na wszystkich odcinkach produkcji, techniki i ekonomiki zadania przemysłu chemicznego na rok 1952 są trudne i poważne i musi być dokonany dalszy wzrost mobilizacji załóg i kierownictwa fabryk, aby postawione zadania wykonać.

Mobilizacja ta winna w szczególności nastąpić na najbardziej decydujących odcinkach, którymi są inwestycje i remonty, nowa technika i podniesienie produkcji kwasu siarkowego.

Szybkie i oszczędne inwestycje zadecydują o dalszym powodzeniu chemii

Inwestycje stanowią węzłowy punkt naszych trudności i decydować będą o dalszych sukcesach chemii.

Nasz resort dokonał w 1951 r. olbrzymiego wysiłku na jednym z najtrudniejszych odcinków inwestycji w całej gospodarce.

Nasz resort ma nie małe osiągnięcia na odcinku usprawnienia dokumentacji technicznej i biur projektowych, w aktywizacji i podniesieniu służby inwestycyjnej w całym przemyśle. To nie wystarcza jednak, szczególnie gdy zadania inwestycyjne rosną i powstają zaległości, które trzeba wyrównywać.

Na przestrzeni całego roku 1951 walczyliśmy nieprzerwanie z opóźnieniem. Z opóźnieniem uruchomiono Gliwice, Toruń, Poznań. Z opóźnieniem uruchomiono Gorzów, Niedomice, półkoks w Dworach itd. Opóźnienie inwestycji było również w przemyśle sody.

Gdybyśmy na czas wykonali konieczne inwestycje nie mielibyśmy w 1951 roku niepowodzeń w kwasie siarkowym. Gdybyśmy na czas mobilizowali aparat inwestycyjny w zakresie montażu turbosprężarek i szybkiego oddania do ruchu kotłów w Mławach, państwowy plan sody w roku 1951 byłby wykonany.

Inwestycje planowane na rok 1952 są również bardzo poważne, a rzecz gorsza, że niektóre spóźnione. Ten stan opóźnień na odcinku terminowego doprowadzenia obiektów inwestycyjnych do produkcji wymaga wyjątkowej czujności i mobilizacji ze strony całego przemysłu. Wkraczamy w okres, w którym po pierwszych pionierskich latach inwestycji zaczną jak grzyby po deszczu rosnąć i dojrzewać nowe obiekty inwestycyjne. Trzeba już dziś zdawać sobie sprawę z tego i ujawniać nasze obecne błędy i braki, aby tym lepiej kierować i panować nad zbliżającymi się trudnościami inwestycyjnymi.

Jakie są nasze braki i słabości na odcinku inwestycyjnym? Wyszczególnię najważniejsze:

- a) Oderwanie służby inwestycyjnej od produkcji i brak koordynacji planów inwestycyjnych z planami produkcji na wszystkich szczeblach organizacyjnych, na fabryce, w centralnym zarządzie i resorcie. W wyniku takiego stanu rzeczy nie ma ani w resorcie ani też na fabrykach pełnej świadomości opóźnień inwestycyjnych i nie ma mobilizacji służby inwestycyjnej dla wyrównania tych opóźnień.
- b) Mało bojowa, mało samodzielna i połowiczna praca przeprowadzenia tak zwanej kompresji wydatków inwestycyjnych. Kompresje te mają na celu w myśl intencji rządu nie tylko wprowadzenie oszczędności finansowych ale również dopomożenie przemysłowi w prawdziwej korekturze planu inwestycyjnego. Kompresje mają pomagać w konsekwencji do pełnego i szybkiego wykonania bieżących inwestycji.

Czy przeprowadzamy taką kompresję inwestycji? — Nie. W rzeczywistości poza drobnymi pozycjami przeważnie na budownictwo administracyjne czy też niektóre usługi nie przeprowadza się żadnej poważnej kompresji inwestycyjnej.

Trzeba z takim stylem pracy skończyć, gdyż jest on sprzeczny z intencjami rządu i zdrowym rozsądkiem. Trzeba przeprowadzić prawdziwą kompresję inwestycji polegającą na poważnym koncepcyjnym szukaniu oszczędności a mianowicie:

- a) na walce o obniżenie kosztów inwestycyjnych drogą zmiany technologii i wprowadzenia tańszych urządzeń produkcyjnych;
- b) na ujawnianiu prawdziwej zdolności produkcyjnej istniejących urządzeń i unikaniu zbędnych inwestycji;
- c) na większym zainteresowaniu się zakładami w ruchu posiadającymi dogodne warunki lokalne (budynki, kadry, urządzenia) do poważnej rozbudowy produkcji przy niedużych nakładach inwestycyjnych.

W tej akcji, którą resort musi przeprowadzić w ciągu 1952 roku, trzeba będzie przełamać duże oporów związanych z fetyszem tzw. nienaruszalności planu inwestycyjnego. Jeżeli mamy być naprawdę gospodarzami a nie biurokratami przemysłu, należy wykazać wiele bojowości i samodzielności w ich przełamaniu. Być dobrym gospodarzem to znaczy tanio budować i szybko uruchamiać nowe inwestycje i nową produkcję. Być dobrym gospodarzem przemysłu, to znaczy wykorzystywać wszystkie zdolności produkcyjne oraz rozszerzać możliwości produkcji na starych fabrykach i starych urządzeniach technicznych.

Akcji tej nie można przeprowadzić bez wciągnięcia do niej biur projektowań, których struktura organizacyjna, dyscyplina pracy i zainteresowania

resowanie się produkcją pozostawia wiele do życzenia.

Biura projektowań luźno związane z przemysłami i fabrykami nie rozumieją pilnej potrzeby rozbudowy produkcji, nie koordynują w dostatecznym stopniu swych planów z potrzebami przemysłu i nie pracują operatywnie.

Trzeba w ciągu roku 1952 wszelkimi środkami przeprowadzić zbliżenie i zacieśnienie współpracy biur projektowań z centralnymi zarządami i fabrykami, nie wyłączając pewnych zmian i organizacyjnego przystosowania biur projektowań do potrzeb centralnych zarządów.

Usprawnienie remontów zapewni nieprzerwaną produkcję na fabrykach

Kapitałne remonty i służba awaryjna stają się obok inwestycji poważną dźwignią w utrzymaniu nieprzerwanej produkcji na zakładach pracy. Zestawienie strat awaryjnych i ilości awarii w zakładach podległych Ministerstwu Przemysłu Chemicznego sięgają poważnych sum. Straty z tytułu przerw w dostawie energii elektrycznej są również niemałe. Centralne zarządy i kierownictwa fabryk podjęły z tymi stratami w 1951 roku energiczną walkę. Dzięki planowej akcji remontowej i zastosowaniu szybkościowych i wzorcowych remontów uzyskano wcale pokaźne efekty produkcyjne.

W Fabryce Sody — Mątwy remont kompresora zaplanowany na 60 dni trwał tylko 20 dni, co uchroniło fabrykę od strat w produkcji przeszło kilku tys. ton sody. W Zakładach im. F. Dzierżyńskiego skrócono czas remontu łamacza szczękowego z 20 na 12 dni.

Wspaniałe i nadszpejowane wyniki uzyskano w niektórych fabrykach przemysłu gumowego. Czas remontu kapitalnego walcarki w „Stomilu“ planowany był na 20 dni. Brygada remontowa powzięła zobowiązanie ukończenia remontu w przeciągu 7 dni. Po doskonałym przygotowaniu organizacyjnym remont ukończony został w przeciągu 5 dni. Jako drugi z kolei został przeprowadzony remont wzorcowy identycznej walcarki w Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego. Planowany czas remontu wynosił 18 dni. W ramach współzawodnictwa załoga powzięła zobowiązanie ukończenia remontu w terminie krótszym niż „Stomil“ — w ciągu 5 dni. W rzeczywistości skończono remont w ciągu 3 dni. W następstwie tych wyników wprowadzono w całym przemyśle gumowym generalne skrócenie czasu postojów remontowych na 1951 rok o 7%, co daje równowartość ponad 500 tys. par butów gumowych lub 26 tys. opon samochodowych.

Nową inicjatywę zapoczątkowały brygady remontowe przy produkcji kwasu w Toruniu. Jest to wymiana urządzeń bez wygaszania agregatów, co pozwoli na zwiększoną produkcję kwasu siarkowego w Toruniu w pierwszym kwartale o 8%.

Mamy więc na odcinku skróconych remontów niemałe osiągnięcia, czego wyrazem była Narada Łódzka i dalsze zobowiązania na pozostałych zakładach przemysłu chemicznego.

Wyniki te powinny nas mobilizować do dalszej szerokiej akcji usprawnienia remontów w całym przemyśle chemicznym. Akcja ta winna się koncentrować na trzech zasadniczych zagadnieniach, a mianowicie:

1. skrócenie czasu remontów szczególnie na najbardziej zagrożonych pod względem produkcji odcinkach (np. soda);
2. przedłużenie okresów pracy urządzeń fabrycznych między kapitalnymi remontami;
3. przeprowadzenie szybkich remontów awaryjnych.

W związku z tym będą musiały być przełamane niemałe trudności, jak również wyrównane niemałe zaniedbania a przede wszystkim:

- a) brak planu i przestrzegania dyscypliny planowości w remontach, konserwacji parku maszynowego;
- b) brak troski i czujności w stworzeniu silnej służby awaryjnej na zagrożonych produkcyjnie fabrykach;
- c) olbrzymie zaniedbania na odcinku szkolenia kadr służby remontowej, głównie mechaników;
- d) słabość organizacyjna na odcinku warsztatów remontowych i tzw. warsztatów budowy aparatury chemicznej.

Współpraca i łączność instytutów z fabrykami i produkcją

Rok 1952 rozpoczynamy w przemyśle chemicznym pod znakiem poważnego i obiecującego przedsięwzięcia — reorganizacji instytutów.

Reorganizacja instytutów ma doprowadzić do uzbrojenia poszczególnych centralnych zarządów i resortu w organ walki o postęp techniczny — o realizację planu technicznego.

Przemysł chemiczny jest tą gałęzią przemysłu, która bez nauki i badań przestaje być przemysłem, a chemia rzemiosłem być nie może. Produkcja chemiczna wymaga ciągłego nasywania kierownictwa produkcji i ogółu załóg fabrycznych nauką i nową techniką. Nośnikiem i katalizatorem przenoszącym i przyspieszającym rozwój nowej techniki na zakładach winny być instytuty.

W nowym roku instytuty będą musiały skoncentrować się na najważniejszych kapitalnych dla przemysłu zagadnieniach, które decydują o produkcji bieżącego okresu.

Zagadnienia te stanowią olbrzymi materiał, olbrzymi zespół problemów ujętych w tym roku w pewną dyscyplinę obowiązującą centralne zarządy i fabryki (ok. 800 prac badawczych i 200 półtechnicznych).

Niektóre z tych zagadnień wyszczególnię dla charakterystyki prac naukowo - badawczych:

- a) w grupie nieorganicznej
 - otrzymywanie kwasu siarkowego z gipsu i anhydrytu,
 - możliwości eksploatacji niektórych niskoprocentowych surowców krajowych zawierających siarkę, fosfor i potas,
 - granulacja superfosfatu.
- b) w grupie farmaceutyków
 - otrzymywanie hydrolizatów białka w skali technicznej,
 - otrzymywanie chloromycetyny w skali półtechnicznej.
- c) w przemyśle gumowym i włókien sztucznych
 - zwiększony udział regeneratu w produkcji cpon,
 - kordy viskozowe oparte na włóknach sztucznych,
 - nowe odmiany włókien syntetycznych.
- d) w przemyśle papierniczym
 - otrzymywanie papieru wodorotrwałego
- e) w przemyśle barwników i syntezy chemicznej
 - otrzymywanie barwników światłotrwałych,
 - otrzymywanie syntetycznych kwasów tłuszczowych itp.

Sprawą najważniejszą jest, aby w pierwszym roku istnienia nowe instytuty przestawiły się na właściwy styl pracy, aby czuły się razem z centralnymi zarządami w pełni powołane i odpowiedzialne za wyniki postępu technicznego na fabrykach.

Nieprzerwany rozwój naszego przemysłu od kilku lat, a w szczególności powstanie nowych fabryk i nowych produkcji, wysuwają przed instytutami nowe i coraz to nowe zagadnienia. W ten sposób w ciągu ostatnich lat narosły i narastają coraz większe zaległości w pracach instytutów, coraz to większe opóźnienia instytutów w stosunku do produkcji.

Wobec tych zaległości istnieje niebezpieczeństwo powstania próżni i oderwania się instytutów od aktualnych zadań produkcji. Dlatego też trzeba od początku postawić przed wszystkimi instytutami i kierownikami wyraźnie obecny program działalności i bieżące potrzeby przemysłu. Trzeba od samego początku prawidłowo ustawić instytuty w stosunku do centralnych zarządów i fabryk. Produkcja chemiczna wymaga jak żadna inna zespołowego rozwiązywania zagadnień, a przede wszystkim nieprzerwanego wprowadzenia do fabryk nowych aktualnych technologicznych procesów.

Przykładem tego było usprawnienie w roku ubiegłym produkcji penicyliny w Tarchominie.

W ten sposób program działalności instytutów zarysowuje się jasno i wyraźnie, a mianowicie:

- a) ścisła współpraca instytutów z centralnymi zarządami i powiązanie z produkcją;

- b) wyeliminowanie z programu i tematyki prac instytutów nadmiernego balastu prac długofalowych nie związanych z obecnymi potrzebami przemysłu;
- c) odmłodzenie instytutów tzn. wprowadzenie do instytutów obok starych wysoko-kwalifikowanych specjalistów grupy młodych naukowców z przemysłu;
- d) podniesienie dyscypliny i zwiększenie odpowiedzialności instytutów i pracowników za dokonywane prace (terminy i efekty);
- e) rozpracowanie i rozpowszechnianie w produkcji przy pomocy instytutów osiągnięć nowatorów i racjonalizatorów i wszystkiego, co nowe.

Naukowcy i badacze z instytutów mogą i winni wspólnie z inżynierami i przodującymi robotnikami rozstrzygać kapitalne zagadnienia produkcji i ekonomiki na zakładach wytwórczych. W tym celu należałoby w 1952 r. prowadzić w stosunku do instytutów chemicznych i centralnych zarządów obowiązek:

- a) dokonywania okresowych ekspertyz w fabrykach przez specjalne brygady naukowo - produkcyjne (z naukowców i ruchowców). Każdy instytut winien przynajmniej raz na kwartał w ciągu około 2 — 3 tygodni przeprowadzać szczegółowo żadaną przez przemysł ekspertyzę na jednej ze wskazanych fabryk;
- b) dokonywania przynajmniej raz na kwartał razem z personelem inżynieryjno-technicznym przemysłu wspólnych konferencji naukowo - technicznych na aktualne tematy związane z potrzebami przemysłu.

Wyrównanie zaległości w produkcji kwasu siarkowego

Szczególnego przełomu musimy dokonać na odcinku kwasu siarkowego. Nie został wykonany plan produkcji kwasu siarkowego. Nie zostały również osiągnięte podstawowe wskaźniki techniczno - ekonomiczne decydujące o kosztach produkcji. Jedna z fabryk zużyła np. w pierwszym półroczu średnio na tonę produkcji 1174 kg pirytu i 105 kg kwasu azotowego przy normie 800 kg pirytu i 20 kg kwasu azotowego.

Nie ulega wątpliwości, że nakreślony w oparciu o wyniki ekspertyzy przez resort na początku 1951 roku plan szybkiej przebudowy fabryk kwasu siarkowego jest jak najbardziej słuszny i prawidłowy. Jest jednak również prawdą, że kierownictwo resortu, a w szczególności Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego, na skutek niedostatecznej mobilizacji aparatu inwestycyjnego oraz niedostatecznego wzmocnienia kadr fachowych na fabrykach nie potrafiły doprowadzić słusznych wytycznych do pełnej i efektywnej realizacji.

Nie ulega również wątpliwości, że mimo tych błędów i trudności przemysł kwasu siarkowego poprzez dokonaną w tym roku rozbudowę fa-

bryk zdołał dokonać poważnego kroku naprzód w intensyfikacji produkcji. Efekty tej intensyfikacji przyszedł jednak za późno. Wyraźny wzrost produkcji w IV kwartale zwłaszcza w miesiącu grudniu o przeszło 30% w stosunku do poprzednich miesięcy nie mógł już zaważyć na wynikach rocznych.

Trudności te zaostrzyły się na skutek złej konserwacji urządzeń, zaniedbywania remontów i niskiego poziomu służby remontowej. Duże zaniedbania popełnione na fabrykach zaważyły na wynikach produkcji.

Rozpoczęte i daleko zaawansowane prace na odcinku intensyfikacji trzeba z tym większą energią kontynuować w roku 1952. Nie trzeba zapominać, że przyjmując nawet jako pozycję wyjściową miesiąc grudzień wysokość planu 1952 r. wymaga podniesienia produkcji o dalsze 30%.

Szybkie zakończenie rozbudowy fabryk pełne wykorzystanie intensyfikacji produkcji na niektórych zakładach szczególnie w Poznaniu i Toruniu oraz opanowanie do końca nowej Wizowskiej metody produkcji kwasu siarkowego będzie wymagało nieprzerwanej mobilizacji załóg fabrycznych i prawidłowego wytyczenia zadań i pomocy ze strony resortu.

Musimy to przeprowadzić jak najszybciej, aby wykonać nie tylko plan kwasu siarkowego ale przez to dokonać przełomu mobilizacji całego resortu dokoła nowych trudniejszych jeszcze zadań, które na nas czekają w 1952 r.

Jakie w związku z tym należy postawić ogólne wnioski przed resortem? — Doprowadzić plany produkcyjne do świadomości poszczególnych zakładów i robotników, — Zaostrzyć na fabrykach codzienną kontrolę wykonywania planów. — Wzmoczyć czujność w sprawach inwestycji i remontów. — Włączyć instytuty do pełnej współpracy z fabrykami i produkcją. — Dokonać przełomu w intensyfikacji produkcji kwasu siarkowego.

Bezwzględne wykonywanie planu państwowego — to obowiązek każdego kierownika zakładu i każdego pracownika przemysłu, kierownika oddziału, brygady i robotnika.

Każda fabryka i wszyscy robotnicy na fabryce muszą mieć i znać swój plan produkcji, techniki, zatrudnienia i płac, finansowy, inwestycyjny, zaopatrzenia, zbytu i obniżki kosztów.

Codziennie kontrolować i codziennie mobilizować załogi fabryczne do stałego i systematycznego wykonywania produkcji — oto jest ogólne zadanie, które powinno obowiązywać cały resort przemysłu chemicznego w roku 1952 w każdym miejscu i w każdej chwili.

Porównanie wartości nawozowej supertomasyny pylistej i niedomielonej

T. Lityński, H. Jurkowska i A. Kurowska
Zakład Chemii Rolniczej U. J.

Przeprowadzono porównanie wartości nawozowej supertomasyny niedomielonej (z górnego młyna) z wartością nawozową produktu handlowego — supertomasyny pylistej. Badania przeprowadzone w warunkach doświadczeń wazonowych z wysiewem owsa na kwaśnej, ubogiej w fosfor glebie, wykazały, że supertomasyna niedomielona jako źródło fosforu nie ustępuje supertomasynie handlowej. Otrzymane wyniki zachęcają do badań na szerszą skalę w warunkach polowych, gdyż możliwość stosowania supertomasyny niedomielonej przyniosłaby duże oszczędności przemysłowi nawozowemu.

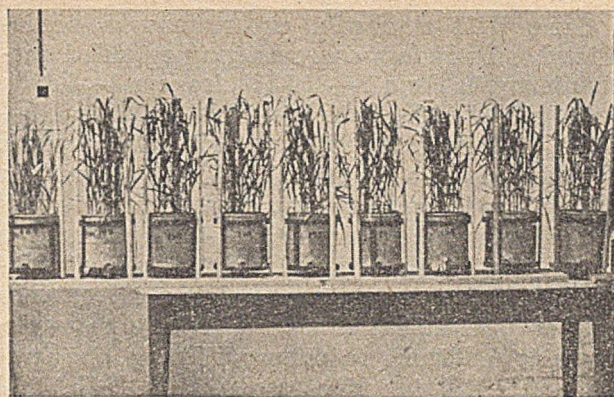
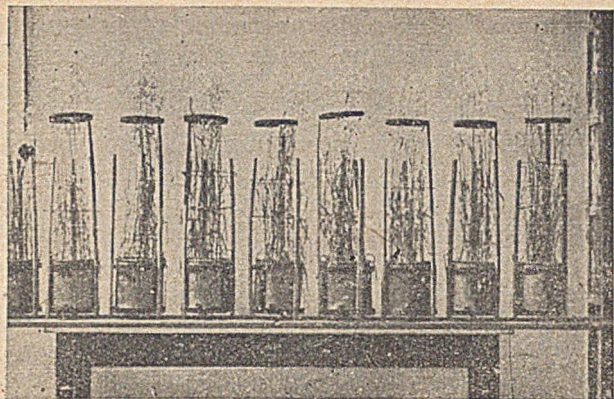
Сделана сравнительная оценка удобрительных свойств недомолотой „супертomasыны” (из верхней мельницы) и продажного продукта пылевидной „супертomasыны”. Опыты с овсом, посеянным в цветочных горшках на почве, содержащей мало фосфора, показали, что недомолотая „супертomasына” в качестве источника фосфора соответственна продажной „супертomasыне”. Полученные результаты употребления недомолотой „супертomasыны” доказывают, что ее употребление является большой экономией для промышленности минеральных удобрений и, что необходимо еще проследить ее влияние в полевых условиях.

The experiment was made to compare the fertilizer value of calcined phosphate as ground incompletely (upper mill) with the same ground to fine dust (lower mill), the latter being the commercial product. The investigations carried out in pots on an acid soil poor in phosphorus proved that the incompletely ground phosphate equals the dusty one as a source of phosphorus for oats. These results encourage the performance of field experiments, as the use of incompletely ground phosphate in agricultural practice would be a considerable saving in the fertilizer industry.

Jest rzeczą wiadomą, że skuteczność działania nawozów fosforowych zawierających fosfor w formie nierozpuszczalnej w wodzie (mączka fosforytowa, tomasyna) zależy w dużej mierze od stopnia ich rozdrobnienia. Toteż przemysł nawozowy dostarcza rolnictwu nawozów tych w formie bardzo miałkich mączek

(przechodzących mniej więcej w 80% przez gęste sito o otworkach 0.08 mm) poddając surowy produkt mieleniu w specjalnie skonstruowanych młynach obrotowych.

Do nawozów, w których fosfor występuje w formie nierozpuszczalnej w wodzie, należy wyrabiana u nas w kraju supertomasyna. Pro-



Przedstawione na obu fotografiach wazony ustawione zostały w kolejności serii od I do IX.

dukcja jej polega na termicznej przeróbce apatytów spiekanych z sodą i piaskiem. Otrzymany klinker poddaje się mechanicznemu rozdrabnianiu w dwóch młynach obrotowych: górnym rozcierającym wychodzący spiek z pieca termicznego oraz dolnym docierającym mączkę dochodzącą do niego z młyna górnego.

Celem naszej pracy było stwierdzenie, czy wartość nawozowa supertomasyny istotnie zależy podobnie do mączki fosforytowej i tomasyny od jej mialkości, czy też z uwagi na inny charakter chemiczny tego nawozu stopień rozdrobnienia wpływa w mniejszej mierze na przyswajalność dla roślin zawartego w niej fosforu. Gdyby bowiem efekt nawozowy supertomasyny zależał w małym stopniu od jej rozdrobnienia, przemysł nawozowy mógłby dostarczać na potrzeby rolnictwa produktu o grubszym przemiale zaoszczędzając sporo energii elektrycznej zużywanej przy dotychczasowym sposobie mielenia.

Z uwagi więc na doniosłość tego zagadnienia dla przemysłu nawozowego i duże oszczędności, jakie ono przynieść może naszej gospodarce krajowej, przystąpiliśmy na wiosnę roku 1951 do doświadczeń, w których porównywaliśmy działanie nawozowe supertomasyny nie-domięlanej pochodzącej z górnego młyna z supertomasyną pylistą, tj. produktem końcowym wyrzucanym przez młyn dolny. Doświadczenia te prowadziliśmy w hali vegetacyjnej Zakładu Chemii Rolniczej U. J. w wazonach nabitych kwaśną i reagującą na fosfor glebą pochodzącą z Łęk *).

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Doświadczenie składało się z 9 serii, każda z nich w 4 powtórzeniach, czyli z 36 wazonów, do których dochodziły jeszcze dwa wazonu nieobsiane służące do zbadania gospodarki wodnej roślin. Wazonu nieobsiane przez cały czas trwania doświadczenia były tak samo traktowane jak wazonu obsiane.

*) Kierownictwu Fabryki Supertomasyny oraz J. Weissowi — kierownikowi Laboratorium Fabrycznego — dziękujemy na tym miejscu za dostarczenie nam odpowiedniej ilości zarówno supertomasyny nie-domięlanej jak i produktu handlowego wychodzącego z fabryki.

Wszystkie serie otrzymały jednakowe nawożenie azotowe i potasowe. Potas dany był w ilości 0.5 g K_2O na wazon w formie KCl , azot zaś w dawce 0.5 g N na wazon pod postacią NH_4NO_3 . Jeżeli natomiast chodzi o nawożenie fosforowe, to poza serią I, która nie otrzymała w ogóle fosforu, inne serie (II—VII) otrzymały go w ilości 0.5 g P_2O_5 na wazon w formie supertomasyny, różniąc się pomiędzy sobą jedynie stopniem rozdrobnienia użytego nawozu. Poszczególne frakcje różnej mialkości otrzymywano przesiewając produkt niedomięloną przez sito o różnej gęstości oczek. W każdej z tych frakcji oznaczano zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym.

Poniżej podajemy bliższe dane dotyczące użytych frakcji:

1. frakcja (pozostałość po przesianiu przez sito o 484 oczkach na 1 cm^2). Zawartość fosforu rozpuszczalnego w 2% kw. cytrynowym 10.12% P_2O_5 ;
2. „ (pozostałość po przesianiu przez sito o 961 oczkach na 1 cm^2 po uprzednim przesianiu przez sito o 484 oczkach na 1 cm^2). Zawartość fosforu rozp. w 2% kw. cytrynowym 25.77% P_2O_5 ;
3. „ (pozostałość po przesianiu przez sito o 1849 oczkach na 1 cm^2 po uprzednim przesianiu przez sito o 961 oczkach na 1 cm^2). Zawartość fosforu rozp. w 2% kw. cytrynowym 25,85% P_2O_5 ;
4. „ (pozostałość po przesianiu przez sito o 2300 oczkach na 1 cm^2 , po uprzednim przesianiu przez sito o 1849 oczkach na 1 cm^2). Zawartość fosforu rozp. w 2% kw. cytrynowym 26,50% P_2O_5 ;
5. „ (pozostałość po przesianiu przez sito o 45000 oczkach na 1 cm^2 po uprzednim przesianiu przez sito o 2300 oczkach na 1 cm^2). Zawartość fosforu rozp. w 2% kw. cytrynowym 27,77% P_2O_5 ;
(produkt przesiany przez sito o 4500 oczkach na 1 cm^2). Zawartość fosforu rozpuszczonego w 2% kw. cytrynowym 27.99% P_2O_5 .

Serię VIII stanowiła supertomasyna niedomielona. Posiadała ona następujący skład mechaniczny: frakcja 1—21.75%, frakcja 2—6.58%, frakcja 3—7.68%, frakcja 4—1.94%, frakcja 5—6.04% i frakcja 6—55.93%. Jak z tego widać składała się ona w przybliżeniu w połowie z frakcji najdrobniejszej, tj. cząstek przechodzących całkowicie przez sito o 4500 oczkach na 1 cm². Około 1/5 odpowiadała frakcji najgrubszej będącej pozostałością na sicie o 484 oczkach na 1 cm², resztę zaś stanowiły frakcje pozostałe. Zawartość fosforu rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym wynosiła 24.72% P₂O₅. W serii IX użyta została supertomasyna pylista (produkt handlowy), której skład mechaniczny przedstawiał się następująco: frakcja 1—9.40%, frakcja 2—5.43%, frakcja 3—6.12%, frakcja 4—1.70%, frakcja 5—5.80% i frakcja 6—71.55%. Składała się więc ona w przybliżeniu w 3/4 z frakcji najdrobniejszej, a tylko w 1/10 z frakcji najgrubszej, resztę stanowiły frakcje od 2—5 o średniej wielkości cząstek. Zawartość fosforu rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym wynosiła 26.58% P₂O₅.

Porównując oba te produkty widzimy, że zarówno supertomasyna handlowa, jak i niedomielona zawierały najwięcej frakcji najdrobniejszej, różnica zaś między nimi leży zarówno w ilości tej frakcji, jak i w ilości frakcji najgrubszej.

Zarówno seria VIII jak i seria IX otrzymały tę samą ilość fosforu co serie poprzednie (II—VII), tj. 0.5 g P₂O₅ na wazon. We wszystkich seriach za podstawę do obliczenia dawki brano ilość P₂O₅ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym.

Tabela I przedstawia schemat doświadczenia z wyszczególnieniem ilości serii, numeracji wazonów i formy nawożenia fosforowego.

Tabela I.

Nr serii	Nr wazonów	Rodzaj nawożenia fosforowego
I	102, 103, 104, 105	bez fosforu
II	106, 107, 108, 109	supertomasyna, frakcja 1
III	110, 111, 112, 113	" " 2
IV	114, 115, 116, 117	" " 3
V	118, 119, 120, 121	" " 4
VI	122, 123, 124, 125	" " 5
VII	126, 127, 128, 129	" " 6
VIII	130, 131, 132, 133	" niedomielona
IX	134, 135, 136, 137	" pylista
	138, 139	wazony nieobsiane

Gleba użyta do doświadczenia posiadała pH oznaczone metodą potencjometryczną 5.5 w n KCl, a 6.0 w wodzie. Zawartość fosforu oznaczona metodą Egnera wynosiła 2 mg P₂O₅ w 100 g gleby. Jej pojemność wodna maksymalna mierzona w cylinderkach Wahnschaffego wynosiła 51%. Użyty owies był odmianą średniowczesną („Przebój I“) o sile kiełkowania 96%. Do doświadczenia wzięto wazonu cynkowe, które najpierw wyparafinowano, a następnie odtarowano układając na dnie równomierną warstwę kamyków porfirowych. Tak przygotowane

wazonu nabijano glebą uprzednio wysuszoną na powietrzu, przesianą przez sito o otworkach 2 mm i odpowiednio nawiezoną. Dodawanie nawozów odbywało się w ten sposób, że odważoną porcję gleby, która dla każdego wazonu wynosiła 6 kg, wysypywano na dużą tacę żelazną i tu po dodaniu nawozów w stanie stałym (P), w stanie płynnym (N i K) i wreszcie wody destylowanej w ilości 500 cm³ ręcznie mieszano. Po 3 dniach wazonu obsiano 30 ziarnami owsa wkładając do robionych znacznikiem otworów po 2 ziarna. Po zasianiu, którego dokonano 2 maja, glebę w wazonach przykryto warstwą piasku kwarcowego w ilości 300 g i podlano 200 cm³ wody destylowanej.

Po wzejściu roślin, które nastąpiło dnia 9 maja, stopniowo podnoszono wilgotność aż do połowy całkowitego nasycenia gleby wodą podlewając codziennie wazonu wodą destylowaną i odnotowując jednocześnie ilości wody wyparowanej zarówno z wazonów obsianych jak i nieobsianych. W kilka dni po wzejściu przecięto

Tabela II

Nr serii	Nr wazonu	Plon ziarna w g	Średnia	Plon słomy w g	Średnia
I	102	5.56	6.00 m = ± 0.16 m% = 2.58	9.02	9.84 m = ± 0.39 m% = 4.00
	103	6.27		10.77	
	104	6.00		9.39	
	105	6.15		10.18	
II	106	12.41	13.17 m = ± 0.51 m% = 3.85	15.82	16.13 m = ± 0.60 m% = 3.69
	107	13.80		17.72	
	108	12.21		14.85	
	109	14.26		16.13	
III	110	12.45	12.37 m = ± 0.56 m% = 4.49	16.05	16.05 m = ± 0.28 m% = 1.72
	111	12.70		15.78	
	112	13.49		16.82	
	113	10.84		15.44	
IV	114	12.67	12.29 m = ± 0.26 m% = 2.12	17.93	16.87 m = ± 0.46 m% = 2.72
	115	12.51		17.23	
	116	12.47		16.50	
	117	11.52		15.80	
V	118	11.94	12.22 m = ± 0.13 m% = 1.10	17.94	17.52 m = ± 0.41 m% = 2.34
	119	12.42		16.83	
	120	12.04		16.84	
	121	12.48		18.47	
VI	122	12.29	12.09 m = ± 0.16 m% = 1.29	16.68	17.28 m = ± 0.60 m% = 3.47
	123	12.38		17.30	
	124	11.69		16.19	
	125	12.00		18.95	
VII	126	10.43	12.25 m = ± 0.86 m% = 7.01	15.60	16.81 m = ± 0.61 m% = 3.65
	127	11.13		16.38	
	128	13.82		18.50	
	129	13.60		16.76	
VIII	130	12.42	12.40 m = ± 0.27 m% = 2.18	15.09	15.79 m = ± 0.40 m% = 2.56
	131	11.63		15.40	
	132	12.77		15.74	
	133	12.78		16.94	
IX	134	13.17	12.40 m = ± 0.48 m% = 3.86	16.79	16.10 m = ± 0.43 m% = 2.65
	135	11.00		16.87	
	136	12.67		15.27	
	137	12.75		15.45	

połowę roślin, zostawiając w każdym wazonie po 15 szt. Zabieg ten powtórzono raz jeszcze później po odrośnięciu przeciętych roślin. Celem zapewnienia wszystkim roślinom jednakowych warunków świetlnych, wazonu przesuwano codziennie na wózkach według ustalonego schematu krążenia.

W miarę wzrostu roślin zaczęto obserwować różnice zaznaczające się silniej między serią I (gdzie rośliny były najmniejsze) a seriami III—IX oraz słabiej między serią II (gdzie rośliny były też mniejsze) a seriami III—IX. W mniej więcej połowie czerwca różnice między serią II a następnymi zaczęły się zacierać. Rośliny serii I były niższe i posiadały węższe blaszki liściowe, zużywały też one znacznie mniej wody. Dnia 25 czerwca rośliny zaczęły się wykłaskać. Sprzętu owsa dokonano w dniu 8 sierpnia. W pierwszym okresie vegetacji zaraz po wykiełkowaniu niektóre rośliny zostały uszkodzone przez drutowce, w okresie późniejszym pojawiły się mszyce, które usuwano ręcznie. Podczas vegetacji 2-krotnie dokonano zdjęć fotograficznych, a to po wykrzewieniu się roślin (fot. 1) oraz w przeddzień zbioru (fot. 2).

Rośliny po zbiorze wysuszono, następnie dokonano pomiarów morfologicznych i zważono oddzielnie słomę i ziarno. Waga plonów jest w tabeli II.

Dane zawarte w tabeli II wykazują wyraźny efekt nawożenia fosforowego. Plon ziarna w seriach zawierających fosfor jest dwukrotnie, a słomy prawie dwukrotnie wyższy od plonu serii bez fosforu. Plon ziarna w serii, która otrzymała supertomasynę niedomieloną (VIII) i w serii z supertomasyną handlową (IX) jest nawet identyczny. Różnice w innych seriach leżą w granicach błędu doświadczalnego.

Po zbiorze i wysuszeniu zmierzono długość całej rośliny, długość wiechy, obliczono ilość ziaren w kłosie i wagę 1000 ziaren. Wielkości średnie podaje tabela III.

Tabela III

Nr serii	Długość całej rośliny w cm	Długość wiechy w cm	Ilość ziaren w kłosie	Waga 1000 ziaren w g.
I	69.47	13.13	16.65	19.13
II	89.83	17.09	38.50	20.85
III	90.78	17.37	44.87	19.12
IV	91.75	17.68	46.02	18.04
V	91.38	18.08	49.77	17.26
VI	90.11	17.44	47.30	17.72
VII	87.35	17.48	43.99	18.68
VIII	90.68	17.02	43.05	20.67
IX	91.00	17.74	45.83	18.62

Jak z danych tych wynika wyraźne różnice występują jedynie między serią bezfosforową a seriami nawożonymi fosforem.

Wyniki średnich wartości pomiarów odczynu gleby przed i po doświadczeniu zestawiono w tabeli IV.

Jak widzimy odczyn gleby przesunął się w kierunku zasadowym, zmiany te jednak są tylko nieznaczne. Najmniejsza zmiana zaszła w wazonach nieobsianych, w wazonach z roślinami se-

Tabela IV

pH gleby przed założeniem doświadczenia	Seria	pH gleby po zebraniu roślin		pH gleby z wazonów nieobsianych
		H ₂ O	KCl	
6.00 (H ₂ O)	I	6.34	5.62	6.14 (H ₂ O)
	II	6.43	5.70	
	III	6.48	5.66	
	IV	6.47	5.67	
	V	6.48	5.65	
5.50 (KCl)	VI	6.51	5.72	5.62 (KCl)
	VII	6.43	5.68	
	VIII	6.49	5.70	
	IX	6.52	5.66	

rii bezfosforowej była nieco silniejsza, w seriach zawierających fosfor najsilniejsza.

Dane odnoszące się do gospodarki wodnej roślin przedstawiono w tabeli V.

Tabela V

Seria	Ilość wody w cm ³ pobrana przez rośliny 1 wazonu w ciągu całej vegetacji	Ilość wody w cm ³ zużyta na wyprodukowanie 1 g s. m.
I	8 771	460
II	16 809	510
III	17 313	550
IV	17 231	530
V	17 978	540
VI	17 314	520
VII	16 251	500
VIII	17 114	540
IX	17 468	560

Jak to widać z danych zebranych w tej tabeli rośliny serii bezfosforowej pobrały w ciągu okresu vegetacyjnego najmniej wody używając jednocześnie najmniejszą jej ilość na wyprodukowanie 1 g suchej masy. W seriach nawożonych fosforem brak większych różnic.

Streszczenie wyników

1. Wpływ nawożenia fosforowego wyraźnie podniósł plon słomy i ziarna, odbił się na cechach morfologicznych, zmianie odczynu oraz na ilości zużytej wody.
2. Ilość otrzymanego ziarna przy użyciu supertomasyny pylistej i niedomielonej była identyczna. Nie znaleziono też większych różnic odnośnie cech morfologicznych, zmian odczynu gleby oraz gospodarki wodnej roślin wyprodukowanych na obu gatunkach supertomasyny.
3. Plon owsa nie zależał od stopnia miałości supertomasyny w obrębie użytych w doświadczeniu frakcji.

Wnioski

1. Wyniki niniejszego doświadczenia zdają się wskazywać, że koszty przemiału klinkeru przy produkcji supertomasyny dadzą się znacznie obniżyć przez wypuszczenie jako równorzędnego materiału nawozowego supertomasyny niecałkowicie dotartej. Obniżka kosztów przemiału przy obecnej produkcji supertomasyny dawałaby około 40% oszczędności zużycia energii elektrycznej i około 35% na remontach urządzeń. Pozwoliłoby to również na zwiększenie o

100% produkcji przez wykorzystanie każdego z młynów oddzielnie. Manipulacja z supertomasyną niedomieloną zapewniłaby wreszcie pracownikom lepsze warunki higieniczne pracy.

2. Doświadczenie niniejsze wymaga powtórzenia w warunkach polowych z różnymi roślinami uprawnymi i na różnych glebach. Można jednak sądzić, że supertomasyna niedomielona i w warunkach polowych okaże się równorzędna supertomasynie pylistej, a to dlatego, że zawiera dostateczną ilość cząstek najdrobniejszych

działających niewątpliwie najenergiczniej i najłatwiej dla roślin dostępnych.

3. Wydaje się nam, że normy stopnia miałości wymagane od nawozów fosforowych zawierających fosfor w wodzie nierozpuszczalny (tomasyna, mączka fosforytowa), a mianowicie zdolność przechodzenia w 80% przez sito o oczkach 0.08 mm, nie należy odnosić do supertomasyny, dla której zawartość frakcji przechodzącej przez sito posiadające 4.500 oczek na cm^2 w 50% wydaje się być wystarczająca.

Pomiar zdolności polaryzowania się stali w wodzie morskiej jako wskaźnik własności antykorozyjnych

S. Minc, S. Jasielski

Omówiono metodę oceny własności antykorozyjnej stali w wodzie morskiej przy pomocy pomiaru napięcia polaryzacji. Na podstawie wyników pracy ustalono znormalizowane warunki wykonania tejże oceny oraz skonstruowano przyrząd nazwany polaryzometrem umożliwiającą zastosowanie tej metody na skalę techniczną.

Рассмотрен метод оценки антикоррозионных свойств стали в морской воде измерением напряжения поляризации. На основании результатов исследования установлены стандартные условия этой оценки. Построен прибор названный поляризометром, который делает возможным употребление этого метода в заводских условиях.

The method of evaluation of anticorrosive steel properties in sea water with the aid of polarization E.M.F. measurements is discussed. On the experimental basis the standardised conditions for these evaluations are established and an instrument called „polaryzometer“ adapted for measurements according to this method is described.

Zanurzenie tworzywa metalicznego do roztworu powoduje, wskutek istnienia niejednorodności natury fizycznej i chemicznej, powstawanie czynnych zespołów mikroogniw galwanicznych zwartych poprzez metal. W tych warunkach pomiędzy katodowymi i anodowymi częściami powierzchni płynie prąd elektryczny, którego wielkość dla jednego mikroogniwa można by wyznaczyć z prawa Ohma:

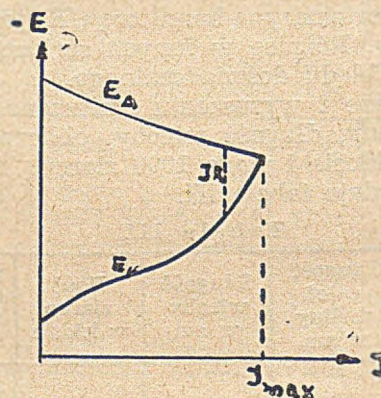
$$I = \frac{U}{R}$$

gdzie: I oznacza natężenie prądu, U — różnicę potencjałów, R — opór.

Wartość różnicy potencjałów nie jest stała, ulega ona bowiem wskutek zjawisk związanych z polaryzacją zmniejszaniu zdążając do zera, czyli do całkowitego wyrównania potencjałów katod i anod, co praktycznie osiąga się jedynie dla bezpośrednio sąsiadujących ze sobą powierzchni elektrodowych. Zagadnieniem wpływu polaryzacji na natężenie prądu elektrycznego płynącego w ogniwie korozyjnym zajmował się Evans^{1,2,3}), który ujął wyniki swoich badań w postaci wykresu (rys. 1) przedstawiającego zależność pomiędzy wielkością polaryzacji obu elektrod a natężeniem prądu korozyjnego.

Sporządzenie wykresu Evansa jest możliwe, jeżeli przy różnych wielkościach powierzchni elektrod na osi odciętych odkłada się natężenia prądu, w wyjątkowych przypadkach przy równych wielkościach powierzchni można po-
sługiwać się gęstością prądu.

