

11000/112 *Kat. chem. techn. techn. techn.*

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 12

GRUDZIEŃ 1952

P. 407/52

T R E Ś C :

	str.		str.
A. Grossman, B. Kalinowski i S. Rojek — Koksowanie węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu . . . . .	543	K. Heller — Uszczelka drutowa A. Nowaka . . . . .	567
J. Ciborowski i L. Leśniewicz — O zgazowaniu paliwa stałego w stanie fluidalnym . . . . .	544	L. Winogradow — Możliwość szerokiego zastosowania szybkościowej metody acetylenowej do oznaczania wilgotności . . . . .	569
M. Bukała i J. Majewski — Dwupółkowy aparat do oznaczania stanu równowagi cieczy para pod ciśnieniem normalnym i zmniejszonym . . . . .	551	H. Zarębski — Automatyka przemysłowa . . . . .	573
T. Lityński, R. Żuliński i Z. Żak — Wartość nawozowa krajowego węgla brunatnego cz. III . . . . .	554	Z. Bańkowski — Nowe wydanie Kalendarza Chemicznego . . . . .	577
St. Czubek — Rozkład według metody Kjeldahla bez użycia dygestorium . . . . .	559	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM . . . . .	
M. Knopf — O zastosowaniu plastyfikatorów w przemyśle farb i lakierów oraz mas plastycznych . . . . .	561	J. Pohoska — Ilościowe oznaczanie dwuetyloaminy w mieszaninie jedno, dwu i trójetyloaminy z amoniakiem . . . . .	580
Cz. Dačko — Zagadnienie remontów maszyn i urządzeń . . . . .	565	ZE ŚWIATA . . . . .	583
		KRONIKA . . . . .	586
		LISTY REDAKCJI . . . . .	590
		PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII . . . . .	

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW  
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ



	Стр.		Page
А. Гроссман, Б. Калиновский и С. Роек — Коксование угля содержащего весьма небольшое количество золы . . . . .	543	Coking of Coal with Very Low Ash Contents — by A. Grossman, B. Kalinowski and S. Rojek . . . . .	543
Я. Циборовский и Л. Лесневич — Газификация твердого топлива в кипящем слое . . . . .	544	Gasification of Solid Fuels by Fluidisation — by J. Ciborowski and L. Leśniewicz . . . . .	544
М. Букала и Я. Маевский — Двуполочный аппарат для определения состояния равновесия систем жидкость-пар под нормальным или уменьшенным давлением . . . . .	551	Two Trays Apparatus for Determining the Equilibrium State of Liquid-Vapour Systems — by M. Bukala and J. Majewski . . . . .	551
Т. Литынский, Р. Жулинский и З. Жак — Удобрительные свойства местного бурого угля (ч. III) . . . . .	554	The Value of Indigenous Brown Coal as Fertiliser (Part III) — by T. Liłyński, R. Żuliński and Z. Żak . . . . .	554
Ст. Чубэк — Распад методом Кельдаля без употребления вытяжного шкафа . . . . .	559	Decomposition by Kjeldahl Method without the Use of Fume Cupboard — by St. Czubek . . . . .	559
М. Кнопф — Применение пластификаторов в лакокрасочной промышленности и в пластмассах . . . . .	561	Application of Plasticizers in the Industry of Dyes and Varnishes and in Plastics Industry — by M. Knopf . . . . .	561
Ч. Дацко — Проблема ремонтов машин и установок . . . . .	565	The Problem of Repair of Machinery and Equipment — by Cz. Dacko . . . . .	565
К. Геллер — Уплотнение Новака . . . . .	567	Nowak's Wire Packing by K. Heller . . . . .	567
Л. Виноградов — Возможности широкого применения скоростного ацетиленового метода определения влажности . . . . .	569	The Possibility of Wide Application of Quick Acetylene Method of Determining Moisture — by L. Winogradow . . . . .	569
Г. Зарембский — Промышленная автоматика . . . . .	573	Industrial Automatization — by H. Zarębski . . . . .	573
З. Баньковский — Новое издание Химического Справочника . . . . .	577	The New Edition of Polish Chemical Year-Book — by Z. Bańkowski . . . . .	577
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRE OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Я. Похоская — Количественное определение диэтиламина в смеси 1, 2 и 3 этиламина и аммиака . . . . .	580	Quantitative Determination of Diethylamine in Mixture of Ethylamine, Diethylamine and Triethylamine with Ammonia — by J. Pohoska . . . . .	580
ЗА РУБЕЖОМ . . . . .	583	FROM THE WORLD . . . . .	583
ХРОНИКА . . . . .	586	CHRONICLE . . . . .	586
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК . . . . .	590	REDACTION CORRESPONDENCE . . . . .	590
БИБЛИОГРАФИЯ.		BIBLIOGRAPHY	

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.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysia 3, tel. 8.58.02. Redaktor Naczelny 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 18.XI.52 r. Obj. 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> ark. Nakład 2800 + 50 egz. Papier druk. sat. V kl. A1 60 g.  
Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 10. Zam. 2632. 3-B-30011



## Koksowanie węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu

A. Grossman, B. Kalinowski i S. Rojek

Podstawowym surowcem dla produkcji wszelkiego rodzaju elektrod węglowych i innych wyrobów z węgla prasowanego są koksy tzw. specjalne odznaczające się bardzo niską zawartością popiołu. Pod tym względem przeważnie odpowiadają wymaganiom koksy naftowe i koksy pakowe. Natomiast zawartość popiołu w kokсах otrzymywanych wprost z węgla kamiennego była dotychczas wielokrotnie wyższa od granicy dopuszczalnej w tym przypadku ze względu na zanieczyszczenie węgla, którego nie mogły w dostatecznym stopniu obniżyć normalnie stosowane sposoby wzbogacania.

Dopiero opracowana ostatnio przez dr Laskowskiego metoda otrzymywania węgla o specjalnie niskiej zawartości popiołu usunęła tę zasadniczą przeszkodę umożliwiając wydzielenie koncentratów węglowych I i II (o zawartości popiołu rzędu 0,6 i 0,8%).\*

Dzięki swej wyjątkowej czystości koncentraty te mogą stanowić surowiec dla produkcji kokсів nadających się dla większości celów przemysłu elektrodowego.

Koncentraty te są dla koksownictwa surowcem nowym, którego własności i zachowanie się podczas procesu odgazowania — szczególnie w skali ruchowej — nie były znane. Należało przeto określić te własności i ustalić właściwe warunki koksowania uwzględniając przeznaczenie otrzymywanych z nich kokсів. W odróżnieniu bowiem od koksu metalurgicznego, koks mający służyć jako tworzywo do wyrobu elektrod nie musi odznaczać się dużą wytrzymałością mechaniczną, ponieważ przeznaczony jest do zmielenia u odbiorcy. Natomiast przedmiotem największej troski powinna być jego czystość, gdyż wzrost zawartości popiołu nawet o ułamek procentu może być przyczyną dyskwalifikacji.

Próby koksowania koncentratów węglowych przygotowanych metodą dr Laskowskiego w Głównym Instytucie Górnictwa zostały przeprowadzone w utworzonym niedawno Centralnym Laboratorium Koksochemicznym.

Wstępne próby skrzynkowe i oznaczenia wykonane przez Zakład V Głównego Instytutu Górnictwa wskazywały, że odgazowanie koncentratów będzie się odbywać bez trudności. Warto zaznaczyć, że oba koncentraty, jakkolwiek pochodzą z tego samego surowego urobku, wykazują pewne różnice, pod względem zawartości części lotnych, spiekalności, grubości warstwy plastycznej i skurczu. Przyczyną tych różnic jest niewątpliwie nieco odmienny skład petrograficzny koncentratów spowodowany procesem wzbogacania. Różnice te są stosunkowo niewielkie i nie wpływają w sposób uchwytny na własności koksownicze obu koncentratów, co zresztą zostało potwierdzone w praktyce.