Punkt przecięcia się krzywych polaryzacji katodowej i anodowej określa teoretyczną ma-



Rys. 1

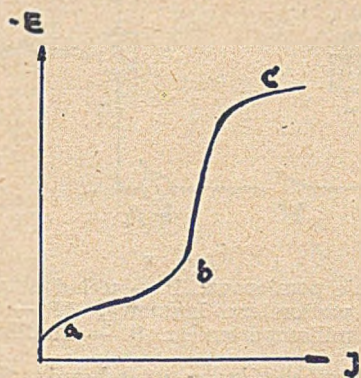
E_A — krzywa polaryzacji anodowej, E_K — krzywa polaryzacji katodowej, I_{\max} — maksymalny prąd korozji.

ksymalną wartość natężenia prądu korodującego (I_{\max}). Praktycznie, ponieważ nie można wyłączyć całkowicie oporu wewnętrznego ogniwa korozyjnego, nie osiąga się nigdy całkowitej równości potencjałów obu elektrod (punktu przecięcia na wykresie), a wielkość spadku napięcia na oporze omowym charakteryzowana jest różnicą krzywych polaryzacji katodowej i anodowej przy danym natężeniu prądu.

Położenie punktu przecięcia zależy od nachylenia obu krzywych polaryzacji, z których przebiegająca bardziej stromo określa wartość prądu maksymalnego kontrolując tym samym

przebieg procesu korozyjnego. Evans wyróżnia 4 rodzaje kontroli w procesach korozji elektrochemicznej: katodową, anodową, mieszaną oraz omową. O rodzaju kontroli rozstrzyga wielkość nachylenia krzywych polaryzacji, których miarą jest polaryzacja właściwa ($P = dE/dI$) oznaczająca zmianę potencjału elektrody z gęstością prądu polaryzującego. Jest ona niezależna od potencjału początkowego danej elektrody, natomiast zależy od jej rodzaju oraz gęstości prądu polaryzującego. Kontrola katodowa ma miejsce, jeśli wartość bezwzględna polaryzacji właściwej katodowej jest znacznie większa od anodowej, przy odwrotnym stosunku mamy do czynienia z kontrolą anodową. Przy jednakowej wartości bezwzględnej polaryzacji właściwej katodowej i anodowej istnieje kontrola mieszana. W przypadku kontroli omowej wpływ polaryzacji jest znikomy.

W procesach korozji elektrochemicznej stali główną rolę odgrywa polaryzacja katodowa. Zagadnieniem zachowania się potencjału katody w roztworach niezbyt kwaśnych zajmuje się Tomaszow⁴⁾ ujmując je w postaci krzywej przedstawionej na rys. 2.



Rys. 2

- Tomaszow wyróżnia na krzywej 3 odcinki:
- charakteryzujący proces jonizacji tlenu,
 - odpowiadający osiągnięciu prądu granicznego dyfuzji, przy którym potencjał zaczyna się bardzo silnie zmieniać. Wartość jego jest niezależna od materiału katody, gdyż określona jest prędkością dyfuzji tlenu do katody,
 - ilustrujący okres depolaryzacji wodorowej, który następuje na skutek wydzielania się pęcherzyków wodoru.

W procesach korozji przebiegających z kontrolą katodową przedstawienie krzywej polaryzacji Tomaszowa na wykresie Evansa daje możliwość odczytania rodzaju depolaryzacji w zależności od położenia punktu przecięcia się krzywej polaryzacji anodowej z katodową.

Według Akimowa³⁾ warunkiem przebiegania procesu korozyjnego z depolaryzacją tlenową z pewną minimalną szybkością jest $E_A < E_{ox} - \eta$, czyli potencjał anody (E_A) musi być niższy od potencjału elektrody tlenowej (E_{ox}) zmniejszonego o wielkość nadnapięcia (η) dla reakcji redukcji tlenu w danych warun-

kach. Dla procesu z depolaryzacją wodorową konieczne jest, aby potencjał anody był mniejszy od potencjału elektrody wodorowej (E_H) zwiększonego o nadnapięcie (η_H) przy danej gęstości katodowej prądu i poprawkę nadnapięcia na warunki rzeczywiste ($\Delta\eta$),

$$E_A < E_H + \eta_H + \Delta\eta$$

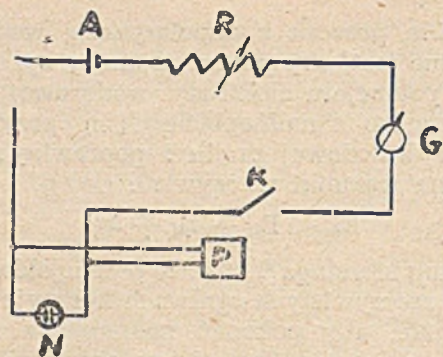
Według Massinga⁵⁾ różnice potencjałów elektrod w rzeczywistych ogniach korozyjnych są zbyt małe, aby pokonać nadnapięcia i prąd korozyjny płynie jedynie w obszarze prądu szczytkowego powstającego na skutek depolaryzacji.

Rozważania te odnoszą się jedynie do układów wyidealizowanych, w rzeczywistości mamy do czynienia z układami wieloelektrodowymi zmiennymi w czasie co do wielkości i rozłożenia elektrod na powierzchni metalu korodującego. Działalność poszczególnych odcinków jako katody względnie anody jest uzależniona od szeregu czynników jak potencjały i charakterystyki polaryzacyjne wszystkich elektrod danego układu, wielkości oporów omowych, stosunku wielkości powierzchni anod i katod, obecności depolaryzatorów.

Zastosowanie metody badania zdolności polaryzowania się elektrod sporządzonych z danego tworzywa metalicznego jako oceny jego własności antykorozyjnych względem danego środowiska, zapoczątkowane przez Denissona⁶⁾ dla oceny aktywności korozyjnej gleb, idzie w dwóch kierunkach: 1) reprezentowany przez R. B. Darnielle⁷⁾, G. A. Marsh i H. J. Mc Donald^{8,9)} stosuje polaryzowanie periodyczne wzorca badanego, a na podstawie wysokości krzywej polaryzacji i szerokości krzywych depolaryzacji sędzi o własnościach antykorozyjnych danego tworzywa. H. J. Mc Donald i G. A. Marsh⁹⁾ czynią próby powiązania wysokości krzywej polaryzacji (h) z szybkością korozji (v) następującym równaniem: $h = A - B \lg v$, gdzie A i B oznaczają stałe wyznaczone doświadczalnie. Sprawdzają słuszność tego równania dla żelaza zanurzonego w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego oraz dla cynku w zakwaszonych roztworach metanolu. Drugi kierunek reprezentowany przez Akimowa¹⁰⁾, Tomaszowa i Timonową¹¹⁾, Jelin, Ryt¹²⁾ polega na bezpośrednim pomiarze polaryzacji podczas przepływu prądu elektrycznego przez wzorce wycięte z badanego tworzywa. Tomaszow i Timonowa zdejmują oddzielnie krzywe polaryzacji katodowej i anodowej łącząc je następnie w wykresie Evansa. Akimow¹⁰⁾ oraz Jelin i Ryt¹²⁾ mierzą bezpośrednio wielkość napięcia polaryzacji.

Metoda zastosowana w naszej pracy opiera się na badaniach Akimowa, którego zestaw pomiarowy podany jest schematycznie na rys. 3.

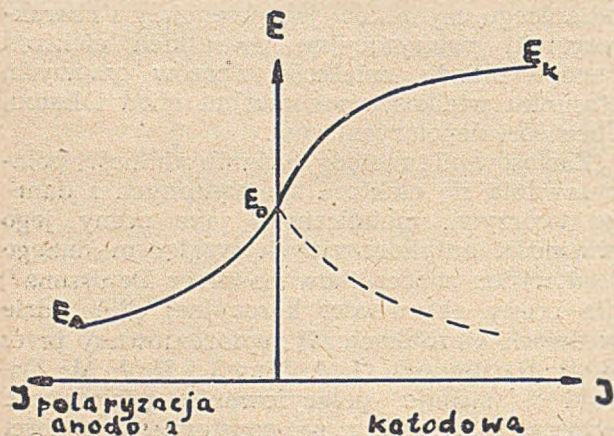
Płytki wzorcowe wycięte z badanego tworzywa zanurzone w środowisku korodującym polaryzuje się prądem elektrycznym od zewnętrznego źródła. Wskutek tego jedna z elektrod polaryzuje się katodowo, druga — anodo-



Rys. 3

A — akumulator, R — opór zmienny, G — galwanometr, K — wyłącznik, P — potencjometr, N — naczynie pomiarowe.

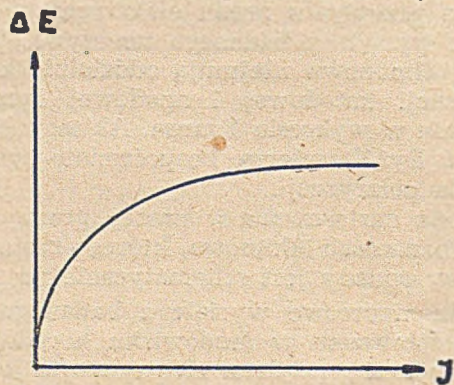
wo, co powoduje powstanie pomiędzy nimi pewnej różnicy potencjałów. Natężenie prądu w obwodzie zmienia się przy pomocy oporu zewnętrznego. Schematyczny przebieg procesu polaryzacji podaje rys. 4.



Rys. 4

Wzorce posiadające początkowo jednakowy potencjał, ulegając zapolaryzowaniu, zmieniają go i przesuwiają w zależności od wartości prądu polaryzującego według krzywych polaryzacji katodowej (E_K) i anodowej (E_A). Przez utworzenie różnicy pomiędzy tymi krzywymi otrzymujemy nową krzywą ilustrującą zależność pomiędzy wielkością napięcia polaryzacji ($\Delta E = E_K - E_A$) a gęstością prądu polaryzującego (I/q) przedstawioną na rys. 5.

Według Akimowa miarą własności antykorozyjnych jest szybkość podnoszenia się krzywej

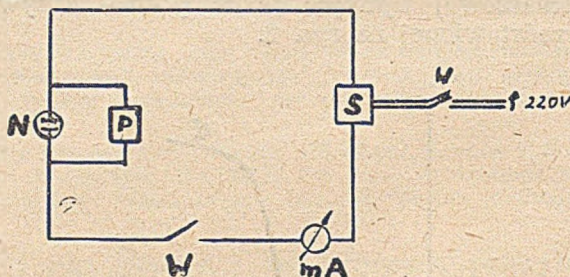


Rys. 5

w układzie współrzędnych: napięcie polaryzacji — gęstość prądu. Jeżeli niewielkiemu napięciu polaryzacji odpowiada duża gęstość prądu, badane tworzywo ulega szybko korozji w danym środowisku, natomiast przy stosunkach odwrotnych materiał badany posiada dobre własności antykorozyjne.

Metoda badań Akimowa¹⁰⁾ łącznie z modyfikacjami Jelina i Ryta¹²⁾ wymaga pomiaru dwóch czynników zmiennych w czasie pomiaru, a mianowicie napięcia polaryzacji oraz natężenia płynącego w obwodzie prądu elektrycznego. Pociąga to za sobą konieczność stosowania dwóch dostatecznie czułych przyrządów pomiarowych utrudniających w bardzo dużym stopniu zastosowanie jej w badaniach na skalę techniczną. Celem naszej pracy było ograniczenie czynników zmiennych w czasie do jednego (pomiaru napięcia), oraz uproszczenie sposobu obsługi dla umożliwienia zastosowania tej metody na szerszą skalę.

W pracy niniejszej posługiwano się zestawem złożonym według schematu przedstawionego na rys. 6.



Rys. 6

N — naczynie pomiarowe, P — układ potencjometryczny wzg. woltmierz lampowy, W — wyłącznik, A — miliamperomierz, S. — stabilizator.

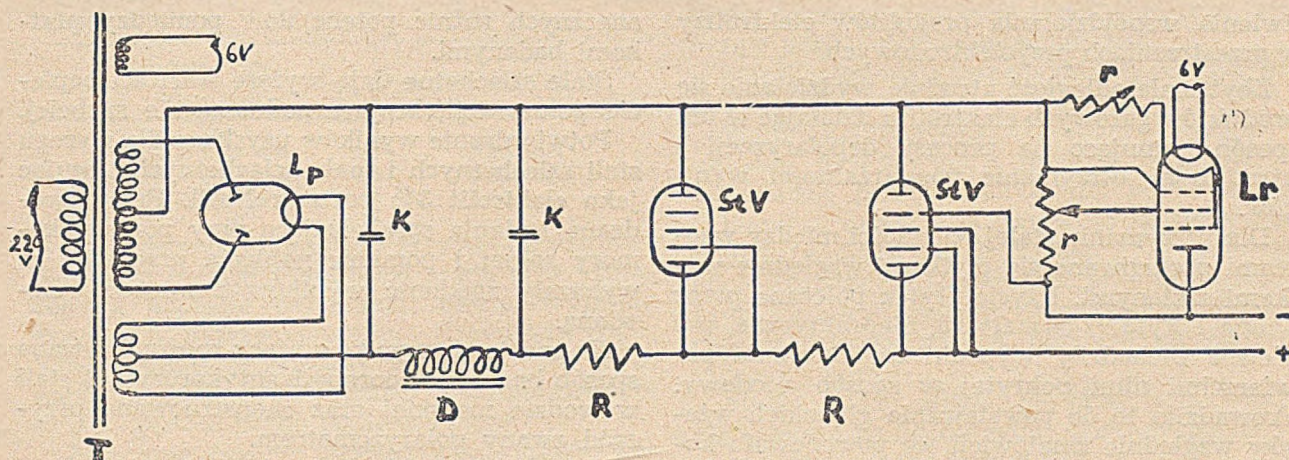
Schemat szczegółowy urządzenia stabilizującego przedstawia rys. 7.

Stabilizator spełnia jednocześnie następujące funkcje:

- transformatora
- prostownika
- stabilizatora prądowego
- regulatora natężenia prądu w obwodzie.

Cechy zestawu:

- Zastosowanie woltmierz lampowy zapobiega dodatkowemu polaryzowaniu się badanych wzorców, jakie powodowałyby stosowanie zestawu potencjometrycznego. Woltmierz lampowy jako przyrząd o wysokim oporze wejściowym nie pobiera z obwodu pomiarowego dużego natężenia prądu, tak że zbocznikowanie przez niego właściwego naczynia pomiarowego nie wywołuje prawie żadnych zmian w gęstości prądu polaryzującego obliczanej jako stosunek natężenia prądu do odkrytej powierzchni wzorca. Woltmierz lampowy umożliwia poza tym pomiar w środowiskach o dużej oporności.
- Stabilizator prądowy powoduje praktyczną niezmienną natężenia (gęstości) prądu polaryzującego podczas trwania pomiaru,



Rys. 7

T — transformator, D — diawik, K — kondensatory, Lp — lampa AZ1, StV — stabiliwolt, StV 280/40, R — opory regulacyjne, Lr — lampa regulacyjna 6K7.

co umożliwia wykluczenie jednego z parametrów zmiennych w czasie, czego nie osiąga się ani w metodzie Akimowa, ani — Jelina i Ryta.

- 3) Układ regulatora natężenia prądu złożony z lampy 6K7 oraz dwóch oporów zmiennych umożliwia bardzo łatwe manipulowanie przy ustalaniu poszczególnych gęstości prądu polaryzującego.

Wadą zestawu pomiarowego jest:

- 1) Otrzymanie za wysokich wartości napięcia polaryzacji ze względu na to, że w skład spadku napięcia (ΔU) wchodzi wartości rzeczywistego napięcia polaryzacji (ΔE) oraz spadek napięcia prądu polaryzującego na oporze omowym elektrolitu (IR): $\Delta U = \Delta E + IR$. Zachowanie stałych warunków pomiaru (odległości między elektrodami, wielkości ich powierzchni, stężenia elektrolitu) prowadzi do otrzymania warstwy elektrolitu o jednakowych wymiarach i stałym stężeniu, tak że wartość oporu omowego tej warstwy można uważać za stałą. Dzięki zachowaniu tych ostrożności spadek napięcia prądu polaryzującego uwarunkowany oporem omowym przy danym natężeniu prądu będzie jednakowy we wszystkich pomiarach, co spowoduje, że błąd wynikający z tego źródła będzie powtarzał się systematycznie i wartości napięcia polaryzacji różnych próbek przy danym natężeniu prądu polaryzującego będą zwiększone stale o tę samą wartość. Przy pomiarach porównawczych nie spowoduje to w żadnym przypadku wypaczenia wyników. Z drugiej strony wartość spadku napięcia na oporze omowym środowiska, wyjąwszy ośrodki o bardzo dużej oporności, będzie minimalna, tak że przy pomiarach technicznych nie będzie odgrywała żadnej roli i praktycznie za napięcie polaryzacji można przyjąć całkowity spadek napięcia prądu polaryzującego zmierzony pomiędzy płytkami wzorcowymi.

- 2) Metoda w obecnym stanie rozwoju nadaje się jedynie do oceny jakościowej włas-

ności antykorozyjnych nie mówiąc nic o zachowaniu się ilościowym.

Przeprowadzone doświadczenia miały za zadanie znormalizowanie warunków pomiaru. W tym celu zbadano wpływ następujących parametrów:

1. czasu zapolaryzowania wzorców daną gęstością prądu,
2. odległości pomiędzy płytkami badanymi,
3. wielkości powierzchni czynnej,
4. stanu obróbki powierzchni,
5. stopnia i sposobu odtłuszczenia płytek,
6. obecności produktów korozji,
7. czasu i sposobu zapolaryzowania wstępnego,
8. stężenia elektrolitu,
9. wpływu materiału płytek.

Napięcie polaryzacji nie jest wielkością stałą, ulega ono podczas polaryzowania zmianom pomimo zachowania stałej gęstości prądu polaryzującego oraz zastosowania bezpośredniej metody pomiaru. Jelin i Ryt¹²⁾ proponują przeprowadzenie pomiarów napięcia polaryzacji po upływie 1 min. od ustalenia się gęstości prądu polaryzującego przyjmując za napięcie polaryzacji wartość po ustaleniu się prądu.

Przeprowadzone pomiary wykazały, że:

a) Ustalenie się napięcia polaryzacji wymaga stosunkowo długiego czasu (ok. 1—2 godz.)

b) W zależności od gęstości prądu polaryzującego, pomimo utrzymywania stałości tegoż, zachowanie się napięcia polaryzacji było różne.

Przy małych gęstościach prądu polaryzującego napięcie wzrastało w czasie, a przy pewnej gęstości wartość jego ustalała się na pewnej wielkości stałej (nie charakterystycznej jednak dla danego tworzywa), powyżej zaś tych gęstości napięcie spadało w czasie.

c) Czasem wystarczające dla otrzymania powtarzalności wyników jest zapolaryzowanie daną gęstością prądu przez 2—3 min.

Przy ustalaniu odległości pomiędzy płytkami wzorcowymi uwzględniono odległość elektrod, które powinny znajdować się możliwie blisko siebie w celu zachowania warunków występujących w procesach korozji naturalnej tj. umożli-

liwienia współdziałania produktów elektrolizy w przestrzeniach przyelektrodowych.

Zbyt mała odległość utrudnia wydzielanie się produktów gazowych elektrolitu działając w ten sposób hamująco na procesy depolaryzacji i utrudniając otrzymanie powtarzalności wyników.

Dla utrzymania stałej odległości między wzorcami posługiwano się płytkami względnie wałkami szklanymi. Użycie płytek polecane przez Jelina i Rytę¹²⁾ okazało się niepraktyczne, ponieważ zachodziły wypadki zaatakowania powierzchni nimi pokrytej w sposób anodowy. Prowadziło to do powstawania głębokich wżerów względnie zmatowień, co powodowało konieczność odrzucania pewnej liczby pomiarów. Prawdopodobnie miało to miejsce dzięki niebezpiecznemu przyleganiu płytek szklanych do powierzchni przez nie chronionej. Analogiczne zjawisko zaobserwowano przy niebezpiecznym pokryciu woskiem. Jako optymalną odległość pomiędzy elektrodami ustalono 2 — 3 mm.

Za wielkość powierzchni czynnej przyjmuje się powierzchnię wzorca, która nie jest chroniona warstwą wosku przed dostępem środowiska lecz zanurzona w nim. W zależności od jej wielkości ustala się gęstość makroskopową prądu polaryzującego przyjmując ją jako stosunek natężenia do powierzchni czynnej (I/q) przy czym konieczne jest zastrzeżenie, że wartość gęstości prądu polaryzującego obliczona w ten sposób jest przeciętna, niekoniecznie odpowiadająca rzeczywistej gęstości w poszczególnych punktach powierzchni.

Dla otrzymania powtarzalności i porównywalności wyników konieczne jest jednakowe przygotowanie powierzchni wszystkich prób.

Odtłuszczenie wzorców można przeprowadzać przez przemywanie w aparacie Soxhleta parami rozpuszczalników organicznych. Jest ono jednak niepraktyczne ze względu na konieczność dokładnego osuszania rozpuszczalnika, stwierdzono bowiem, że ślady wody mogą powodować dosyć poważnie zaatakowanie powierzchni stali nieszlachetnych. Stosowanie tri do przemywania parami ze względu na dysocjację termiczną tego rozpuszczalnika i połączone z tym atakowanie wzorców przez HCl jest niedopuszczalne. Ze względów przytoczonych stosowano raczej odtłuszczenie na zimno przez wymycie ręczne rozpuszczalnikiem (benzenem).

Zapolaryzowanie wstępne można przeprowadzać w dwojaki sposób: zanurzyć płytki badane w środowisku korodującym i pozostawić przez okres 1 doby w celu ustalenia się potencjałów lub zapolaryzowywać wstępnie prądem o natężeniu 10 μ A w ciągu 1 godz. Drugi sposób daje większą oszczędność czasu, blokuje jednak aparaturę pomiarową.

Przygotowanie tego rodzaju jest konieczne ze względu na powstające po zanurzeniu do środowiska korodującego na powierzchni wzorców ogniwa lokalne, które w początkowym okresie mogą powodować powstawanie nawet dosyć

znaczących różnic potencjałów pomiędzy płytkami badanymi.

Stale szlachetne dają wyższe wartości napięcia polaryzacji, krzywe podnoszą się szybciej.

Potwierdzenie wyników uzyskano dla szeregu stali szlachetnych i mało szlachetnych stosując jako elektrolit 3% roztwór NaCl. Przeprowadzono badania sprawdzające przy pomocy komory solnej i pomiaru napięcia przebicia¹⁶⁾, wykazały zgodność wyników z metodą omawianą.

Na podstawie wyników pracy znormalizowano sposób badania odporności antykorozyjnej stali w wodzie morskiej oraz skonstruowano przyrząd zwany polaryzometrem.

Metoda badania.

Przygotowanie wzorców²¹⁾.

Ze stali badanej wycina się płytki prostokątne o wymiarach 25 x 70 x 5 mm. Wzorce poddaje się szlifowaniu i polerowaniu według metody podanej w pracy S. Minca i I. Szacukiewicza¹⁶⁾.

Technika pomiaru.

Wypolerowane płytki wzorcowe odtłuszcza się przez przemycie benzenem na zimno, przechowuje przez 24 godz. w eksykatorze bez dostępu wilgotnego powietrza celem wytworzenia na powierzchni błonki ochronnej.

Płytki wzorcowe pokrywa się woskiem pszczelim względnie lakierem bitumicznym pozostawiając jednostronnie powierzchnię niepokrytą wielkości 20 x 42 mm. Pokryciu warstwą ochronną ulegają również zaciski doprowadzające prąd elektryczny. Pokrycie winno być bardzo staranne, ponieważ miejsca wolne atakowane są podczas przepływu prądu polaryzującego.

Pomiędzy powierzchnie nie pokryte woskiem wprowadza się dwa wałki szklane o średnicy 2 mm i oba wzorce wiąże się bezbarwną nitką. Dla usunięcia ewentualnych uszkodzeń warstwy ochronnej powstałych podczas wiązania nitką wskazane jest ponowne pokrycie zewnętrznych płaszczyzn chronionych cienką warstwą wosku, przy czym szczególną uwagę należy zwrócić na krawędzie płyt, gdzie warstwa ochronna ulega bardzo łatwo uszkodzeniu.

Przygotowane płytki zawieszają się w naczyniu szklanym o pojemności 0,5—1 litra, do którego przy pomocy zacisków doprowadzany jest prąd elektryczny i następnie zanurza się je w środowisku korodującym, w danym przypadku w 3% roztworze chlorku sodu, i poddaje zapolaryzowaniu wstępnemu w ciągu 1 godz. prądem o natężeniu 5—10 μ A.

Ilość elektrolitu przypadająca na 1 cm² powierzchni czynnej wynosi 50—100 ml, czyli zużycie jego dla wykonania 1 pomiaru waha się w granicach 400—800 ml.

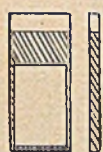
Po zapolaryzowaniu wstępnym można przystąpić do właściwego pomiaru. W tym celu mierzy się początkowe napięcie polaryzacji i następnie ustala w obwodzie natężenie prądu polaryzującego na 0,02 mA. Po upływie 2 min. wykonuje się pomiar napięcia i z kolei ustala

nowe natężenie prądu według następującej tabeli:

w interwale od — do	zmienia się co
0,02 — 0,30 mA	0,02 mA
0,30 — 0,60 mA	0,05 mA
0,60 — 2,00 mA	0,10 mA

Na podstawie charakteru krzywej obrazującej zależność pomiędzy gęstością prądu polaryzującego a napięciem polaryzacji można wyjaśnić dozowanie natężenia prądu. Krzywa ta odpowiada kształtem krzywej nasycenia przy czym napięcie polaryzacji wzrasta znacznie wolniej aniżeli gęstość prądu polaryzującego.

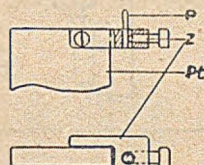
Załączone rysunki przedstawiają sposób pokrywania płytek warstwą ochronną oraz ich składania i podwieszania w naczyniu pomiarowym. (Rys. 8, 9, 10, 11).



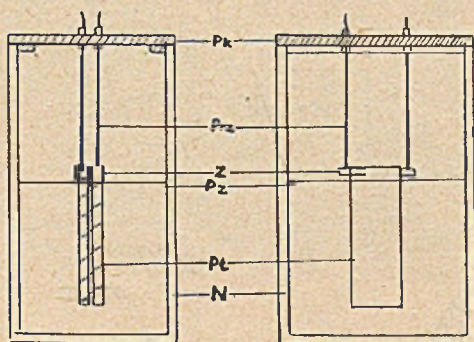
rys. 8



rys. 9



rys. 10



Rys. 11

Rys. 8. Sposób pokrywania płytek warstwą ochronną (zakreskowana warstwa ochronna).

Rys. 9. Składanie płytek. N — nić, W — wałki szklane.

Rys. 10. Sposób doprowadzania prądu do płytek.

Rys. 11. Sposób podwieszania płytek. N — naczynie, P1 — płytki wzorcowe, Pz — poziom elektrolitu, Z — zaciski, Prz — przewodnik, Pk — pokrywa.

Opis polaryzometru.

Na podstawie wyników pracy skonstruowano w Zakładzie Chemii Fizycznej P.G. przy współdziałaniu inż. L. Knocha z Zakładu Radiotechniki P.G. przyrząd umożliwiający zastosowanie naszej metody na skalę techniczną.

Przyrząd składa się z 3 zasadniczych części: regulowanego stabilizatora prądu, woltomierza — miliamperomierza lampowego i zasilaczy sieciowych.

Stabilizację prądu uzyskuje się przy pomocy pentody 6J7 pracującej w zakresie pseudonasycenia. Przez stabilizację napięcia ekranu tej lampy przy pomocy neonówki typu VR 105 uzyskuje się niezależność układu od zmiany napięcia zasilania (zmian napięcia sieci przemysłowej) oraz szeroki zakres regulacji prądu od 15 μ A do 2,5 mA. Regulację prądu skokami otrzymuje się przez przełączanie oporu w ob-

wodzie katody lampy 6J7, regulację płynną przez zmianę przedpięcia siatki pierwszej tejsze lampy przy pomocy potencjometru.

Stabilizator-regulator ma osobny zasilacz prądu stałego.

Woltomiliamperomierz lampowy pracuje w układzie mostkowym z dwiema lampami 6F6 w układzie przeciwsobnym dla prądu stałego.

Pomiar napięcia dokonywane jest przez równoległe podłączenie do zacisków wyjściowych oporowego dzielnika napięcia, przy tym odczepy są tak dobrane, aby przy nominalnym napięciu danego zakresu spadek napięcia na odczepie wynosił 500 mV.

Pomiar prądu odbywa się przez pomiar spadku napięcia na odpowiednio dobranych oporach w obwodzie anody lampy 6J7.

Zakres pomiaru napięcia wynosi od 500 mV do 5 V. Dokładność odczytu 1% (pełnego wychylenia skali). Regulację zera osiąga się przez odpowiednie ustawienie potencjometru wbudowanego na płycie czołowej przyrządu. Regulacji wskazań miliamperomierza dokonyujemy przy pomocy oddzielnego potencjometru. Do korygowania wskazań woltomierza służy potencjometr wbudowany wewnątrz przyrządu. Odczytu pomiaru dokonywane jest na przyrządzie wskazówkowym wbudowanym na płytę czołową. Szczegółowe wyjaśnienie zasady konstrukcji przyrządu ukaże się w „Przeglądzie Elektrotechnicznym“.

Schemat przyrządu przedstawia rys. 12.

Zdjęcie przyrządu przedstawione jest na rys. 13.

Część doświadczalna.

Badanie własności antykorozyjnych stali zostało przeprowadzone przy pomocy polaryzometru. Zastosowano następujące gatunki stali:

Nr 1. Stal zimno walcowana i ulepszona (1050°C) nietrawiona.

Nr 2. Stal gorąco walcowana i ulepszona (1100°C) nietrawiona.

Nr 3. Stal gorąco walcowana i żarzona (760°C) nietrawiona.

Nr 4. Stal gorąco walcowana i żarzona (760°C) trawiona.

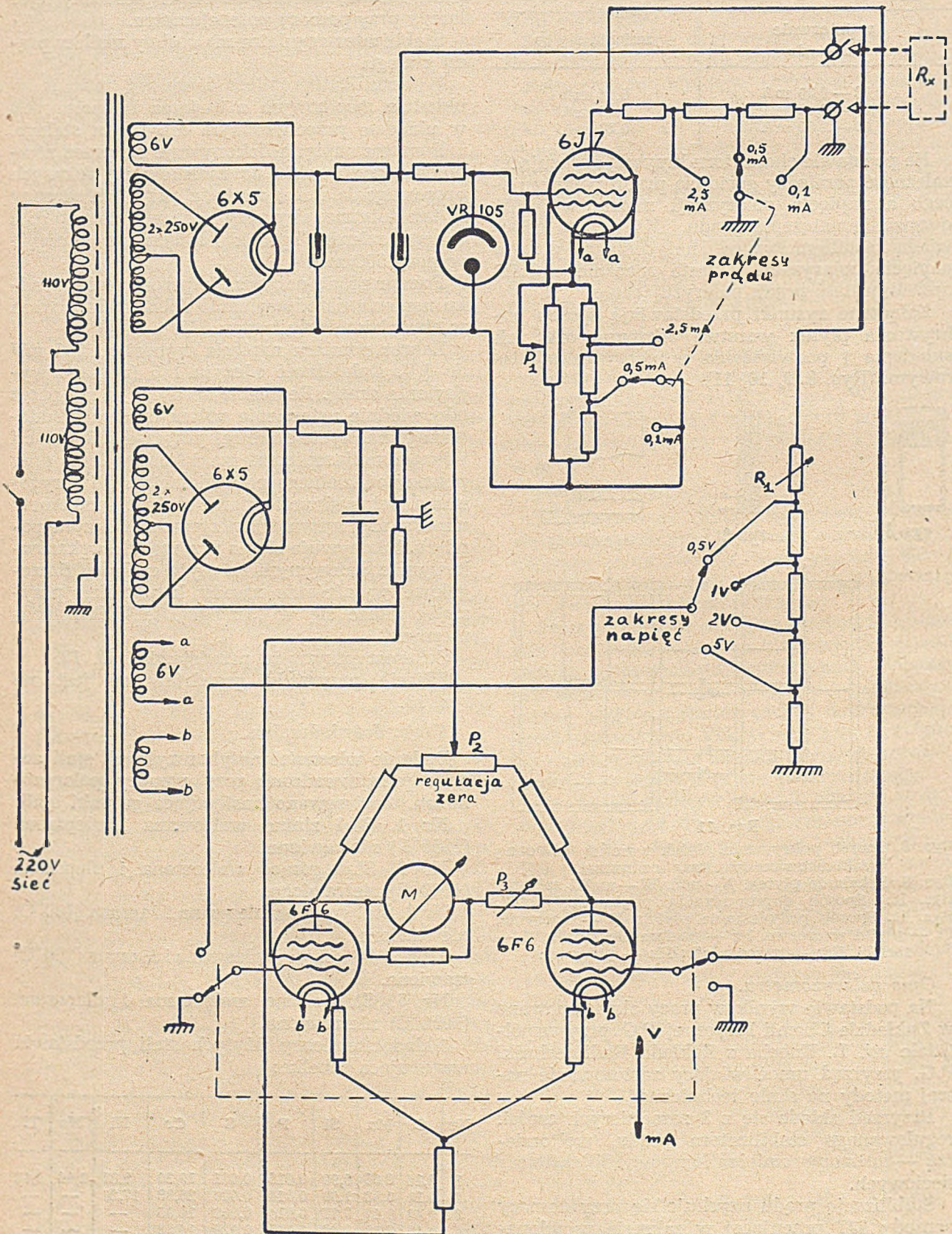
Nr 5. Stal zimno walcowana i ulepszona (1050°C) nietrawiona.

Skład chemiczny użytych stali przedstawia następująca tabela:

Nr	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
1	0,16	0,66	0,99	0,016	0,031	19,30	9,82	2,44	0,48
2	0,19	0,83	1,69	0,014	0,020	25,53	17,29	—	—
3	0,40	0,42	0,37	0,014	0,008	12,95	—	—	—
4	0,40	0,33	0,48	0,015	0,029	14,53	—	—	—
5	0,08	0,85	1,01	0,019	0,027	17,97	8,57	—	0,22

Warunki doświadczenia.

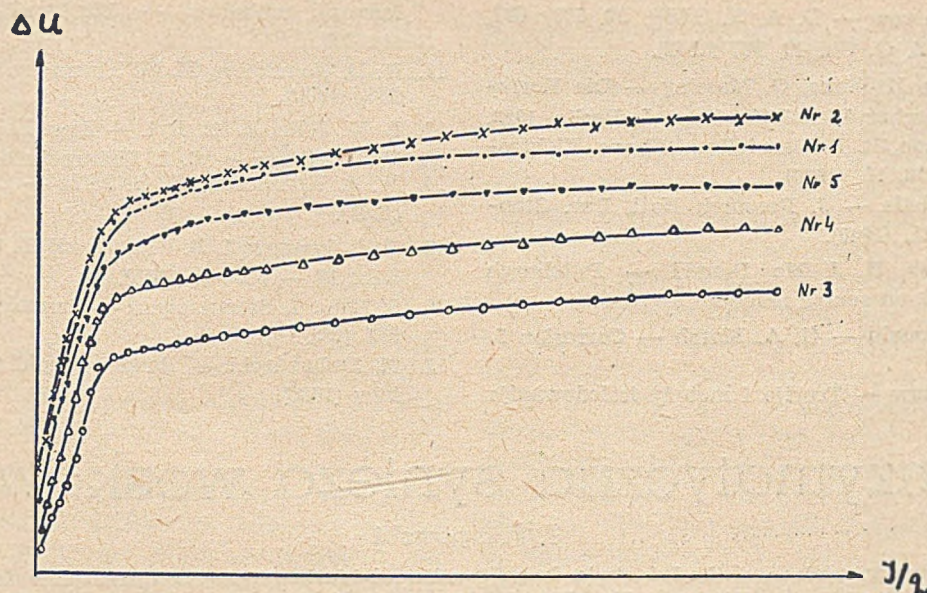
Wzorce wyszlifowano i wypolerowano. Odłuszczone przez przemycie benzenem na zimno, przechowywano przez 24 godz. w ekzykatorze nad chlorkiem wapnia.



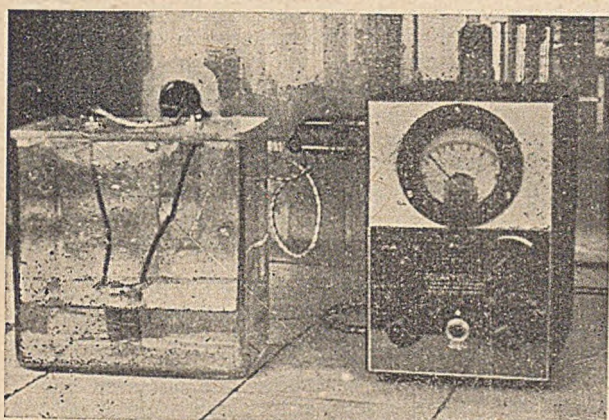
Rys. 12.

P_1 — regulacja zakresu prądu
 P_2 — regulacja zera
 P_3 — regulacja wychyleń przyrządu przy
 pomiarze prądu

R_x — zewnętrzne naczynie pomiarowe
 M — wskaźnik



Rys. 14.



Rys. 13

Wielkość powierzchni czynnej 8 cm², odległość pomiędzy wzorcami 3,2 mm, elektrolit 3% NaCl. Czas zapolaryzowania wstępnego 1 godz. gęstością prądu 0,00125 mA/cm². Czas polaryzowania jedną gęstością prądu 2,5 min. Wyniki podane w następującej tabeli są średnie z pięciu doświadczeń. Graficznie zostały przedstawione na rys. 14.

Z badanych stali stal Nr 2 jest najodporniejsza na korozję w wodzie morskiej, a Nr 3 — najmniej odporna. Ocena ta została potwierdzona przez pomiar metodą napięcia przebicia¹⁶⁾.

Metoda oceny własności antykorozyjnych stali przy pomocy pomiaru napięcia polaryzacji nadaje się do jakościowego (porównawczego) badania. Na podstawie szeregu krzywych wzorcowych zachowania się różnych stali można bardzo szybko ocenić przydatność danego gatunku stali pod względem jej własności antykorozyjnych w danym środowisku.

Ponieważ na wielkość napięcia polaryzacji wpływa szereg parametrów doświadczenia, dla otrzymania powtarzalności wyników konieczne jest bardzo ściśle przestrzeganie ustalonych warunków pomiaru. Rozrzut punktów doświadczalnych nie przekracza 5% wartości średniej w obszarze krzywej nasycenia.

Gęstość prądu polaryzującego mA/cm ²	Napięcie polaryzacji mV				
	Stal Nr 1	Stal Nr 2	Stal Nr 3	Stal Nr 4	Stal Nr 5
0,00125	385	346	74	131	329
0,0025	492	463	116	235	431
0,0050	590	581	182	326	521
0,0075	669	720	235	397	586
0,0100	706	783	295	474	641
0,0125	834	869	381	613	698
0,0150	953	978	474	787	859
0,0175	1067	1066	610	853	994
0,0200	1123	1136	681	892	1034
0,0225	1150	1178	700	914	1059
0,0250	1178	1206	717	926	1076
0,0275	1198	1234	727	938	1091
0,0300	1210	1247	730	946	1097
0,0325	1220	1257	735	953	1108
0,0350	1230	1256	740	964	1117
0,0375	1237	1263	744	969	1129
0,0413	1250	1280	755	977	1144
0,0450	1265	1288	761	985	1164
0,0500	1286	1305	769	995	1180
0,0553	1300	1326	779	1005	1188
0,0625	1316	1342	791	1012	1205
0,0678	1333	1346	799	1016	1215
0,0750	1348	1360	808	1030	1226
0,0875	1360	1389	832	1046	1243
0,1000	1386	1422	841	1068	1254
0,1125	1388	1436	862	1080	1258
0,1250	1397	1466	875	1086	1272
0,1375	1402	1484	887	1102	1280
0,1500	1409	1496	898	1117	1286
0,1625	1412	1512	907	1124	1290
0,1750	1425	1526	916	1139	1298
0,1875	1432	1518	926	1152	1302
0,2000	1440	1532	939	1161	1311
0,2125	1440	1528	947	1168	1308
0,2250	1444	1540	956	1176	1309
0,2375	1453	1540	959	1176	1307
0,2500	1451	1556	964	1172	1308

Literatura

1. U. R. Evans — An Introduction to metallic corrosion, London 1948.
2. U. R. Evans — E. Pietsch — Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Berlin 1939.
3. G. W. Akimow — Teorija i metody issledowanija korrozji metałłow Moskwa-Leningrad 1945.

4. N. D. Tomaszow — D. A. N. SSSR 52, 603, 697, 791, (1946). *Ž. O. Ch.* 12, 587 (1942).
5. O. Bauer O. Kröhnke, G. Massing — *Die Korrosion Metallischer Werkstoffe*. Tom. I. Berlin 1936.
6. I. A. Denisson, R. B. Darnielle — *Trans. Electrochem. Soc.* 76, 16, (1939).
7. R. B. Darnielle — *J. Research Natl. Bur. Standards.* 25, 421, (1940).
8. G. A. Marsh, H. J. Mc Donald — *Pittsburgh Intern. Conf. on surface reactions* 1 (1948).
9. H. J. Mc Donald — G. A. Marsh — *Corrosion* 5, 254 (1949).
10. G. W. Akimow — *Teorija i metody issledowanija korrozii metałłow* — Moskwa-Leningrad 1945 str. 353.
11. N. D. Tomaszow, M. A. Timonowa — *Ž. F. Ch.* 22, 223, (1950).
12. Ł. W. Jelin, E. Sz. Ryt. — *Zaw. Łab.* 15, 811 (1949).
13. F. R. Müller — *Z. f. Elektrochem.* 43, 812 (1937).
14. W. A. Kuzniecowa, Z. A. Joffa — *Ž. F. Ch.* 21, 201 (1947).
15. S. A. Iwanow, I. B. Ułanowski, E. Sz. Ryt — *Zaw. Łab.* 16 — 833 — (1950).
16. S. Minc, I. Szacukiewicz — *Przem. Chem.* VII (30), 592 (1951).
17. M. Dubowiecki — *Badania metalograficzne Kra-ków* (1938).

Enzymatyczna synteza wosków*)

T. Pompowski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość biochemicznej estryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych, a mianowicie kwasu stearowego, oleino wego i palmitynowego z estrem dwu-glikolowym β, β' -dihydroksyetylowym. Przy zastosowaniu mieszania, optymalnego stężenia substratów oraz dodatku aktywatorów (w postaci octanu sodu lub innych) proces estryfikacji przebiega stosunkowo szybko. Dzięki użyciu gelu krzemowego jako czynnika wiążącego powstającą w procesie wodę, wydajność procesu podniesiono do 92% licząc na uzyskany ester. Zbadano własności otrzymanych estrów przy czym stwierdzono, że estry kwasu palmitynowego i stearowego posiadają własności zbliżone do dobrych wosków.

В результате исследований показана возможность биохимической этерификации высших жирных кислот, а именно стеариновой, oleиновой и пальмитиновой с дигликоловым $\beta-\beta'$, дигидроксиэтиловым эфиром. Мешание, оптимальная концентрация реагентов или добавка активаторов, как напр. уксусного натрия и других веществ, влияют на ускорение процесса этерификации. Применением силикатного геля в качестве связывающего вещества получаемой в процессе воды можно увеличить его производительность до 92%, считая на получаемый эфир. Исследованы свойства полученных эфиров, при чем доказано, что эфиры пальмитиновой и стеариновой кислот обнаруживают сходство к доброкачественным воскам.