Na zasadniczą przeszkodę napotkano z chwilą przystąpienia do prób ruchowych (w skali komorowej). Okazało się, że nie będzie można napełniać komór koncentratem w sposób powszechnie stosowany w polskim koksownictwie, a mianowicie przez ubijanie wsadu. Naboje wsadowe ubite nawet przy zachowaniu specjalnych środków ostrożności rozsypywały się częściowo podczas wprowadzania ich do komór. Ustalono, że przyczyną tego zjawiska był skład ziarnowy węgla wzbogaconego metodą dr Laskowskiego. W przeciwieństwie do normalnego wsadu koksowniczego, koncentraty nie zawierają niemal wcale najdrobniejszych ziarn poniżej 0,4 mm. Okazuje się, że ziarna te są niezbędne, aby przez wypełnienie pustych przestrzeni między większymi ziarnami zapewnić należyłą spoiistość placka wsadowego. Charakterystyczny skład ziarnowy koncentratów wynika jednak z samego sposobu ich wzbogacania polegającego między innymi na odsianiu surowego pyłu. Wykazano doświadczalnie, że koncentrat po ponownym przemieleniu i upodobnieniu w ten sposób jego granulacji do składu ziarnowego normalnego wsadu koksowniczego dawał się dobrze ubijać. Ponieważ jednak z ponownym przemiałem wiąże się wprowadzenie dodatkowych zanieczyszczeń, których usuwanie komplikowałoby i podrażało proces, sposobu tego nie można było zalecić.

Wobec niemożności załadowywania koncentratów sposobem ubijania, trzeba było zastosować sposób nasypany, pomimo że sposobu tego używa się u nas raczej wyjątkowo i to do węgla o własnościach odmiennych niż badane koncentraty. W związku z tym rozważano ewentualność dodatku pewnej ilości paku do koksowanego koncentratu, aby w ten sposób ułatwić jego koksowanie bez potrzeby uciekania się do ubijania wsadu.

Przekonano się jednak, że (prawdopodobnie ze względu na wyjątkową czystość i usunięcie w znacznym stopniu fuzytu w czasie wzbogacania) nawet sam koncentrat zasypany do komory daje koks gruboziarnisty i dobrze spieczony, którego własności mechaniczne są wystarczające dla jego przeznaczenia. Ponieważ zaś proces odgazowywania koncentratów i związane z nim czynności pomocnicze nie nasuwają trudności, gdyż koncentraty zachowują się jak zwykle węgle koksownicze, można uważać zagadnienie odgazowywania węgla wzbogaconych metodą dr Laskowskiego za rozwiązane.

Należy zaznaczyć, że nawet w razie uniknięcia wszelkich dodatkowych zanieczyszczeń koks otrzymany z koncentratu I będzie zawierał około 0,9% popiołu, zaś koks z koncentratu II — 1,3% popiołu. Wynika to z wydajności procesu koksowania uzależnionej w pierwszym rzędzie od zawartości części lotnych w węglu, która w przypadku węgla nadającego się do wzboga-

\* patrz zeszyt listopadowy „Przemysłu Chemicznego“.



cania metodą dr Laskowskiego jest wyjątkowo wysoka. Dalsze obniżenie ilości popiołu w koksie jest więc pożądane dla przemysłu elektrodowego.

Można je osiągnąć albo przez jeszcze dokładniejsze wzbogacanie węgla, albo przez dodatek do wsadu innych czystszych substancji koksujących. Powrócono przeto do koncepcji mieszania koncentratów z pakiem, gdyż pak zawiera prawie 3 razy mniej popiołu niż koncentrat I.

Próby odgazowania koncentratów z dodatkiem paku ze smoły koksowniczej utwardzonego do temperatury mięknięcia (według Kraemer-Sarnowa) około 160°C wykazały, że koksowanie takich mieszanek przebiega bez zakłóceń dając koks jednorodny o wytrzymałości wzrastającej ze wzrostem udziału paku w mieszance. Ponieważ jednak pak utwardzony stanowi właściwy surowiec do produkcji koksu pakowego, przeto stosowanie go jako domieszki do koncentratów nie byłoby ekonomicznie uzasadnione. Prawdopodobnie natomiast będzie można wykorzystać poczynione obserwacje do usprawnienia produkcji koksu pakowego, będącej procesem uciążliwym oraz kosztownym z powodu niszczącego wpływu paku na komory koksownicze. Drobną domieszka koncentratu usunie zapewne pienie się paku (podobnie jak stosowany obecnie dodatek trocin, z tą jednak korzyścią, że uzyska się zarazem pewną poprawę wydajności). Większy dodatek koncentratów węglowych do wsadu pakowego wydaje się na pierwszy rzut oka niepożądany, gdyż stanowi zwiększenie zawartości popiołu. Należy jednak zauważyć, że koks pakowy zawiera zawsze zanieczyszczenia obce, pochodzące ze ścian komór niszczonych pod wpływem paku podczas koksowania, przez co jego zawartość popiołu jest z reguły wyższa od teoretycznej. Dodatek węgla o dużym skurczu zredukujecie szkodliwe działanie koksu pakowego wywołane jego przywieraniem do ścian komór, a roz-

plywanie się paku między ziarnami dodanego węgla zmniejszy wciskanie się paku w szczeliny ścian. Prawdopodobnie więc dodatek węgla niskopopiołowego do paku, aczkolwiek zwiększy zawartość popiołu we wsadzie, równocześnie zmniejszy zanieczyszczenie produktu spowodowane mechanicznym niszczeniem komór, przedłuży żywotność urządzeń produkcyjnych i w ostatecznym wyniku okaże się korzystny. Przypuszczenie to, oparte na spostrzeżeniach w skali półtechnicznej, będzie można ostatecznie potwierdzić po uruchomieniu przemysłowej produkcji koncentratów i długotrwałej obserwacji wpływu jaki ich dodatek wywiera na produkcję koksu pakowego.

W odróżnieniu od paku utwardzonego, pak tzw. normalny (o temp. mięknięcia około 70°C) nie nadaje się bezpośrednio do koksowania. Na przeszkodzie stoi szereg objawów, jak np. bardzo silne pienie i przerzuty do odbieralnika, wydzielanie gęstych dymów, zatykanie rur wznosnych przez odkładające się osady oraz przywieranie koksu do ścian i podstawy komory.

Przeprowadzone próby wykazały jednak, że pak normalny może być wykorzystany jako dodatek do koncentratów. Przy koksowaniu mieszanek zawierających do 30% paku normalnego uzyskano dobry koks jednorodny nie napotykając na poważniejsze trudności. Nadmierne wydzielanie się ciężkich dymów nie miało miejsca. Odkładające się osady można była łatwo usuwać podczas pracy. Koks doskonale odstawał od ścian i zupełnie nie przywierał do podstawy, dawał się przeto wypychać równie łatwo jak koks węglowy. Objawy pienia usunięto przez zastosowanie specjalnego sposobu załadunku. Można więc będzie w ten sposób bez znaczących trudności ruchowych otrzymać koks nieco czystszy niż w przypadku koksowania samych koncentratów węglowych i zarazem wyzyskać dla produkcji koksu specjalnych pewną ilość paku normalnego bez konieczności uprzedniego utwardzania.

## O zgazowaniu paliwa stałego w stanie fluidalnym\*)

J. Ciborowski i L. Leśniewicz  
(zakończenie)

### Zmiana składu gazu po osi podłużnej i w przekroju poprzecznym kolumny

Jak wiadomo z prac dotyczących zasadniczych własności złoża fluidalnego, podczas fluidyzacji zachodzi bardzo intensywne mieszanie materiału ziarnistego. Natomiast według danych literaturowych mieszanie wsteczne gazu w małych kolumnach fluidyzacyjnych jest bardzo słabe<sup>4)</sup>. Wynik ten otrzymano, oznaczając skład gazu w kolumnie fluidyzacyjnej w różnych punktach wzdłuż osi kolumny, pod i nad punktem dozowania obcego („śladowego“) gazu (CO<sub>2</sub>) do złoża fluidalnego. Między gazami a złożem nie zachodziła żadna reakcja chemiczna.