It has been shown that a biochemical esterification of stearic, oleic and palmitic acids with diglycol β, β' -dihydroxyethyl ester has been confirmed. A comparatively high rate of the process of esterification was obtained by mixing, by using a definite concentration of the reagents and by addition of sodium acetate or others activators. The yield of the process has been increased to 92% (on the received ester) thanks to silica gel application, which binds water derived from the process. The properties of esters thus obtained have been examined. It was confirmed that the properties of stearic and palmitic acids esters approach those of good quality waxes.

Wstęp

Praca ta jest jednym z przykładów zastosowania enzymów z rzędu lipaz do katalitycznego procesu tworzenia się estrów, z których jeden znany jest pod nazwą „diglykol stearate S.” (diethylene glycol monostearate). Estry te łączą w sobie cały szereg zasadniczych zalet zbliżających je własnościami do dobrych gatunków wosków.

Okazało się, że ester kwasu palmitynowego posiada też podobne własności do estru stearowego, natomiast ester kwasu oleinowego różni się tym od poprzednich, że posiada konsystencję płynną przy dobrych własnościach emulgujących.

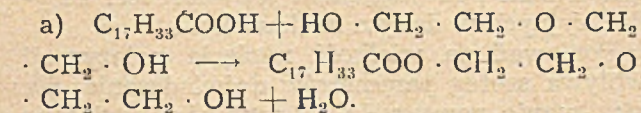
Całą pracę oparto na metodzie postępowania E. Syma, którego zasługą było poznanie przebiegu procesów enzymatycznej estryfikacji. Tą drogą uzyskał on cały szereg estrów kwasów alifatycznych oraz aromatycznych estryfikując je z rozmaitymi alkoholami i w licznych swych pracach dokładnie określił warunki postępowania podając optymalne stężenie substratów, pH roztworu, aktywatory procesu itp.

W pracy niniejszej kierowano się danymi uzyskanymi przez E. Syma a ze swej strony

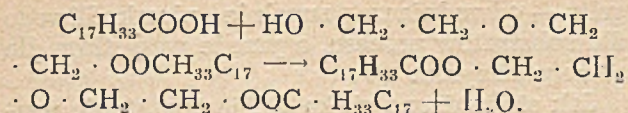
zbadano wszystkie parametry tej nowej katalitycznej syntezy w celu przeprowadzenia katalitycznej estryfikacji kwasu stearowego, oleinowego i palmitynowego z eterem dwuglikolowym przy pomocy esterazy zawartej w trzustce świnińskiej.

Jak z budowy cząsteczki eteru dwuglikolowego wynika ($\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH}$) w procesach estryfikacji będą się tworzyły dwa rodzaje estrów, a więc jedno- oraz dwu-estry albowiem obydwie grupy wodorotlenowe są ułożone symetrycznie w cząsteczce oraz mają te same funkcje i obydwie będą podlegały estryfikacji. W zależności od dobranych warunków będzie się ustalała pewna równowaga między obydwoma estrami dając w konsenkwencji mieszaninę obydwu połączeń. Procesy przebiegają według schematu:

np. dla kwasu oleinowego:



*) Praca ta oparta jest na metodach zmarłego tragicznie prof. dr E. Syma i jest zarazem hołdem dla tego wielkiego polskiego uczonego, w jego pierwszą rocznicę śmierci.

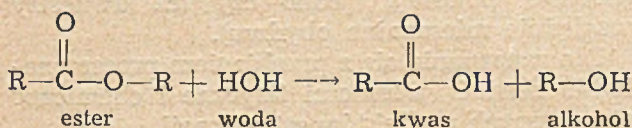


Dla kwasu stearowego i kwasu palmitynowego procesy przebiegają analogicznie.

Reakcje te są odwracalne i przy nadmiarze wody esteraza może przesunąć proces w kierunku przeciwnym, a więc w kierunku odtworzenia substratów.

Ze względu na charakter pracy, w której czynnikiem katalizującym jest enzym zawarty w trzustce świńskiej, należy zapoznać się bliżej z grupą enzymów, które noszą ogólną nazwę esteraz.

Esterazy należą do wielkiej grupy enzymów ogólnie zwanych hydrolazami. Esterazy należą do pierwszej podgrupy charakteryzującej się zdolnością rozbicia grupy $-C-O-C-$. W ogólnym schemacie proces wywołany przez esterazy wygląda następująco:



Enzymy te posiadają zdolności hydrolizowania i tworzenia estrów, a więc katalizują one związki posiadające grupy karboksylowe i hydroksylowe. Enzymy te znajdują się we wszystkich zoo-organizmach, w niektórych roślinach, a także w drobnoustrojach. Esterazy niezależnie od źródła z którego pochodzą dzielimy na dwie grupy:

I. Esterazy, które katalizują połączenie kwasów organicznych z alkoholami (lipazy).

II. Esterazy, które katalizują połączenie kwasów nieorganicznych z alkoholami.

Grupa druga podzielona jest na dwie podgrupy a mianowicie enzymy katalizujące połączenia kwasu fosforowego i alkoholu (fosfatazy) i enzymy rozszczepiające estry kwasu siarkowego (sulfatazy).

Enzym trzustkowy użyty w tej pracy należy do grupy lipaz, do której należą też bardzo specyficzne enzymy, jak cholinoesteraza, tannaza, chlorofilaza i lecytaza. Są to enzymy o specyficznym działaniu w niektórych procesach, jak np. cholinoesteraza występująca w krwi i tkance działa na acetylcholinę rozkładając ją na składniki: kwas octowy i cholinę. Proces ten jest odwracalny. Najbardziej jest jednak rozpowszechniona lipaza występująca w soku żołądkowym, trzustkowym i jelitowym, przy czym działanie tego enzymu jest o wiele bardziej różnorodne niż wyżej wymienionych. Lecytyna, acetylcholina oraz inne estry cholinowe jak również estry kwasów fenylokarboksylowych, estry chlorofilowe i feofityna odporne są działaniu lipazy. Lipaza zależnie od pochodzenia działa z różną szybkością. Bardzo duży wpływ na szybkość działania posiada poza tym temperatura oraz budowa związku, na który lipaza działa. Decy-

dujący jest tu rodzaj kwasu i alkoholu, które wchodzi w skład związku, przy czym działanie lipazy wzrasta ze wzrostem wielkości łańcucha kwasu w połączeniach alifatycznych¹⁾. Estry kwasu mrówkowego będą się najbardziej opierały działaniu lipaz, podczas gdy estry wyższych kwasów tłuszczowych są już bardzo mało odporne. Tak samo jest w wypadku połączeń aromatycznych. Estry kwasu benzoowego są bardzo odporne na działanie lipaz, zaś w miarę komplikowania się budowy drobiny kwasu, a więc przy większej ilości pierścieni, związek badany staje się pod tym względem mniej odporny. Stwierdzono, że rozkład estrów alifatycznych przebiega o wiele szybciej niż rozkład estrów aromatycznych²⁾. Duży bardzo wpływ na rozkład ma charakter wiązań. Połączenia nasycone są mniej odporne niż połączenia nienasycone. Biorąc pod uwagę estry innych kwasów organicznych stwierdzono³⁾, że mleczany ulegają łatwo rozkładowi, estry kwasu glikolowego gorzej, a estry kwasów o złożonej budowie np. dwufenyloglikolid i tetrasalicylid zupełnie się nie rozkładają. Ze względu na odwracalny charakter tych procesów podobnie będzie z katalizacją syntezy tych związków. Według E. Syma wpływ na trwałość estrów mają niezależnie od czynników wymienionych również grupy sąsiadujące z grupą estrową. Określa się to ogólnie negatywnością grup atomowych. Z tego też powodu bardzo ważnym momentem jest fakt, czy grupa karboksylowa estru jest związana z grupą wodorotlenową alkoholu pierwszo-, drugo-, czy trzeciorzędowego. Estry alkoholi pierwszorzędowych są lepiej katalizowane od alkoholi drugo- i trzeciorzędowych. Z tego również powodu kwasy dwu- czy trójkarboksylowe są bardziej odporne niż kwasy jednokarboksylowe np. tłuszczowe. Przy kwasach dwukarboksylowych szybkość rozkładu estrów jest tym większa, im większy jest odstęp między grupami $-COOH$, a więc będzie zwiększała się w następującej kolejności:

- ester malonowy
- „ bursztynowy
- „ glutarowy
- „ adypinowy itp.

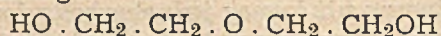
Rodzaj alkoholu w cząsteczce estru ma mniejszy wpływ na szybkość rozkładu czy też syntezy. Zależność katalizy od długości łańcucha alkoholu jest mniejsza niż miało to miejsce przy kwasie. Zdolność rozkładu spada jednakże w miarę powiększania się łańcucha. Estry alkoholi pierwszorzędowych szybciej się rozkładają od estrów alkoholi drugorzędowych, czy też trzeciorzędowych. (Lipazy nie działają na estry alkoholi trzeciorzędowych). Większy wpływ ma tu natomiast budowa rodnika alkoholowego, a mianowicie lipazy nie tak silnie atakują estry alkoholi aromatycznych jak alifatycznych. Przy estrach gliceryny stojące na krańcach grupy hydroksylowe pierwszorzędowe są szybciej uwalniane od środkowej grupy drugorzędowej.

Powyższe spostrzeżenia dotyczą wszystkich lipaz. Natomiast rodzaj alkoholu ze względu na ilość grup-OH i na sposób ich umieszczenia powoduje, że szybkość procesu rozkładu zależna jest od pochodzenia lipaz. Badając procesy chemiczne przeprowadzone katalitycznie przy użyciu lipazy z trzustki świńskiej⁴⁾ E. Sym rozwinął teoretyczne wnioski dla tego rodzaju ciał kontaktowych. Autor zakłada, że początkowo rozpuszczona lipaza w granicznej warstwie rozpuszczalnik-woda jest adsorbowana i dopiero wtedy staje się czynna. Nad kinetyką działania lipazy prowadził badania Holwerd i współpracownicy, którzy badali proces zahamowania hydrolizy trójbutyryny przez dodanie wolnych kwasów tłuszczowych do ośrodka reaktywnego.

Zjawisko to tłumaczą tym, że kwasy tłuszczowe współzawodniczą z glicerydem o miejsce na granicach warstw sąsiadujących: rozpuszczalnik-woda. Duży wkład do badań kinetyki działania lipazy włożyli P. Rona i H. Fischgold, którzy stwierdzili, że przy syntezie estrów kwasu masłowego maksimum szybkości procesu uzyskuje się przy średnich stężeniach kwasu, z powodu niszczącego działania kwasu masłowego na enzym trzustki.

Przy syntezach estrów wyższych kwasów tłuszczowych stężenie kwasu ma mniejszy wpływ na trwałość enzymu. Stwierdzili też, że kwas masłowy jest o wiele lepiej estryfikowany niż wyższe kwasy tłuszczowe i że rozgałęzienie łańcucha węglowego i istnienie podstawników w łańcuchu wpływają ujemnie na proces estryfikacji.

W pracy niniejszej użyto eteru dwuglikolowego. Jak widać związek ten rozporządza dwiema grupami — OH o charakterze alkoholu pierwszorzędowego:



W procesie katalitycznej estryfikacji okazało się, że znajdujący się w środku drobiny tlen wcale nie przeszkadza procesowi syntezy i że obydwie grupy jednakowo wiążą się w ester dając w konsekwencji przy prowadzeniu procesu mieszaninę jedno- i dwuustrów.

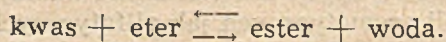
Cel pracy

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie badań w kierunku: osiągnięcia najwyższej wydajności procesu, otrzymania jednoestrów, otrzymania dwuustrów i poznania własności fizycznych i chemicznych powstałych estrów.

Możliwość zwiększenia wydajności procesu, a więc wytworzenia maksymalnej ilości estrów w oparciu o stałą równowagi procesu:

$$K = \frac{(\text{Kwas}) \cdot (\text{Eter})}{(\text{Ester}) \cdot (\text{Woda})}$$

leży w wiązaniu powstającej w procesie wody. Reakcja biegnie bowiem według schematu:



Wiążąc wodę przesuwa się reakcję w kierunku na prawo. Do tego celu używa się silika-

gelu — odwadniacza zupełnie nieszkodliwego dla substratów procesu, a przede wszystkim dla samego enzymu.

Jak stwierdzono silika-gel jest w stanie usunąć powstającą w procesie wodę lecz nie usuwa wody z samej tkanki preparatu, która jest tu czynnikiem koniecznym do prowadzenia procesu.

Możliwości wytwarzania jedno lub dwuustrów oparte są również na prawie działania mas oraz na fakcie budowy dwuglikolowego eteru. Założeniem tej części pracy było, że jeśli się użyje dużego nadmiaru kwasu, a małej ilości eteru dwuglikolowego, estryfikacja będzie szła w kierunku tworzenia się dwuustru. Natomiast przy małej ilości kwasu tłuszczowego a dużym nadmiarze eteru dwuglikolowego reakcja powinna iść w kierunku tworzenia się jednostru.

(Drogą badania ciężaru cząsteczkowego oraz analizy elementarnej można by określić, czy w procesie powstają jedno czy też dwuistry względnie mieszanina obydwu).

Dla zapoznania się z przebiegiem procesu należało zbadać własności fizyczne i chemiczne otrzymanych produktów estryfikacji.

Część doświadczalna

Do pracy zastosowano następujące preparaty:

- kwas palmitynowy ch. cz. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ f-my Merck, cięż. właściw. d-853, temp. topn. 64°C , temp. wrz. $268,5^\circ\text{C}$ (100 mm) ciężar cząstecz. 256,42.
- kwas stearowy ch. cz. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ f-my Merck, d-0,847, temp. topn. $71 - 71,5^\circ\text{C}$, temp. wrz. 383°C (100 mm) cięż. cząst. 284,47.
- kwas oleinowy ch. cz. $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH})$ f-my Merck, d-895, temp. topn. 14°C , temp. wrz. 223°C (10 mm), cięż. cząst. 282,46.
- ester dwuhydroksyetylowy techniczny $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ f-my Eastman Kodak Co, d-1.117, temp. topn. -10° , temp. wrz. $129/131^\circ\text{C}$, ciężar cząst. 106,12.

Proces estryfikacji prowadzono w 3 rozpuszczalnikach: w benzenie ch. cz. acetonie ch. cz. oraz czterochlorku węgla techn. Zanim przystąpiono do procesów katalitycznej estryfikacji zbadano rozpuszczalność substratów w wymienionych rozpuszczalnikach, a to w celu stworzenia jak najlepszych warunków dla procesów wynikających z jednorodności ośrodka. Rozpuszczalność kwasów tłuszczowych w użytych rozpuszczalnikach jest bardzo dobra, tak że dla nich kwestia doboru rozpuszczalników była obojętna. Natomiast rozpuszczalność eteru dwuglikolowego jest bardzo różna w zależności od rozpuszczalnika i przedstawia się następująco. Najlepiej rozpuszcza się eter dwuglikolowy w czterochlorku węgla, słabiej w benzenie, a najslabiej w acetonie (4,6 ml; 1,6 ml; 1,3 ml; w 100 ml rozpuszczalnika $t = 40^\circ$). W niniejszej pracy stosowano jako katalizator lipazę zawartą w trzustce świńskiej. Świeżą trzustkę podda-

no kilkokrotnemu zmieleniu na maszynce otrzymując półpłynną miazgę. Tak przygotowaną masę zadano w rozdzielaczu czterokrotną ilością chemicznie czystego acetonu i poddano wstrząsaniu przez 2 godziny. Następnie odsączono aceton od masy trzustkowej i ponownie zadano ją acetonem (3-krotną ilością) oraz wstrząsano przez dwie godziny. Czynność tę powtórzono po raz trzeci dodając acetonu w stosunku 1 : 1. Po dwugodzinnym wstrząsaniu masę trzustkową odsączono i wysuszono na bibule w temperaturze pokojowej. Tak przygotowaną suchą masę poddano mieleniu na młynku do kawy otrzymując preparat w formie drobnego proszku. Ponieważ trzustka zadana bezwodnym acetonem została pozbawiona tłuszczu, wody i innych składników w nim rozpuszczalnych, otrzymany preparat enzymatyczny można było uważać za oczyszczony w dostatecznym stopniu. W wypadku dużej ilości tłuszczu stosowano ekstrakcję eterem etylowym w aparacie Soxhleta.

Celem zbadania dzielności enzymu zastosowano badanie kontrolne preparatu posługując się do tego celu wzorcowym płynem podanym przez E. Syma.⁵⁾ Płyn wzorcowy posiadał następujący skład:

0,5 ml kwasu masłowego
5,0 ml alkoholu butylowego
rozć. do 100,0 ml benzenem

Po zmieszaniu wymienionych składników zadano płyn 5 g przygotowanego preparatu trzustkowego. Następnie odciągnięto 5 ml płynu celem zmiareczkowania go 1/10 n-alkoholowym roztworem KOH. Miareczkowanie przeprowadzono wobec tymoltaleiny. Próbkę kontrolną wiano do kolby Erlenmeyera, zakorkowano i wstawiono do termostatu w temp. 37°. Od czasu do czasu próbkę poddano wstrząsaniu. Po 24 godzinach z próbki odciągnięto 5 ml płynu i ponownie zmiareczkowano. Różnice w ilości ml zużytego ługu dała ilość kwasu masłowego, jaka uległa zestyfikowaniu. Otrzymane wyniki z poszczególnych preparatów trzustki (przygotowanych w miarę potrzeby) wskazywały, że po 24 godzinach 90 — 92% kwasu masłowego uległo estryfikacji, a więc katalizator działał sprawnie.

Tak przygotowany preparat poddano dodatkowemu badaniu na zawartość wody metodą ksylenową. Próby przeprowadzone na trzech różnych preparatach z trzech rodzajów dostarczonej trzustki wykazały przy tej samej metodzie przeróbki następujące zawartości wody:

próba pierwsza — 8,52%
próba druga — 9,75%
próba trzecia — 9,86%

Celem określenia wpływu wody w preparacie enzymatycznym na katalizę estrów jeden preparat trzustkowy otrzymany wg podanej metody wysuszono w eksykatorze próżniowym przez 24 godziny otrzymując w konsekwencji preparat o zawartości wody 0,85%. W ten sposób przygotowany preparat poddano bada-

niu na zdolność estryfikacyjną stosując do tego celu płyn wzorcowy (kwas masłowy i alkohol butylowy w benzenie). Równolegle do próby wzorcowej przygotowano próby zasadnicze oparte na substratach procesu estryfikacji rozpuszczonych w benzenie.

Próba W : 5 ml butanolu — 0,5 ml kwasu masłowego — 5 g trzustki.

Próba I : 5 g kw. palmitynowego — 1 g eteru — 5 g trzustki.

Próba II : 5 g kw. stearowego — 1 g eteru — 5 g trzustki.

Próba III : 5 g kw. oleinowego — 1 g eteru — 5 g trzustki.

W powyższych próbach pod terminem „eter“ należy rozumieć eter dwu-hydroksyetylowy. Wszystkie próby zadano 100 ml benzenu. Preparat trzustki użytej do tego celu zawierał 8,52% wody. Równocześnie nastawiono dwie próby wzorcowe, w których zastosowano trzustkę w wysokim stopniu odwodnioną; a mianowicie o zawartości 0,85% wody.

Próba W₁ : 5 ml butanolu — 0,5 ml kw. masłowego — 5 g trzustki odwodnionej.

Próba W₂ : 5 g kw. palmitynowego — 1 g eteru dwu - hydroksyetylowego — trzustki odwodn.

Z tak przygotowanych próbek pobrano 5 ml roztworu i zmiareczkowano n/10 KOH w roztworze alkoholowym. Po zmiareczkowaniu wszystkie próbki wstawiono do termostatu nastawionego na temperaturę stałą 37°C. Po 24 godzinach pobrano znów po 5 ml badanych płynów i ponownie zmiareczkowano n/10 KOH.

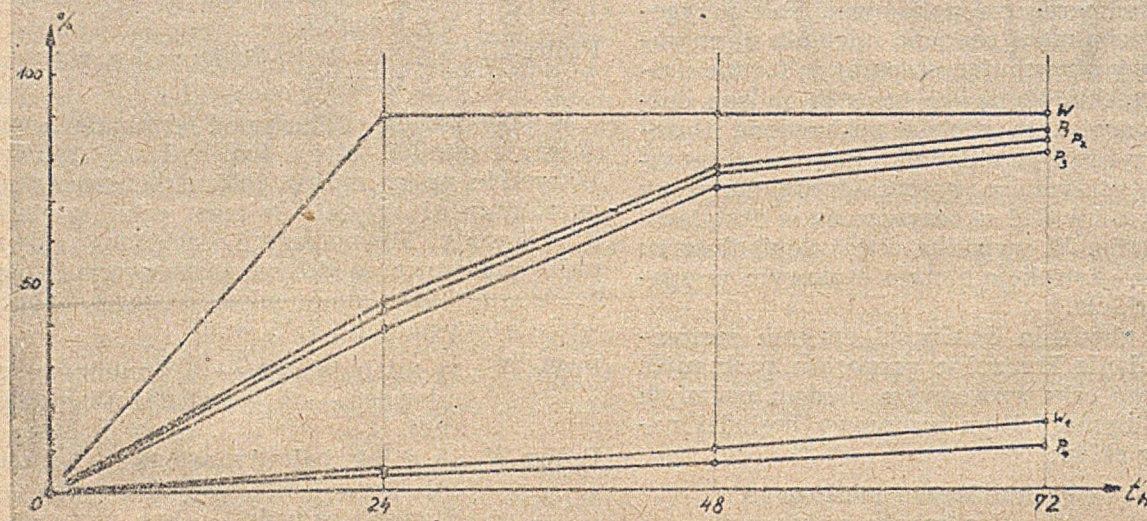
Różnica w ilości ml n/10 KOH odpowiada ilości kwasu jaka uległa estryfikacji z eterem dwuglikolowym. Wyniki miareczkowania zestawiono w tabeli 1.

Wyniki tu uzyskane potwierdzają te wszystkie spostrzeżenia, jakie poczynił E. Sym⁶⁾ na temat wpływu wody w procesie katalizacyjnej estryfikacji pod wpływem trzustki. Z wyników tych widać, że wyższa zawartość wody w trzustce zwiększa szybkość katalizy. W próbach W₁ i P_{IV} preparaty trzustkowe były prawie zupełnie odwodnione i widać z tego, że szybkość katalizy jest minimalna. Trzeba jednak zaznaczyć, że substraty przereagowane po 48 godz. i 72 godz. wykazują większe przerwy niż po 24 godzinach, co wskazuje, że zachodzi tu zjawisko autokatalizy. Wydzielająca się woda w procesie wpływa przyspieszająco. Wykresy ujmujące wyniki zawarte w tabeli Nr 1 ilustrują fakt ten bardzo dobrze. Wg E. Sym⁷⁾ wpływ wody na reakcje estryfikacyjne jest proporcjonalny w przybliżeniu do jej zawartości.

Przy dużej ilości wody w jednofazowych układach substratów aktywność esterazy zwiększa się. E. Sym tłumaczy ten fakt tym, że proces estryfikacji przebiega w koloidalnych cząsteczkach trzustki, która pod wpływem wody pęcznieje zwiększając przez to zasięg reakcji przebiegu procesu katalizy. Zaznaczyć należy,

t	0 ^h		24 ^h		48 ^h		72 ^h		
	nr próbki	Odczyn i % wagi	% przetr. w % KOH	Odczyn i % wagi	% przetr. w % KOH	Odczyn i % wagi	% przetr. w % KOH	Odczyn i % wagi	% przetr. w % KOH
Preparat A 40.055%	W	4,1	0	0,4	90,5	0,4	90,5	0,4	90,5
	P ₁	9,8	0	5,4	44,9	2,2	77,5	1,3	86,6
	P ₂	9,5	0	5,4	45,1	2,3	75,8	1,5	84,2
	P ₃	10,8	0	6,5	52,8	3,0	72,1	2,0	81,3
Preparat B 40.046%	W ₁	4,3	0	4,1	4,6	3,9	9,3	3,6	16,3
	P ₂	9,6	0	9,2	4,2	9,0	6,2	8,6	10,4

Tabela 1



że przy znikomej ilości wody proces przebiega na granicy faz: ciało stałe/trzustka + mała ilość wody spęcznienia i jednorodny roztwór substratów. Przy większej ilości wody w fazie ciekłej złożonej: trzustka + woda spęcznienia, woda + jednorodny roztwór substratów w rozpuszczalniku organicznym.

Użytych rozpuszczalników organicznych nie poddawano specjalnemu odwodnieniu tak, że mimo swojej jednorodności posiadały one pewną ilość wody, która ma również wpływ na sam przebieg procesu, gdyż rozpuszczalnik nasycony wodą nie odwadnia trzustki. Jak zaznaczono, woda wpływa na zwiększenie się cząsteczki preparatu esterazy powodując pęcznienie, a więc zwiększenie czynnej objętości. W przeprowadzonych w tej pracy badaniach stwierdzono, że można zwiększyć wydajność procesu przez dodanie niedużej ilości czynnika odwadniającego do próbki, w której już ustała reakcja estryfikacji, a więc układ uzyskał już pewną stałą K. Nowa porcja kwasu i eteru dwuglikolowego ulega estryfikowaniu. Do doświadczenia tego użyto jako substancji odwadniającej gelu krzemowego. (Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2).

Sporządzono trzy próbki nr I, II, III o następującym składzie:

Próbka nr I : 15 g kw. palmitynowego — 2 ml eteru dwuglik. — 10 g trzustki.

Próbka nr II : 15 g kw. stearowego — 2 ml eteru dwuglik. — 10 g trzustki.

Próbka nr III : 15 g kw. oleinowego — 2 ml eteru dwuglik. — 10 g trzustki.

Wszystkie próbki rozpuszczono w 400 ml ch.

cz. benzenu. Do miareczkowania brano każdorazowo po 5 ml próbki miareczkując n/10 KOH w roztworze alkoholowym przy zastosowaniu tymoloftaleiny jako wskaźnika. Jak w tabeli zaznaczono brane były pod uwagę trzy rozpuszczalniki: benzen, czterochlorek węgla oraz aceton. Wszystkie te rozpuszczalniki dobrze rozpuszczają kwasy tłuszczowe, przy czym najlepszy jest benzen, a najgorszy aceton. Rozpuszczalność eteru dwuglikolowego w wymienionych rozpuszczalnikach jest nieduża, a najlepszym rozpuszczalnikiem jest czterochlorek węgla, najgorszym zaś aceton. Rozpuszczalność eteru w wymienionych rozpuszczalnikach jest jednak wystarczająca dla prowadzenia procesu estryfikacji.

Bardzo ważną rolę w doborze rozpuszczalników ma również zdolność rozpuszczania przez nie powstających produktów estryfikacji. Jak wykazały badania, rozpuszczalność powstających estrów jest bardzo dobra, przy czym maleje ona przy zawartości wody a wzrasta wraz z temperaturą.

Celem doboru najlepszego rozpuszczalnika dla procesu estryfikacji przygotowano trzy próbki o następującym składzie:

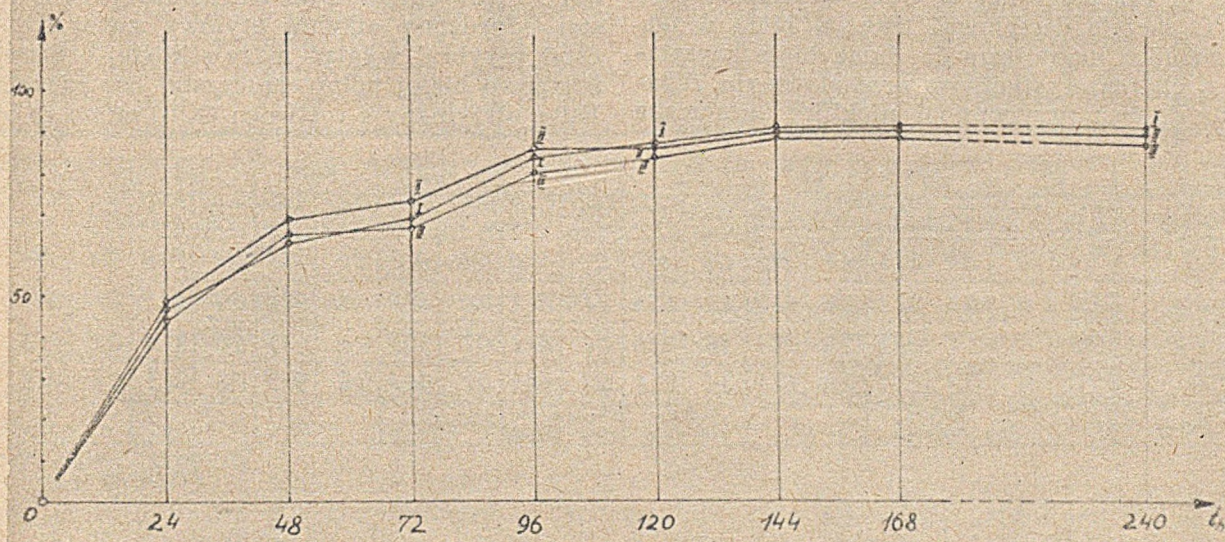
P. I : 15 g kw. stearowego — 2 ml eteru dwuglikolowego — 5 g trzustki w 400 ml CCl₄.

P. II : 15 g kw. stearowego — 2 ml eteru dwuglikolowego — 5 g trzustki w 400 ml CH₃COCH₃.

P. III : 15 g kw. stearowego — 2 ml eteru dwuglikolowego — 5 g trzustki w 400 ml C₆H₆.

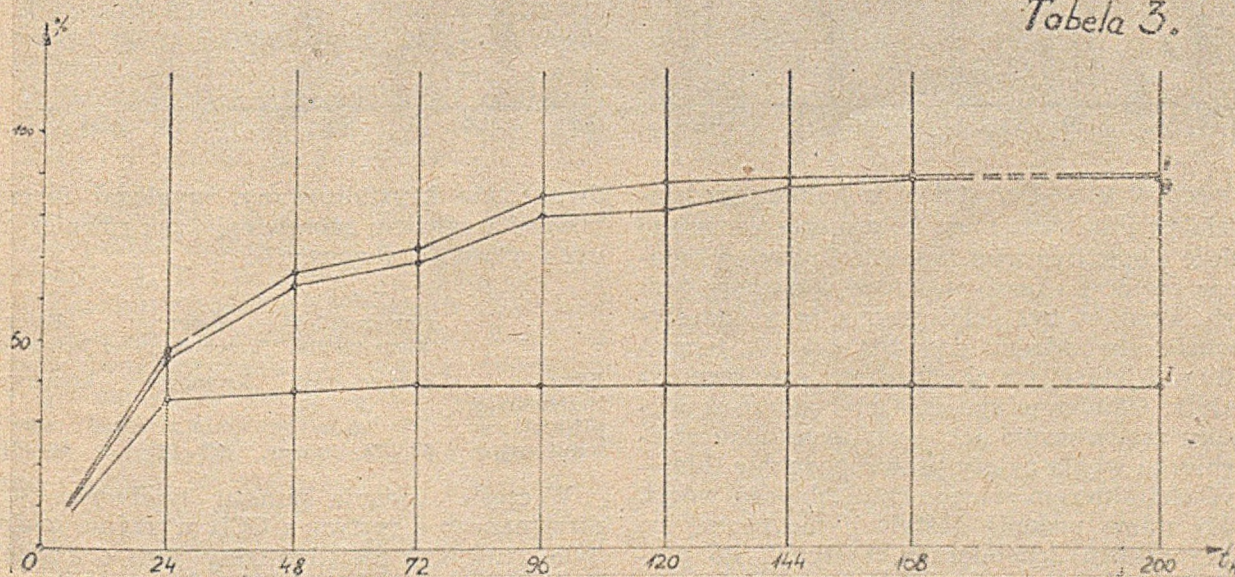
t	0 ⁿ		24 ⁿ		48 ⁿ		72 ⁿ		96 ⁿ		120 ⁿ		144 ⁿ		168 ⁿ		240 ⁿ	
Nr próby	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu
I	70	0	37	47,1	2,6	629	2,2	686	1,1	842	0,9	871	0,6	915	0,6	915	0,6	915
II	69	0	3,6	47,9	2,2	680	1,9	724	1,0	855	0,9	870	0,6	913	0,6	913	0,7	900
III	7,1	0	3,9	45,0	2,5	647	2,3	67,6	1,4	803	1,1	845	0,75	89,5	0,75	89,5	0,8	89,5
Uwagi									Dodano 2cm ³ eteru.		Dodano 1cm ³ eteru.		Dodano gela.		Dodano gela 1 cm ³ eteru.			

Tabela 2.



t	0 ⁿ		24 ⁿ		48 ⁿ		72 ⁿ		96 ⁿ		120 ⁿ		144 ⁿ		168 ⁿ		200 ⁿ	
Nr próby	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu	Odczynt. cm ³ n/10 KOH	% przetr. kwasu
PI	71	0	4,6	36,2	4,4	38,0	4,3	39,4	4,3	39,4	4,3	39,4	4,3	39,4	4,3	39,4	4,3	39,4
PII	6,9	0	3,6	47,9	2,3	66,5	1,9	72,4	1,0	85,5	0,8	88,3	0,7	89,7	0,65	90,5	0,65	90,5
PIII	7,1	0	3,8	46,5	2,6	63,3	2,2	69,0	1,4	80,3	1,3	81,6	0,9	87,2	0,8	90,2	0,8	90,2
Uwagi									Dodano 2cm ³ eteru.		Dodano 1cm ³ eteru.		Dodano 1cm ³ eteru.					

Tabela 3.



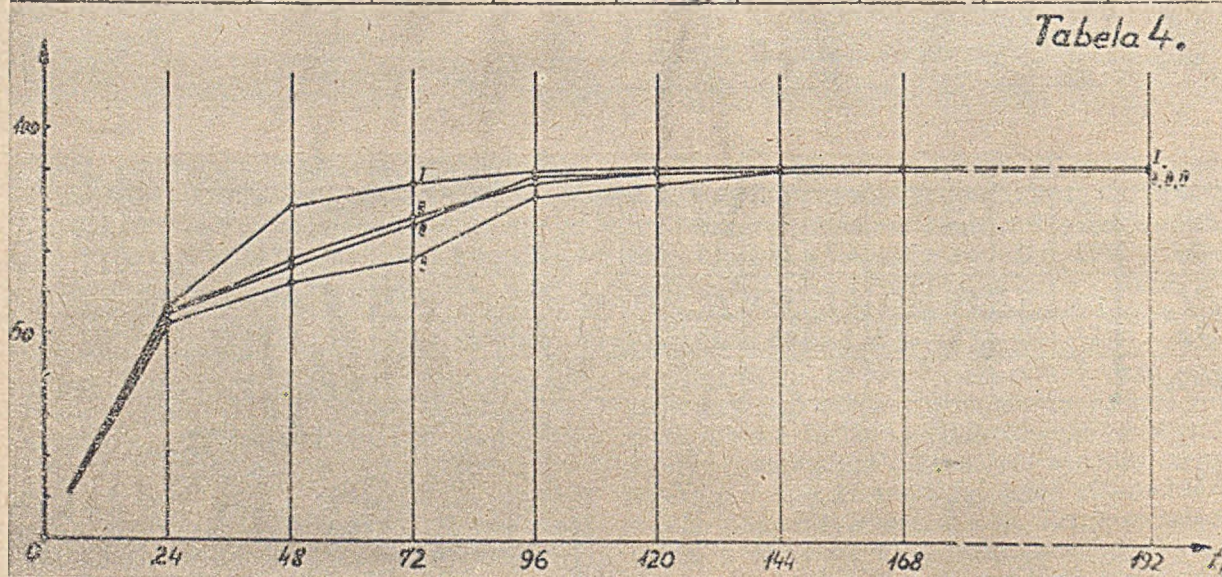
Do miareczkowania pobrano każdorazowo po 5 ml próbki miareczkując n/10 KOH w alkoholowym roztworze przy zastosowaniu tymofoaleiny jako wskaźnika. Następnie próbki wstawiono do termostatu w temp. 37°C pobie-

rając co 24 godz. po 5 ml roztworu dla stwierdzenia stopnia estryfikacji. Wyniki miareczkowania przedstawiono w tabeli 3 i wykresie 3. Jak wynika z badania najgorszym okazał się czterochlorek węgla, gdyż już po 72 godz. kata-

lizator przestał działać zupełnie, podczas gdy ten sam katalizator w roztworze benzenowym i acetonowym działał zupełnie sprawnie. Po przeprowadzeniu estryfikacji przesączono poszczególne roztwory przez bibułkę celem oddzielenia trzustki, a następnie w kolbie destylacyjnej odpędzono rozpuszczalniki otrzymując po oziębieniu jednolitą masę stałą złożoną z powstałego estru i z nadmiaru niezestryfikowanego kwasu tłuszczowego. Przy oddestylowaniu próbki rozpuszczono w CCl_4 w temperaturze 87°C zaczęła destylować frakcja, która w odbieralniku krystalizowała dając białe kryształy o charakterystycznym aromatycznym zapachu. Zapach przypominał niektóre organiczne

na zimno, podczas gdy powstały ester rozpuszcza się w alkoholu etylowym na gorąco, a na zimno krystalizuje w formie drobnokrystalicznej. Krystalizacja w temp. 10°C przebiega prawie ilościowo. Otrzymane kryształy przesączono na lejku Buchnera, przemyto alkoholem etylowym i poddano dla dokładnego oczyszczenia powtórnej krystalizacji. W ten sposób otrzymano masę drobnokrystaliczną związaną z alkoholem etylowym w formie „pochodnej krystalicznej”. Przez ogrzanie do temperatury 75°C został odpędzony alkohol etylowy związany, a ester przybrał wygląd masy szklistej o barwie kremowo białej półprzezroczystej bez zapachu. Ester otrzymany z roztworu CCl_4 , mimo że był

t	0 ⁿ		24 ⁿ		48 ⁿ		72 ⁿ		96 ⁿ		120 ⁿ		144 ⁿ		168 ⁿ		192 ⁿ	
Nr próby	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru	Odsyft. cm ³ / 100 g	% przez eteru
PI	6,9	0	3,0	56,6	1,3	81,2	0,9	87,0	0,6	90,0	0,6	91,0	0,6	91,5	0,6	91,5	0,6	91,5
PII	7,0	0	3,3	52,8	2,6	62,7	2,2	68,5	1,1	84,1	0,9	87,1	0,65	90,6	0,6	91,3	0,6	91,3
PIII	7,0	0	3,1	55,7	2,2	68,5	1,5	78,5	0,9	87,1	0,7	90,0	0,6	91,3	0,6	91,3	0,6	91,3
PIV	7,0	0	3,1	55,7	2,3	67,1	1,6	77,1	0,8	88,5	0,7	90,0	0,6	91,3	0,6	91,3	0,6	91,3
Uwagi			Dodano 2cm ³ eteru				Dodano 4cm ³ eteru		Dodano 1cm ³ eteru i 0,5g pola									



chloropochodne. Pozostałość w kolbie przedstawiała się jako zbita masa koloru czekoladowego o dość nieprzyjemnym zapachu. Próby wykonane w acetonie i benzenie nie wykazywały tych cech. Produkt był jaśniejszy, a przy oddestylowaniu stwierdzono wyraźną granicę temperatury, w której został odpędzony cały rozpuszczalnik. Odmienne zjawiska zachodzące w wypadku zastosowania jako rozpuszczalnika czterochlorku węgla należy prawdopodobnie tłumaczyć charakterem samego czterochlorku węgla, który mimo podania destylacji nie okazał się odczynnikiem „chemicznie czystym”. Po procesie odpędzenia rozpuszczalnika z kolei przystąpiono do oddzielenia estru od niezestryfikowanego kwasu tłuszczowego i eteru. Wykorzystano tu fakt, że kwas tłuszczowy oraz eter dwuglikolowy łatwo się rozpuszczają w alkoholu etylowym zarówno na gorąco jak

dwukrotnie krystalizowany, wyglądał inaczej tak pod względem zabarwienia, jak również innych własności fizycznych:

	Ester z czterochlorkiem węgla	Ester z acetonem	Ester z benzenem
Barwa	ciemno szara	kremowa	kremowa
liczba kwas.:	2	0	0
pH-rozt.	5,0	6,9	6,9
temp. topn.	68—72 ⁿ niewyr.	62—64 ⁿ	62—64 ⁿ

W czasie badania punktu topliwości estru otrzymanego z roztworu CCl_4 wyraźnie można było zauważyć niejednorodny jego charakter. Obok dużej zwartej masy występowały drobne skupienia innej fazy różniącej się własnościami np. temperaturą topnienia. W związku z wyżej podanymi badaniami wyeliminowano CCl_4 jako rozpuszczalnik, natomiast do dalszej pracy użyto benzenu. Benzen użyty był chemicznie

czysty. Dobrze również w reakcjach estryfikacji działał aceton.

Jak już podano proces estryfikacji kwasów tłuszczowych z eterem dwuhydroksyetylowym pod wpływem esterazy z trzustki świńskiej, przebiega w fazie wodnej spęcznienia tej trzustki. Spęcznienie trzustki nastąpiło pod wpływem zawartej oraz powstającej wody. Preparat trzustki w zależności od rodzaju rozpuszczalnika znajdował się na dnie naczynia (przy użyciu $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ i C_6H_6) lub też pływał na powierzchni (przy użyciu CCl_4). Nie bez wpływu jest sposób przeprowadzenia estryfikacji zwłaszcza, jeśli się zważy, że zależnie od warunków roztwór substratów w różnym stopniu będzie dyfundował do fazy spęcznienia preparatu trzustki. Dlatego też w pracy tej przeprowadzono badania z 4 próbkami o analogicznym składzie w różnych warunkach.

Wszystkie 4 próbki miały następujący skład:

15 g kw. stearowego - 2 g eteru - 5 g trzustki w 400 ml C_6H_6 .

Próbka P.I: poddano ją mieszaniu za pomocą mieszadła obracanego niskoobrotowym motorkiem elektrycznym.

P. I:	5 g kw. stearowego	— 1 g eteru	— 10 g trzustki	— 400 ml. benzenu
P. II:	10 g kw. stearowego	— 2 g eteru	— 10 g trzustki	— 400 ml benzenu
P. III:	20 g kw. stearowego	— 4 g eteru	— 10 g trzustki	— 400 ml benzenu
P. IV:	30 g kw. stearowego	— 6 g eteru	— 10 g trzustki	— 400 ml benzenu

Próbka P. II: umieszczono ją w kolbie Erlenmeyera z dnem o powierzchni $p = 125 \text{ cm}^2$.

Próbka P.III: umieszczono ją w kolbie z dnem o powierzchni $p = 600 \text{ cm}^2$.

Próbka P. IV: umieszczono ją w kolbie płaskodennej z dnem o wymiarach $28 \text{ cm} \times 28 \text{ cm} = 784 \text{ cm}^2$.

W próbce P.I możliwość dyfuzji substratów procesu do preparatu trzustkowego była największa.

W próbkach P.II, P.III i P.IV nie zastosowano mieszania.

Preparat trzustki po przygotowaniu w sposób już podany poddano przesianiu na rzadkim sicie odrzucając grubszą tkankę. Wszystkie cztery próbki wstawiono do termostatu o temperaturze 37°C i poddawano co 24 godz. miareczkowaniu $n/10\text{KOH}$ dla zbadania stopnia zestryfikowania. W czasie estryfikacji dodawano eteru dwuglikolowego w równych ilościach i w tym samym czasie dla zachowania tego samego stężenia substratów procesu. Wyniki badania umieszczono w tabeli 4. Uzyskane wyniki obrazuje też wykres 4. Jak widać w zestawieniu najszybciej ulegała estryfikacji próbka P.I, poddana intensywnemu mieszaniu.

Próbki P.III i P.IV wprowadzić nie były mieszane, lecz na skutek rozłożenia katalizatora na dużej powierzchni dna naczynia substraty mogły dobrze dyfundować do centrów aktywnych katalizatora.

Próbka P.II o najmniejszej powierzchni zetknięcia się katalizatora z substratem potrze-

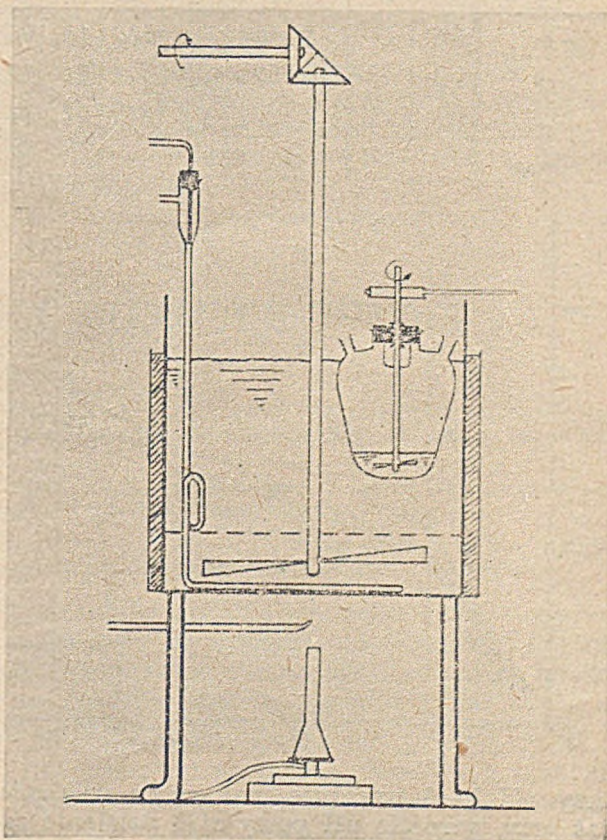
bowiała najdłuższego czasu dla osiągnięcia równowagi procesu.

Schemat urządzenia zastosowanego do estryfikacji z mieszaniami przedstawia rysunek 1.

Bardzo ważnym zagadnieniem dla oznaczenia optymalnych warunków procesu estryfikacji kwasu tłuszczowego z eterem dwuglikolowym jest oznaczenie wpływu stężenia substratów na szybkość procesu. Zagadnienie to dotyczy głównie stężenia kwasu tłuszczowego, ponieważ jak wykazały badania wstępne większe stężenia eteru dwuglikolowego działają zabójczo na enzymy zawarte w trzustce. Już 10 ml eteru w 400 cm^3 acetonu wstrzymywało działanie katalizatora. Zastosowano więc małe stężenie eteru, a w miarę zużywania się tegoż na skutek wiązania się z kwasami, dodawano małe jego porcje. Najlepszą kontrolą dla dozowania eteru jest zmiana liczby kwasowej ośrodków.

Celem znalezienia optymalnych warunków stężenia substratów sporządzono 4 próbki o różnych stężeniach kwasu stearowego, przy czym eter dodawano w stosunku proporcjonalnym do zawartości kwasu. Próbki przedstawiały się następująco:

Wszystkie próbki umieszczono w kolbach Erlenmeyera o jednakowych wymiarach i wstawiono do termostatu o temp. 37°C . Próbki nie



Rys. 1

były mieszane, a jedynie co pewien czas wstrząsane. Kontrolę szybkości estryfikacji przeprowadzono w sposób analogiczny jak w próbach poprzednich. Preparat trzustki był standaryzowany przez przesianie i odrzucenie części grubszych. Do miareczkowania pobierano każdorazowo 5 ml próbki. Wyniki uzyskane w tych badaniach przedstawia tabela 5 i wykres 5. Wykres 5 wyraża zależność szybkości estryfikacji od stężenia kwasu przy $t = \text{constans}$. Jak widać z zestawienia zbyt małe i zbyt duże stężenie kwasów tłuszczowych wpływa ujemnie na szybkość estryfikacji. Stężenie optymalne mieści się w granicach 10 do 20 g kwasu tłuszczowego na 400 cm³ benzenu. Potwierdzają to też wyniki zawarte w tabelach 3 i 4, gdzie stosowano 15 g kwasu na 400 cm³ rozpuszczalnika. Spadek szybkości procesu estryfikacji ze wzrostem stężenia kwasu tłuszczowego tłumaczy fakt, że działanie esterazy jest wybitnie zależne od stężenia jonów wodorowych. Jak podaje Schwab optimum działania lipazy trzustki leży przy pH 7—8.

Zależność tę ujęto w następującą tabelę:

Zależność stałej szybkości K lipazy trzustki od pH:

pH:	2,17	3,74	5,49	7,01	7,78	8,50
K:	0	0	0,00737	0,01218	0,01513	0,01249

Z zestawienia powyższego widać, że przy niskich pH lipaza trzustki zupełnie nie działa,

nie niedużych ilości octanu sodu uaktywnia proces estryfikacji, a mianowicie octan sodu jak również sole sodowe kwasów żółciowych podnoszą wartość pH przesuując ją do granic optymalnych dla procesu estryfikacji. Te same własności posiadają sole sodowe kwasów tłuszczowych.

Wszystkie wymienione połączenia jako sole silnych zasad i słabych kwasów oddziałują alkalicznie, a więc podnoszą pH roztworu⁸⁾.

Produkty syntezy

A. Estry kwasu stearowego.

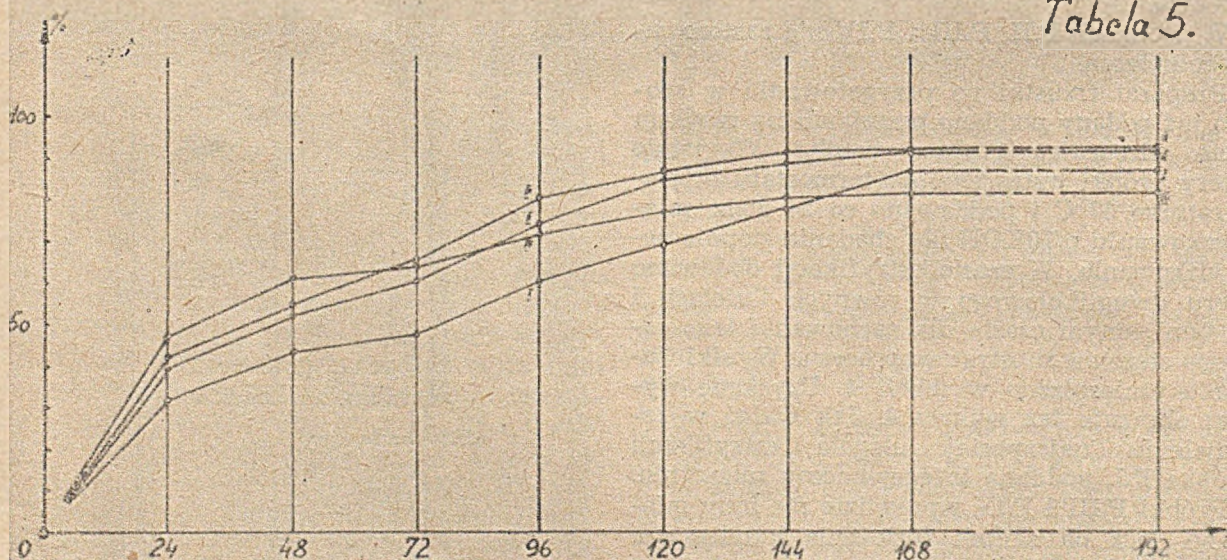
Jak już podano w części teoretycznej w procesie estryfikacji zależnie od sposobu prowadzenia procesu może powstać jedno- lub dwu-ester. W zasadzie jednak na skutek wtórnych procesów nawet przy ścisłym zachowaniu warunków powstaje mieszanina tych estrów o rozmaitym składzie procentowym.

W warunkach prowadzenia procesu, podanych powyżej (tabela 2), powstały produkt był mieszaniną obu estrów w stosunku ok. 1 : 1, co potwierdziło badanie ciężaru cząsteczkowego oraz analiza elementarna.

Powstały produkt oddzielono od nieprzereagowanych substratów przez zadanie całej masy 96,7% alkoholem etylowym. Poprzednio przesączono i oddzielono preparat trzustki oraz oddestylowano rozpuszczalnik. Po zadaniu alkoholem zawartość kolby ogrzano do temp.

t	0 ^h		24 ^h		48 ^h		72 ^h		96 ^h		120 ^h		144 ^h		168 ^h		192 ^h	
Nr próbki	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu	Objętość emulsji cm ³	% kwasu
PI	2,3	0	1,5	32,0	1,5	43,5	1,2	47,7	0,9	60,7	0,7	69,5	0,5	78,0	0,3	86,8	0,3	86,8
PII	4,6	0	2,8	39,1	2,2	52,2	1,8	60,7	1,2	74,1	0,7	84,9	0,5	89,0	0,4	91,1	0,4	91,1
PIII	9,3	0	5,4	42,0	4,2	54,8	3,2	65,6	1,8	80,5	1,2	87,0	0,8	91,3	0,75	91,3	0,75	91,3
PIV	13,6	0	7,2	47,0	5,3	61,0	4,8	64,7	3,8	72,0	3,0	77,7	2,6	80,7	2,5	81,5	2,5	81,5
Uwagi																	Dobrano: 0,2 mm eteru	

Tabela 5.



przy pH 7—8 uzyskuje maksimum działania, zaś przy wzroście pH powyżej 8 działanie zaczyna spadać. Potwierdza to też fakt, że doda-

50°C. W warunkach tych nastąpiło całkowite rozpuszczenie substancji tak nieprzereagowanej jak i powstałego estru. Lekkie

zmętnienie pochodzące od resztek preparatu trzustkowego zaabsorbowano na węglu aktywnym. Po przesączeniu w miarę oziębienia krystalizował osad o dużej objętości. Osad ten po 24 godz. odsączono na lejku Büchnera. W przesączu pozostały nieprzereagowane substraty rozpuszczalne w alkoholu etylowym na zimno, podczas gdy na sączku pozostał ester nierozpuszczalny na zimno w alkoholu etylowym. Masa krystaliczna estru wiązała dużą ilość alkoholu, przy czym, jak wykazało przybliżone badanie, ilość alkoholu związanego z masą estru jest ilością stałą i wynosi licząc na masę 1:3 (ester: alkohol). Alkohol ten wykazuje bardzo dużą prężność par, tak, że po paru dniach ester stracił alkohol i przeszedł w formę bezpostaciową. Po stopieniu ester przybrał formę masy szklistej półprzezroczystej o barwie kremowo białej i dość twardej.

Zbadano własności fizyczne produktu:

punkt kroplenia według Ubbelohde'a 62/64°C
ciężar właściwy 0,96 g/cm³
pH ok. 6
zapach słaby tłuszczowy.

Ester spala się bardzo łagodnie płomieniem kopącym nie pozostawiając śladu popiołu. Ciężar cząsteczkowy 510.

Z wyliczenia wynika, że ciężar cząsteczkowy jednoestru kwasu stearowego wynosi 372,35 dwuestru — 639,08, a więc uzyskany produkt jak wskazuje jego ciężar cząsteczkowy był mieszaniną obu estrów. Średni ciężar cząsteczkowy mieszaniny w stosunku 1:1 wynosi bowiem 505. Potwierdziła to też analiza elementarna:

Wartości teoretyczne:		Produkt uzyskany:
jednoester:	dwuester:	
C 70,8	75,1	73,0—73,6
H 11,8	12,05	11,8—12,0
O reszta	reszta	

Średnia zawartość C dla jedno- i dwuestru . . . 72,95%
" " H " " " . . . 11,93%

Z innych własności na uwagę zasługuje doskonała rozpuszczalność otrzymanego estru w

parafinie, powstaje przy tym homogeniczna kompozycja o wyższej temperaturze topnienia niż parafina. Ester emulguje bardzo dobrze wodę dając masę o barwie kremowej. Emulsja jest trwała. Zdolność emulgowania można znacznie powiększyć dodając do wody nieco gliceryny.

B. Ester kwasu oleinowego.

Oddzielenia tego estru od pozostałej ilości kwasu tłuszczowego nie można było przeprowadzić w sposób analogiczny jak podano w punkcie A., bowiem ester ten jest na zimno rozpuszczalny w alkoholu. Nawet przy oziębieniu do temperatury — 10°C nie wydzielał się.

Ester ten ma silne własności emulgowania w wodzie tak, że próba oddzielenia estru od kwasu oleinowego drogą zamiany kwasu na sól sodową (mydło) i następane wysolenie zawiodła.

W każdym razie można stwierdzić, że ester kwasu oleinowego jest ciałem płynnym, posiada silne własności emulgacyjne, a otrzymana emulsja jest bardzo trwała.

H. Bennett⁹⁾ opisuje dokładnie zastosowanie techniczne produktu pod nazwą diglycol stearate S (diethylene glycol monostearate), który jest jednoestrem kwasu stearowego i eteru dwuglikolowego. Jak wynika z powyższego ester ten znalazł bardzo szerokie zastosowanie w technice.

Literatura

1. E. Sym: Enzymologia den Haag, I, 156, (1936).
2. E. Sym: und W. Świątkowska: Enzymologia den Haag, II, 79, (1937).
3. E. Sym: Biochem. Zeitschr., Bd. 258, (1933).
4. St. J. Przyłęcki und E. Sym: Enzymologia den Haag, VI, 135, (1939).
5. E. Sym: Biochem. J., XXX, 4, 609, (1936).
6. E. Sym: Enzymologia den Haag, II, 107, (1937).
7. E. Sym: Biochem. Zeitschr., 250, 19, (1931).
8. E. Sym: Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych, XI, 406, (1936).
9. H. Bennett: Commercial Waxes (1947).

Spektrofotometria absorpcyjna

St. Gross

Omówiono zastosowanie spektrofotometrii absorpcyjnej w analizie cząsteczkowej substancji chemicznych, zarówno przy oznaczeniach jakościowych jak ilościowych ze specjalnym uwzględnieniem związków organicznych.

Рассмотрено применение абсорбционной спектрофотометрии в молекулярном анализе химических веществ, в качественном, как и в количественном, с особым учетом органических соединений.

The application of absorption spectrophotometry in molecular analysis of chemical substances for quantitative and qualitative determination with special reference to organic substances has been discussed.

Wstęp

Nim przystąpimy do omawiania właściwego tematu wyliczymy pobieżnie sposoby prowadzenia analizy cząsteczkowej metodami widmowymi.

Przy pomocy badania widma promieniowania wysyłanego przez różnego rodzaju pobudzone do świecenia substancje możemy wnioskować o pierwiastkowym składzie chemicznym

tych substancji. Okazało się, że analiza cząsteczkowa może być prowadzona w analogiczny sposób, jak analiza pierwiastkowa, a więc na drodze badania zarówno widm emisyjnych jak i absorpcyjnych.

Długości fal widm cząsteczkowych zawierają się w szerokich granicach widma elektromagnetycznego. Widma emisyjne cząsteczkowe wzbudzone termicznie zbadane zostały dopiero dla

najprostszych przeważnie dwuatomowych cząsteczek m. in. H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 i in. Specjalnym rodzajem widm cząsteczkowych emisyjnych są widma fluorescencyjne szeroko obecnie badane.

Innym ważnym rodzajem widm są widma Ramana będące wynikiem specyficznego rozpraszania światła przez cząsteczki. Jednak najlepiej obecnie poznana jest dziedzina cząsteczkowych widm absorpcyjnych. Dlatego też wydaje się pożyteczne omówienie spektrofotometrii absorpcyjnej w postaci specjalnie temu zagadnieniu poświęconego artykułu.

Widma absorpcyjne

Energia doprowadzona do cząsteczki chemicznej może wzbogacić poziom jej energii rotacyjnej, wibracyjnej lub elektronowej (walencyjnej).

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_w + \Delta E_r$$

$$\Delta E = Ve = h\bar{\nu} \left(\frac{1}{\text{sek}} \right) = hc\nu \left(\frac{1}{\text{cm}} \right);$$

$$\nu \left(\frac{1}{\text{cm}} \right) \cdot \lambda \text{ (m}\mu\text{)} = 10^7$$

ΔE — zmiana energii

V — napięcie

e — ładunek elektronu

$\bar{\nu} \left(\frac{1}{\text{sek}} \right)$ — częstość drgań

$\nu \left(\frac{1}{\text{cm}} \right)$ — liczba falowa

c — prędkość światła

λ — długość fali

Pochłanianie energii w każdym z tych wypadków jest ściśle skwantowane i dawki energii pobranej przez cząsteczkę są dla niej charakterystyczne. Zależą one od obecności w cząsteczce charakterystycznych ugrupowań elektronowych warunkujących wiązanie chemiczne lub też od mechanicznych własności cząsteczki. Poszczególne kwanty energii elektromagnetycznej powodują ściśle określone pobudzenie cząsteczki pochłaniającej. W całej masie cząsteczek jednego rodzaju biorących jednoczesny udział w pochłanianiu obserwuje się wzbudzenie różnych cząsteczek do różnych wyższych stanów energetycznych.

W rezultacie zsumowania szeregu tych procesów zachodzących w poszczególnych cząsteczkach powstaje widmo absorpcyjne charakterystyczne dla danego związku chemicznego. Widmo więc absorpcyjne każdej cząsteczki chemicznej jest jej indywidualną specyficzną ce-

chą, na podstawie której cząsteczka ta może być rozpoznana. Fakt ten stanowi podstawę spektrochemicznej analizy jakościowej. Jeśli cząsteczka chemiczna absorbuje tylko małe kwanty energii rzędu 0,001 — 0,01 eV, w jej widmie obserwujemy jedynie prążki absorpcyjne leżące w dalekiej podczerwieni, a przypisywane zmianom tylko rotacyjnej energii cząsteczki⁴⁾.

Badanie widm w dalekiej podczerwieni wkracza częściowo w zakres bardzo krótkich fal radiowych, dostępnych dopiero w ostatnich latach, tzw. radiospektroskopii. (Pierwszy kongres poświęcony radiospektroskopii odbył się w sierpniu 1950 r. w Amsterdamie).

Zmiany energii wibracyjnej (oscylacyjnej) wymagają doprowadzenia energii rzędu 0,1 eV. Każda przemiana energii oscylacyjnej jest zazwyczaj związana z szeregiem możliwych przemian energii rotacyjnej. Widmo oscylacyjno-rotacyjne leży w bliskiej podczerwieni.

Zmiany poziomów elektronowych zachodzą w cząsteczce pod wpływem absorpcji energii rzędu kilku eV. Przejściom elektronowym towarzyszą zazwyczaj przejścia oscylacyjne (0,1 eV), z którymi są związane przemiany energii rotacyjnej (mniejsze od 0,01 eV). W rezultacie powstaje złożone widmo elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne leżące w nadfiolecie lub w widzialnej części widma. Jeśli substancją badaną jest gaz rozrzedzony, udaje się przy pomocy aparatów o dużej dyspersji rozdzielić jego widmo na pojedyncze prążki (Rys. 1). Jeśli substancją tą jest sprężony gaz, ciecz lub ciało stałe, wtedy deformacja stanów energetycznych wskutek wzajemnego oddziaływania cząsteczek na siebie, możliwości licznych różnych przejść, wreszcie zjawiska dysocjacji czy jonizacji powodują zanik poszczególnych prążków i powstanie pasm z charakterystycznymi dla danego związku chemicznego ekstremami absorpcji.

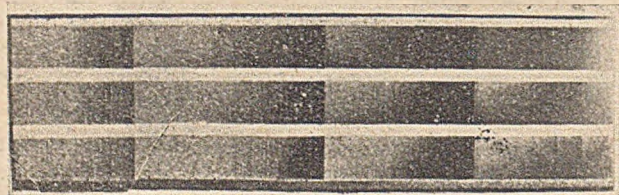
Prawo Lamberta — Beera

Miarą zachodzącej absorpcji jest stosunek intensywności promieniowania monochromatycznego padającego (I_0) na badaną substancję do przechodzącego (I) przez nią. Ze względów praktycznych posługujemy się \lg tego stosunku, ponieważ okazało się (jak mówią połączone prawa Lamberta i Beera),

$$\lg_{10} \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l = E \text{ (ekstynkcja)}$$

k — współczynnik ekstynkcji, że wyrażenie to zwane ekstynkcją lub też gęstością optyczną jest wprost proporcjonalne do stężenia badanych roztworów (c) i do grubości warstwy (l), przez którą promieniowanie jest pochłaniane. że wyrażenie to zwane ekstynkcją lub też gęstością optyczną jest wprost proporcjonalne do stężenia badanych roztworów (c) i do grubości warstwy (l), przez którą promieniowanie jest pochłaniane.

Okazało się dalej, że w przypadku substancji będących mieszaniną kilku składników absor-



Rys. 1

bujących daną długość fali, ekstynkcja sumuje się

$$E = 1 \sum_{i=1}^n c_i k_{\lambda i}$$

Na specjalną uwagę zasługuje omówienie współczynnika k_{λ} . Jego wartość zależy od sposobu wyrażania koncentracji badanego roztworu. Jeśli k_{λ} wyrażamy w odniesieniu do jednostki stężenia w gramach, wtedy nosi on nazwę specyficznego współczynnika ekstynkcji. Jeśli wyrażamy go w odniesieniu do stężenia molowego, wtedy nosi nazwę molekularnego współczynnika ekstynkcji i jest najczęściej oznaczony przez ϵ . Ten ostatni sposób ma wielką zaletę, ponieważ jest miarą absorpcji pojedynczej cząsteczki badanej substancji. Jednak ciężar cząsteczkowy szczególnie w badaniach biochemicznych często jest nieznanymi i w związku z tym przyjęto oznaczać wtedy ekstynkcję z jednoczesnym podaniem używanych stężeń i grubości warstwy w rodzaju.

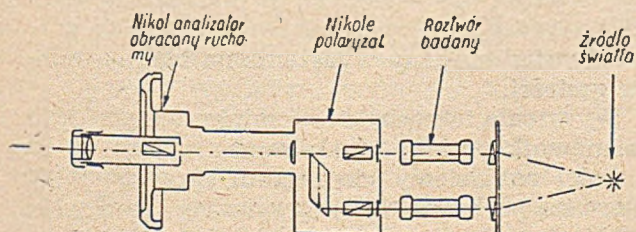
$$E_{1\text{cm}}^{1\%} 324\text{m}\mu = 2,0$$

co oznacza, że roztwór 1%-wy (w gramach na 100 ml roztworu) przy fali 324 m μ i grubości warstwy 1 cm posiada ekstynkcję 2,0.

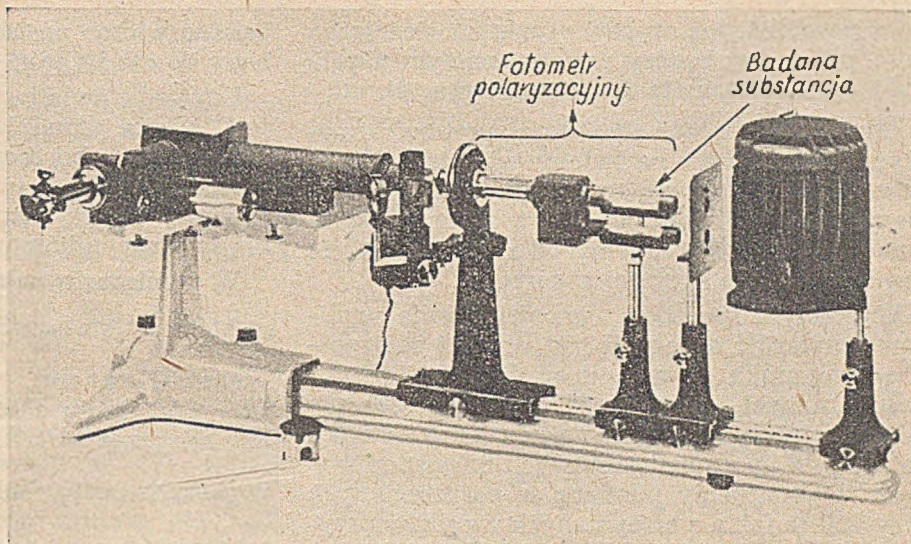
Badanie widm absorpcyjnych

Widma absorpcyjne substancji chemicznych mogą być badane podobnie jak widma emisyjne przy pomocy:

1. Spektroskopów nadających się do wizualnej obserwacji zakresu widzialnego widma. W tym celu badaną substancję umieszczamy na drodze światła przed lub po jego rozczepieniu na widmo (rys. 2). Pomiar ilościowy są w tym wypadku wykonywane przy pomocy wizualnych fotometrów wmontowanych w spektroskop, najczęściej opartych na zasadzie fotometrów polaryzacyjnych (rys. 3). W okularze spektroskopu pojawiają się w takim wypadku dwa widma pochodzące od światła spolaryzowanego w prostopadłych do siebie płaszczyznach. Obrót bębna fotometru (analizatora) doprowadza do zrównania intensywności obu widm, którą ocenia się przy pomocy oka.



Rys. 3

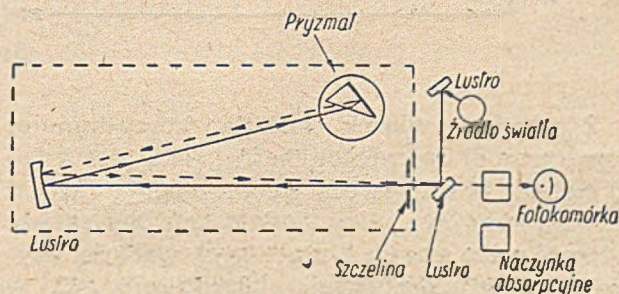
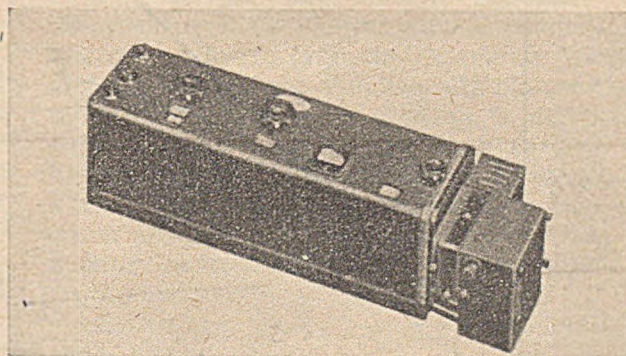


Rys. 2

nania intensywności obu widm, którą ocenia się przy pomocy oka.

Obwód bębna wyskalowany jest w jednostkach ekstynkcji.

2. Spektrografów, które pozwalają na szybką i trwałą rejestrację całego widma leżącego w zakresie czułości kliszy fotograficznej znajdującej się w kasecie aparatu. 7) Ilościowe pomiary wykonuje się na tak otrzymanych kliszach przy pomocy mikrofotometrów, które pozwalają na wykreślenie dokładnej krzywej absorpcji. Mikrofotometry służą do oznaczania stopnia zaczernienia kliszy fotograficznej. 1)
3. Spektrofotometrów zaopatrzonych w fotokomórki, termopary albo bolometry. Każdy z wymienionych detektorów promieniowania uczulony jest na inny zakres widma. Bez podawania klasyfikacji przytaczamy schemat optyczny jednego z naj-



Rys. 4

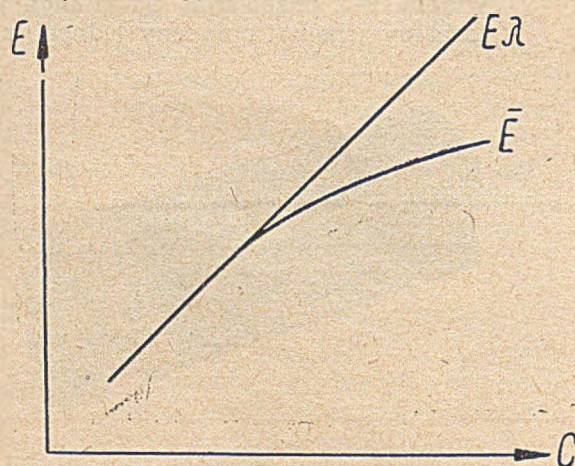
pospolitszych typów spektrofotometrów, jakim jest będący w powszechnym użyciu spektrofotometr Beckmana (rys. 4).

Odpowiedni dobór detektora, pryzmatu, naczynek itd. pozwala na badanie wielkiego zakresu widma elektromagnetycznego. Jeśli wymienione detektory połączone są z samopiszącymi urządzeniami otrzymujemy od razu w trakcie pomiaru wykres krzywej absorpcji.

Wygodnym sposobem przedstawienia wyników pomiarów absorpcji jest wykres zależności współczynnika ekstynkcji od długości fali czy liczby falowej. Kształt krzywej wykresu nie zależy bowiem od stężenia roztworu substancji badanej. W aparatach prostszych nie samopiszących wykonujemy pomiary w poszczególnych długościach fal, a z otrzymanych wyników przystępujemy dopiero wykres krzywej absorpcji.

Monochromatyczność używanego światła

Przytoczone prawo Lamberta-Beera znajduje zastosowanie tylko przy pracy ze światłem ściśle monochromatycznym. Użycie wiązki światła nie monochromatycznego powoduje pomiar średniej gęstości optycznej. Jak wskazuje rachunek (w obliczenia wchodzi także czułość fotokomórki) średnia wartość ekstynkcji \bar{E} jest różna od ekstynkcji przy średniej długości fali $E\lambda$ użytej wiązki. Odchylenia tych dwóch wartości nie tylko w przypadku maksimum, ale nawet w przypadku gdy gęstość zmienia się wprost proporcjonalnie z długością fali mogą być zilustrowane wykresem. Wskazuje on, że im roztwory są bardziej stężone (a więc im maksima ich widm są bardziej ostro zakończone rys. 5 prawy), tym różnica tych wartości jest większa (rys. 5 lewy).



Rys. 5.

Z szerokich wiązek światła korzystamy w uproszczonej spektrofotometrii, jaką jest kolorymetria stosująca dla wyodrębnienia wiązki światła kolorowe filtry. Jednak musimy zawsze zdawać sobie sprawę z umownych wartości używanej tam ekstynkcji. Najlepsze wyniki w pomiarach kolorymetrycznych uzyskujemy, gdy

badane widmo posiada płaski przebieg (równoległy do osi długości fal).

Używanie światła ściśle monochromatycznego jest wysoce utrudnione, przede wszystkim ze względu na konieczność stosowania światła o możliwie dużej intensywności. Duża intensywność światła pozwala na uzyskanie dokładniejszych wyników pomiarów.

W pomiarach wizualnych i fotograficznych, w których stosunek $\Delta E = \frac{\Delta I}{I}$ (m. in. prawo Webera-Fechnera), a więc błąd oznaczania ΔE przyrostu ekstynkcji jest stały — staramy się przeprowadzać badanie przy jak największych gęstościach. Wtedy bowiem $\frac{\Delta E}{E}$

posiada minimalną wartość. Stosunek zaś $\frac{\Delta c}{c}$ jest proporcjonalny do stosunku $\frac{\Delta c}{c}$. Jasne

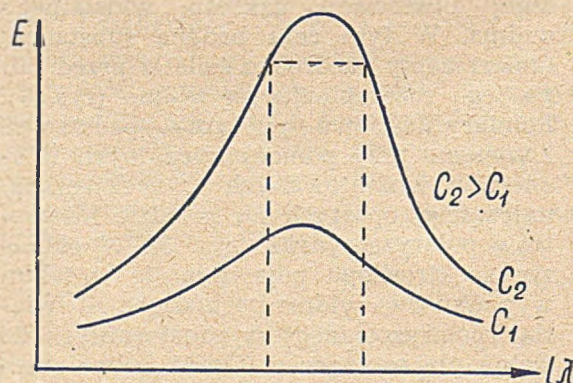
jest, że badanie dużych gęstości optycznych wymaga stosowania silnego światła.

W pomiarach fotoelektrycznych błąd odczytania galwanometru¹⁾ jest stały, a więc ΔI jest niezależne od I , wzrost dokładności uzyskujemy więc zwiększając I . W pomiarach fotoelektrycznych bynajmniej nie jesteśmy zmuszeni stosować dużych gęstości. Jak wskazuje rachunek, istnieje pewna optymalna gęstość (E), przy której należy wykonywać pomiary ekstynkcji. Jeśli wyrażenie $E \lg \frac{I_0}{I}$ zróżniczkujemy

i podzielimy stronami przez E

$$\Delta E = -\lg e \cdot \frac{I_0}{I_0} \cdot \frac{I_0}{I^2} \cdot \Delta I$$

$$\frac{\Delta E}{E} = -\lg e \frac{\Delta I}{IE} = -\lg e \frac{\Delta I}{I_0 10^{-E} E}$$



wtedy otrzymujemy wyrażenie na błąd pomiaru gęstości.

Wyrażenie to posiada swe minimum, gdy jego mianownik posiada maksimum. Jeżeli więc z kolei znajdziemy ekstremum (przyrównując pierwszą pochodną do 0) otrzymamy dla E wartość optymalną, przy której należy wykonywać pomiary.

$$(E 10^{-E}) = 10^{-E} + (-E 10^{-E} \ln 10) = 0$$

$$1 = E \ln 10 \quad E = 0.4343$$

fotolektryczne. W praktyce korzystamy najczęściej z powodzeniem z zakresu 0,2—0,8, chociaż szereg czynników odróżniających poszczególne przyrządy od siebie, z których najważniejsze są czułość fotokomórki i stałość prądu, mogą zakres ten przesunąć. I tak np. znany absorpcjometr Spekkera ma optimum między 0,6—1,0. Dobór materiału, z którego wykonany jest pryzmat, ma zasadnicze znaczenie dla możliwości uzyskania jak najbardziej monochromatycznej wiązki światła. W wyborze pryzmatu kierujemy się jego przepuszczalnością światła. Na monochromatyczność użytej wiązki światła posiada wpływ nie tylko sam pryzmat. Do szczeliny spektrofotometru dostają się także promienie o innej niż wymagana długości fali — na skutek zjawiska rozpraszania. Rozpraszanie światła zależy od wszelkich nierówności powierzchni, kurzu itp. Efekt ten zazwyczaj w minimalnym stopniu (do 1%) zakłóca pomiary, jednak niezwracanie uwagi na te poboczne wpływy może bardzo wydatnie go zwiększyć.

Oprócz efektów zakłócających, dyspersji i budowy samego monochromatora zasadniczy wpływ na intensywność światła ma użyte źródło światła. Idealnymi źródłami światła w badaniach absorpcyjnych są te, które w szerokim zakresie widma dają równomierny rozkład energii. Najczęściej używanym w nadfiolecie źródłem światła jest lampa wodorowa¹¹⁾, zaś w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni lampa wolframowa. Duża intensywność światła pozwala nam stosować wąskie wiązki światła, które jest wtedy bardzo zbliżone do monochromatycznego. W gorzej wyposażonych pracowniach używa się często w nadfiolecie jako źródła światła iskrę żelaza posiadającego w widmie gęste linie. Uzyskiwane zdjęcia są jednak mniej wyraźne, niż przy użyciu lampy wodorowej.

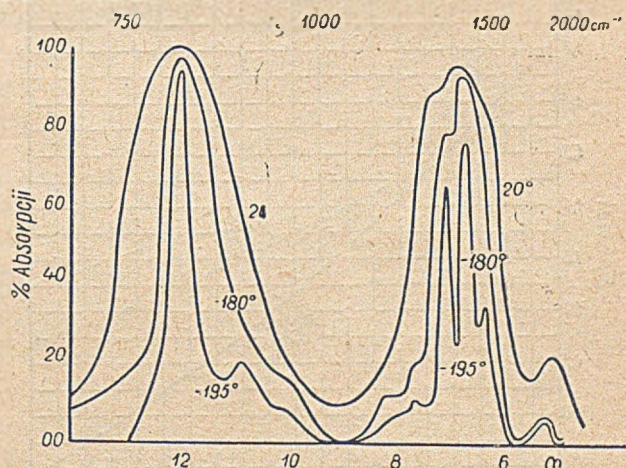
Odstępstwa od prawa Lamberta—Beera

Jednak monochromatyczność, a więc szerokość użytej wiązki światła, nie jest jedynym czynnikiem mogącym powodować zachowanie się badanych substancji niezgodne z prawem Lamberta - Beera. Okazuje się, że szereg czynników niezależnych od przyrządu pomiarowego, a charakterystycznych dla badanych substancji, może mieć decydujący wpływ na tę niezgodność. Przykładem mogą służyć zjawiska fizykochemiczne w rodzaju asocjacji, dysocjacji, hydratacji itp., w których w miarę zmian stężenia zachodzą przesunięcia równowagi, co z kolei uwidatnia się w zanikaniu lub pojawianiu się w widmie charakterystycznych dla stanu równowagi poszczególnych składników pasm absorpcyjnych. Wystarczy wymienić alkohole, które w roztworach rozcieńczonych zachowują się, jak cząsteczki proste, w stężonych zaś — jak zasocjowane. Innym przykładem może być niejednorodność badanych substancji. Faza zawieszona powoduje rozpraszanie światła zależne od wielkości i ilości cząsteczek zawieszonych. Od-

stępstwa od prawa Beera mogą być w tym wypadku nawet miarą obecności czynnika zawieszzonego, jednak ilościowe ujęcie tego zagadnienia stanowi specjalny dział wiedzy (nefelometrii i turbidimetrii).

Zmiany w widmie gazu pochodzą także od zmian ciśnienia. Im ciśnienie jest wyższe, tym linie widma stają się bardziej rozmyte, co pochodzi od zderzeń cząsteczkowych.

Ważnym czynnikiem jest także temperatura (rys. 6). Działa ona tak samo jak wzrost ciśnienia. Obniżając temperaturę uzyskujemy bardziej przejrzyste widma, które pozwalają na dokładniejszy wgląd w strukturę cząsteczki. Coraz częściej prowadzone są obecnie prace nad widmami absorpcji w temperaturze ciekłego powietrza, czego przykładem mogą służyć prace nad absorpcją w nadfiolecie zasad purynowych i pirymidynowych ogłoszone w J. B. Chem. z końcem roku 1950.



Rys. 6

Analiza

Znajomość wymienionych zjawisk pozwala nam na szerokie zastosowanie badania widm absorpcyjnych do identyfikacji substancji chemicznych i to nie tylko do ich analizy jakościowej ale i ilościowej. Analiza kilkuskładnikowej mieszaniny może być dokonana w najbardziej ogólny sposób przez pomiar ekstynkcji w tylu długościach fal, ile mieszanina zawiera składników. Długości fal dobieramy tak, ażeby przy danej długości fali jeden składnik posiadał maksimum ekstynkcji, zaś pozostałe posiadały jak najmniejsze współczynniki pochłaniania.

Uzyskujemy wtedy szereg równań liniowych typu:

$$E_{\lambda_1} = k_{\lambda_1,1} c_1 l + k_{\lambda_1,2} c_2 l + \dots + k_{\lambda_1,n} c_n l$$

$$E_{\lambda_2} = k_{\lambda_2,1} c_1 l + k_{\lambda_2,2} c_2 l + \dots + k_{\lambda_2,n} c_n l$$

$$\vdots$$

$$E_{\lambda_n} = k_{\lambda_n,1} c_1 l + k_{\lambda_n,2} c_2 l + \dots + k_{\lambda_n,n} c_n l$$

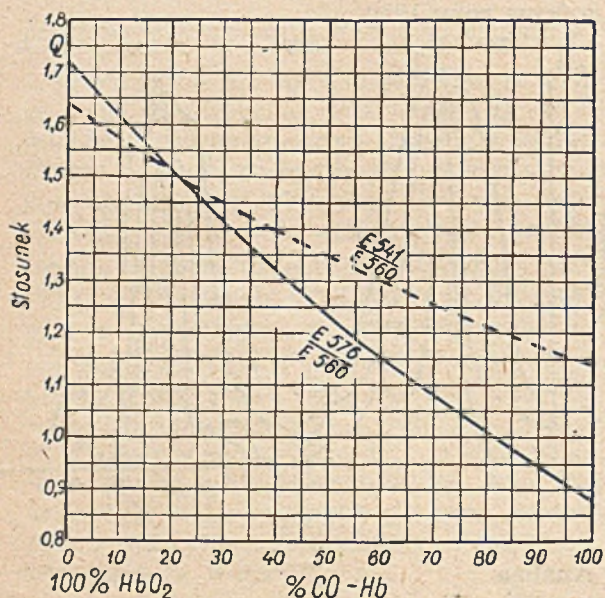
które z łatwością dają się rozwiązać względem c_1, c_2, \dots, c_n przy użyciu znanej z algebry metody wyznaczników, o ile dla wszystkich składników i dla wszystkich długości fal znamy współczynniki ekstynkcji k_{λ} .

Dużo prościej przedstawia się analiza mieszaniny dwuskładnikowej. Możemy wtedy korzy-

stać z innej metody³⁾ polegającej na zmierzeniu gęstości (E) w dwóch punktach λ_1 i λ_2 i wzajemnym podzieleniu otrzymanych wartości.

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{k\lambda_1 c l}{k\lambda_2 c l}$$

Dla każdej mieszaniny o stałym składzie procentowym i w stałych warunkach pomiaru iloraz taki jest stały, niezależny od stężenia roztworu tej mieszaniny. Wystarczy jednorazowe sporządzenie wykresu zależności składu mieszaniny od wartości tego ilorazu by w ciągu kilku minut mieć możliwość określenia składu procentowego mieszaniny bez konieczności znajomości poszczególnych współczynników ekstynkcji. Przykładem może służyć oznaczanie zawartości COHb (karboksyhemoglobiny) w krwi metodą Heilmeyera i Krebsa (rys. 7). Wykres ten poda-



Rys. 7

je dla różnych zawartości tlenku węgla w krwi wartości ilorazu współczynników ekstynkcji przy falach 576 i 560 $m\mu$ (linia ciągła) oraz przy falach 541 i 560 $m\mu$ (linia przerywana).

Trzecim wreszcie sposobem jest analiza mająca na celu oznaczenie jednego tylko składnika mieszaniny. W najprostszym wypadku mieszaninę poddajemy wtedy działaniu czynnika, który zmienia widmo oznaczanego składnika nie naruszając widm pozostałych substancji. Wielkość uzyskanej zmiany może być (po uprzednim wyznaczeniu odpowiednich współczynników) miarą zawartości w mieszaninie badanego składnika. Skład mieszaniny nie potrzebuje być w tym wypadku znany. Od pozostałych składników wymagamy tylko by nie brały udziału w reakcji. Przykładem może być oznaczenie zawartości methemoglobiny w krwi metodą Evelyn i Malloy. Pomiar polega na określeniu zmiany ekstynkcji przy $\lambda = 635 m\mu$ zachodzącej pod wpływem dodania cyjanku przeprowadzającego methemoglobinę w cyjanmethemoglobinę.