Przyjęcie założenia, że mieszanie gazu w złożu fluidalnym podczas zgazowania paliwa jest bardzo nieznaczne, nie wydawało się słuszne. Skład gazu ozna-

czono dlatego w generatorze fluidyzacyjnym na różnych głębokościach „fazy gęstej“ i porównano wyniki z danymi dotyczącymi zgazowania paliwa w złożu nieruchomym.



Rys. 16

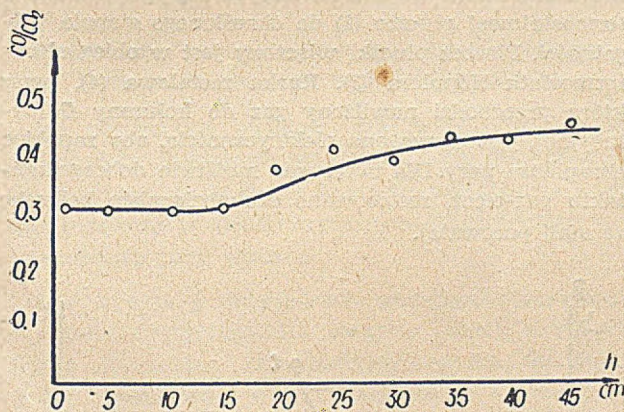
Dla określenia zmian składu gazu w złożu fluidalnym wzdłuż osi kolumny wykonano serię doświadczeń

\*) Początek artykułu umieszczony był w numerze poprzednim „Przemysłu Chemicznego“.



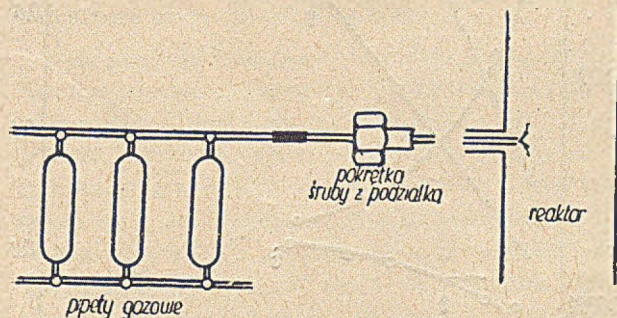
w następujących warunkach: temperatura  $900^{\circ}\text{C}$ , koks 400 g, ziarno  $d_z = 0,324$  mm, pary 22,0 g/min. Próbkę gazu pobierano w możliwie krótkich odstępach czasu (ok. 4 min.) przy ustalonym biegu aparatu przez rurkę ze stali KNR o średnicy wewnętrznej 5 mm, do której wlot (w kształcie szczeliny) zamknięty był skrawkiem porowatej płytki ze stali spiekanej. Próbkę gazu analizowano nad rtęcią w precyzyjnym aparacie Orsata.

Skład gazu w zależności od oddalenia punktu poboru gazu od dna kolumny przedstawiony jest na rys. 16. Wynika z niego, że skład gazu zmienia się bardzo nieznacznie. Nawet tuż nad płytką, w odległości ok. 1 cm, zawartość  $\text{CO}_2$  jest ok. 28%, a zawartość wodoru ok. 60%. W przypadku złoża fluidalnego nie ma więc mowy o istnieniu jakichkolwiek stref zgazowania paliwa. Można natomiast zauważyć bardzo nieznaczny wzrost zawartości CO i odpowiedni spadek ilości  $\text{CO}_2$  w gazach. Można przypuszczać, że w miarę przechodzenia do górnych warstw „fazy gęstej“ zachodzi redukcja dwutlenku na tlenek:  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ . Jednakże wskutek bardzo intensywnego mieszania gazu ustala się jego przeciętny skład. Zmiana wzajemnego stosunku ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) przedstawiona jest na rys. 17.