Zależność widma absorpcyjnego od budowy cząsteczki. Widma nadfioletowe i widzialne

Zjawisko selektywnej absorpcji światła widzialnego jest przyczyną zjawiania się barwy. Badanie widm w zakresie widzialnym posiada już tak długą historię jak dążenie do związania barwy ze strukturą cząsteczki barwnej, a więc prawie od połowy zeszłego wieku. Absorpcja światła widzialnego uwarunkowana jest według zmodyfikowanej teorii Witta nagromadzeniem w cząsteczce specjalnych ugrupowań elektronowych znajdujących się w tzw. grupach chromoforowych⁴⁾, których najlepszym przykładem są grupy posiadające podwójne wiązania. Barwa zależy nie tylko od rodzaju, ale i od wzajemnego położenia tych grup. Pojedyncze grupy chromoforowe przejawiają swoją absorpcję w nadfiolecie; ich nagromadzenie w cząsteczce powoduje wzrost współczynnika ekstynkcji znany jako efekt hyperchromowy, ich ustawienie zaś w pozycji sprzężonej decyduje o zmianie i o przesunięciu absorpcji w kierunku fal dłuższych, co nazywamy efektem bathochromowym pogłębienia barwy. Efektem hypsochromowym zwie się zjawisko odwrotne. Zjawiska te dobrze ilustruje zestawienie pochodnych polifenylowych szeregu para i meta (Tabl. 1). Zamiast pasm grup fenylowych zjawia się w szeregu para jedno nowe wspólne dla całej cząsteczki pasmo.

T a b l i c a 1

	meta	λ max	ϵ max	
	dwufenyl	$C_{12}H_{10}$	2515	18.300
	terfenyl	$C_{18}H_{14}$	2515	44.000
	nonifenil	$C_{54}H_{38}$	2530	184.000
	para			
	dwufenyl	$C_{12}H_{10}$	2515	18.000
	terfenyl	$C_{18}H_{14}$	2800	25.000
	quater	$C_{24}H_{18}$	3000	39.000

Uogólnienie dawnej teorii chromoforowej doprowadziło do stwierdzenia, że każde ugrupowanie elektronów stanowiące wiązanie między atomami w cząsteczce może być przyczyną selektywnej absorpcji promieniowania. Nie możemy się tutaj zatrzymać nad omawianiem istoty wiązań elektronowych⁵⁾, ograniczymy się tylko do stwierdzenia, że bliższe ich zdefiniowanie jeszcze dzisiaj natrafia na trudności, jak o tym świadczy przeprowadzona parę miesięcy temu przez uczonych radzieckich, a jeszcze nie zakończona ostra krytyka teorii rezonansu. Dla ilustracji przytoczymy kilka charakterystycznych liczb dla maksimum absorpcji poszczególnych wiązań:

T a b l i c a 2

	λ max w Å
C = O	2750
C = C	2300—2500
O — H	2300
C — C	1350
C — H	1250

Położenie pasma absorpcji cząsteczki zawierającej grupę „chromoforową“ jest jednak uzależnione także od reszty cząsteczki, w zależno-

ści od której mogą nastąpić dość znaczne przesunięcia, jak to widać z następujących danych:

T a b l i c a 3

CO ₂	1950 Å
CH ₃ COOH	1950 „
R COOR	2100 „
CH ₃ COCl	2800 „
H CHO	2900 „
CH ₃ CHO	2900 „
(CH ₃) ₂ CO	3000 „
C ₆ H ₅ CHO	3200 „

W r. 1947 Walsh stwierdził, że istnieje pewna korelacja między długością fali maksimum absorpcji i polaryzacją wiązania określoną np. potencjałem jonizacji lub momentem dipolowym. Większej polaryzacji odpowiada pochłanianie przy dłuższej fali.

Zastosowanie badania widm absorpcyjnych w nadfiolecie i w zakresie widzialnym jest szerokie w chemii nieorganicznej, organicznej, w wielu gałęziach przemysłu, a także w naukach biochemicznych.

Znajomość związku między budową cząsteczki i jej widmem pozwoliła na opracowanie szeregu metod analitycznych opartych na zasadzie przesuwania maksimum absorpcji w stronę fal dłuższych.

Ma to na celu umożliwienie stosowania prostej aparatury badawczej. Przykładem może służyć badanie nienasyconych kwasów tłuszczowych posiadających dwa wiązania podwójne izolowane.⁹⁾ Ich maksimum pochłaniania przypada w bardzo dalekim nadfiolecie nie dostępnym już ani optyce kwarcowej ani kliszom fotograficznym. Jeśli kwasy te ogrzewać z alkoholowym roztworem alkaliów w 180°C, wtedy wiązania podwójne ustawiają się w pozycji sprzężonej o maksimum absorpcji w 2340 Å, a więc w zakresie nadfioletu, który już łatwiej jest dostępny badaniom. Podobnym przykładem jest oznaczanie węglowodorów na drodze ich nitrowania i następnego kolorymetrycznego oznaczania nitropochodnych.

Jako przykład zagadnień biochemicznych mogą służyć zapoczątkowane w pierwszych latach badania widm absorpcyjnych barwników krwi. Prace te¹⁰⁾ do dzisiaj nie straciły swej aktualności, jak wynika z ogłoszonych w 1950 r. w C.R.S.B. prac francuskich nad zmianami widma absorpcyjnego hemoglobiny w różnych tkankach i w różnych stanach chorobowych⁸⁾.

Drugim przykładem są prace nad kwasami nukleinowymi, które doprowadziły do opracowania nowej pięknej metody badawczej mikro-spektrofotografii. Polega ona na fotografowaniu²⁾ pod mikroskopem preparatu w świetle monochromatycznym o długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji poszukiwanego składnika. Miejsca zawierające ten składnik ukazują się na kliszy jako czarne plamy. Stopień ich zaczerwienienia jest proporcjonalny do stężenia poszukiwanego składnika.

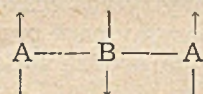
Widma podczerwone

Zjawianie się prążków absorpcyjnych w bardzo dalekiej podczerwieni wywołane jest zmianami energii rotacyjnej. Widma te składają się z równoodległych prążków. Odstęp między tymi prążkami może być punktem wyjścia do obliczenia mechanicznych własności cząsteczki np. momentu bezwładności. Badanie widm w dalekiej podczerwieni jest trudne doświadczalnie i stanowi na razie temat prac pionierskich; szczegółowego opracowania doczekało się tylko dla cząsteczek prostych jak NH₃, H₂O itp.

Najwięcej wiadomości o strukturze cząsteczki i o jej własnościach uzyskujemy badając widma w bliskiej podczerwieni w granicach 1—25μ. Zakres ten jest łatwiej dostępny pod względem doświadczalnym. Prążki widma w tym zakresie pochodzą od zmian wibracyjno-rotacyjnych i zjawiają się tylko w cząsteczkach obdarzonych momentem dipolowym.

Badanie cząsteczek homeopolarnych pozbawionych momentu dipolowego możliwe jest tylko na drodze wytwarzania przez nie widm Ramana, których badanie jest świetnym uzupełnieniem widm podczerwonych. Widma wbliskiej podczerwieni charakteryzują się wysokimi współczynnikami ekstynkcji, pozwalają więc na badanie bardzo małych ilości substancji. Efekt rozpraszania często zakłócający pomiary w innych zakresach widm przy promieniowaniu podczerwonym jest zupełnie nieznaczny, dzięki dużo dłuższej fali.

Ilość prążków i ich częstość drgań zależy od mniej lub więcej skomplikowanej budowy cząsteczki. Drgania mogą zachodzić wzdłuż wiązań łączących atomy — mówimy wtedy o drganiach równoległych lub walencyjnych — albo też prostopadle do nich, co można schematycznie przedstawić:



Częstość drgań cząsteczki zależna jest od wszystkich jej atomów. Jednak, jeśli w cząsteczce znajduje się jedno wiązanie bardzo charakterystyczne i odmienne od reszty, wtedy w jego drganiu w małym stopniu uczestniczą pozostałe atomy i pojawia się oddzielne charakterystyczne dla tego wiązania drganie — oddzielna smuga, którą można przedstawić¹¹⁾:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \frac{1}{\text{cm}} \quad \text{gdzie} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Częstość drgań zależy tutaj od siły wiązania określonej tzw. stałą siły f i od tzw. zredukowanej masy μ .

Jako przykład mogą służyć dane z tablicy 4, w której widać, że obciążanie cząsteczki wywołuje obniżanie częstości drgań, zaś zwiększanie f wiązania — wzrost częstości drgań.

Tablica 4

Grupa waleńcyjne w cm^{-1}	Drgania w cm^{-1}	Grupa waleńcyjne w cm^{-1}	Drgania waleńcyjne w cm^{-1}	Grupa deformacyjne w cm^{-1}	Drgania deformacyjne w cm^{-1}
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ ($\sim 5 \mu$)	2050	\dots	\dots
$>\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{C}=\text{C}<$ ($\sim 6,2 \mu$)	1650	$\begin{array}{c} \dots \\ \vdots \\ \text{C} \\ \vdots \\ \dots \end{array}$	1100
$-\text{O}-\text{H}$	3680	$>\text{C}-\text{C}<$ ($\sim 10 \mu$)	900	$\begin{array}{c} \dots \\ \vdots \\ \text{C}-\text{H} \\ \vdots \\ \dots \end{array}$	1000
$-\text{S}-\text{H}$	2570	$>\text{C}-\text{F}$	1100	$\begin{array}{c} \dots \\ \vdots \\ \text{C}-\text{H} \\ \vdots \\ \dots \end{array}$	1000
$-\text{N}-\text{H}$	3350	$>\text{C}-\text{Cl}$	650	$\begin{array}{c} \dots \\ \vdots \\ \text{C}-\text{C} \\ \vdots \\ \dots \end{array}$	300
$\text{C}=\text{O}$	1700	$>\text{C}-\text{B}$	560	$\text{C}-\text{C}=\text{C}$	300
$\equiv\text{C}-\text{O}-$	1030	$>\text{C}-\text{J}$	500		

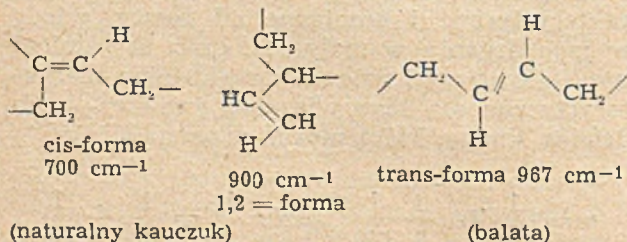
terystycznych drgań, mogą zachodzić kombinacje między nimi i między ich nadtonami (overtones — wielokrotność zasadniczej częstości) typu:

$$\begin{array}{ll} \nu_1 + \nu_n & \nu_1 + 2\nu_n \\ 2\nu_1 + \nu_n & 2\nu_1 + 2\nu_n \\ 3\nu_1 + \nu_n & 3\nu_1 + 2\nu_n \quad \text{i t. d.} \end{array}$$

Obserwowanie nadtonów i ich kombinacji jest szczególnie wygodne, ponieważ leżą one w bliższej podczerwieni niż zasadnicze pasma. Dzięki temu dostępne są badaniom w aparatach z optyką szklaną lub kwarcową dokładniejszych niż aparaty dalekiej podczerwieni. Przykładem mogą służyć nadtony pierścienia benzenowego przypadające ok. 1μ , gdy zasadnicze znajdują się między $6 - 10 \mu$.

Z przytoczonych danych wynika, że badanie widm podczerwonych ma zasadnicze znaczenie przy określaniu struktury cząsteczki, szczególnie w analizie związków tautomerycznych, wysokocząsteczkowych, przy badaniu zjawisk asocjacji, wiązań międzycząsteczkowych itd. Dla przykładu przytoczymy parę przypadków analizy cząsteczkowej na drodze badania widm podczerwonych.

Badanie dienowych polimerów pozwala na określenie rozmieszczenia atomów wokół podwójnego wiązania typu ⁹⁾:

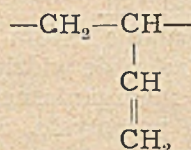


Wiadomo już, że naturalny kauczuk składa się z polimerów formy cis, zaś balata z formy trans, gdy kauczuk syntetyczny jest mieszaniną trzech form.

Analiza widm podczerwonych pozwala na taki dobór warunków technicznych polimeryzacji kauczuku, przy których ma on optymalne właściwości.

Wiązanie typu X — H, gdzie X może być O, C, N, Cl itd. charakteryzuje się pasmami w zakresie $2700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (od $3.6 - 2.5 \mu$). Posiada to specjalne analityczne znaczenie, ponieważ w tym zakresie brak jest pasm innych wiązań, występują tam tylko nadtony i częstości kombinacyjne innych grup.

Przy węglowodorach alifatycznych bardzo często korzysta się w tym przypadku z różnic między częstościami pochodzącymi od CH_3 , CH_2 , CH — wiązań pozwalających na stwierdzenie z jaką budową węglowodoru — rozgałęzioną czy prostą mamy do czynienia, co ma znów szczególne znaczenie przy polimeryzacji dwuwinyłu na kauczuk, ponieważ i tutaj grupy $-\text{CH}_2-$ (2919 cm^{-1}) i $=\text{CH}_2$ (3075 cm^{-1}) odróżniają się znacznie od siebie i od innych w połączeniu



Ta analiza znów lepiej może być prowadzona w nadtonach niż w pasmach zasadniczych.

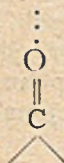
Badanie widma w paśmie 1628 cm^{-1} charakterystycznym dla grupy winylowej umożliwia śledzenie procesu polimeryzacji styrenu ⁹⁾. Fobieranie w równych odstępach czasu próbek wskazuje na osłabianie absorpcji spowodowane zmniejszeniem się ilości cząsteczek monomeru zawierającego podwójne wiązanie. Wyniki wykazują błąd mniejszy od 1%.

Ostatnim przykładem niechaj służy wiązanie wodorowe będące jednym z najważniejszych rodzajów wiązań międzycząsteczkowych oraz zjawiska c h e l a c j i (a więc zamknięcia pierścienia utworzonego z dwóch grup charakterystycznych jednej cząsteczki). Wiązanie wodorowe zjawia się, gdy związek zawierający grupę hydroksylową znajdzie się w sąsiedztwie jakiegoś elektrojennego atomu innej grupy. Wtedy proton wodorowy znajdzie się pomiędzy dwoma ujemnie naładowanymi atomami, które będzie jednocześnie przyciągał.

Grupa hydroksylowa OH charakteryzuje się obecnością w widmie pasma przy 3640 cm^{-1} , co odpowiada ok. $2,77 \mu$.

Wiązanie wodorowe posiada pasma charakterystyczne w różnych długościach fal zależnych od łączonych atomów, czego przykładem mogą służyć następujące cyfry: ¹²⁾

$$\begin{array}{ll} -\text{OH} \dots \text{O} = \text{C} & 3530 \text{ cm}^{-1} \\ -\text{OH} \dots \text{N} & 3370 \text{ cm}^{-1} \\ -\text{OH} \dots \text{O} = \text{C} & 3250 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$



W cząsteczkach chelatowych spójznik ekstynkcji pasma w maksimum pochłaniania dla wiązania wodorowego nie zmienia się w miarę zmian rozcieńczenia roztworu. Jako przykład może służyć salicylan metylu nie mający wcale pasm w 2.77μ ($\text{OH} \dots 3640 \text{ cm}^{-1}$), posiadający zaś smugę w 3.12μ ($-\text{H}- \dots 3205 \text{ cm}^{-1}$) pochodzącą od wiązania wodorowego chelacji.

Spójznik ekstynkcji substancji zawierających wiązanie wodorowe międzycząsteczkowe zmienia się w miarę zmian stężenia roztworu, ponieważ rozcieńczanie zrywa wiązanie wodorowe. Np. alkohol etylowy lub alkohol benzylowy, który ulega dwukrotnej asocjacji na dwucząsteczkowe i na czterocząsteczkowe asocjaty. W rozcieńczonych roztworach alkoholu benzylowego w CCl_4 obserwujemy 2 pasma przy 2.75μ i 2.765μ pochodzące od alkoholu monomerycznego, zaś w roztworach stężonych lub w czystym alkoholu zjawia się pasmo w 3μ pochodzące od asocjacji.

W zakończeniu niniejszego artykułu należy jeszcze raz podkreślić wielką rolę, jaką odgrywają badania widm absorpcji w oznaczaniu budowy i własności związków organicznych.

Badania spektrochemiczne winny stanowić i u nas podobnie, jak zagranicą jedno z głównych narzędzi pracy w ręku chemika.

Literatura

1. Brode W. R.: „Chemical Spectroscopy“ New York — J. Willey — 1939 i 1945.
2. Casperson (Torbjörn) „Ueber den Chemischen Aufbau der Strukturen des Zellkernes“ — Berlin u. Leipzig — W. D. Gruyter & Co — 1936.
3. Heilmeyer L.: „Medizinische Spektrophotometrie“ — Jena-Fischer — 1933.
4. Lothian G. F.: „Absorption Spectrophotometry“ — London-Hilger a. Watts Ltd. 1932 i 1949.
5. Ścisłowska J.: „Podstawy Spektrochemii Stosowanej“ — Chemia i Technika — Warszawa — PWT 1949.
6. Terenin A. N.: „Fotochimia Krasitielej“ — Moskwa Akademia Nauk — 1947.
7. Willard, Merrit, Dean: „Instrumental Methods of Analysis“ — New York — D. Van Nostrand Co. — 1949.
8. Cordier D., Coudier R., Comp. Rend. Soc. Biol. CXLIV, 538 (1950).
9. Czułanowski W. M., Usp. Fiz. Nauk AN SSSR XLIII, 30 (1951).
10. Drabkin D. L., Austin J. H., Journ. Biol. Chem. 112, 51 (1935).
11. Mueller F., Scholtan W. Angew. Chem. 53, 552 (1940).
12. Szygorin D. N., Żurn. Fiz. Chim. XXIV, 932 (1950).

Fermentacja glicerynowa w obecności soli potasowych

S. Zagrodzki, I. Jaworowska i T. Jaworowski

Zbadano wydajność gliceryny fermentacyjnej w obecności K_2SO_3 . Stwierdzono niski procent regeneracji siarczynu potasu. Ustalono wydajność gliceryny podczas fermentacji z czystym i regenerowanym węglanem potasu. Podkreślono wady i zalety kołowego stosowania K_2CO_3 do fermentacji glicerynowej.

Исследована производительность бродильного глицерина в присутствии K_2SO_3 при чем обнаружен небольшой процент регенированного сернистого калия. Определена производительность глицерина во время брожения с чистым и регенированным углекислым калием. Исследованы качества кругового применения K_2CO_3 в брожении глицерина.

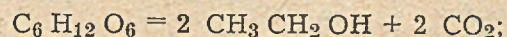
The yield of glycerine by the fermentation method in presence of K_2SO_3 has been examined. The low rate of regeneration of potassium sulphite has been confirmed. The yield of glycerine obtained by fermentation with pure and regenerated potassium carbonate was determined. The advantages and the disadvantages of the cyclic application of K_2CO_3 by glycerine fermentation have been discussed.

W czasie pierwszej wojny światowej Constein i Lüdecke ^{1, 2, 3}) opracowali techniczną metodę otrzymywania gliceryny fermentacyjnej. Metoda ta polega na wiązaniu aldehydu octowego przy pomocy kwaśnego siarczynu sodu, wskutek czego w czasie fermentacji cukrów za pomocą drożdży (*Saccharomyces cerevisiae*) obok niewielkiej ilości etanolu otrzymuje się znaczne ilości gliceryny.

Właściwą teorię procesu fermentacji opracował Neuberger ^{4, 5}) a niezależnie od niego Lebediew ⁴). W Polsce prace nad gliceryną fermentacyjną z melasu prowadził Tadeusz Śliwiński ^{6, 7}) z Polakiem i Łukomskim ⁸). Tadeusz Śliwiński pracuje nadal nad powyższym zagadnieniem, ustalając warunki techniczne dla produkcji gliceryny fermentacyjnej na skalę fabryczną.

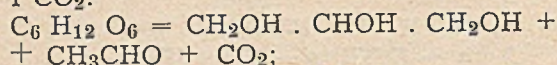
Surowcami do fermentacji glicerynowej mogą być: hydrolizaty celulozy, ługi posulfitowe, skrobia, cukier biały, cukier surowy I i II rzutu i wreszcie melas. Poddając fermentacji za pomocą enzymów wytworzonych przez drożdże melas, cukier biały lub mączkę I i II rzutu otrzymujemy w zależności od zmienionych warunków środowiska oraz dodanych soli pięć zasadniczych typów fermentacji ⁴).

1. W środowisku lekko kwaśnym zachodzi fermentacja etanolowa, którą można wyrazić ostatecznym sumarycznym równaniem:

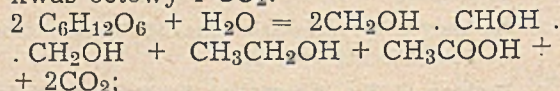


2. W środowisku zawierającym CaSO_3 lub Na_2SO_3 , które wiążą aldehyd octowy i przeciwdziałają reakcji Cannizzaro,

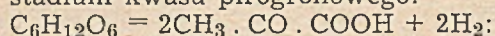
otrzymujemy glicerynę, aldehyd octowy i CO₂:



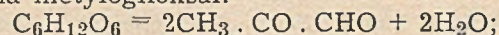
3. W środowisku alkalicznym w obecności węglanów tworzy się gliceryna, etanol, kwas octowy i CO₂:



4. Wprowadzając sól magnezową kwasu heksodwufosforowego przy pH = 6,6 fermentacja etanolowa zatrzymuje się na stadium kwasu pirogronowego:



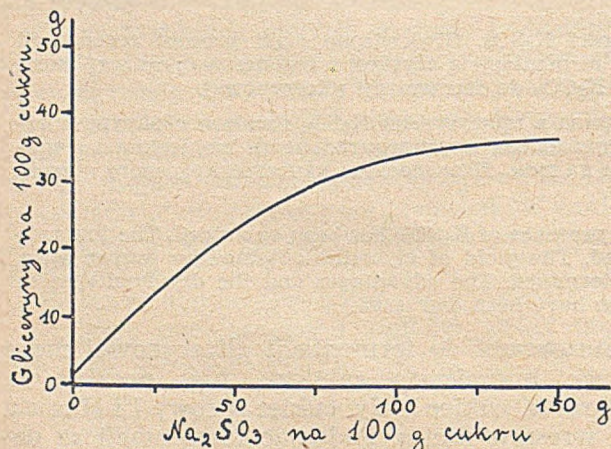
Dobierając odpowiednie warunki otrzymać można metylogliksal:



Właściwie wszystkie te reakcje zachodzą jednocześnie a jedynie przez dodanie odpowiedniej ilości soli i przy zachowaniu odpowiedniego pH przesuwamy równowagę na korzyść jednego z podanych równań. W niektórych warunkach wydajność poszczególnych równań przekracza 60% a dochodzi nawet do 90%. Przez dodanie odpowiednich ilości soli utrzymujemy pożądane warunki i prowadzimy fermentację kierowaną.

Najwyższe stężenia gliceryny i najlepszą wydajność w stosunku do wprowadzonej sacharozy otrzymał Neuberger^{2, 3, 5)} przez dodanie siarczynu sodu w ilości 150% zawartej sacharozy. W tych warunkach osiągnięto wydajność 68,5% czyli 36,9 g gliceryny na 100 g wprowadzonej sacharozy.

Krzywa na rys. 1 wskazuje, że przy 150% Na₂SO₃ wydajność gliceryny osiąga wartość graniczną; w praktyce ze względu na czas fer-



Rys. 1.

Wydajność gliceryny w zależności od ilości dodanego Na₂SO₃.

mentacji i wysoki koszt siarczynu stosuje się go w znacznie mniejszych ilościach. Optymalne warunki fermentacji uzyskuje się przy doda-

niu Na₂SO₃ w ilości około 50% wprowadzonej sacharozy. Jednakże i przy tych ilościach koszt siarczynu sodu wynosi dwadzieścia kilka procent wartości gliceryny, co stanowi poważną wadę metody. Drugą ujemną stroną stosowania siarczynu sodu jest zanieczyszczenie paku poglicerynowego wielką ilością soli sodowych. Otrzymywany z paku węgiel wywarowy nie nadaje się do rafinowania na potaż⁹⁾, a może być użyty jedynie jako sztuczny nawóz.

Wymienione wady stosowania siarczynu sodu do fermentacji glicerynowej nasunęły myśl użycia innych soli do drożdżowej fermentacji kierowanej. Ze względu na wysoką zawartość soli potasowych w melasie¹⁰⁾ zwrócono uwagę przede wszystkim na potas. Należało podjąć próby fermentacji w obecności większych ilości soli potasowych a następnie opracować odpowiednią metodę pracy.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Fermentacja glicerynowa z K₂CO₃

Wstępne badania fermentacji glicerynowej w obecności siarczynu potasu prowadzono w warunkach analogicznych do badań przy użyciu siarczynu sodowego. Jako surowca wyjściowego użyto cukru surowego (mączki ostatniego rzutu) o zawartości sacharozy 90,2%. 1500 ml przyrządzonego do fermentacji płynu zawierało:

166	g mączki (150 g cukru)
6,3	g superfosfatu
0,5	g CaCO ₃
0,52	g Mg SO ₄ · 7H ₂ O
1,04	g (NH ₄) ₂ SO ₄
15	g drożdży (o zawartości 25% subst. such.)
75	g K ₂ SO ₃

Użyto 75 g siarczynu potasu czyli 50% wprowadzonego cukru w mączce ostatniego rzutu. Siarczyn potasu otrzymano z roztworu węglanu potasu przepuszczając odpowiednią ilość SO₂. Inne sole nieorganiczne dodane do roztworu służyły jako pożywka dla drożdży (*Saccharomyces cerevisiae*), które w tych warunkach powodowały fermentację glicerynową sacharozy. Ciecz przygotowana do fermentacji przed dodaniem drożdży była sklarowana i przesączona, a następnie sterylizowana. Fermentację prowadzono w naczyniu szklanym w termostacie w temperaturze 32°C.

Fermentacja w pierwszym okresie zachodziła bardzo gwałtownie, a w miarę odfermentowania zacieru słabła. Koniec fermentacji oznaczano przy pomocy roztworu Soldaniego Osta, który wykrywa nawet ślady inwertu. (W przeciwieństwie do roztworu Fehlinga nie daje on osadu z aldehydem octowym). Fermentacja trwała 40 godzin a stan początkowy i wyniki końcowe można ująć w następującym zestawieniu:

T a b l i c a 1

Czas fermentacji	Bx	pH	Pol	Zawartość w % cukru		Gliceryny	Etanolu
				K ₂ SO ₃	Aldehydu octowego		
0	21,2	8,6	8,4	5)	—	—	—
40	15,0	7,2	0	—	13,1	26,2	25,1

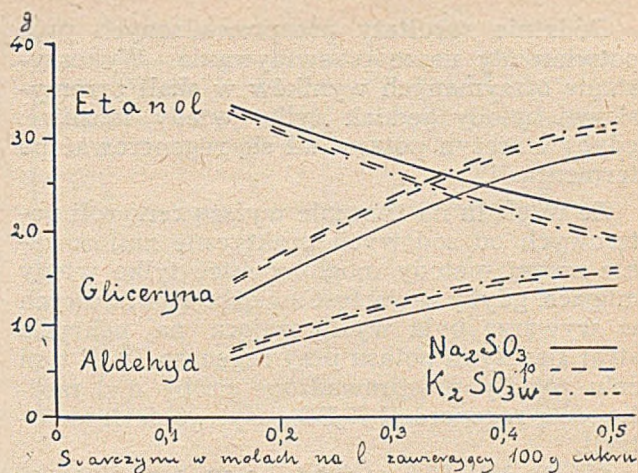
Pierwsze próby wykazały, że wydajność gliceryny fermentacyjnej w obecności siarczynu potasu była analogiczna jak przy użyciu siarczynu sodu. Ponieważ w praktyce zamierzano stosować siarczyn potasu otrzymany z węgla wywarowego, należało zbadać, czy inne sole łatwo rozpuszczalne znajdujące się w węglu wywarowym nie będą wywierały hamującego wpływu. W tym celu postanowiono przeprowadzić cały szereg doświadczeń z różnymi ilościami użytego siarczynu potasu otrzymanego z czystego potażu lub z węgla wywarowego. Dla porównania otrzymanych wyników przeprowadzono doświadczenia z fermentacją glicerynową w obecności siarczynu sodu przy użyciu tych samych stężeń molowych. We wszystkich próbach poddawano fermentacji melas zawierający około 50% cukru używając tych samych drożdży, takich samych ilości pożywek w postaci soli nieorganicznych oraz jednakowych temperatur i warunków doświadczenia. 1500 ml uprzednio przefiltrowanego i poddanego sterylizacji roztworu każdej próby zawierało:

300 g melasu (150 g sacharozy)
6,3 g superfosfatu
0,5 g CaCO_3
1,04 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
0,52 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1,0 g NaOH

Dla przeprowadzenia fermentacji dodano 15 g drożdży o zawartości 25% substancji suchej oraz odpowiednią ilość moli siarczynu sodu albo siarczynu potasu otrzymanego z potażu bądź też z roztworu węgla wywarowego.

Peniższe wykresy (rys. 2 i 3) podają wyniki fermentacji glicerynowych przeprowadzonych w obecności siarczynu potasu w ilości od 25% do 80% sacharozy w roztworze, czyli od 0,158 mola do 0,506 mola siarczynu na 100 g sacharozy.

Analizując otrzymane wyniki dochodzimy do wniosku, że wydajności gliceryny w czasie fermentacji w obecności siarczynu potasu nie tylko nie są gorsze niż przy użyciu siarczynu sodu, ale nawet nieco lepsze. Weźmy np. stężenie 0,38

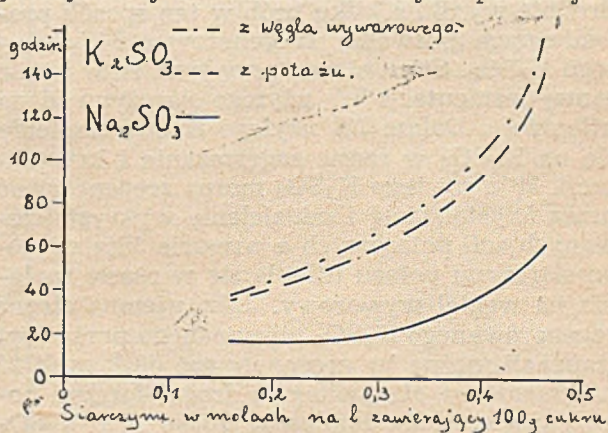


Rys. 2

Wydajność gliceryny, aldehydu octowego i etanolu w zależności od stężenia dodanego siarczynu.

kane wyższe wydajności gliceryny są jednak niewiele większe i tylko nieznacznie przekraczają możliwość błędu. Dopiero wielokrotne powtórzenie otrzymanych wyników udowodniłoby ostatecznie słuszność wyciągniętych wniosków.

Drugim wnioskiem z porównania wyników jest fakt, że potrzebny czas fermentacji glicerynowej w obecności siarczynu potasu jest



Rys. 3

Czas trwania fermentacji w zależności od stężenia dodanego siarczynu.

Tablica 2

Wprowadz. sacharozy	Dodano siarczynu	Stężenie moli/litr	Ilość g/l	Czas fermentacji godzin	W y d a j n o ś ć		
					Aldehydu g	Gliceryny g	Etanolu g
100	Na_2SO_3	0,380	47,8	32	12,1	24,2	26,1
100	K_2SO_3	0,380	60	64	13,7	27,4	25,3
100	z potażu K_2SO_3 z węgla wywarow.	0,380	60	100	13,9	27,8	25,0

moli siarczynu w litrze roztworu, który zawiera 100 g cukru (tablica 2).

Większa wydajność gliceryny przy użyciu K_2SO_3 z węgla wywarowego niż przy użyciu K_2SO_3 z potażu tłumaczy się dodatkową zawartością innych soli sodowych i potasowych w roztworze mających również wpływ na przesunięcie równowagi na korzyść gliceryny¹¹⁾. Uzys-

znacznie dłuższy (prawie trzykrotnie) niż w obecności siarczynu sodu.

Fermentacja w obecności K_2SO_3 z węgla wywarowego trwała zawsze dłużej niż w obecności K_2SO_3 z potażu. Przedłużenie czasu fermentacji jest zrozumiałe ze względu na dodatkową zawartość w roztworze innych soli pochodzących z węgla wywarowego¹¹⁾.

Dodatknie rezultaty przeprowadzonych prób potwierdziły nasze przewidywania. Wykorzystanie otrzymanych wyników w skali przemysłowej byłoby jednak tylko wtedy możliwe, gdyby siarczyn potasu dał się regenerować po fermentacji.

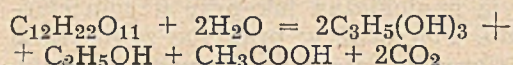
Ze względu na znacznie wyższą cenę soli potasowych od sodowych praktyczne zastosowanie nowej metody mogłoby mieć tylko wtedy miejsce, gdyby zawartość związków potasowych w wywarze była wystarczająca na pokrycie strat siarczynu potasu przy regeneracji. W tym celu zostały przeprowadzone próby nad możliwością regeneracji K_2SO_3 użytego do fermentacji.

Przeprowadzone bardzo dokładne badania wykazały, że już przy otrzymywaniu K_2SO_3 z potażu lub węgla wywarowego około 1% K_2SO_3 ulega utlenieniu na K_2SO_4 . Próby regeneracji K_2SO_3 z paku poglicerynowego przez spalenie na węgiel wywarowy dowiodły, że prawie cały siarczyn potasu w czasie spalania związków organicznych ulega utlenieniu na siarczany potasu. Tą drogą można zregenerować jedynie około 2% użytego K_2SO_3 . Pozytywne wyniki częściowej regeneracji siarczynu potasu uzyskano przez krystalizację i oddzielenie soli potasowych w czasie zagęszczenia roztworu. Średnie wyniki z kilku prób w ten sposób prowadzonych pozwoliły zregenerować 50% użytego K_2SO_3 . Stwierdzono przy tym, że w czasie samej fermentacji 5% użytego siarczynu ulega utlenieniu. Dalsze 7% użytego K_2SO_3 zamienia się na K_2SO_4 w czasie zagęszczania i krystalizacji. 50% użytego K_2SO_3 można zregenerować przez krystalizację i oddzielenie wykrystalizowanych soli potasowych a wreszcie 38% użytego siarczynu potasu utlenia się w czasie spalania na węgiel wywarowy. Jako ujemną stronę regenerowanego K_2SO_3 otrzymanego przez krystalizację można by zregenerować 50% czyli 25 nadmienić, że otrzymany tą drogą siarczyn potasu zawiera jako domieszkę blisko 25% K_2SO_4 . Gdyby nawet udało się oddzielić częściowo K_2SO_3 od K_2SO_4 , to przeprowadzając ogólny bilans soli potasowych potrzebnych do fermentacji glicerynowej otrzymamy poważny niedobór. Na 100 kg wprowadzonych do fermentacji cukrów należałoby użyć 50 kg K_2SO_3 , po krystalizacji możnaby zregenerować 50% czyli 25 kg. Z melasem zostałoby wprowadzonych około 12 kg¹⁰⁾, czyli niedobór wyniósłby 13 kg K_2SO_3 na 100 kg. wprowadzonego cukru, tzn., kilkadziesiąt procent wyprodukowanej gliceryny fermentacyjnej. Kupowanie takich ilości siarczynu potasu nie miałyby gospodarczego uzasadnienia, a metoda ta byłaby droższa od fermentacji glicerynowej prowadzonej w obecności siarczynu sodowego. Z tych przyczyn zostały podjęte próby fermentacji nie z siarczynem lecz z węglanem potasu.

Fermentacja glicerynowa z K_2SO_3

Neuberg opracował schemat fermentacji glicerynowej w obecności soli alkalicznych. Przy

użyciu melasu do fermentacji w obecności węglanów równanie przedstawia się następująco:



Próby techniczne prowadzili w 1914 r. Constain i Lüdecke, a następnie w 1917 r. Amerykanie Eoff, Linder i Bayer^{1,2)}. Przeprowadzono fermentacje w obecności węglanu amonu, kwaśnego węglanu sodu i wreszcie z dodatkiem Na_2CO_3 . Wyniki otrzymane wynosiły kilkanaście procent gliceryny na wprowadzony cukier. Próby fermentacji glicerynowej w obecności węglanu potasu nie były do tej pory podejmowane. Jest to zresztą zrozumiałe, gdyż należało oczekiwać, że wyniki będą analogiczne do otrzymanych przy węglenie sodu, a poza tym kilkakrotnie wyższa cena K_2CO_3 nie zachęcała do tego rodzaju doświadczeń. Stosowanie do fermentacji glicerynowej melasu, który zawiera duże ilości soli potasowych¹⁰⁾, daje możliwość poważnych oszczędności w kosztach produkcji w razie powodzenia fermentacji w obecności K_2CO_3 .

Z tej przyczyny podjęto systematyczne próby tego rodzaju fermentacji. Wprowadzając do roztworu w czasie fermentacji potaż wiąże się kwas octowy i przesuwą równowagę. Wpływa to na wzrost zawartości gliceryny a jednocześnie na obniżenie ilości tworzącego się etanolu¹⁾. Do pierwszych doświadczeń użyto jako surowca mączki III rzutu o zawartości 90,2% cukru. Do fermentacji użyto 250 g mączki zawierającej około 225 g cukru oraz wprowadzono następujące ilości pożywek:

Superfosfatu	6,9 g
$CaCO_3$	0,78 g
$(NH_4)_2SO_4$	1,96 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,78 g
drożdży użyto (25% suchej substancji).	37,5 g

Roztwór do fermentacji po dodaniu superfosfatu i sedymentacji został przesączony, a następnie sterylizowany w $95^\circ C$ w ciągu 30 minut. Po ostudzeniu dodano resztę pożywek i drożdże. Fermentację prowadzono w szklanych butlach z możliwością pobierania próbek z dolnych otworów. Butle były zamknięte korkami a rurki szklane osadzone w korkach miały hydrauliczne zamknięcie z etanolu. Ze względu na alkaliczne środowisko fermentacji (łatwość zakażenia) zwrócono szczególną uwagę na sterylne warunki procesów. Do fermentacji użyto ogółem potażu 50% ilości cukru, czyli 112,5 g K_2CO_3 . Potaż został wprowadzony do roztworu pięcioma porcjami: I — 14,06 g i II — 24,75 g, III — 34,87 g, IV — 24,75 g, V — 14,06 g. Ze względu na dużą ilość i gatunek drożdży przyzwyczajonych do środowiska alkalicznego fermentacja zachodziła w pierwszym okresie bardzo gwałtownie, ku końcowi proces ulegał stopniowemu zwolnieniu. Fermentacja była prowadzona w równej temperaturze $32^\circ C$ w termostacie, trwała ogółem 64 godziny i miała następujący przebieg:

T a b l i c a 3

Czas fermentacji	Porcje K_2CO_3	Bx	pH	Wydajność na 100 g cukru			
				Gliceryny g	Kwasuoctowego g	Aldehydu g	Etanolu g
1	2	3	4	5	6	7	8
0	I	10,8	8,7				
16		7,6	7,3				
17	II	8,9	8,5				
18		7,8	7,5				
20	III	8,6	8,6				
22		7,8	7,6				
45	IV	8,4	8,2				
64	V	8,0	7,6	16,6	3,45	0,77	32,9

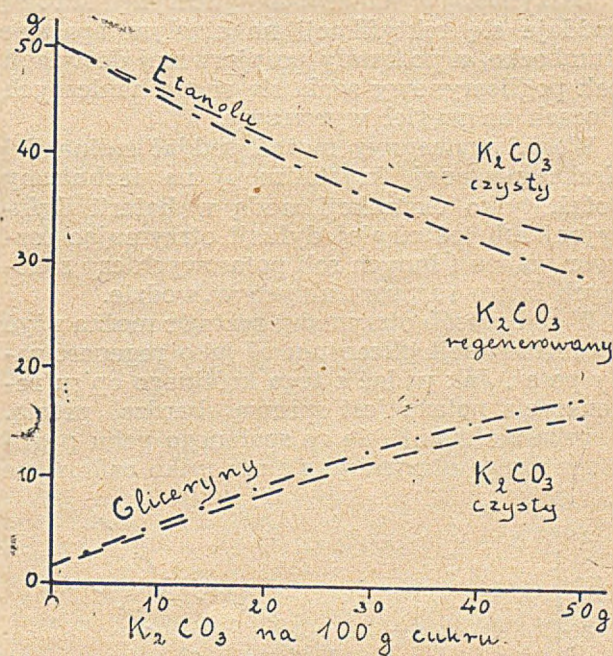
Przy użyciu węgla potasu otrzymujemy niższą wydajność gliceryny niż przy użyciu siarczynu potasu, przy czym jednocześnie otrzymujemy większe ilości etanolu. Ponieważ potaż nie ma własności antyseptycznych w przeciwieństwie do siarczynu potasu, fermentacja ulega łatwiej zakażeniu. W praktyce zamierzano stosować do fermentacji glicerynowej melas, a dla oszczędności potaż regenerowany wprost z węgla wywarowego, a nie chemicznie czysty czy też techniczny. Z tych względów należało przeprowadzić systematyczne fermentacje glicerynowe melasu przy użyciu różnych ilości węgla potasu oraz roztworu potażu otrzymanego wprost z węgla wywarowego. Wszystkie fermentacje prowadzono w jednakowych warunkach używając takich samych drożdży. Poddany fermentacji melas zawierał 51% sacharozy, wskutek czego używano do poszczególnych fermentacji 294 g melasu o zawartości 150 g cukru. Roztwór poddawany fermentacji był jak w poprzednich doświadczeniach odpowiednio przygotowany, filtrowany i poddawany sterylizacji. 1500 ml płynu zawierało przed fermentacją:

- 294 g melasu (150 g sacharozy)
- 6,3 g superfosfatu
- 0,5 g $CaCO_3$
- 1,04 g $(NH_4)_2SO_4$
- 0,52 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
- 1,0 g NaOH
- 15,0 g drożdży o zawartości 25% suchej substancji

oraz odpowiednią ilość K_2CO_3 technicznego bądź regenerowanego z węgla wywarowego oznaczonego w procentach na zawarty w roztworze cukier. Przedstawiony wykres (rys. 4) podaje wydajność gliceryny i etanolu w zależności od ilości użytego K_2CO_3 w przeliczeniu na poddany fermentacji glicerynowej cukier. Oprócz etanolu i gliceryny tworzył się kwas octowy w ilości kilku %, który nie został uwidoczniiony na wykresie. Ilość dodawanego do roztworu K_2CO_3 zmieniano od 0% do 50% zawartej w pierwotnym roztworze sacharozy.

Większa wydajność gliceryny przy użyciu regenerowanego potażu z węgla wywarowego tłumaczy się dodatkową ilością soli¹¹⁾ wprowadzonych jednocześnie do roztworu przesuujących stan równowagi na korzyść gliceryny. Z wykresu 4 wynika, że w zależności od ilości

wprowadzonego do roztworu węgla potasu możemy zmieniać stosunek ilości gliceryny do etanolu w dość szerokich granicach. Stosując dodatek potażu regenerowanego z węgla wywarowego uzyskujemy glicerynę bez żadnych kosztów na dodatkowe chemikalia. Koszt otrzymywania gliceryny fermentacyjnej tą metodą będzie się różnił od kosztów fermentacji etano-

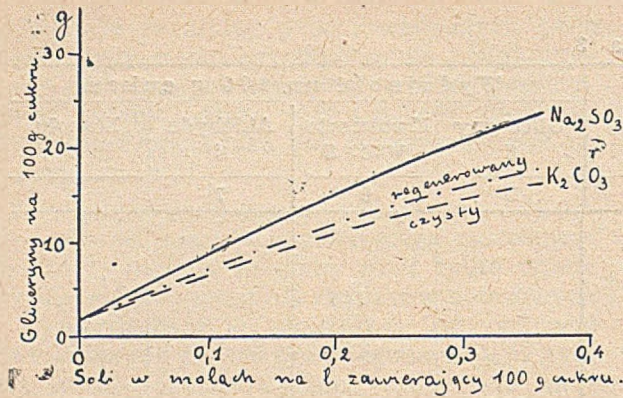


Rys. 4

Wydajność gliceryny i etanolu na 100 g cukru w zależności od ilości dodanego węgla potasu.

lowej jedynie pod względem kosztu destylacji gliceryny z parą wodną i regeneracji potażu z węgla wywarowego. Zawartość innych soli w roztworze regenerowanego potażu nie przeszkadza przy fermentacji glicerynowej lecz podnosi wydajność gliceryny przedłużając jedynie czas fermentacji (rys. 6).

Regenerowanie potażu z węgla wywarowego uzyskanego ze spalonego paku poglicerynowego jest wobec tego możliwe. Z otrzymanej po fermentacji brzezki oddziela się drożdże na separatorach, a następnie poddaje się ją destylacji celem oddestylowania etanolu i ewentualnie pewnych śladów aldehydu octowego. Roztwór pozbawiony etanolu należy stężyć w próżniowej wyparce wielodziałowej do 42°Bé.



Rys. 5

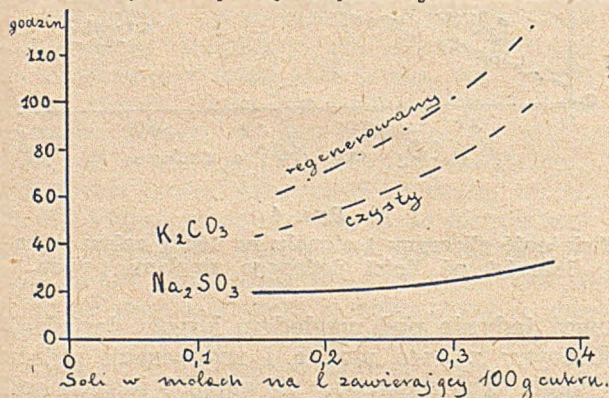
Wydajność gliceryny w zależności od stężenia dodanych soli.

Zagęszczony wywar celem oddestylowania gliceryny poddaje się w aparatach próżniowych destylacji z przegrzaną parą wodną. Nowoczesna aparatura pracuje na zasadzie przeciwprądu pod zmniejszonym ciśnieniem 30 mm Hg w temperaturze 150–170°C przy użyciu pary o ciśnieniu 15 atm.

Otrzymaną w ten sposób glicerynę surową poddaje się rektyfikacji na ciągłym aparacie Rumbecke, a pozostały po pierwszej destylacji pak poglicerynowy spala się w mechanicznych piecach na węgiel wywarowy.

Węgiel wywarowy można poddać rafinacji³⁾ (frakcjonowanej krystalizacji) na techniczny potaż, tylko ekstrakcji wodą w baterii dyfuzyjnej lub też ciągłej dyfuzji otrzymując roztwór potażu i innych soli potasowych czy sodowych łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

W ten sposób otrzymany roztwór można użyć do fermentacji glicerynowej jako regenerowany potaż. Jak widać z tego krótkiego opisu regeneracja potażu jest sprawą bardzo prostą. Trzeba nadmienić, że ze spalonego paku poglicerynowego otrzymuje się nie tylko całkowicie



Rys. 6

Czas trwania fermentacji w zależności od stężenia dodanych soli.

zregenerowany potaż użyty uprzednio do fermentacji glicerynowej ale również dodatkową ilość potażu powstałą ze spalania wywaru melasowego.

Gdy poddamy na przykład regeneracji wywar otrzymany z 1500 ml odfermentowanego roztworu z dodatkiem 75 g potażu technicznego (50% na cukier zawierającego 71 g węglanów), otrzymamy z regeneracji roztwór zawierający 88,3 g węglanów czyli o 17,3 g więcej, co stanowi nadwyżkę 24,4% węglanów. Przy prowadzeniu fermentacji glicerynowej z dodawaniem regenerowanego potażu nie tylko nie zachodzi potrzeba uzupełnienia węglanu potasu do prowadzonej fermentacji, ale oprócz kołowego użycia K_2CO_3 otrzymuje się zawsze nadwyżkę potażu nadającego się do rafinacji. Taka metoda pracy oprócz zmniejszenia kosztów produkcji spowodowanej tym, że nie trzeba kupować soli dodawanych do fermentacji dla przesunięcia równowagi na korzyść gliceryny, daje w efekcie węgiel wywarowy niezanieczyszczony solami sodowymi, co podwyższa znacznie jego wartość i pozwala na rafinowanie na cenny potaż techniczny⁴⁾.

Na zakończenie należy porównać wyniki fermentacji glicerynowej w obecności K_2CO_3 z rezultatami otrzymanymi przy fermentacji w obecności Na_2SO_3 .

Wykres 5. podaje wydajność gliceryny w zależności od stężeń K_2CO_3 lub Na_2SO_3 w roztworze brzezki poddanej fermentacji. Uwagę zwrócić należy na znacznie mniejszą wydajność gliceryny przy stosowaniu potażu zamiast siarczynu sodu.

Na wykresie 6 można porównać czas trwania fermentacji glicerynowej w zależności od stężeń i jakości wprowadzonych soli. Weźmy na przykład stężenie 0,29 moli K_2CO_3 lub Na_2SO_3 w litrze roztworu zawierającego 100 g. cukru.

Zarówno z wykresu 6 jak z przytoczonych cyfr (tabl. 4) widać, że czas fermentacji przy użyciu regenerowanego K_2CO_3 jest czterokrotnie dłuższy niż w obecności Na_2SO_3 . Niższa wydajność gliceryny jest, jak to wynika z wykresu 4, w pewnym stopniu zrównoważona znacznie wyższą wydajnością etanolu. Większą część melasu w Polsce poddajemy fermentacji etanolowej, a zatem z punktu widzenia gospodarczego nadwyżka wyprodukowanego etanolu równoważy mniejszą wydajność gliceryny.

Z tych względów produkcja gliceryny fermentacyjnej w obecności potażu na skalę fabryczną może mieć pełne uzasadnienie gospodarcze. Rozstrzygnąć powinno porównanie

T a b l i c a 4

Wprowadzono sacharozę g	Dodano soli	Stężenie moli/litr.	Ilość g/l	Czas fermentacji godzin	Wydajność	
					gliceryny g	etanolu g
100	Na_2SO_3	0,290	36,3	24	20,6	25,6
100	K_2CO_3 regenerowany	0,290	40	98	15,8	32,0
100	K_2CO_3 Czysty	0,290	40	69	14,0	35,9

kosztu własnego produkcji gliceryny fermentacyjnej w obecności regenerowanego K_2CO_3 z węgla wywarowego z kosztem gliceryny fermentacyjnej przy użyciu Na_2SO_3 . Uproszczenie sposobu pracy, mniejsze nakłady inwestycyjne, brak uciążliwych produktów ubocznych, zmniejszenie ilości robocizny, wreszcie produkcja bez kosztownego siarczynu sodu, — to najważniejsze argumenty. Za metodą węglanową przy kołowym użyciu potażu przemawia elastyczność produkcji i możliwość przystosowania jej do zapotrzebowania na glicerynę. W razie potrzeby prawie każda nowoczesna wytwórnia etanolu z melasu mogłaby być przystosowana do produkcji gliceryny fermentacyjnej. Jedynie destylacja z parą wodną i uprzednie zagęszczenie brzcзки wymaga dużych kosztownych nakładów.

Należy podkreślić, że metoda węglanowa posiada poważne wady. Dla jasnego i obiektywnego poglądu na całość metody węglanowej można zestawić wszystkie jej wady:

1. Fermentacja ulega łatwo zakazaniu i wymaga warunków sterylnych.
2. Czas fermentacji jest znacznie dłuższy.
3. Wydajność gliceryny jest niższa.

4. Straty gliceryny przy destylacji są większe.
5. Nie otrzymuje się aldehydu octowego.

Wymienione wady są jednak zrównoważone przez zalety metody kołowego użycia węglanu potasu, a mianowicie:

1. Znacznie niższe koszty produkcji.
2. Prostsza aparatura — mniejsze nakłady.
3. Znacznie mniejsza ilość robocizny.
4. Łatwość zmiany produkcji gliceryny na etanol i odwrotnie.
5. Wyższa wartość węgla wywarowego nie zanieczyszczonego innymi solami.

L i t e r a t u r a

1. G. Foth. Handbuch der Spirytusfabrikation, (1929).
2. Deite und Keller, Das Glizerin, (1923).
3. E. Schlenker. Das Glizerin, (1932).
4. W. Sławiński, Chemia i Technika III, 235, (1949).
5. C. Neuberg, Biochem. Z., 92, 234, (1918).
6. T. Słowiński, Przegląd Chem. 2, 7, (1938).
7. F. Polak, Przemysł Chem., 15, 346, (1931).
8. F. Polak, Przemysł Chem. 7, 8, (1949).
9. S. Zagrodzki, Przegląd Chem. 6, 99, (1948).
10. S. Zagrodzki, Przegląd Chem. 5, 20, (1947).
11. W. Lawrie, Glycerol and the Glycols (1928).

Badania nad oczyszczaniem roztworu do produkcji chlorku wapnia

E. Pischinger i H. Koneczny

Zakład Chemii Technicznej Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu.

Badano możliwości zastosowania CaO i CO_2 dla usunięcia zawiesiny gipsu z roztworu podestylacyjnego otrzymanego przy produkcji sody metodą Solvay'a. Metoda opracowana pozwala na kompletne usunięcie zawiesiny gipsu, tj. około 80% całkowitej ilości siarczanów obecnych w roztworze.

Исследованы возможности применения CaO и CO_2 для устранения суспензии гипса из последистилляционного раствора полученного при продукции соды методом Сольваэ. Описанный метод позволяет на полное устранение суспензии гипса, то есть около 80% всего количества сернокислых солей раствора.

The possibility of removal of gypsum suspension from the post-distillation solutions obtained in Solvay's soda production using CaO and CO_2 has been investigated. The method permit to eliminate completely the gypsum suspension, i.e. about 80 percent of the total sulphates quantity present in these solutions.

Proces technologiczny otrzymywania chlorku wapnia dwuwodnego polega w głównej mierze na usunięciu z płynu podestylacyjnego (w procesie otrzymywania sody metodą Solvaya) zanieczyszczeń rozpuszczonych:



i zawiesin znajdujących się w płynie (piasku, CaO , $CaCO_3$, $CaSO_4$) a następnie na odwodnieniu aż do otrzymania $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Zawiesina w postaci piasku, CaO , $CaCO_3$ dekantuje łatwo w stosownym dekanterze, natomiast zawiesina $CaSO_4$ — bardzo trudno. Pozostawienie gipsu w roztworze idącym na wyparkę, gdzie zachodzi zagęszczanie roztworu $CaCl_2$ i $NaCl$, jest bardzo niekorzystne. Wytrącający się gips osiada na rurkach w aparatach wyparnych tworząc kamień gipsowy stale narastający i obniżający z biegiem czasu przewodnictwo cieplne ścianek tak, że aparaty muszą być odstawiene do czyszczenia a produkcja zatrzymana.

Powoduje to znaczne straty w zużyciu pary i w produkcji. Ujmuje to przytoczona tablica z pracy H. Jabłońskiego:

Ilość dob pracy stacji wyparnej	Straty w energii w %		Zużycie pary w t/t $CaCl_2$	Produkcja na dobę w tonach
	I aparat	II aparat*)		
15	3,4	17,5	3,504	28,72
30	11,0	16,5	3,922	25,68
45	19,2	19,2	4,325	23,05
60	29,4	15,7	4,660	20,55

Z powyższego wynika konieczność oczyszczania roztworu podestylacyjnego z zawiesiny gipsu.

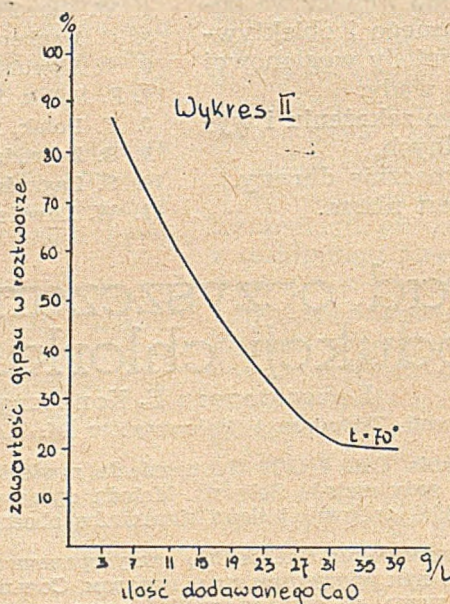
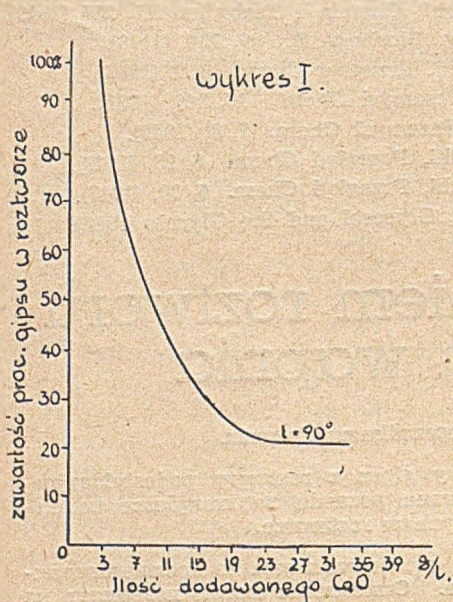
Stosowany obecnie sposób wytrącania siarczanów za pomocą chlorku baru, który jest produktem deficytowym i drogim, podraża znacznie produkcję chlorku wapnia a przy projektowanym powiększeniu produkcji może stać się źródłem poważnych trudności.

*) Wytrącanie gipsu zachodzi tylko w pierwszym aparacie.

Należy zaznaczyć, że użyty chlorek baru tylko w 60% wytrąca się w postaci BaSO_4 . Reszta — ze względu na $\text{pH} = 9-10$ i obecność jonów $\text{CO}_3^{''}$ — wytrąca się w postaci węglanu i wodorotlenku baru. Wydaje się celowe znalezienie innego tańszego a może skuteczniejszego sposobu oczyszczania płynu podestylacyjnego z zawiesiny gipsu. W tym celu przeprowadzono badania nad wytrącaniem gipsu z roztworu CaCl_2 i NaCl za pomocą szlamu wapiennego i dwutlenku węgla.

Zasada stosowanej metody

Do roztworu chlorku wapnia i chlorku sodu o stężeniach takich jak w procesie technologicznym i odpowiedniej zawartości siarczanów



dodawano określoną ilość CaO i nasycano dwutlenkiem węgla. Wytrącający się węglan wapnia porywa ze sobą zawiesinę gipsu. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 70° i 90°C. Otrzymane wyniki przedstawiono na załączonych wykresach.

Dyskusja wyników

W miarę zwiększania ilości dodawanego CaO zwiększa się ilość wytrącanego gipsu. Powyżej pewnej ilości dodawanego CaO ilość wytrącającego się gipsu jest stała.

Należy to tłumaczyć tym, że przy danym stężeniu CaCl_2 , NaCl i $\text{SO}_4^{''}$, (jak wykazały zresztą przeprowadzone obliczenia) około 20% siarczanów znajduje się w roztworze, a 80% jako zawiesina gipsu.

Otrzymane wyniki potwierdzają słuszność takiego rozumowania. Po usunięciu gipsu w ilości około 80% krzywe dążą asymptotycznie do osi odciętych.

Różnice w punkcie przegięcia dla obu dyskusowanych krzywych powodowane są tym, że w

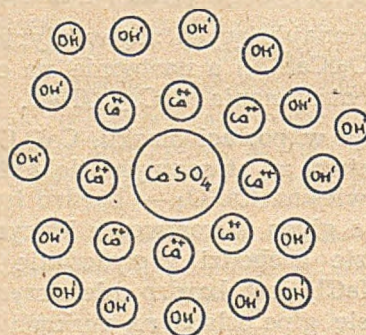
temperaturze 70° wytrąca się przede wszystkim kwaśny węglan wapnia, natomiast w temperaturze 90° obojętny węglan wapnia. Z wykresów wynika, że lepsze wytrącenie gipsu można osiągnąć w temperaturze 90° niż w 70° przy tym samym zużyciu wapnia.

Przy zastosowaniu tej metody w przemyśle należałoby przeprowadzić obliczenia z uwzględnieniem bilansu cieplnego, który ze sposobów wytrącania będzie tańszy przy uzyskiwaniu takich samych wyników oczyszczania.

Mechanizm wytrącania gipsu poza tym, że jest zjawiskiem czysto mechanicznym polegającym na porywaniu cząstek gipsu przez wytrącający się CaCO_3 , można by wyjaśnić jeszcze fizykochemicznie. Cząstki gipsu znajdujące się w roztworze ze względu na swe małe rozmiary dekantują trudno. Po dodaniu CaO powstaje wodorotlenek wapnia, którego jony wapińowe adsorbowane będą przez cząstki gipsu tworząc agregat o schematycznym wyglądzie jak na poniższym rysunku.

Jony OH' z zaadsorbowanymi jonami Ca^{++} są luźno związane. Z chwilą wprowadzenia dwutlenku węgla do roztworu powstające jony $\text{CO}_3^{''}$ będą wchodzić na miejsce jonów OH' .

W ten sposób powstanie agregat składający się z cząstki CaSO_4 otoczonej cząsteczkami CaCO_3 . Zwiększenie w ten sposób wielkości cząstki gipsu wpływa dodatnio na szybkość dekantacji. Oprócz tego ma miejsce czysto mechaniczne porywanie wytworzonych agregatów przez pozostałą ilość wytrącającego się węglanu wapnia.



Wskazane wydaje się przeprowadzenie dalszych prób na skalę półtechniczną w związku ze wzrostem zapotrzebowania na chlorek wapnia i wynikający stąd poważny problem oczy-

szczania plynów podestylacyjnych będących surowcem dla tej produkcji.

Literatura

1. Rocznik 1935 — Die Verfahren der anorganisch-chemischen Industrie.

2. W. Priklonskij — Fizyceskije swojstwa i chimiczeskij sostaw podziemnych wod — Moskwa 1949.
3. T. Boldyrew — Proizvodstwiennyje stocznyje wody — Moskwa 1948.
4. Te-Pan-Ho — Proizvodstwo sody — Moskwa 1948.
5. Kulman — Fizyceskaja i kołodnaja chimia — Moskwa 1948.

Z przeszłości chemii w Polsce

A. Gałęcki

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu Poznańskiego

Losy chemii w każdym kraju są ściśle związane z jego historią. Specyficzna zmienność losów Polski i w związku z tym również naszych chemików rozpraszanych po różnych zakątkach szerokiego świata, spychanych w kraju własnym przez wrogie czynniki zewnętrzne do roli pariasów pracujących na kawałek powszedniego chleba w mniej lub więcej obcych chemii dziedzinach — wybitnie opóźniła rozwój chemii u nas. Pomimo tych trudności gromadziły się materiały do historii chemii w Polsce czy to pod postacią różnej wartości publikacji chemicznych (częściej w językach obcych aniżeli w polskim), czy też pod postacią również niejednakowej wagi dorobku doświadczalnego w dziedzinie ulepszeń produkcyjnych, przemysłowych lub nawet odkryć naukowych. W różnych okresach borykania się z przeciwnościami naszego losu narodowego podejmowano kilkakrotnie próby napisania choćby w zarysie dziejów chemii w Polsce; w wyniku powstawały pobieżne, niekompletne, wręcz dorywczo traktowane prace, z których wymienimy:

KUROWSKI Fr. ks. „O chemii w Polsce“ wykład na popisie publicznym w konwicie warszawskim księży Pijarów 1826 r.,

LEPPERT Wł. „Rys rozwoju chemii w Polsce do r. 1830“, Warszawa 1917, str. VIII, 252.,

GAŁECKI A. „Udział Polaków w uprawianiu i rozwoju chemii w Polsce“, artykuł w zbiorowym dziele pt. „Polska w kulturze europejskiej“, tom II, Kraków 1918, str. 328—348.,

ZAWIDZKI J. „O rozwoju chemii w Polsce“, Roczniki Chemii 1, 43—50 (1921),

CENTNERSZWER M. „Coup d'oeil sur l'histoire de la chimie en Pologne“ — extrait de l'histoire des sciences en Pologne publiée à l'occasion du VII^e congrès international des sciences historiques, Cracovie 1933.

Wymienione prace obejmują mniej więcej całokształt dziejów polskiej chemii; inne publikacje nieliczne zresztą dotyczą zaledwie niektórych okresów historii chemii w Polsce, np.

GRABOWSKI J. „Chemia w Polsce do r. 1773“, Chemik Polski 5, 437—443 (1905),

ZAWIDZKI J. „Anfänge der Chemie in Polen“, Beitrage aus d. Geschichte d. Chemie, Kahlbaums Festschr, str. 229, r. 1908,

GAŁECKI A. „Wiadomości z historii chemii w Polsce do wieku XVII-go włącznie“, Chemik Polski 10, 481—488 (1910),

SZPERL L. „Materiały do historii Szkoły Głównej Warszawskiej. Rada Wydziału Matematyczno-Fizycznego. — Chemicy. — Pracownia chemiczna“, Warszawa 1913, str. 79.

DORABIALSKA A. „Chemia Polska wczoraj i dziś“ Roczniki Chemii 20, XXV—XXXVII (1946).

Wreszcie inne jeszcze również nieliczne prace traktują historycznie poszczególne dyscypliny chemiczne albo poszczególnych polskich chemików. Przytoczymy w tym miejscu następujące publikacje:

WRZOSEK A. „Jędrzej Śniadecki, życiorys i rozbiór pism“ 2 tomy str. 327 i 406, rok 1910,

ZAWIDZKI J. „F. N. Walter, pierwszy polski organic“, str. 79, 1913 r.

DORABIALSKA A. „Oblicze współczesnej chemii fizycznej za granicą i w Polsce“, Roczniki Chemii 19, 31—46 (1939),

JAKÓB W. „Chemia nieorganiczna współczesnej doby“, Roczniki Chemii 19, 68—83 (1939).

Ostatnio Polska Akademia Umiejętności w Krakowie w wydawnictwie „Historia nauki polskiej w monografiach“ opublikowała jako IV-tą monografię pracę LAMPEgo Wiktora pt. „Zarys historii chemii w Polsce“ (Kraków 1948, str. 64). Publikacja ta w swej zwięzłości daje niezamierzone przez autora świadectwo faktowi, że materiały do historii chemii w Polsce są tak dalece rozproszone i niezorganizowane, a przez to mało dostępne dla bardziej wyczerpujących źródłowych studiów historycznych, że zajęcie się tą sprawą gorliwie staje się palącą potrzebą.

Inicjatywę w tym kierunku podjął przed laty LEPPERT Władysław na posiedzeniu warszawskiego „Koła Chemików“ (23. IV. 1910), ówczesny zaś redaktor czasopisma „Chemik Polski“ MIKLASZEWSKI Bolesław pochopnie otworzył dla tego celu łamy swego czasopisma.

Toteż począwszy od r. 1910 zaczęły się tam ukazywać publikacje pod ogólnym tytułem „MATERIAŁY DO HISTORII CHEMII W POLSCE“, które miały się wzorować na szeroko

znanych „Klasykach Nauk Ścisłych“ Wilhelma Ostwalda wydawanych w bardzo solidnej szacie w Lipsku. Nasze ówczesne warunki wydawnicze w Warszawie tak ze względów politycznych jak i ekonomicznych były tego rodzaju, że inicjatorzy od razu odbiegli od powziętego wzoru, ale tym nie mniej doniosła inicjatywa poczęła się realizować. W „Chemiku Polskim“ ukazały się:

MATERIAŁY DO HISTORII CHEMII W POLSCE

I

„Proces robienia kruszcu zwanego Potassium“ podany przez Aleksandra CHODKIEWICZA (1816) — wyciąg z II-go tomu „Chemii“ tegoż autora (Chemik Polski 10, 219—220 (1910); tamże na str. 221—226 znajdujemy artykuł Wł. LEPPERTA pt. „Aleksander Chodkiewicz“ — życiorys i opis działalności wraz z bibliografią prac naukowych.

II

„Uwagi o tlenie (oxygenium)“ ogłoszone przez Jana OCZAPOWSKIEGO jako osobny rozdział w broszurze pt. „Projekt słownictwa chemicznego“ Warszawa 1853 (Chemik Polski 10, 264—269 (1910); tamże na str. 269 — 272 mamy artykuł pióra Wł. LEPPERTA pt. „Jan Oczapowski“.

III

„Dwa programy wykładów chemii w Uniwersytecie Wileńskim“: 1. Program prof. J. SARTORISA ogłoszony w roku 1785 i 2. Program Jędrzeja ŚNIADECKIEGO ogłoszony w roku 1797 (Chemik Polski, 10, 341—346 (1910) — tamże Wł. LEPPERT ogłasza na str. 347—348 artykuł pt. „Józef SARTORIS vel SARTORIUS“ oraz na str. 348—354 artykuł pt. „Jędrzej ŚNIADECKI“.

IV

Mowa „O nierówności zdań i nauk na doświadczeniu fundowanych“ przy otwarciu nauk w Szkole Głównej Litewskiej w roku 1799 na rok 1800 czytana przez Jędrzeja ŚNIADECKIEGO, medycyny doktora, chemii i farmacji w tejże Szkole Głównej zwyczajnego profesora (Chemik Polski 10, 431 — 439 (1910) — tamże na str. 440 Wł. LEPPERT drukuje własne posłowie po mowie Jędrzeja ŚNIADECKIEGO.

V

GAŁECKI Antoni „Wiadomości z historii chemii w Polsce do w. XVII-go włącznie“ (Alchemia w Polsce) — (Chemik Polski 10, 481—488 (1910).

VI

ZAWIDZKI JAN „Dr Józef Bohdan ROGÓJSKI (1818—1896) i jego prace z dziedziny chemii ścisłej oraz stosowanej“ (Chemik Polski 11, 460 — 468, 487 — 490, 509 — 517, 535 — 540, 557 — 568 (1911).

Na tym urywają się publikacje zainicjowane przez zasłużonego pioniera w tej dziedzinie, Władysława LEPPERTA.

W Gazecie Warszawskiej Nr 166 roku 1920 czytamy przemówienie Jana ZAWIDZKIEGO nad grobem Władysława LEPPERTA, którego ostatnią pracę pt. „O usiłowaniu organizowania chemików w Warszawie“ umieścił pierwszy tom nowozałożonego czasopisma chemicznego „Roczniki Chemii“ I, 51—58 (1921). Tom ten zawiera też ostatnie przemówienie Wł. LEPPERTA wygłoszone na inauguracyjnym posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w dniu 1 listopada 1919 roku.

Po Władysławie LEPPERCIE Jan ZAWIDZKI (20. XII. 1866 — 14. IX. 1928) dużo zamilowania i wiedzy oraz ogrom pracy wkłada w skrzętne zbieranie i częściowe opracowywanie materiałów do historii chemii w Polsce. Ze spisu „Studiów i szkiców do historii chemii“ umieszczonego w bibliografii prac Jana ZAWIDZKIEGO (Roczniki Chemii 9, 206 (1929) przytaczam pozycje dotyczące historii chemii w Polsce:

„Anfange der Chemie in Polen“ Beitrage aus d. Gesch. d. Chemie, Kahlbaums Festschr. 229 (1908),

„Einfuerung der Lavoisierschen Theorie in Polen“ tamże 509 (1908),

„Józef Bohdan ROGÓJSKI (1818—1896) i jego prace z dziedziny chemii ścisłej i stosowanej“ Chemik Polski 11, 460, 487, 509, 535, 557 (1911),

„Filip Neriusz WALTER (1810—1847) pierwszy polski Organik“ Kosmos 38, 849 (1913),

„Śp. Władysław LEPPERT — przemówienie nad grobem“ Gazeta Warszawska Nr 166 (1920).

„O rozwoju chemii w Polsce“ Roczniki Chemii 1, 43 (1921),

„O długowieczności chemików polskich“ Nauka Polska 4, 77 (1922),

„Wspomnienie o Janie BABIŃSKIM i jego pracach naukowych“ Roczniki Chemii 2, 57 (1922),

„O zasługach naukowych profesora Józefa Jerzego BOGUSKIEGO“ Archiwum historii i filozofii medycyny oraz historii nauk przyrodniczych 6, 43 (1927),

„Listy Filipa WALTERA do Walerego WIELOGŁOWSKIEGO (1836—1844) Poznań, wydawnictwo Archiwum hist. i fil. medycyny oraz historii nauk przyrodniczych 4, 132, 296 (1926),

„Chemia polska w XX stuleciu“ zestawienia prac autorów polskich ogłoszonych w latach

1901—1908. Ukazało się w druku siedem (I-VII) zestawień 2070 pozycji bibliograficznych podanych w Chemiku Polskim w tomach: 3-im (zestawienie I. II) str. 70 i dalsze (1903) oraz w 5-ym (zestawienie III) str. 18, 37 i dalsze (1905 r.), dalej w tomie 6-ym (zestawienie IV) str. 174, 198 i dalsze (1906 r.), w tomie 7-ym (zestawienie V) str. 324 i 381 (1907 r.), w tomie 9-ym (zestawienie VI) str. 18, 40 i dalsze (rok 1909) wreszcie zestawienie ostatnie VII w tomach 10-ym str. 278, 301 i dalsze (rok 1910) oraz w 11-ym str. 18 (1911).

„Chemia Polska w XX stuleciu“ Jana ZAWIDZKIEGO jest bodaj pierwszym systematycznym zestawieniem polskiej literatury chemicznej za pewien niestety tak krótki okres czasu, że zmniejsza to znaczenie historyczne tej ogromnej pracy. Inna znów okoliczność w sposób naprawdę wybitny podnosi wartość tego pracowitego zestawienia; J. ZAWIDZKI bowiem nie ogranicza się do kolejnego wymienienia pozycji bibliograficznych, ale zaopatruje te zestawienia w cenne własne uwagi i wnioski nieraz daleko sięgające i o dużej wartości historycznej. Np. w VII-ym zestawieniu bibliograficznym (Chemik Polski 10, 278—280 i 301—304) (1910) czytamy:

„Zestawienie niniejsze zostało ułożone na wzór poprzednich i podaje 521 tytułów prac ogłoszonych w latach 1907 i 1908 wraz z uzupełnieniami z lat uprzednich. Uwzględniając daty publikacji podanych we wszystkich siedmiu zestawieniach, otrzymujemy następujący szereg liczb, wyrażający produkcję piśmienniczą w dziedzinie różnych gałęzi chemii czyściej i stosowanej; mianowicie ogłoszono:

w roku:	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908
przyczynków:	236	260	249	280	308	268	228	244

Przeciętnie więc wypada na każdy rok 259 przyczynków, a dane dla poszczególnych lat niezbyt odbiegają od tej średniej. Stąd można by wnioskować, iż powoli poczynają się u nas wytworzać normalne warunki dla pracy naukowej umożliwiające jej rozwój ciągły. Że tak jednak nie jest przekonywa nas bliższe rozejrzenie się w danych dostarczanych przez niniejsze zestawienie bibliograficzne.

Przede wszystkim przypatrzmy się szacie zewnętrznej owych publikacji chemicznych, ich podziałowi na języki, w jakich zostały ogłoszone. Z liczby 2070 zaszeregowanych przyczynków opublikowano:

w języku	polskim	przyczynków	892	czyli	43,09%
„	niemieckim	„	810	„	39,13%
„	rosyjskim	„	174	„	8,41%
„	francuskim	„	158	„	7,63%
„	angielskim	„	36	„	1,74%

Wobec tego iż każdy z tych przyczynków był publikowany przynajmniej w dwu różnych językach, okazuje się, że bynajmniej nie wszystkie prace chemików polskich zostały ogłoszone w języku ojczystym. Nie mała ich liczba, przy tym donioślejszego znaczenia naukowego, ukazała się wyłącznie tylko w językach obcych.

Czemu to przypisać?

Niewątpliwie brakowi specjalnych czasopism a przede wszystkim obojętności naszego ogółu na sprawy naukowe.

Posiadamy zaledwie wszystkiego cztery wydawnictwa periodyczne, w których mogłyby być ogłaszane prace chemiczne. Do wydawnictw tych zaliczam: „Chemika Polskiego“, „Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Umiejętności w Krakowie“, „Sprawozdania Warszawskiego Towarzystwa Naukowego“ oraz „Kosmos“, organ Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika. Z nich „Chemik Polski“ służący przeważnie potrzebom chwili bieżącej, chcąc utrzymać nadal byt swój, musi się z konieczności ograniczać do podawania autoreferatów oraz drobniejszych komunikatów interesujących szersze warstwy czytelników, którzy się rekrutują przeważnie ze sfer technicznych. Z natury więc rzeczy nie może on spełniać roli archiwum chemii polskiej. Rola ta mogłaby przypadać tylko „Rozprawom Krakowskiej Akademii Umiejętności“....

Następnie w obszerniejszym wywodzie o charakterze krytycznym J. ZAWIDZKI stwierdza, że ani „Rozprawy Akademii Umiejętności“, ani „Sprawozdania Warszawskiego Towarzystwa Naukowego“, ani „Kosmos“ tej roli nie spełniają — proponuje więc:

„jako jedyne wyjście z położenia pozostałoby założenie nowego czasopisma fizykochemicznego — archiwum fizyki i chemii polskiej — czasopisma wydawanego przez odpowiednie towarzystwo naukowe. Lecz otóż stworzeniu owego Towarzystwa Chemicznego, towarzystwa licznego i zasobnego w środki materialne, stoją (pisze dalej J. ZAWIDZKI podówczas) na przeszkodzie względy zarówno natury politycznej, jak i społecznej (Rosja carska, trzy zabory! — mój przypisek)... Toteż nasze rzesze chemiczne długie jeszcze lata będą zmuszone szukać gościnności w ciasnych Kołach i Kółkach, przyczepionych do różnych innych towarzystw już to naukowych już też technicznych“.

Rzeczywiście dopiero po pierwszej wojnie światowej utworzone zostało wreszcie nasze Polskie Towarzystwo Chemiczne z założycielem Janem ZAWIDZKIM na czele i wtedy też zaczął wychodzić organ tego Towarzystwa — Roczniki Chemii — (od r. 1921) pod redakcją tegoż Jana ZAWIDZKIEGO. Na inauguracyjnym posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak już wspominaliśmy, Władysław LEPPERT opowiedział „O usiłowaniach organizowania chemików w Warszawie“.

Notując w tym miejscu prace Jana ZAWIDZKIEGO dotyczące historii chemii w Polsce wypada choć pokrótce przedstawić pracę „O zasługach naukowych profesora Józefa Jerzego BOGUSKIEGO“ (Archiwum Historii i Filozofii Medycyny oraz Historii Nauk Przyrodniczych 6, 43—54 (1927); Roczniki Chemii 6, 264—290 (1926)). W pracy tej bowiem autor podnosi

ważny historycznie moment, z którym ani literatura polska, ani światowa nie liczy się wcale.

J. J. BOGUSKI, o którym w tej pracy mowa, w r. 1875 w Warszawie rozpoczął samodzielne badania nad szybkością rozpuszczania się metali w wodnych roztworach kwasów. Prace te nad rozpuszczaniem się w ogóle ciał stałych w wodnych roztworach kwasów kontynuował w ówczesnym Petersburgu, dokąd się przeniósł w końcu grudnia tegoż 1875 roku. Doniosłe swoje wyniki ogłosił w języku polskim, rosyjskim i niemieckim (Kosmos 1, 523—549, 575—587 (1876); przedruk w Rocznikach Chemii 6, 291—320 (1926); Żurnal Russkago Fiziko-chimicznego Obszczestwa 8, 241—337 (1876); Ber. d. d. chem. Gesell. 9, 1646—1652 (1876).

„Praca ta (czytamy u J. ZAWIDZKIEGO) zatytułowana „O szybkości z jaką zachodzą przemiany chemiczne“ — była niewątpliwie dziełem pionierskim w dziedzinie kinetyki chemicznej. Aczkolwiek bowiem pojęcie szybkości reakcji chemicznej zostało matematycznie sformułowane już w r. 1850 przez Ludwika WILHELMY'ego a następnie pogłębione i rozszerzone przez późniejsze badania M. BERTHELOTA oraz PEAN de St. GILLESa w r. 1862, — przez badania i rozważania A. V. HARCOURTA i W. ESSONA z r. 1866, wreszcie przez klasyczne studia C. M. GULDBERGA i P. WAAGE'go z r. 1867 — to jednak pomienione badania pozostały nieznanie szerszym kołom chemicznym aż do roku 1884, w którym to roku ukazały się słynne „Etudes de dynamique chimique“ VAN't HOFFA, a właściwie aż do roku 1887, w którym Wilhelm OSTWALD ogłosił drugi tom swego znakomitego dzieła „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“.

Nawet w organie referatowym tak starannie redagowanym, jakim były swojego czasu KOPPA „Jahresberichte ueber die Fortschritte der Chemie“ znajdujemy wzmianki bardzo pobieżne i ogólnikowe tylko o pracach kinetycznych WILHELMY'ego oraz HARCOURTA i ESSONA — przy czym wszakże termin „szybkość reakcji chemicznych“ nie występuje w rejestrach tego wydawnictwa aż do roku 1876.

Nic przeto dziwnego, — czytamy dalej u ZAWIDZKIEGO — że pomienione klasyczne prace nad szybkością reakcji chemicznych uszły uwadze młodego początkującego badacza, jakim był wówczas dwudziestodwuletni nasz BOGUSKI. Swe badania kinetyczne podjął on niewątpliwie całkiem samodzielnie, bez znajomości prac swych poprzedników na tym polu. Również zupełnie samodzielnie i niezależnie od nich sformułował on matematycznie w sposób ścisły i ogólny samo pojęcie szybkości działań chemicznych. Śmiało przeto można zaliczyć prof. BOGUSKIEGO do szeregu pierwszych twórców i budowniczych kinetyki chemicznej, a jeśli nawet zakwestjo-

nować doniosłość jego zasług naukowych w tym względzie wobec bezsprzecznego pierwszeństwa prac WILHELMY'ego, BERTHELOTA, HARCOURTA oraz GULDBERGA i WAAGE'go — to i wówczas pozostaje jeszcze obszerny dział szybkości reakcji chemicznych w układach niejednorodnych, który prof. BOGUSKI pierwszy ujął w formę matematyczną. Mianowicie prof. BOGUSKI pierwszy założył i uzasadnił w sposób ścisły, że szybkość rozpuszczania się substancji stałych w roztworach kwasów oraz innych odczynników jest proporcjonalna nie tylko do każdorazowego stężenia tych roztworów, ale również do powierzchni wolnej rozpuszczanej substancji stałej. To jego sformułowanie szybkości procesów chemicznych w układach niejednorodnych nie straciło dotychczas nic na swej słuszności i ogólności, — to też nie bez racji nazwał je CENTNERSZWER swego czasu prawem Boguskiego.

Praca prof. BOGUSKIEGO nad szybkością przemian chemicznych stanowiła niewątpliwie największą zdobycz naukową, jaką chemia polska mogła się poszczycić od czasu odkrycia zasadniczych węglowodorów aromatycznych dokonanego w latach czterdziestych przez Filipa WALTERA, zarówno jak od wyświetlenia budowy chemicznej mocznika oraz dokonania syntezy fuksyny, pierwszego barwnika organicznego skutecznego w latach sześćdziesiątych przez Jakóba NATANSONA. Wprawdzie przyćmiły ją późniejsze — donioślejsze zdobycze naukowe naszych chemików, zwłaszcza dokonane w r. 1883 przez Zygmunta WRÓBLEWSKIEGO oraz Karola OLSZEWSKIEGO — skroplenie gazów trwałych, a w szczególności wiekopomne odkrycie pierwiastków promieniotwórczych, dokonane w r. 1898 przez Marię SKŁODOWSKĄ-CURIE, — jednakowoż nie umniejszają one jej znaczenie zasadniczego“.

Tyle Jan ZAWIDZKI w swej pracy o znaczeniu historycznym J. J. BOGUSKIEGO w dziejach chemii polskiej a nawet światowej.

Z naszej strony uzupełnimy przytoczoną listę doniosłych polskich odkryć ówczesnej doby, przypominając za The SVEDBERGIEM (Die Existenz der Molekuele, Lipsk 1912, str. 91) nazwisko Łukasza-Juliana BODASZEWSKIEGO (1849—1908), który może być uważany za odkrywcę ultramikroskopu (por. A. GAŁECKI, Archiwum Historii i Filozofii Medycyny oraz Historii Nauk Przyrodniczych, 6, 151 (1927) przyrzędu tak doniosłego w badaniach koloidochemicznych.

Niniejszy artykuł stanowi treść dwóch komunikatów autora zgłoszonych na jednym z posiedzeń Komisji Historii Medycyny i Nauk Przyrodniczych Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk, która zamierza systematycznie wydawać „Materiały do historii chemii w Polsce“.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

Preparaty kontrastowe do rentgenodiagnostyki

H. Bojarska-Dahlig

Omówiono szereg związków kontrastowych stosowanych do rentgenodiagnostyki, ze szczególnym uwzględnieniem soli sodowej kwasu N-metylo-3, 5-dwujodochelidamowego. Podano również krótki rys historyczny badań nad preparatami kontrastowymi.

Описан ряд контрастных соединений употребляемых в рентгенодиагностике со специальным учетом натриевой соли N-метил-3,5-диiodохелидамой кислоты. Дан также общий краткий исторический очерк контрастных препаратов.

Contrast media for radiography have been described with special reference to the sodium salt of N-methyl-3, 5-diiodochelidamic acid. A short review of investigations of contrast materials has been given.

W r. 1851 Helmholtz zaczął pierwszy badać drogą bezpośredniej obserwacji wewnątrz ciała ludzkiego posługując się odpowiednio skonstruowanymi przyrządami optycznymi.

Po odkryciu Roentgena w r. 1895 zaczęto stosować metodę „pośrednią“ polegającą na użyciu substancji kontrastowych przy prześwietleniach rentgenowskich. Działanie preparatów kontrastowych polega na nieprzepuszczaniu promieni, dzięki czemu na zdjęciach zarysowuje się wyraźny obraz organu w miejscu wystarczających stężeń wspomnianych preparatów.

Historia wprowadzenia do medycyny preparatów kontrastowych, którą możemy nazwać historią chemodiagnostyki, jest typowym przykładem osiągnięć, jakie może dać współpraca chemii z medycyną. Współpraca ta na omawianym polu w dalszym ciągu trwa, gdyż zagadnienie środków kontrastowych do rentgenodiagnostyki jest ciągle aktualne.

W r. 1906 Völckerowi i A. Lichtenbergowi ¹⁾ udało się po raz pierwszy uwidocznić na zdjęciu drogi moczowe dzięki zastosowaniu doprowadzanego cewnikiem 10% kollargolu. Środek ten jednak ze względu na swą toksyczność nie został uznany za odpowiedni.

W toku dalszych badań koloidalne srebro zastąpiono roztworami soli chlorowców zwłaszcza NaJ, NaBr, LiJ.

Metodę tę jednak nie u każdego chorego można było stosować z pozytywnym rezultatem. U ówczesnych badaczy powstała myśl zastąpienia substancji kontrastowych wprowadzanych drogą sztuczną przez substancje, które by do odpowiednich organów dochodziły drogą naturalną, fizjologiczną.

Jeżeli chodzi o nerki, to sytuacja była o tyle ułatwiona, że są one głównym organem wydzielniczym, według wszelkiego więc prawd-

podobieństwa wydzielenie substancji kontrastowej powinno również nastąpić tą drogą.

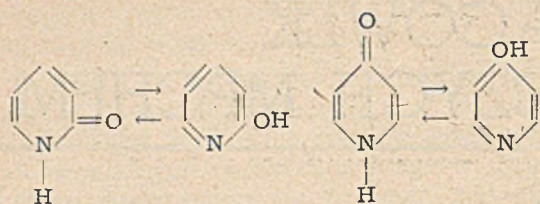
Völcker i Lichtenberg rozpoczęli badania wprowadzając dożylnie koloidalne Ag, Hg i Bi, co jednak ze względu na toksyczność dało rezultat całkowicie negatywny.

Badania Rowntree, Osborna i Scholla z r. 1923 polegające na dożylnym stosowaniu dużych dawek NaJ dały już lepsze wyniki, niemniej jednak widoczność górnych odcinków dróg moczowych była słaba. Dalsze badania prowadzone przez Lichtenberga i Rosensteina nie doprowadziły jednak do zastosowania klinicznego NaJ. Bezwzględny postęp w tej dziedzinie stanowi praca Roseno, który wprowadził NaJ w mieszaniu z mocznikiem uzyskując dużo silniejsze cienie na zdjęciach. Preparat jednak był zbyt toksyczny, aby znaleźć zastosowanie kliniczne.

Na podstawie przeprowadzonych w owym czasie badań uczeni określili własności, jakie powinna posiadać substancja kontrastowa do urografii. A więc przede wszystkim substancja taka przenikając do krwiobiegu powinna być nieszkodliwa, jednocześnie zaś powinna być wydzielana przez nerki łatwo i w odpowiednio dużych stężeniach dając już przy stosunkowo niewielkich stężeniach wyraźny obraz dróg moczowych na zdjęciach rentgenowskich.

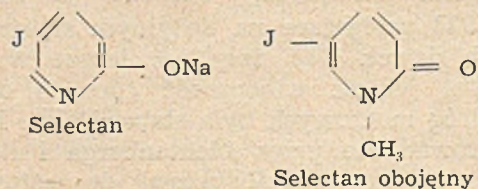
Badania fizjologicznego działania 2- i 4-pirydonów oraz ich jodopochodnych prowadzone w okresie wzrostu zainteresowania środkami kontrastowymi doprowadziły do bardzo ciekawych rezultatów tak pod względem teoretycznym jak i praktycznym.

Jak wiadomo 2- i 4-pirydon są to tautomeryczne z 2- i 4-hydroksypirydyną postacie amidów pierścieniowych.

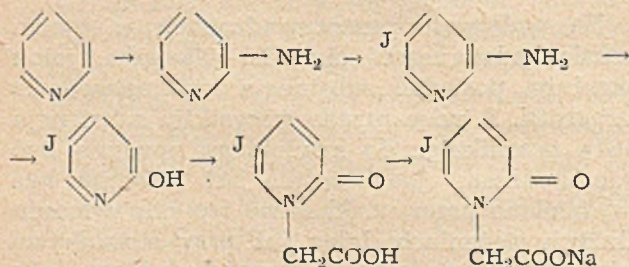


Doświadczenia przeprowadzone na szczurach wykazały mniejszą toksyczność 2- a zwłaszcza 4-pirydonu w porównaniu z pirydyną.

A. Binz i C. Rāth zbadali pewną ilość pochodnych jodopirydonów. Przypadkowo okazało się, że sól sodowa 2-hydroksy-5-jodopirydyny jest skuteczna w zwalczaniu pewnego rodzaju infekcji. W roku 1927 środek ten pod nazwą Selectanu został wprowadzony do weterynarii. Selectan posiadał tę wadę, że był zbyt słabo rozpuszczalny w wodzie, jednocześnie zaś jego roztwory wodne posiadały odczyn zasadowy. Lepszą rozpuszczalność i obojętną reakcją roztworu wykazywał tzw. Selectan obojętny. W czasie badań nad ewentualnym zastosowaniem tego preparatu w chemoterapii chorób człowieka okazało się, że główna część substancji jest wydzielana przez nerki, ze względu jednak na zbyt dużą toksyczność preparat nie mógł znaleźć zastosowania jako środek kontrastowy.



W r. 1930 Binz i Rāth²⁾ opracowali preparat zwany Uroselectanem. Był to w minionym okresie pierwszy środek dający w urografii względnie zadowalające wyniki. Schemat syntezy przedstawia się następująco:



Syntezę kwasu 5-jodo-2-pirydono-N-octowego przeprowadzono w Instytucie Farmaceutycznym w oparciu o literę patentową. Stosunkowo największe trudności sprawia jodowanie 2-aminopirydyny, niemniej jednak w odpowiednio dobranych warunkach otrzymuje się czysty produkt z dobrą wydajnością. Kwas 5-jodo-2-pirydono-N-octowy daje się łatwo oczyścić przez krystalizację. Substancja tworzy bezbarwne igły o t. t. 246—247° (wg literatury^{3a)} t. t. 243°.

Analiza dała następujące wyniki:

obliczono: 5,0 % N;	45,5 % J
znaleziono: 5,1 % N;	45,0 % J

Pozycja 3 w pierścieniu pirydynowym w Uroselectanie zajęta jest przez jod. Jest to pozycja charakterystyczna. O ile podstawniki w pozycjach 2 i 4 mają charakter raczej alifatyczny, o tyle w pozycji 3 podstawnik zachowuje się podobnie jak w pierścieniu aromatycznym.

Chlorowce w pozycjach 2 i 4 łatwo ulegają odszczepieniu i wymianie, natomiast chlorowiec w pozycji 3 związany jest trwale. Fakt ten można łatwo wytłumaczyć na gruncie teoretycznym. Podobne stosunki mamy w chlorowconitrobenzenach — chlorowce w izomerach orto i para są ruchliwe, natomiast chlorowiec w pozycji meta w nitrobenzenie trudno ulega wymianie. Trwale związanie jodu jest istotne dla środka kontrastowego. Związek o ruchliwym atomie jodu w pierścieniu powodowałby zatrucia jodem.

Ciekawym szczegółem jest to, że kwas 5-jodo-2-pirydono-N-octowy nie wykazuje już działania bakteriobójczego ani bakteriostatycznego.

W związku z wprowadzeniem do praktyki klinicznej Uroselectanu będącego jednym z największych odkryć w dziedzinie rentgenodiagnostyki lat ubiegłych należy wspomnieć, iż na kongresie urologów w Berlinie w r. 1928, a więc na dwa lata przed otrzymaniem kwasu 5-jodo-2-pirydono-N-octowego i jego soli sodowej, jeden z najlepszych lekarzy specjalistów w tej dziedzinie oświadczył publicznie, iż w zakresie środków kontrastowych zostało zrobione już wszystko możliwe i że należy wątpić w pozytywne wyniki dalszych badań⁵⁾.

Uroselectan jest w tej chwili preparatem przestarzałym w porównaniu z innymi substancjami, których chemicy dostarczyli radiologom.

Środki kontrastowe używane obecnie w rentgenodiagnostyce dzielą się na trzy zasadnicze grupy:

- I. preparaty osłonowe
- II. oleje jodowane
- III. związki organiczne chlorowców, głównie jodu.

Preparaty osłonowe stosowane są do badań przewodu pokarmowego. Głównie używany jest specjalnie preparowany BaSO₄. W r. 1937 zastosowano po raz pierwszy wodorotlenek lub dwutlenek toru w postaci koloidalnej z dodatkiem azotanu toru.

Oleje jodowane stosowane do bronchografii i w ginekologii są to różne oleje roślinne, w których dzięki obecności nienasyconych wiązań w resztkach kwasów tłuszczowych udało się przyłączyć jodu. Jodowaniu można poddawać nie tylko oleje lecz również estry etylowe kwasów tłuszczowych. Preparaty rynkowe zawierają od 10 do 40% jodu. Istotnym zagadnieniem przy

otrzymywaniu olejów jodowanych jest jednak nie sam proces jodowania lecz proces stabilizacji gotowego preparatu. Olej jodowany niestabilizowany łatwo odszczepia jod zabarwiając się na brunatno.

Najważniejszą grupą wśród środków kontrastowych jest grupa trzecia. Organiczne związki jodu zależnie od ich głównego zastosowania klinicznego można podzielić na parę grup, z których najważniejsze są następujące:

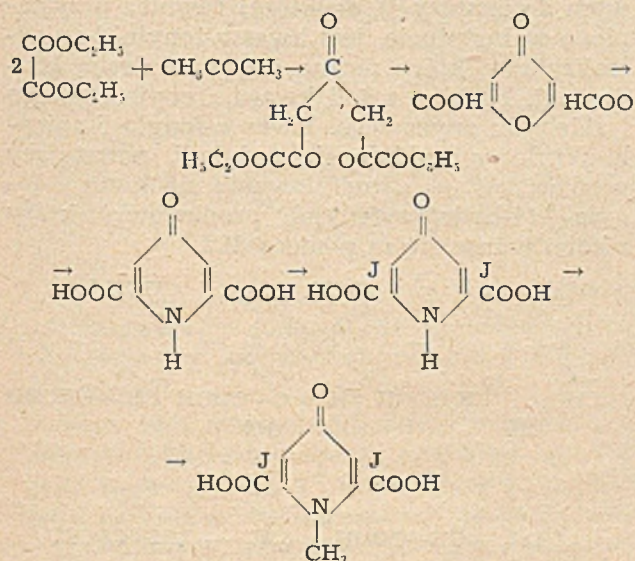
1. preparaty kontrastowe do urografii i pyelografii,
2. preparaty kontrastowe do cholecystografii.
3. preparaty kontrastowe stosowane w ginekologii i bronchografii.

W grupie pierwszej należy wyróżnić sól sodową kwasu N-metylo-3,5-dwujodochelidamowego.

Preparat w postaci 75% roztworu został przed około dwudziestoma laty wypuszczony na rynek przez firmę „Schering-Kahlbaum“ pod nazwą Uroselectanu B. Obecnie jest produkowany w oparciu o patent niemiecki w innych krajach pod zmienionymi nazwami „Jodoxyl“, „Neo-Jopaxu“, „Pyelectanu“ itp.

Wśród nowszych wzmianek w literaturze wspomniane jest również zastosowanie soli amonowej kwasu N-metylo-3,5-dwujodochelidamowego⁶⁾ do celów rentgenodiagnostycznych.

Syntezę kwasu N-metylo-3,5-dwujodochelidamowego czyli N-metylo-3,5-dwujodo-4-okso-2,6-pirydynodwukarboksylowego wykonano w Instytucie Farmaceutycznym wg następującego schematu:



Kondensacja Claisena pomiędzy szczawianem etylu a acetonem a także hydroliza powstającego estru na kwas chelidonowy jest opisana przez E. Riegla i F. Zwilgmeyera⁷⁾.

Dane dotyczące przejścia z kwasu chelidonowego na kwas chelidamowy są w literaturze dość skąpe. Prace J. Lercha⁸⁾ oraz A. Liebena i L. Haitingera,^{9) 10)} traktują zagadnienie raczej jakościowo niż ilościowo i dlatego wymagało ono dokładnego rozpracowania.

Patent firmy „Schering-Kahlbaum“¹¹⁾ dotyczący jodowania kwasu chelidamowego opiera się na pracy M. Dohrna i P. Diedricha¹²⁾.

Według tych źródeł kwas chelidamowy poddaje się jodowaniu jodem w środowisku KOH. Na 1 mol kwasu chelidamowego zużywa się 6,6 mola KOH i ok. 4,2 mola jodu, przy czym rozcieńczenie środowiska reakcyjnego jest dość duże, bo wynosi na 1 mol kwasu chelidamowego 42 mole wody. Reakcję przeprowadza się w temperaturze wrzenia roztworu. Wydajność jodowania jest podana od 85% w patencie do prawie teoretycznej w publikacji Dohrna i Diedricha.

W r. 1946 pojawiła się praca R. Hackmanna i R. Lemberga¹³⁾ dotycząca ulepszenia metody jodowania kwasu chelidamowego w sensie poprawienia wydajności.

W Instytucie Farmaceutycznym opracowano odmienną od opatentowanej metodę otrzymywania kwasu 3,5-dwujodochelidamowego z kwasu chelidamowego. Metoda nasza jest bardziej ekonomiczna od patentowej.

Metylowanie kwasu 3,5-dwujodochelidamowego opisane jest również w patencie firmy „Schering-Kahlbaum“¹⁴⁾ i w publikacji Dohrna i Diedricha¹²⁾. Według tych źródeł reakcję można przeprowadzać dwiema metodami:

1. stosując jako środek metylujący $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (patent podaje zużycie 3 moli siarczanu na 1 mol kwasu 3,5-dwujodochelidamowego, praca natomiast podaje 2 mole siarczanu na 1 mol kwasu oraz 95% wydajności pochodnej metylowej) oraz przeprowadzając reakcję w środowisku KOH,
2. stosując jako środek metylujący CH_3J w środowisku alkalicznym.

Wspomniana praca Hackmanna i Lemberga¹³⁾ zajmuje się również reakcją metylowania kwasu 3,5-dwujodochelidamowego.

Metoda opracowana w Instytucie, odmienna od publikowanych, daje stosunkowo czysty produkt i jest również bardziej ekonomiczna niż metody poprzednio omówione.

Kwas N-metylo-3,5-dwujodochelidamowy jest substancją drobnokrystaliczną, bezbarwną o t.t. 173—174°C (jest to właściwie temperatura dekarboksylacji a nie topnienia). Literatura podaje następujące wartości: t.t. 174° z rozkładem¹⁵⁾, 168—174° z rozkładem¹⁶⁾. Wyniki analizy są następujące:

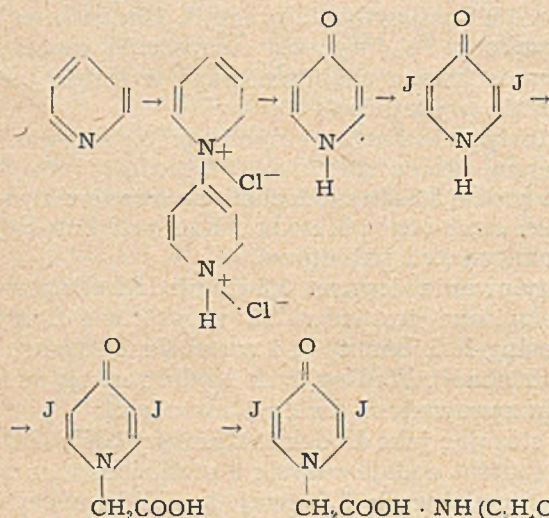
obliczono: 21,4% C; 1,1% H; 3,1% N; 56,6% J.
znaleziono: 21,2% C; 1,2% H; 3,3% N; 56,8% J.

Według danych farmakopealnych produkt może zawierać tylko pewne ściśle określone ślady kwasu 3,5-dwujodochelidamowego.

Jednym z najszerszej stosowanych do urografii preparatów jest tzw. Diodrast zwany również Diodonem lub Perabrodilem. Na marginesie należy zaznaczyć, że preparat ten nie ma

chemicznie nic wspólnego ze stosowanym również do urografii Abrodilem — będącym solą sodową kwasu jodometanosulfonowego.

Perabrodil jest solą dwuetanoloaminy i kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego. Do syntezy¹⁸⁾ tego związku opracowywanej w Instytucie, wychodzi się z pirydyny, którą przez działanie chlorku tionylu przeprowadza się w dwuchlorek N-pirydylopirydyniowy. Związek ten pod wpływem wody ulega hydrolizie dając 4-pirydon. 4-Pirydon (najczęściej w postaci azotanu) poddaje się jodowaniu, a pozostała 3,5-dwujodopochodną — kondensacji z kwasem chlorooctowym.



Środek ten jest bardzo mało toksyczny. Dla przykładu można podać pewną charakterystyczną statystykę: na 668000 urografii wykonanych w pewnym okresie przypadło 26 wypadków śmiertelnych z czego 11 po zastosowaniu Diodrastu.

Diodrast czyli Perabrodil bywa także stosowany do badania żył, tętnic, a nawet serca.

Tak zwany Perabrodil „M“¹⁹⁾, który pojawił się w r. 1951, jest roztworem (o różnych stężeniach zależnie od zastosowania) soli metyloglukaminy i kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego. W porównaniu z solą dwuetanoloaminy wymieniona substancja odznacza się dużo lepszą rozpuszczalnością. Cienie na zdjęciach są jeszcze silniejsze niż przy użyciu zwykłego Perabrodilu.

Przy omawianiu Perabrodilu należy wspomnieć o preparatach opartych na soli dwuetanoloaminy i kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego stosowanych w zastępstwie olejów jodowanych. Preparaty te zawierają również dwuetyloamino-aceto-2,6-ksylid oraz karboksymetylocelulozę (najprawdopodobniej sól sodową) dla nadania roztworom odpowiedniej lepkości. Jako roztwory wodne ulegają one w przeciwieństwie do olejów jodowanych bardzo prędko resorpcji w organizmie.

Z preparatów stosowanych w urografii należałoby wspomnieć jeszcze Joduron będący

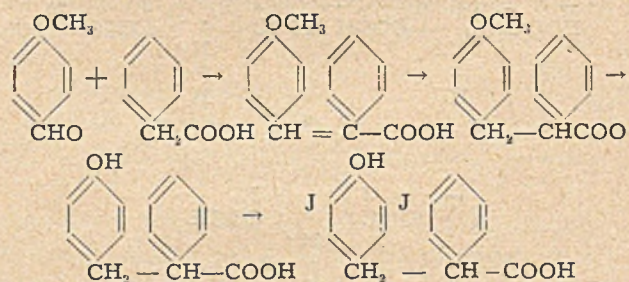
związkiem kwasu 3,5-dwujodo-1,4-dwuwodoro-4-oxo-1-pirydynooctowego z morfoliną. Joduron posiada także poza urografią szereg innych zastosowań w rentgenodiagnostyce.

Przy badaniach nad preparatami kontrastowymi do urografii należy pamiętać o pewnym charakterystycznym zjawisku, mianowicie ilość jodu wydzielana w moczu, od której zależy siła kontrastu, nie jest wprost proporcjonalna ani do procentowej zawartości jodu w preparacie, ani do ilości jodu podanej dożylnie w formie zastrzyku. Najlepiej zagadnienie to zilustruje podana tabela²⁰⁾.

Preparat	% jodu	zastrzyk	g jodu	g jodu w 100 ml moczu
Uroselectan	42	30 g w 100 ml	12,5	1,85
Uroselectan B	51,5	20 g „	7,7	4,0
Perabrodil	49,8	7 g „	3,6	5,3

Następną grupą wśród organicznych związków jodu są preparaty stosowane do cholecystografii czyli do badania woreczka i dróg żółciowych. Na pierwsze miejsce wybijają się tu pochodne kwasu propionowego ze względu na to, iż są to związki trwałe i nie drażniące przewodu pokarmowego.

Najlepszym z obecnie stosowanych środków jest sól sodowa kwasu jodoalfionowego czyli β -(4-hydroksy-3,5-dwujodofenilo)- α -fenylopropionowego występująca pod nazwami Biliselectanu, Pheniodolu itp. Produktem wyjściowym do syntezy¹⁸⁾, do której również przystąpiono w Instytucie, jest kwas α -fenylo- β -anizyloakrylowy, który można otrzymać drogą kondensacji Perkina z soli kwasu fenylooctowego i aldehydu anyżowego. Kwas α -fenylo- β -anizyloakrylowy poddaje się redukcji, powstający produkt zaś — odmetylowaniu na kwas α -fenylo- β -(4-hydroksyfenilo) propionowy, który z kolei joduje się za pomocą JCl.



Stosowana jako środek kontrastowy do cholecystografii sól sodowa czterojodofenoloftaleiny pozostawia wiele do życzenia. Substancję otrzymuje się w prosty sposób przez jodowanie fenoloftaleiny w środowisku NaOH.

Do badań radiologicznych kręgosłupa i układu kostnego najcenniejszy jest ester etylowy kwasu jodofenyloundecylowego.

Pomimo tego, iż jest w użyciu wiele środków kontrastowych dających w rentgenodiagnostyce

zadawalające efekty, badania w tej dziedzinie nie stanęły na martwym punkcie. W ciągu kilkunastu lat corocznie ukazuje się szereg patentów i publikacji dotyczących badań substancji należących do najróżnorodniejszych klas związków chemicznych pod względem ich ewentualnego zastosowania jako środków kontrastowych. Dla zilustrowania zagadnienia podano poniżej parę przykładów.

W latach 1937—38 pojawiły się patenty odnoszące się do otrzymywania nowych preparatów kontrastowych do cholecyctografii. Są to jodowane pochodne kwasu 2-fenylochinolino-4-karboksylowego.

Otrzymuje się je przez kondensację 3,5-dwujodo-4-hydroksyacetylofenonu lub jego homologów i produktów podstawienia w grupie OH alkilem, hydroksyalkilem, alkoksyalkilem lub też kwasem alkilokarboksylowym z izatyną lub jodoizatynami.

Do tych samych celów próbowano również stosować sole kwasów dwu- i trójjodoacylo- lub aryloaminokarboksylowych, jak np. kwasu benzoilaminomasłowego, hipurowego, benzoilalaniny lub też benzoilosarkozyny.

W tym samym okresie pojawia się szereg patentów dotyczących kwasu dwujodometanosulfonowego i jodometanosulfonowego oraz szeregu ich pochodnych.

Również kwasy jodofenolosulfonowe i ich pochodne były badane jako środki kontrastowe do rentgenodiagnostyki. Przykładem może być kwas 2,6-dwujodo-4-sulfofenoksyoctowy.

W r. 1939 opublikowano badania nad możliwościami zastosowania do rentgenodiagnostyki kwasów dwuchlorowcohydroksybenzoesowych podjęte prawdopodobnie na podstawie analogii ze stosowanymi w praktyce klinicznej pochodnymi pirydyny.

Interesowano się również jodowanymi estrami fenyloalifatycznymi o dość skomplikowanej budowie poddając badaniu setki związków tej grupy.

Do badań dróg oddechowych jako preparaty zastępcze olejów jodowanych wypróbowano ciekłe dwuistry jodowanych kwasów fenyloalifatycznych.

W r. 1947 zbadano 3,5-dwujodo-4-hydroksyfenylowe pochodne kwasu octowego i szeregu jego homologów. Wszystkie związki dawały na zdjęciach silniejsze lub słabsze kontrasty. Dwie z omawianych substancji zbadano z zadawalającymi wynikami na ludziach.

W dziedzinie środków kontrastowych ważnym zagadnieniem jest sprawa rozpuszczalności. W r. 1948 w poszukiwaniu związków kontrastowych o lepszej rozpuszczalności otrzymano sole trójsodowe kwasów o skomplikowanej budowie jak np. kwas (2,6-dwujodo-4-sulfofenyloazo)-1-amino-8-naftolo-2,4-dwusulfonowy.

Ponieważ większość znanych środków kontrastowych należy do pochodnych pirydyny, no-

we badania są również ciągle prowadzone w tej klasie związków. W r. 1949 opatentowano np. sól dwuetanoloaminy i kwasu 2-metylo-4,6-dwuhydroksy-5-jodo-czterowodoro-1-pirydyno-octowego.

Badano również pochodne pirydyny o podwójnej funkcji okso.

W tym samym czasie wprowadzono na rynek N-2-hydroksyetyloczterojodofalimid jako nietoksyczny i niedrażniący środek kontrastowy.

Ostatnio wyniki rozwijającej się chemii fluoru zwróciły uwagę uczonych na ewentualne wykorzystanie związków fluoru do rentgenodiagnostyki.

Założeniem badań lat ostatnich było otrzymanie pewnych związków fluoro-jodowych pochodnych benzenu, w których wzajemne względne położenie jodu i fluoru powinno działać stabilizująco i uodparniać związek na działanie enzymów organizmu.

Przedmiotem badań opublikowanych w roku 1950 były związki zawierające jod w pozycji orto do fluoru. Większość związków tego typu ma niską toksyczność. Niestety jednak w dawkach, przy jakich powstawał odpowiedni cień przewodności pokarmowego, substancje badane działały nań drażniąco.

Omówione pobieżnie przykłady badań ostatnich kilkunastu lat nad substancjami kontrastowymi do rentgenodiagnostyki wskazują na to do jak wielu różnorodnych klas związków mogą należeć preparaty kontrastowe. Stosowane obecnie preparaty są wynikiem systematycznej i żmudnej pracy chemików i stanowią mały odsetek przebadanych tysięcy związków. Należy stwierdzić, że te środki kontrastowe jakie znamy nie są idealne — zawsze istnieje pewien chociaż bardzo niewielki procent ryzyka.

Idealny środek kontrastowy nie powinien wykazywać żadnej toksyczności efektów ubocznych i reakcji alergicznych. Jednocześnie substancja taka powinna oczywiście dawać, jasne wyraźne kontrasty, powinna posiadać zdolność selektywnej koncentracji w różnych organach i przebywać tam przez okres potrzebny do dokonania zdjęć lub prześwietleń. Wydzielana powinna być po upływie tego czasu szybko i bez efektów toksycznych.

Idealnemu środkowi kontrastowemu należy także postawić wymagania co do trwałości w normalnych warunkach, odporności na działanie tlenu zawartego we krwi lub samej krwi.

Ostatni warunek jest już natury ekonomicznej — produkcja preparatu kontrastowego powinna być łatwa i tania.

Biorąc jeszcze raz pod uwagę, że substancje kontrastowe mogą należeć do różnorodnych klas związków chemicznych, należy stwierdzić, że pomimo wielkich trudności w pracy możliwości znalezienia idealnego środka kontrastowego są duże.

Literatura

1. Völcker, A. Lichtenberg. Münch. med. Wchschr. 1, 1, (1906).
2. A. Binz, C. Rāth. Klin. Wchschr. 9, 2297 (1930).
3. Brit. Pat. 339436 (1930).
4. C. Rāth. D. R. P. 506425 (1930).
5. Verh. dtsch. Ges. Urologie, Ztschr. Urologie, Sonderband, Lipsk (1929), s. 435.
6. Schering A. G., D. R. P., 6968461 (1940).
7. „Organic Syntheses“ (1947). Col. Vol. II, s. 126.
8. J. Lerch. M. 5, 383 (1884).
9. A. Lieben, L. Haitinger, Ber. 16, 1259 (1883).
10. A. Lieben, L. Haitinger, M. 6, 285 (1885).
11. M. Dohrn, P. Diedrich (Schering-Kahlbaum), D. R. P. 545266 (1932).
12. M. Dohrn, P. Diedrich, Ann. 494, 284 (1932).
13. R. Hackmann, R. Lemberg. J. Soc. Chem. Ind. 65, 204 (1946).
14. M. Dohrn, P. Diedrich (Schering-Kahlbaum) D. R. P. 545916 (1932).
15. The British Pharmaceutical Codex (1949), s. 443.
16. The Pharmacopeia of the United States of America. XIV. (1950), s. 552.
17. E. Koenigs, H. Greiner. Ber. 64, 1049 (1931).
18. B. I. O. S., Final Report No. 1404.
19. Dtsch. Apoth. Ztg., Nr 4 (1951).
20. A. Binz, Ber. 70 A, 127 (1937).

ZE ŚWIATA

KINETYKA KRYSTALIZACJI DWUWĘGLANU SODU

Żurn. Prikl. Chim. XXIV. 17 (1951).

Własności fizyczne osadu dwuwęglanu sodu wytrąconego podczas procesu karbonizacji solanki amoniakalnej mają decydujące znaczenie dla fabrykacji sody. Nienormalny bieg procesu krystalizacyjnego obniża jakość dwuwęglanu sodu i prowadzi do szybkiego zanieczyszczenia kolumn. Przemywanie dwuwęglanu sodu gorszego gatunku pociąga za sobą duże jego straty na filtrach, osad jest przy tym wilgotny, co wywołuje uszczerbek w pracy suszarek, obniża zużycie gazu i podnosi zużycie paliwa.

Omawiana praca miała na celu wyjaśnienie następujących zagadnień: Kinetyki powstawania ośrodków krystalizacyjnych — warunków powstawania, istnienia i likwidacji przesyceń w procesie karbonizacji solanki amoniakalnej, roli zarodków krystalicznych i kinetyki wydzielania kryształów dwuwęglanu sodu, dynamiki i mechanizmu wzrostu i zrastania się kryształów w warunkach kolumny karbonizacyjnej i granicznych wymiarów zespołów kryształów dwuwęglanu sodu i wreszcie regulowania procesu karbonizacji w warunkach fabrycznych.

Autor pracy niniejszej wprowadza jednostkę normalną (w skrócie j.n.) odpowiadającą 1/20 gramorównoważnika, co w wypadku NaHCO_3 równa się 4,2 g.

Na podstawie szeregu prac doświadczalnych wyciągnięto następujące wnioski:

W procesie karbonizacji roztworów amoniakalno-sodowych powstają mocno przesycone roztwory dwuwęglanu sodu i przesylenie może od 5 do 7 razy przewyższać rozpuszczalność dwuwęglanu sodu.

Intensywna autokatalityczna krystalizacja zaczyna się dopiero wtedy, gdy amoniak w określonym stopniu zostanie zubożony przez dwutlenek węgla — mianowicie przy karbonizacji 110% i przy pH = 10 niezależnie od prędkości karbonizacji. Punkt ten jest punktem krytycznym. Przy przerwaniu karbonizacji przed osiągnięciem punktu krytycznego można zaobserwować charakterystyczne dla roztworów przesyconych okresy pobudzenia, które przedłużają się ze zmniejszeniem stopnia przesylenia zgodnie z prawem wykładników.

Prędkość krystalizacji dwuwęglanu sodu z roztworów przesyconych jest proporcjonalna do 3 potęgi wielkości przesylenia.

Podwyższenie temperatury i obniżenie prędkości karbonizacji zmniejszają stopień przesylenia. Na podstawie danych doświadczalnych można obliczyć, że w warunkach pracy kolumny karbonizacyjnej przy temperaturze 60°C przesylenie nie może przekroczyć 6—8 j.n., co zostało potwierdzone obserwacją kolumny.

Mieszanie ma nieduży wpływ na szybkość likwidacji przesylenia.

Pomiary rzeczywistych wielkości przesylenia wzdłuż kolumny karbonizacyjnej wykazały, że w warunkach normalnych pracy teże przesylenie nie przewyższa 4—5 j.n. Przesylenie występuje w 2 punktach: w punkcie początkowym krystalizacji dwuwęglanu sodu (w strefie gorącej) i w punkcie nagłego oziębienia płynu (w strefie ochłodzonej).

Przy nienormalnej pracy kolumny przesylenie może osiągnąć 8—9 j.n. powstając w dowolnym punkcie, gdzie pochłanianie dwutlenku węgla, a więc powstawanie dwuwęglanu sodu powiększa się z jakiegokolwiek bądź powodu.

Przy dowolnej prędkości karbonizacji przesylenie wzrasta również po rozpoczęciu krystalizacji aż do punktu krytycznego, kiedy następuje nagły wzrost krystalizacji i szybkie obniżenie przesylenia. W pobliżu tego punktu znajduje się również punkt szczytowy absorpcji dwutlenku węgla. Zwrot w procesie krystalizacji i absorpcji jest związany z określoną wielkością pH dla danego roztworu.

Powolna krystalizacja może zacząć się przed osiągnięciem punktu krytycznego. Strącają się wtedy wrzecionowate kryształy dwuwęglanu sodu zawierające zwiększoną ilość węgla sodu a możliwe również karbaminianów. Od momentu wystąpienia szybkiej krystalizacji wytwarzają się jedynie lekko zrastające się kryształy w kształcie graniastosłupów.

Wprowadzenie zarodka krystalizacyjnego do momentu wystąpienia punktu krytycznego nie zapobiega wzrostowi przesylenia. W dalszych stadiach karbonizacji obecność zarodka krystalizacyjnego zapobiega przesyleniu powyższej 7—8 j.n.

Przesylenie może być określone nie tylko przez czynniki krystalizacyjne, za czym przemawiają istnie-

nie punktu krytycznego, wpływ zarodka krystalizacyjnego i mieszanie.

Analiza wstępna wykazuje, że punkt krytyczny związany jest z obecnością w roztworze karbaminianów lub podobnych związków wytworzonych w początkowym stadium karbonizacji. Rozkład karbaminianów przy powstawaniu węglanów zostaje przyspieszony przy pH = 10. Rozkład ten może być dowolnie przyspieszony przez powiększenie szybkości karbonizacji drogą zwiększenia powierzchni absorpcyjnej lub ilości stosowanego dwutlenku węgla. Rola karbaminianów sprowadza się do spowodowania powstania dużego przesylenia krystalizacyjnego w punkcie krytycznym, co ujemnie wpływa na warunki wzrostu kryształów. System i konstrukcja kolumny karbonizacyjnej powinny być przystosowane do zapobiegania wytwarzaniu się podobnego przesylenia drogą podniesienia temperatury i zwolnienia procesu karbonizacji w chwili rozpoczęcia się krystalizacji.

Dane dotyczące kinetyki absorpcji dwutlenku węgla otrzymane przy badaniu zjawisk towarzyszących przesyleniu wskazują na to, że maksimum szybkości absorpcji występuje w temperaturze 60°C. Począwszy od 105% karbonizacji optymalną temperaturą szybkości absorpcji jest 46°C, a po osiągnięciu 160% karbonizacji absorpcja zachodzi szybciej przy 30°C. Nie można dlatego mówić o istnieniu optymalnej temperatury prędkości absorpcji tlenu węgla.

OTRZYMYWANIE FOSFORANÓW NA ZASADZIE REGULY FAZ

Skrót notatki z Ind. Eng. Chem. 43, 17 A (grudzień 1951).

Badania zależności między rozpuszczalnością poszczególnych soli utworzonych podczas działania kwasem azotowym na fosforyty doprowadziły w Holandii do wypracowania procesu produkcji nawozu sztucznego o wysokiej jakości zastępującego superfosfat.

Proces otrzymywania superfosfatu jest prosty, lecz nieekonomiczny z punktu widzenia surowców. Cena pięciotlenku fosforu otrzymanego tą drogą jest wysoka, gdyż zawiera w sobie cenę kwasu siarkowego koniecznego dla przekształcenia związków fosforowych w formę, którą rośliny mogą asymilować. Jeśli zastosujemy kwas azotowy, azot zawarty w produktach reakcji stanowi wartościowy nawóz azotowy. Poza tym stracony ortofosforan dwuwapniowy służy jako aktywny czynnik stabilizujący zastępując nieaktywne napełniacze stosowane dawniej dla zmniejszenia ryzyka wybuchu azotanów amonu.

Metoda produkcji zapewniająca wyżej wymienione korzyści została opracowana w Holandii w oparciu o regułę faz. Na wykresie faz występujących przy rozpuszczaniu fosforytów w kwasie azotowym w temperaturze 100°C po osiągnięciu równowagi występują wyraźnie dwa obszary: jeden (nazwijmy go obszarem a), w którym jedyną fazą stałą stanowi ortofosforan jednowapniowy, drugi — (nazwijmy go obszarem b), w którym tylko ortofosforan dwuwapniowy występuje w stałej fazie. Na wykresie sporządzonym dla temperatury 5°C mamy znów obszar występowania $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w charakterze stałej fazy. Jeśli rozpuścić fosforyty w kwasie azotowym w tempera-

turze 100°C i pozwolić na osiągnięcie równowagi w warunkach występowania obszaru a — można otrzymać stały ortofosforan jednowapniowy, w roztworze zaś pozostanie azotan wapniowy, który zawierać będzie jeszcze pewną ilość pięciotlenku fosforu. Dodatek kwasu azotowego przesuną znów równowagę, a następane dodanie fosforytów powoduje powstawanie nowych ilości ortofosforanu jednowapniowego z jednoczesnym dalszym tworzeniem się azotanów wapniowych. Ostatecznie jony wapniowe i azotanowe muszą być usunięte. Osiąga się to przez obniżenie temperatury do 5°C i osiągnięcie stanu równowagi, przy którym $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jest fazą stałą. W ten sposób ortofosforan jednowapniowy i uwodniony azotan wapnia mogą być otrzymane w procesie czterostopniowym, który prowadzić należy w sposób następujący:

1. Dodać do fosforytów roztworu kwasu azotowego i pozwolić, aby układ osiągnął równowagę.
2. Zebrać wykrystalizowany ortofosforan jednowapniowy.
3. Dodać kwasu azotowego i obniżyć temperaturę.
4. Wykrystalizować $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i usunąć go, a następnie podwyższyć temperaturę i znów rozpocząć proces od stopnia 1.

Ogólne równanie reakcji zachodzącej przy tym procesie będzie: $(4\text{CaO})\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{HNO}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaH}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Jeśli ortofosforan dwuwapniowy jest bardziej pożądanym niż jednowapniowy, można otrzymać ten produkt przez zubożenie przy pomocy wapna roztworu fosforytów w kwasie azotowym. Przy starannym doborze odpowiedniego pH roztworu wytrąci się ortofosforan dwuwapniowy, a azotan wapnia pozostanie w roztworze. Lepszą jednak wydajność niż przy zubożeniu wapnem można osiągnąć, jeśli do otrzymywania ortofosforanu dwuwapniowego zastosować proces cykliczny analogiczny do opisanego dla ortofosforanu jednowapniowego. Warunkiem osiągnięcia zadawalających rezultatów jest, aby roztwory w temperaturze wysokiej były wysyrone ortofosforanem dwuwapniowym, w niskiej — azotanem wapniowym. Podstawą procesów jest osiągnięcie równowagi z obszarami a i b, które dostarczają pożądanego soli.

Równanie reakcji otrzymywania ortofosforanu dwuwapniowego przedstawia się następująco: $(4\text{CaO})\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaHPO}_4 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ujawniony przez badaczy holenderskich schemat procesu jest bardzo prosty i wynika ściśle z przytoczonego powyżej opisu procesu czterostopniowego. Według danych holenderskich na drodze tej można otrzymać nie tylko nawozy N-P, lecz również związki N-P-K przez dodawanie chlorku lub siarczanku potasu bezpośrednio przed granulacją. W Holandii produkcję znormalizowano wytwarzając mieszaninę 60 cz. azotanów amonu + 40 cz. CaHPO_4 (20,5% azotu + 20% P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym).

Amerykański recenzent zwraca uwagę, że przytoczona metoda stanowi jedynie niewielki odsetek możliwości, jakie otwiera zastosowanie kwasu azotowego do produkcji nawozów azotowych i że oparcie się na regule faz może wywołać przełom w produkcji nawozów sztucznych.

Przypisek redakcji:

W opisanym metodzie nie mówi się o wydzieleniu fluoru. Jeśli metoda posługuje się jako surowcem fluorytem, wówczas może nie zachodzić potrzeba oddzielania fluorokrzemianu wapnia, jak to ma miejsce przy apatykach. Co do stosowania napełniaczy, to nie wymaga tego azotan amonu produkowany metodą A. M. Dubowickiego, gdyż nie zachodzi tu ryzyko wybuchu.

Proces wymrażania roztworów saletry wapniowej i fosforanu dwuwapniowego był referowany u nas w kraju przez inż. Jana Sobolewskiego na podstawie holenderskiej metody „Odda”, która gwarantowała uzyskanie mieszanego nawozu azotowo-fosforowego o zawartości około 20% P₂O₅ i 20% N₂. Wzmianka w końcu notatki o nawozie mieszanym może być interesująca dla naszego przemysłu. Na żądanie fotokopie oryginału może dostarczyć Instytut Chemii Ogólnej Warszawa — Łączności 8.

KRONIKA KRAJOWA

KOBIETA W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM

„Ustrój socjalistyczny przyniósł pełne wyzwolenie kobiecie“. To utarte zdanie przestaje być sloganem, gdy przyjrzymy się liczbom i faktom. Wzrosły kadry kobiece na każdej dosłownie placówce naszego życia.

Zacznijmy od wyższych zakładów naukowych, gdzie liczba studentek wzrosła 2,5 krotnie, a kobiety stanowią 40% wszystkich studiujących. Nie będziemy w tym miejscu wymieniać kobiet, których pokaźna liczba pracuje na poważnych placówkach naukowych i badawczych. Liczba kobiet zatrudnionych w przemyśle w ogóle wzrosła 2,5-krotnie i stanowi w tej chwili 30% wszystkich zatrudnionych.

W dobie przedwojennej kobieta otrzymywała za swoją pracę niższą płacę od mężczyzny, tak było np. w kopalniach śląskich, w tkalniach łódzkich. Ustrój socjalistyczny wprowadził równą płacę za równą pracę. Kobietę spotkać możemy w tej chwili tam, gdzie praca kobieca przed wojną była nie do pomyslenia. W przemyśle górniczym np. pracuje pod ziemią 930 kobiet, a wśród nich jest jedna kobieta na stanowisku sztygara.

W tej chwili w przemyśle chemicznym pracuje około 32000 kobiet (w tym przy produkcji 23000). Na kierowniczych stanowiskach mamy w tym przemyśle 119 kobiet. Kadry zatrudnionych w przemyśle chemicznym kobiet wciąż wzrastają, przy czym przewiduje się, że w końcu sześćdziesiątka przemysł chemiczny zatrudni w 70% kobiety.

Realizację tych planów umożliwi z jednej strony postęp techniczny w przemyśle chemicznym, co udostępni kobiecie wykonywanie takich czynności, które dotychczas spełniać mógł tylko mężczyzna.

Z drugiej strony ma w tym wypadku również ogromne znaczenie rozbudowa urządzeń socjalnych. Statystycznie przedstawia się akcja socjalna w przemyśle chemicznym w sposób następujący:

w 51 r. przemysł chemiczny posiadał 22 żłobki na 869 miejsc,

w 52 r. będą uruchomione jeszcze 3 żłobki na ogólną ilość miejsc — 1235.

Przedszkoli było w roku 51 — 66 na ogólną ilość miejsc 4215.

W roku 1952 ilość miejsc w przedszkolach powiększy się do 4490.

Świetlic dziecięcych w 51 r. było 26 na 1801 miejsc, w 52 r. zostaną zorganizowane dwie nowe świetlice na ogólną ilość miejsc 2230.

Kolonii w 51 roku było 34 na 7250 miejsc, w r. 52 będzie ich 35 na 7620 miejsc. Półkolonii w 51 r. było 42 na 3460 miejsc, w 52 r. będzie ich 45 na 3625 miejsc.

Pod względem odpowiedniego postawienia placówek socjalnych wyróżniły się CZP Syntezy Chemicznej i CZ Papierniczej.

Dzięki tak poważnie rozbudowanej akcji socjalnej można kobietę spotkać już w tej chwili na każdym prawie odcinku pracy w przemyśle chemicznym.

Gdy znajdziemy się w wielkich zakładach chemicznych, jak Dwory, Chorzów, Kędzierzyn, widzimy kobietę na budowie, przy obsłudze wielkich agregatów chemicznych, w laboratorium.

W Dworach np. mamy pierwszą brygadę kobiecą, która nie zrażając się kpinami kolegów zaczęła pracować przy wykopie kabli.

Często dziewczęta ze wsi stają się dobrymi laborantkami, jak to miało np. miejsce w Dworach.

Nie możemy przemilczeć w tym miejscu ruchu racjonalizatorskiego, w którym kobiety również stają do startu na równi z mężczyzną.

Mamy więc czterokrotne racjonalizatorki, jak np. w przemyśle gumowym. Wnioski racjonalizatorskie składają zarówno robotnice jak również kobiety na stanowiskach inżynierów i techników w różnych gałęziach przemysłu chemicznego.

KRONIKA WYNAŁAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W MPChem

Bilans ruchu wynalazczego w resorcie Przemysłu Chemicznego w roku 1951 przedstawia się następująco:

Wskaźnik umasowienia ruchu wynalazczego = 24, tj. każdy 24-ty pracownik w MPChem, jest racjonalizatorem.

O k r e s	Ilość prcj. zgłosz. przez				R a z e m	Projektów zastosow. w produkcji	Korzyści ekonom. z zastosow. projektów w stosunku rocznym w zł.
	zesp. prac.	robot. indyw.	prac. inż. techn.	prac. inn.			
I kwartał	198	420	298	128	1044	549	4.751.133
II kw.	187	379	259	111	936	509	7.045.805
III kw.	86	267	154	47	554	396	4.128.403
IV kw.	177	469	288	97	1031	681	27.047.531
R a z e m :	648	1535	999	383	3565	2135	42.972.872

Przemysł Chemiczny w zakresie rozwoju ruchu wynalazczego i uzyskanych dzięki temu oszczędności zajęły pierwsze miejsce w Polsce obok Przemysłu Ciężkiego.

Osiągnięcia te nie są wynikiem pracy na tym odcinku całego resortu, a zaledwie kilku Centralnych Zarządów.

Do przodujących w rozwoju ruchu wynalazczego Centralnych Zarządów należy zaliczyć:

- Centr. Zarz. Przem. Włókien Sztucznych
- Centr. Zarz. Przem. Syntezy Chemicznej
- Centr. Zarz. Przem. Gumowego
- Zarząd Przemysłu Farb i Lakierów
- Centr. Zarz. Przem. Papierniczego

Uzyskane wyniki w 1951 r. byłyby przynajmniej o 25% wyższe, gdyby ruch wynalazczy objął wszystkie zakłady.

Plan rozwoju ruchu wynalazczego na rok 1952 przewiduje podwyższenie ilości zgłoszeń projektów wynalazków, udoskonalień technicznych i usprawnień oraz oszczędności uzyskanych przez ich realizację o 100%. Ruch wynalazczy stawia sobie za cel w roku 1952 skierowanie myśli racjonalizatora na tory lepszego rozwoju produkcji przez postawienie określonych zadań, podkreślenie w tych zadaniach najważniejszych zagadnień, od których zależy wykonanie planów produkcyjnych tak pod względem ilości, jak i jakości.

Jak wskazują osiągnięcia w IV kwartale 1951 r. zamierzenia te są realne, a nawet możliwe jest ich przekroczenie.

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego włączyło się do akcji umasowienia ruchu wynalazczego i zobowiązało się do:

- 1) powiększenia ilości przedstawicieli technicznych i doradców w Klubach Techniki i Racjonalizacji oraz otoczenia opieką racjonalizatorów i ich prac,
- 2) organizacji brygad robotniczo-inżynierskich,
- 3) współdziałania członków SITPchem. w opracowywaniu tematyki dla racjonalizatorów,
- 4) organizowania odczytów i filmów instruktażowo-szkoleniowych.

Zachowanie zaszczytnego miejsca w ruchu wynalazczym w skali krajowej stało się ambicją Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

ZAKOŃCZENIE I ETAPU WPROWADZENIA METODY INŻ. KOWALOWA DO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Dnia 8.I.1952 r. odbyła się w Krakowie ogólnokrajowa narada w sprawie wprowadzenia metody inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym. Narada ta była zainicjowana i kierowana przez Główny Zarząd Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce przy udziale Ministerstwa Przemysłu Chemicznego. Obrady miały na celu przeprowadzenie analizy I etapu prac związanych z wprowadzeniem metody inż. Kowalowa na terenie 12 wyznaczonych zakładów.

Niezależnie od przedstawicieli wyznaczonych zakładów, które się włączyły do pracy, obecni byli również przedstawiciele innych zakładów nie objętych planem I etapu prac jak np. Kluczkowskie Zakłady

Przemysłu Papierniczego, Fabryka Wodomierzy we Wrocławiu itd.

Analiza wykazała, że w Zakładach 1 maja w Raciborzu metoda inż. Kowalowa dała w efekcie ekonomicznym wzrost wydajności średnio od 50—60%. Tak znaczny wzrost wydajności po przeszkoleniu robotników przyczynił się również do wzrostu zarobków od 49 do 52%.

Jednocześnie należy podkreślić, że:

- 1) wprowadzenie metody inż. Kowalowa przyczyniło się do częściowego rozwiązania najbardziej wąskiego gardła w produkcji Zakładów 1 maja,
- 2) załoga robotnicza stosując metodę inż. Kowalowa skłoniła administrację fabryczną do uporządkowania miejsca pracy i tym samym przyczyniła się do ogólnego podniesienia poziomu kulturalnego na terenie fabryki.

W Zakładzie P.Z.A. Chorzów metoda inż. Kowalowa skróciła czas pracy z 36 do 15 min. przy wymianie elektrod w karbidowni. Podkreślić należy, że dzięki wprowadzeniu elementów naukowej organizacji pracy poprawiono warunki pracy przodownikom Krawczykowi i Bregiszowi (wysoka temperatura w karbidowni). Na odcinku pracy z elektrodą ciągłą odznaczył się specjalnie mistrz Brunder.

W Krakowskich Zakładach Farmaceutycznych wyróżnił się inż. Chechliński swoją inicjatywą zmontowania filmu krótkomerażowego ilustrującego w zwolnionym tempie pracę przodownicy Ob. Niedzielowej i pracę przeciętnej robotnicy. Inicjatywa ta zasługuje na specjalną uwagę, gdyż umożliwia obserwację lepszej i gorszej pracy i dzięki temu pozwala zanalizować we właściwy sposób operacje niemożliwe do objęcia gołym okiem i chronometrażem. Można to wykorzystywać w pokonywaniu podobnych trudności na innych odcinkach.

Wyświetlenie filmu przyczyniło się do spopularyzowania metody i wzrostu zainteresowania całej załogi. Specjalnie należy podkreślić wkład tow. Szynclera — kierownika produkcji przy realizacji metody inż. Kowalowa na terenie Zakładu.

Zakłady Gumowe konfekcji technicznej w Krakowie dały dowód, że metoda inż. Kowalowa budząc świadomość i zmieniając stosunek do pracy najbardziej zacofanych ludzi staje się dźwignią postępu na drodze opanowania elementów naukowej organizacji pracy. Np. dziewczęta z okolicznych wsi pracujące w tej fabryce, które początkowo z wielką nieufnością odnosiły się do poczynań ob. Fafary — nabrały zaufania i efektem ich wydajnej pracy było przekroczenie planu produkcji rękawic technicznych o 90%. Podkreślić należy, że te same przodownice w ciągu kilku tygodni zgłosiły 8 usprawnień.

W Fabryce Wodomierzy we Wrocławiu młodzi słuchacze Inżynierskiej Szkoły wieczorowej NOT-u Krajewski i Cweiga prowadząc analizę wytopów otrzymywali 70% braków. Przyczyną wysokiego procentu braków było stosowanie niewłaściwej metody analitycznej trwającej 6 godzin, tj. okresu dłuższego niż przebieg procesu technologicznego wytopu. Studenci eliminując zbędne operacje analityczne sprowadzili metodę kontrolną do okresu 1 godz. i tym samym zredukowali braki do minimum. Na przykładzie pracy tych młodych chemików widzimy, że metody analitycz-

ne stanowią szerokie pole do stosowania metody inż. Kowalowa.

pozostałe fabryki nie zdążyły w dostatecznym stopniu przeprowadzić analizy efektu ekonomicznego na swoich terenach pracy.

Ogólnie należy stwierdzić, że metoda inż. Kowalowa już w I etapie wykazała:

- 1) efekt ekonomiczny,
- 2) wpływ bezpośredni na zwiększenie ilości usprawnień,
- 3) wpływ na uporządkowanie miejsc pracy,
- 4) wpływ na podniesienie poziomu kulturalnego załóg fabrycznych,
- 5) podniesienie ogólnych kwalifikacji przy pomocy szkolenia mniej zaawansowanych pracowników przez przodowników.

W rezultacie obrad uchwalono by:

- 1) fabryki w terminie do 15 stycznia b.r. złożyć dokładne sprawozdania z przebiegu prac o trudnościach, osiągnięciach i efektach ekonomicznych,
- 2) w okresie do kwietnia b.r. pogłębić i rozszerzyć zasięg metody inż. Kowalowa,
- 3) fabryki, które przystępują w tym okresie do wprowadzenia metody inż. Kowalowa, oparły się na doświadczeniach Zakładów wyróżniających się w I etapie pracy. (Fabryka 1 Maja, Chorzów, Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne, Fabryka Wodomierzy we Wrocławiu itd.).

Na zakończenie obrad rozdano nagrody w formie książek wyróżniającym się Zakładom, inicjatorom i pionierom metody inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym.

Od redakcji:

Podajemy do ogólnej wiadomości, że komisja metodyczna przy SITPChem. udziela wszelkich informacji, porad i konsultacji odnośnie wprowadzania metody inż. Kowalowa.

SZYBKOCIOWY REMONT W TORUŃSKICH ZAKŁADACH NAWÓZÓW FOSFOROWYCH

Przemysł kwasu siarkowego, w którym zagadnienie wydajności produkcyjnej jest również ważne jak zagadnienie walki z korozją aparatury, zaczyna stosować nowe sposoby przeprowadzania remontów poszczególnych agregatów. Sposoby te gwarantują przeprowadzenie remontów bez zatrzymywania fabryki na okres dłuższy niż kilkanaście godzin.

W m-cu styczniu zastosowano ten sposób w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych przy wymianie gazociągów. Pracę tę wykonano w ramach robót intensyfikacyjnych systemu produkcyjnego kwasu siarkowego. Roboty te prowadzi się na Zakładzie od szeregu miesięcy, a mają one dać w swoim końcowym efekcie poważne zwiększenie produkcji kwasu siarkowego, podstawowego półproduktu w przemyśle chemicznym.

Intensyfikacja ma na celu usunięcie przede wszystkim tzw. wąskich gardeł — słabych ogniw tych urządzeń, które ze względu na małą wydajność limitują produkcję, a następnie osiągnięcie na aparaturze zintensyfikowanej — większej produkcji.

W Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych w oddziale kwasu siarkowego urządzeniami limitującymi były rurociągi gazów piecowych, urządzenia odpylające, gazociągi wież myjących i filtrów koksowych,

gazociągi wież absorpcyjnych. Wykonanie nowych tych urządzeń było dużą pracą, same bowiem rurociągi żelazne posiadały wysoki tonaż. Montowanie ich wymagało specjalnej rekonstrukcji istniejących urządzeń, a to w celu przesunięcia konieczności zatrzymania fabryki dopiero na okres bezpośredniego podłączenia rurociągów do pracujących aparatów. W wielu wypadkach nie było to jednak możliwe i montaż przeprowadzono dopiero podczas postoju fabryki w czasie podłączenia.

Włączanie do ruchu rurociągów w piecowni nie nastręczało specjalnych trudności ze względu na istniejące możliwości pociągnięcia nowej linii ich przebiegu, jak również dzięki istnieniu w tej części systemu podciśnienia. Konieczne jedynie było stworzenie częściowo tzw. własnego obiegu gazu w dmuchawie, aby nie kierować na kontakty pełnej ilości gazów, które w chwili dokonywania podłączeń w pralni wykazywały minimalną zawartość SO_2 .

Podłączanie olowianych gazociągów wież myjących było trudniejszym zadaniem ze względu na konieczność trzymania się poprzedniej linii przebiegu przewodów gazowych, jak również na skutek szkodliwego działania gazu na organizm ludzki, co stwarzało wprost niemożliwe warunki pracy. W tym wypadku stosowano prowizoryczne podłączenia między zmontowanymi nowymi gazociągami, a właściwe brakujące odcinki wstawiano, gdy pracowały już „prowizorki”. W ten sposób wymieniono kolejno wszystkie limitujące rurociągi gazowe dochodząc aż do węzła kontaktowego.

W tej jednak części aparatury wymianę gazociągów można było podzielić tylko na trzy etapy, a więc: wymiana gazociągów ciśnieniowych SO_3 , następnie — gazociągów ciśnieniowych SO_2 , wreszcie — gazociągów ssących SO_2 . Były to poważne zagadnienia, które ze względu na duży tonaż, trudne rozwiązanie konstrukcyjne, ciężkie warunki pracy oraz konieczność utrzymania zasadniczych parametrów technologicznych postawiły te roboty przełączeniowe w szeregu trudnych i ciężkich prac montażowych.

Prace więc przygotowawcze były tu najważniejszym momentem montażu. Do nich zaliczyć należy montowanie i umieszczenie na konstrukcji wszystkich tych odcinków, które nie kolidowały ze starymi rurociągami. Te odcinki zaś, które miały uzupełnić luki w rurociągach, podwieszono wciągarkami koźłowymi (windami) nad miejscami ich przyszłego montażu. W ten sposób w części oddziału kwasu siarkowego — w węźle kontaktowym — znalazło się kilkanaście wciągarek z ponapinanymi liniami utrzymującymi elementy żelaznych rurociągów gazowych.

Przy montowaniu tak wielkiego tonażu rur na znacznej długości o różnej linii przebiegu należało się liczyć z pewnymi odchyleniami od wymiarów. Oczywiście mogły to być odchylenia drobne od 5—30 mm niemniej jednak stwarzałyby one duże trudności montażowe. Dlatego więc przyjęliśmy zasadę wykonywania odcinków rur w tzw. niepewnych miejscach w ten sposób, że jeden kołnierz jest spawany do rury, natomiast drugi — luźno założony tylko na rurę. Do tych niepewnych miejsc zaliczaliśmy te odcinki, które łączyły dwa osobne rurociągi położone na dwóch różnych konstrukcjach. Oczywiście należy ograniczać takie wypadki, gdyż duża ilość kołnierzy do spawania

przedłużyłaby okres postoju fabryki potrzebny na samo podłączenie.

Należy również unikać palnika acetylenowego przy spawaniu rurociągów, gdyż można spowodować drobne zwichrzenie się elementu, co potem bardzo utrudnia dopasowanie poszczególnych części.

Do prac przygotowawczych należało też przygotowanie odpowiedniej ilości o odpowiednich rozmiarach uszczelki azbestowych, śrub z nakrętkami, wreszcie narzędzi, jak klucze maszynowe, korbowe dźwigniki zębatkowe (lewary) do naciągania niedokładnie dopasowanych odcinków rur, wciągniki ślimakowe, liny i inne. Wszystkie te materiały pomocnicze i narzędzia znajdowały się w odpowiednich ilościach w punktach montażu, tak, że pracownik miał je pod ręką i nie musiał schodzić z konstrukcji i dobierać potrzebny materiał.

Dla zapewnienia ciągłości montażu w wypadku zaistnienia ciężkich warunków pracy na skutek uchodzenia gazów przygotowano komplet masek gazowych, aparaty tlenowe, poza tym wszędzie ustawione były naczynia z cieczą alkaliczną dla ewentualnego obmywania rąk popryskanych kwasem siarkowym.

Wreszcie ostatnią pracą przygotowawczą jest narada z brygadzystami i kierownikami montażu celem ustalenia sposobu przeprowadzenia poszczególnych czynności podłączenia i ich koordynacji. Na takiej odprawie należało przedyskutować wszystkie momenty wpływające na przebieg pracy, jak np. kierunek wiatru, wentylacja oddziału, kolejność odłączania i podłączania poszczególnych agregatów do nowego rurociągu, ilość pracowników w każdym punkcie itd. Wynikiem narady winno być opracowanie szczegółowego harmonogramu prac, który następnie jest podstawą przeprowadzania kontroli przebiegu robót i daje możliwość natychmiastowego działania w wypadku niekorzystnych odchyień.

Po dokonaniu w ten sposób wszystkich prac przygotowawczych zatrzymano fabrykę kwasu siarkowego w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych dla dokonania podłączenia nowych rurociągów. Prace przeprowadzono zgodnie z harmonogramem.

Roboty I-szego dnia tzn. podłączenia ciśnieniowych rurociągów na SO_3 wykonano w ciągu 10 godzin. Następny postój miał miejsce po 36 godzinach celem umożliwienia przywrócenia zasadniczych parametrów pieców kontaktowych. Następny tj. III-ci postój również nastąpił po takiej przerwie.

Całość postoju wynosiła około 36 godzin. Blisko czterokrotne zmniejszenie czasu unieruchomienia fabryki było możliwe dzięki solidnemu wykonaniu wszystkich prac przygotowawczych, jak również dzięki wysokim kwalifikacjom pracujących brygad. Były to: brygada montażowa z Zakładów Hutniczych w Trzebini kierowana przez bryg. ob. Kuderskiego oraz brygada Przedsiębiorstwa Robót Montażowych Przemysłu Chemicznego „Montochem” pod kierownictwem ob. Doitsa.

Postoje zostały oczywiście wykorzystane przez brygady zakładowych warsztatów naprawczych, które w tym czasie wykonały małe remonty i przeglądy techniczne agregatów produkcyjnych.

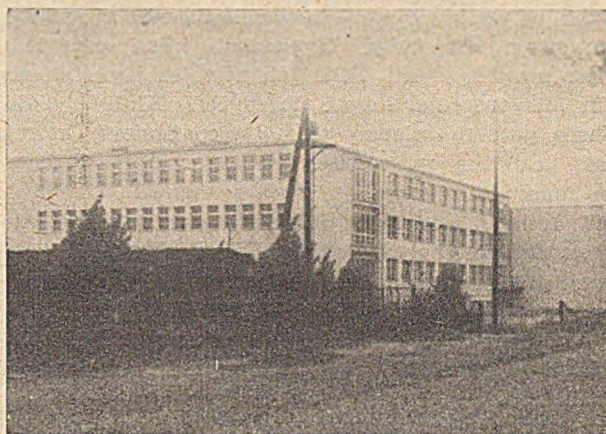
Nie należy chyba podkreślać znaczenia jakie posiada dla przemysłu podobny sposób przeprowadzania remontów urządzeń produkcyjnych, który to przykład

mógłby stanowić wzorcowy remont kapitalny przewodów gazowych różnych systemów w fabryce kwasu siarkowego.

O. Woyzbun

KRONIKA PRZEMYSŁU GUMOWEGO

Wielka rozbudowa przemysłu gumowego (ok. czterokrotny wzrost produkcji w 1955 r. w stosunku do 1949 r.) połączona z jego modernizacją wymaga dopływu młodych odpowiednio kwalifikowanych kadr pracowniczych.



Szkoła Zawodowa Przemysłu Gumowego w Poznaniu Starolęce

W zrozumieniu powyższego przemysł gumowy przykłada wielką wagę do rozwoju branżowego szkolnictwa zawodowego.

Wyraża się to między innymi poważnymi inwestycjami w zakresie budowy nowoczesnych budynków szkolnych.

Na początku roku szkolnego 1951/1952 przemysł gumowy oddał do dyspozycji swych szkół zawodowych 2 mniej więcej równorzędne gmachy przy fabrykach w Poznaniu i Fiastowie o łącznej kubaturze ok. 33.000m³.

W budynkach tych mieści się ok. 20 sal wykładowych, laboratoria fizyczne, chemiczne, elektryczne, warsztaty mechaniczne i ślusarskie, pracownie technologiczne, sale rysunkowe, sale gimnastyczne z natryskami, aule i świetlice, biblioteki, pokoje organizacji młodzieżowych itp.

Szkoły te zostały wyposażone w nowoczesny sprzęt szkolny, pomoce naukowe, pełną radiofonizację, centralne ogrzewanie, kanalizację, wentylację itp.

W obu tych szkołach nie licząc innych szkół zawodowych przemysłu gumowego w roku szkolnym 1951/52 szkoli się ok. 750 uczniów i uczennic, z których ok. 70% jest pochodzenia robotniczo-chłopskiego.

SPRAWOZDANIE Z PRACY KLUBU TECHNIKI I RACJONALIZACJI ZAKŁADÓW PRZEMYSŁU GUMOWEGO W GRUDZIADZU

W dniu 24 stycznia 1952 roku odbyło się w Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego zebranie Techniki i Racjonalizacji przy licznych udziałach członków i zainteresowanych pracowników fabryki Fepege.

Na zebraniu tym ustępujący przewodniczący Klubu Techniki i Racjonalizacji Franciszek Klucznik odczytał sprawozdanie z pracy Klubu.

Klub powstał w listopadzie 1949 r. W roku 1950 wpłynęło 34 wnioski racjonalizatorskie, w roku 1951 — 72. Załatwionych było w roku 1950 — 12 wniosków, w roku 1951 — 42.

Do Urzędu Patentowego odesłano w roku 1950 — 8 wniosków, a w roku 1951 — 4. Oszczędności w stosunku rocznym w roku 1950 wyniosły 73.498 zł, a w roku 1951 — 672.786 zł. W roku 1950 było 41 racjonalizatorów, zaś w roku 1951 — 85. Klub brał udział w wystawie we Wrocławiu i Łodzi wysyłając tam swoje eksponaty. Wygłoszono kilka odczytów przez przedstawicieli NOT jak również wyświetlono film „Regeneracja łożysk tocznych”. Klub wydaje własną gazetkę ścienną pt. „Racjonalizator”, której szatę graficzną opracowuje kreślarz maszynowy Stefan Janowski.

W dyskusji nad sprawozdaniem głos zabierali koledzy: Brzozowska, Sadłowski, Górski i inni. Po dyskusji plan pracy Klubu na przyszłość przedstawił nowy przewodniczący Klubu Techniki i Racjonalizacji Teofil Pokojski. Nastąpił potem wybór kierowników i członków sekcji: propagandy, organizacji i realizacji.

Do sekcji propagandowej wybrano następujących kolegów: Sadłowskiego, Syrockiego i Łazarowicza. Do sekcji organizacyjnej wybrano kol.: Małeckiego, Strzyżewskiego, Barcza i Majewskiego, zaś do sekcji realizacji: kol. Górskiego, Słupkowskiego i Sokolowskiego.

Tematykę racjonalizacji na I półrocze rb. i sprawę brygad racjonalizatorskich omówił sekretarz klubu T. i R. Tadeusz Cizmowski.

Po wysłuchaniu referatu kol. Syrockiego pt. „Problemy walcowni w fabryce gumy”, nastąpiło rozdanie dyplomów Urzędu Patentowego przez sekretarza Rady Zakładowej Tadeusza Berkowskiego. Dyplomy otrzymali następujący racjonalizatorzy: Polakiewicz, Reich, Zieliński, Kopistecki, Urlikowski, Hojak i inni.

A. O.

Z TARCHOMIŃSKICH ZAKŁADÓW FARMACEUTYCZNYCH

Końcowy okres planu 3-letniego oraz pierwszy rok Planu 6-letniego w Tarchomińskich Zakładach Farmaceutycznych charakteryzował się rozbudową i zmianą profilu produkcyjnego. Konfekcyjno-farmaceutyczna Wytwórnia stała się przede wszystkim Zakładami Syntezy biologicznej i chemicznej. Budowa pierwszej w Polsce fabryki penicyliny, budowa nowego pawilonu syntezy preparatów arsenowych, budowa nowego działu produkującego inozyto-fosforany — oto obok odbudowy starych działów — główne osiągnięcia tego etapu. Okres ten był również wykorzystany do wewnętrznego cementowania organizacyjnego oraz szkolenia kadr potrzebnych do wykonania zadań następnych lat.

Pierwsze założenia Planu 6-letniego przewidywały 13-krotny wzrost produkcji w stosunku do roku 1949. Tymczasem zdolność inwestycyjna Zakładów w Tarchominie okazała się tak duża, że już w roku 1951 wartość produkcji była nie wiele mniejsza od planowanej początkowo na rok 1954.

Powodem tych sukcesów były przede wszystkim powodzenia na odcinku produkcji penicyliny w ubiegłym roku. Dzięki umiejętnemu wykorzystaniu cennych rad fachowców czeskich, dzięki ulepszeniu systemu sterowania procesem przy równoczesnym podniesieniu jakości surowców uzyskano zwiększenie wydajności penicyliny o przeszło 150%. W połączeniu z montażem nowych tanków fermentacyjnych dało to ogromne zwiększenie produkcji oraz wykonanie rocznego planu produkcyjnego w dniu 22 listopada.

Rok 1951 był wielkim krokiem naprzód w kierunku uruchomienia produkcji na wielką skalę technicznych syntetycznych środków farmaceutycznych, w pierwszym rzędzie barbituranów oraz polocainy (chlorowodoru estru dwuetyloaminoetanolu i kwasu p-aminobenzoowego). W latach 1949-50 laboratorium fabryczne opracowało pełne syntezy ewipanu, dialu, fanodormu oraz weronalu i luminalu. Utworzony w roku 1951 doświadczalny dział rozwiązał te zagadnienia zarówno pod względem technologicznym, jak i aparaturowym na skalę półtechniczną. Na ogólną ilość 36 tematów do chwili obecnej wykonano 34, pozostałe dwa są w trakcie rozpracowywania. W ciągu ubiegłego roku zmontowano na dziale Półtechnicznym wg własnych planów 15 agregatów półtechnicznych z pominięciem szkła. Znaczna część tematów znalazła oryginalne rozwiązanie w toku badań. Np. ewipan (kwas cykloheksynelo-metylo-N-metylo-barbiturowy) łącznie z jego solą sodową wymaga syntezy 71 półproduktów. Syntezy cyjanooctanu metylu, acetamidu, metyloacetylmocznika, ewipanu i jego soli sodowej znalazły przy tym zupełnie nowe rozwiązanie dające lepsze wydajności względnie uproszczenia technologiczne lub aparaturowe.

Nowa metoda otrzymywania estru dwuetyloaminoetanolu i kwasu p-nitrobenzoowego, półproduktu polocainy (nowocainy), będąca obecnie przedmiotem opatentowania pozwoliła wyeliminować pięciochlorek fosforu — surowiec importowy. Umożliwiła również w ogóle powiększenie skali produkcyjnej w związku z podwyższonym znacznie planem.

Rok 1952 będzie etapem dalszego postępu we wszystkich dziedzinach. Obok zwiększenia produkcji działów już istniejących planuje się uruchomienie na wielką skalę techniczną produkcji weronalu i luminalu, insuliny, polocainy i penicyliny krystalicznej.

Dział polocainy montuje się na podstawie wyników badań w skali półtechnicznej według własnych założeń, przy pomocy własnych środków. Metodę otrzymywania penicyliny krystalicznej otrzymaliśmy z Czechosłowacji, jednak aparaturę opracowuje się według własnych projektów. W chwili oddawania niniejszego artykułu do druku rozpoczęto już produkcję penicyliny krystalicznej na skalę półtechniczną. Wszelką przebudowę istniejących urządzeń prowadzono bez przerw w produkcji. Zagadnienie fenylacetamidu do prekursorowania penicyliny „G” związane z krystalizacją rozwiązały już Zakłady we własnym zakresie.

W roku 1952 będą podjęte liczne prace badawcze. Doświadczalne Laboratorium Półtechniczne już w ramach utworzonego Instytutu Farmaceutycznego opracowywać będzie syntezę cardiazolu, adaliny, efedryny, prominalu, puryny i innych.

Należy podkreślić, że sukcesy produkcyjne lat ubiegłych są wynikiem rzetelnej pracy załogi. Wyniki mogłyby być jeszcze lepsze, gdyby bardziej rozwinęło się współzawodnictwo. Socjalistyczne metody pracy były i są najważniejszym orężem robotników, techników i inżynierów Zakładów w Tarchominie — w pierwszym rzędzie racjonalizatorstwo, które doskonale rozwinęło się w ostatnim okresie.

Racjonalizatorski 4-osobowy zespół z działu penicyliny swą pracą spowodował, że oprócz normalnej produkcji otrzymuje się obecnie dodatkowo około 30 000 flakonów penicyliny a 100.000 j.m. miesięcznie z wyekstrahowanej brzeczki pofermentacyjnej. Przed wprowadzeniem wniosku tego zespołu część wykorzystywanej obecnie penicyliny szła bezpowrotnie do kanału.

W związku z wypełnieniem zobowiązań lipcowych w ub. roku racjonalizatorzy wydatnie przyczynili się do pokonania piętujących się trudności. W ostatnich dniach przed zakończeniem montażu nowych tanków

fermentacyjnych okazało się, że potrzebne wyłączniki elektryczne specjalnego typu nie będą mogły być dostarczone. Jeden z racjonalizatorów usunął wówczas tę przeszkodę wykonując własnego typu wyłącznik w bardzo krótkim czasie. Tego rodzaju przykładów społecznego podejścia do zadań fabryki oraz dobrze rozwiniętych zdolności racjonalizatorskich zarówno wśród robotników, jak i personelu inżynieryjno-technicznego można podać bardzo wiele. Natomiast słabszym dużo momentem w Tarchomińskich Zakładach Farmaceutycznych jest brak dobrze rozwiniętego ruchu współzawodnictwa pracy. O ile działy konfekcyjne zagadnienie to postawiły na właściwym poziomie, o tyle działy syntezy nie rozwiązały tego problemu. Tym niemniej należy stwierdzić że za mało w tym kierunku zrobiono w Tarchominie i nie wiele się robi obecnie. Dużo pomyślniejszy jest fakt zapoczątkowania prac wstępnych nad wprowadzeniem metody inż. Kowalowa do fabryki.

A. Zupański

KRONIKA ZAGRANICZNA

W artykule ogłoszonym w „Prawdzie“ z dn. 6. I. 52 Minister Przemysłu Chemicznego ZSSR S. Tichomirov podaje, że powojenna pięciolatka, której ostatnim rokiem był r. 1950, miała za zadanie przekroczyć w przemyśle chemicznym półtorakrotnie produkcję z ostatniego roku przed wojną. W rzeczywistości przekroczono ją 1,8 raza. Na dz. 30. XII. r. ub. wykonano kompletnie narodowy plan gospodarczy w następujących przemyślach: nawozów sztucznych, kwasu siarkowego, karbidu, barwników anilinowych, fenolu, acetonu, barwników nitrowych, kauczuku syntetycznego, opon samochodowych i obuwia gumowego. Ogólny plan produkcji przekroczono i uzyskano znaczny wzrost w porównaniu z r. 1950. W ostatnich latach powstała w Środkowej Azji baza surowcowa dla przemysłu nawozów fosforowych, na podstawie której uruchomiono nowe zakłady produkcji superfosfatu. Podniesiono również jakość produkowanych nawozów przystosowując się na żądanie rolnictwa do masowej produkcji nawozów granulowanych. Instytuty naukowo-badawcze i zakłady produkcyjne przy współpracy rolników opracowały nowe rodzaje skutecznych preparatów organicznych dla ochrony roślin uprawnych. Dało to w r. ub. rozszerzenie asortymentu i dwukrotny w porównaniu z r. 1950 wzrost produkcji. Znacznie wzrosła rola przemysłu chemicznego przy zaopatrzeniu przemysłu maszynowego w szereg części i detali z tworzyw sztucznych i gumy, co pozwoliło na zaoszczędzenie metali kolorowych. Produkcja kauczuku syntetycznego w r. 1951 wzrosła o 20% w porównaniu z rokiem ubiegłym. Zakłady barwników anilinowych stale rozszerzają swój asortyment i podnoszą jakość barwników dostarczanych przemysłom: włókienniczemu, skórzanemu, futrzarskiemu, poligraficznemu i innym. Wzrasta także produkcja zaspakajająca masowe zapotrzebowanie ludności. W porównaniu z r. 1940 produkcja obuwia gumowego wzrosła 1,5 raza, opon rowerowych — 5 razy, wyrobów z tworzyw sztucznych — 8 razy, w innych ważnych dla życia gałęziach przemysłu chemicznego — 1,5 raza. Stale wzrastają kadry kwalifikowanych, doświadczonych

pracowników inżynieryjno-technicznych i naukowców chemików. Rozwój przemysłu chemicznego opiera się na wpajaniu i rozpowszechnianiu nowej techniki, przodujących metod pracy, na doskonaleniu technologii zakładów. W rozmaitych zakładach przemysłu chemicznego wprowadza się stale w życie mechanizację procesów pracochłonnych. W produkcji sody kałcynowanej, syntetycznego kauczuku i opon zautomatyzowano szereg procesów. Dzięki szeroko rozpowszechnionemu współzawodnictwu socjalistycznemu i ulepszaniu wskaźników technoeconomicznych, wydajność pracy w r. 1951 wzrosła o 9,1% w porównaniu z r. 1950. Przekroczono również plan obniżenia kosztów własnych. Do poprawy wskaźników jakościowych i ilościowych przyczyniło się w znacznym stopniu rozpowszechnianie przodujących doświadczeń racjonalizatorów zakładów. W tak ważnym w przemyśle chemicznym zagadnieniu przedłużenia okresów międzyremontowych dla poszczególnych urządzeń przodujące zakłady podtrzymały ceną inicjatywę racjonalizatora Moriakowa. Podobnie było z pomysłami racjonalizatorskimi Sbrodowa, który wprowadził zasadnicze zmiany reżimu technologicznego skracające okres trwania procesu technologicznego i zapewniające poprawę wskaźników technoeconomicznych zakładów. Ulepszenia wprowadzone przez Samojłowa w październiku r. 1951 pozwoliły na podniesienie wydajności produkcji o 2,7% i na zaoszczędzenie znacznej ilości cennych surowców. Poza postępy radzieckiej nauki sprzyjającej sukcesom przemysłu chemicznego, wymiana doświadczeń między zakładami przyczynia się do stałych postępów i rozwoju tego przemysłu. Partia i rząd oceniają te trudy pracowników przez przyznawanie im nagród i odznaczeń i przez starania o stałą poprawę ich materialnych i kulturalnych warunków życia.

* * *

Zakłady „VEB Hydro-Carbon“ — Berlin-Blankenburg (NRD) przeprowadzają próby rozszerzenia produkcji sadzy acetylenowej na drodze krakowania metanu w tym stopniu, aby można ją było eksportować. W r. 1950 zakłady te produkowały ca 1200 kg

sadzy dziennie z acetyleny otrzymywanego z karbidu. Otrzymywany produkt był stosowany do baterii do latarek kieszonkowych, ogniw galwanicznych i opon samochodowych.

* * *

W okresie pięcioletniego planu gospodarczego NRD specjalna uwaga w przemyśle chemicznym ma być zwrócona na produkcję jedwabiu wiskozowego i włókien sztucznych. Oprócz wzmocnienia produkcji perlonu ma być wprowadzona produkcja nylonu i orlonu. Produkcja buni w Schkopau ma zaspokoić nie tylko potrzeby krajowe, ale również zapotrzebowanie importowe krajów demokracji ludowych. Zwiększona produkcja tworzyw sztucznych dopomoże w zastąpieniu metali kolorowych. Ulepszenie metod produkcyjnych przyczyni się do podwyższenia wydajności produkcji cyny i niklu. W przemyśle farmaceutycznym rozszerzony zostanie asortyment nowych preparatów opartych na krajowych surowcach, tu również produkcja planowana jest nie tylko na użytek wewnętrzny lecz i na eksport.

* * *

W Homburgu (Niemcy Zachodnie) opracowano nową metodę syntezy węglowodorów. Uwodornianie przeprowadza się nie przy pomocy wodoru, lecz pary wodnej pod wysokim ciśnieniem przy temperaturze do 300°C. Metoda posiada tę wyższość nad metodą Fischer-Tropscha, że para wodna jest tańsza od wodoru. Próby doprowadzono do doświadczalnej produkcji przemysłowej. Wynalazcy metody twierdzą, że przy użyciu odpowiednich katalizatorów będzie można wykorzystać jako tanie źródło tlenu węgla gaz generatorowy lub wielkopieczowy. Otrzymane produkty mają nadawać się do silników spalinowych nie gorzej od innych rodzajów benzyny syntetycznej.

* * *

Ze względu na brak węgla kamiennego i bituminów, w NRD opracowano metodę stosowania smoły z węgla brunatnego do budowy dróg. Jak podaje „Die Wirtschaft“ w r. 1949 wyprodukowano ponad 22 000 t, w r. 1950 — ponad 28 000 t, a w r. 1951 — ponad 35 000 t tego środka wiążącego. Jakość produktu poprawia się z roku na rok. Zawartość wilgoci jest mniejsza od 1%. Podczas gdy produkt z r. 1948 i 1949 wykazywał jeszcze znaczną wrażliwość na wilgoć, obecnie wada ta została w znacznym stopniu usunięta przez kompletne wyeliminowanie składników rozpuszczalnych w wodzie.

* * *

W Bułgarii ogłoszono o przedterminowym uruchomieniu wielkiego kombinatu chemicznego „Stalin“, gdzie rozpoczyna się produkcję amoniaku, kwasu azotowego, kwasu siarkowego, tlenu i nawozów sztucznych.

* * *

Jak donosi „Prawda“ w Albanii Instytut naukowo-badawczy rozpoczął poszukiwania geologiczne, które ujawniły już liczne dotąd nieznanne bogactwa mineralne tego kraju.

* * *

Instytut Carnegiego w Waszyngtonie założył plantacje doświadczalne jednokomórkowej rośliny „chlorella“ (słodkowodna odmiana algi), która uważana jest za możliwe źródło surowca pokarmowego i przemysłowego. Hodowla odbywa się w wodzie z niewielkimi domieszkami soli potasowych, azotowych, fosforowych i magnezowych oraz z dodatkiem dwutlenku węgla i powietrza. Wysuszona substancja zawiera: 45—50% białka, 15—25% tłuszczów, około 20% węglowodanów i niewielką ilość innych domieszek. Przemysł pokłada w tych próbach nadzieje spodziewając się możliwości zastosowania otrzymanego produktu do fabrykacji olejów schnących, ewentualnie — wełny syntetycznej.

* * *

W ostatnich latach czynione są próby w kierunku katalitycznego uwodorniania drewna pod ciśnieniem. Niektóre z nich mają na celu otrzymywanie węglowodorów i ciekłych paliw, analogicznie jak przy katalitycznym uwodornianiu węgla. W innych wypadkach katalityczne przyłączanie wodoru przeprowadzane jest w obecności rozpuszczalników (jak alkohol etylowy, dioktan lub rozcieńczone roztwory alkaliczne) dla otrzymania hydroksyzwiązków, jak glikol etylenowy, gliceryna, cykloheksanole. Produkty kondensacji można również otrzymać przez kombinację uwodornienia z hydrolizą przy zastosowaniu niklu Raneya jako katalizatora.

* * *

Ponieważ pewne choroby serca i żołądka, obrzęki i objawy nadciśnienia związane są z nadmierną zawartością Na w organizmie, w celu usunięcia tego nadmiaru wyprodukowano wymiennicz jonowy z takich żywic syntetycznych, które organizm ludzki dobrze znosi. 1 g tego preparatu usuwa 23 g Na z przewodu pokarmowego człowieka, o ile zachowuje on dietę ubogą w sód przyjmując dziennie nie więcej niż 1,5 g Na, co odpowiada 3,7 g NaCl. Dawka dzienna lekarstwa wynosi 16 g w trzech porcjach.

Podajemy do wiadomości wszystkich Kolegów, że legitymacje członków stowarzyszeń technicznych NOT na rok 1952 są do odebrania w oddziałach stowarzyszeń.

Jednocześnie komunikujemy, że począwszy od 1.I.1952 r. wprowadzony został nowy system kwitowania składek członkowskich przez wklejanie do legitymacji odpowiednich znaczków.

Koledzy, którzy dotychczas nie odebrali nowych legitymacji proszeni są o zgłaszanie się do swych oddziałów terenowych.

KOMUNIKAT KOMISJI POSTĘPU TECHNICZNEGO SITPCHEM.

Komisja Postępu Technicznego przy SITPCHEM wzywa członków Stowarzyszenia do podejmowania zobowiązań w związku z uczczeniem 60 letniej rocznicy urodzin Prezydenta Bieruta, Świętem Pracy 1 Maja i Walnym Zjazdem SITPCHEM.

We współzawodnictwie międzystowarzyszeniowym zajęło SITPCHEM pierwsze miejsce (na 1350 zobowiązań podjętych przez 16 stowarzyszeń dało SITPCHEM 472 zobowiązania, których efekt gospodarczy wyniósł ponad 11 milionów złotych).

Komisja Postępu Technicznego prosi Kolegów o wzmoczenie wysiłków pod tym względem i przesyłanie kopii zobowiązań składanych w Dyrekcji swoich Zakładów do Zarządu Głównego SITPCHEM (Warszawa — Czackiego 3/5 w terminie jak najkrótszym).

Klauzula o przynależności do SITPCHEM w powyższych kopiach jest konieczna przez wzgląd na opiekę, do jakiej zobowiązuje się Stowarzyszenie w stosunku do swoich członków.

KONWERSATORIUM CHEMICZNE

W okresie od 17 do 24 lutego odbyła się w Karpaczu konferencja na temat chemii teoretycznej z następującym programem:

1. Znaczenie leninowskiej teorii poznania dla nauk przyrodniczych — dr Mieczysław Szleyen.
2. Teoria wiązań:
 - a) Wnioski na podstawie mechaniki kwantowej — prof. dr Szczepan Szczeniowski.
 - b) Budowa cząsteczek organicznych (referat zasadniczy) — prof. dr Jerzy Suszko.
 - c) Teoria rezonansu w świetle dyskusji w ZSRR — prof. dr Józef Hurwic.
3. Niektóre problemy reakcji międzyfazowych:
 - a) Zagajenie i teoria procesów kontaktowych — prof. dr Stanisław Bretsznajder.
 - b) Związki powierzchniowo-czynne — prof. dr Bogdan Kamieński.
 - c) Powierzchnia rozwinięta produktów krystalicznych w procesach technologicznych — mgr Jerzy Grzymek.

W konferencji wzięło udział 130 profesorów i pracowników naukowych.

**KOMUNIKAT SIT PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE
W SPRAWIE KURSU KORESPONDENCYJNEGO DLA RUCHOWCÓW**

W marcu br. rozpoczynamy rozsyłanie skryptów do Kolegów, którzy zgłosili się na Kurs Korespondencyjny dla Ruchowców.

W związku z tym zawiadamiamy, że wobec znacznego rozszerzenia objętości skryptu cena jego również uległa zmianie i wynosi za całość Kursu złotych 240.— Oczywiście należność ta jest płatna w ratach przy odbiorze sukcesywnie wysyłanych za pobraniem pocztowym skryptów. Zmieniliśmy również szatę zewnętrzną początkowo projektowaną i zamiast wysyłania oddzielnych niezbroszurowanych kart skryptu dostarczać je będziemy w postaci oprawnych zeszytów tak, aby każdemu uczestnikowi pozostała w jego bibliotece wartościowa książka.

Przypominamy Kolegom, którzy zgłosili swój udział w Kursie, że warunkiem otrzymywania skryptów jest **r e g u l a r n e o p ł a c a n i e s k ł a d e k** w jednym ze stowarzyszeń technicznych NOT.

Tych Kolegów, którzy nie zdążyli jeszcze zapisać się na Kurs, a chcieliby z niego skorzystać, zawiadamiamy, że jakkolwiek bardzo niewiele miejsc pozostaje już dla **u c z e s t n i k ó w r z e c z y w i s t y c h**, rozporządzamy jeszcze dość znaczną ilością skryptów dla **u c z e s t n i k ó w w o l n y c h**.

Komórki Konsultacyjne rozpoczną swą działalność po otrzymaniu przez uczestników pierwszych partii skryptu w siedzibach Oddziałów SIT Przem. Chem.: w Gliwicach (ul. Zwycięstwa 17) i w Poznaniu (ul. Lampego 21) oraz w siedzibie Zarządu Głównego SIT Przem. Chem. w Warszawie (ul. Czackiego 3/5).

Zgłoszenia i korespondencję w sprawach zapisów prosimy nadal kierować do Redakcji Czasopisma „Przemysł Chemiczny“, Warszawa, ul. Mysia 3 (pokój Nr 37).

KIEROWNICTWO KURSU