Rys. 17

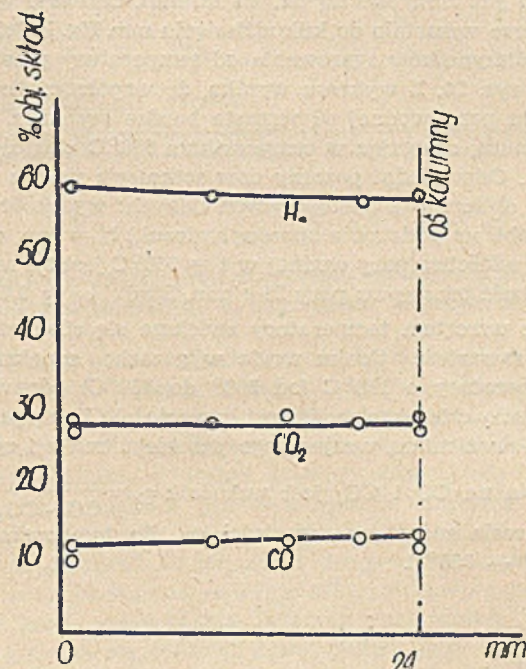
Aby otrzymać pełny obraz procesów mieszania i wyrównywania stężeń gazu w generatorze, wyznaczono skład gazu w zależności od odległości punktu pobrania próbki gazu od ścianki rury. Rurkę zasycającą ( $\Phi$  4 mm, stal KNR) zaopatrzono w śrubę pozwalającą dokładnie regulować oddalenie szczeliny wlotowej od ścianki kolumny (rys. 18).



Rys. 18

Warunki doświadczeń: koks 400 g, ziarno  $d_z = 0,324$  mm, temp.  $900^{\circ}\text{C}$ , przepływ pary 15,0 g/min. Wyniki oznaczeń przedstawione są na rys. 19. Okazuje się, że skład gazu jest w różnych odległościach od ścianki rury stały. Nie zauważono jakiegokolwiek strumienia lub warstwy przyściennej gazu o składzie odrębnym, przy

czym najmniejsza odległość między szczeliną rurki zasycającej a ścianką rury była ok. 1 mm.

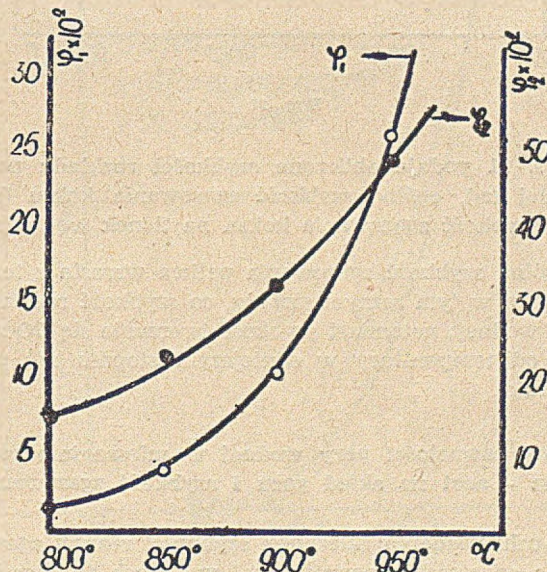


Rys. 19

Na podstawie wykonanych oznaczeń można stwierdzić, że w złożu fluidalnym reaktywnym zachodzi bardzo silne mieszanie gazu, co przejawia się w ustaleniu pewnego przeciętnego składu gazu w całej przestrzeni reakcyjnej. Oznacza to rozcieńczenie pary dolotowej produktami reakcji zgazowania.

#### Wpływ temperatury na skład gazu, współczynniki i szybkość zgazowania paliwa

Dla zbadania wpływu temperatury wyznaczono skład gazu, współczynniki zgazowania i szybkość zgazowania koksu w złożu fluidalnym. Charakterystyka doświadczeń: 400 g koksu, zastępcza średnica ziarna  $d_z = 0,324$  mm, przepływ pary wodnej 25,0 g/min. Doświadczenia wykonano tak, aby jedyną zmienną była temp. złoża. Mając skład i objętość gazu obliczono liczbę moli poszczególnych składników, współczynniki zgazowania

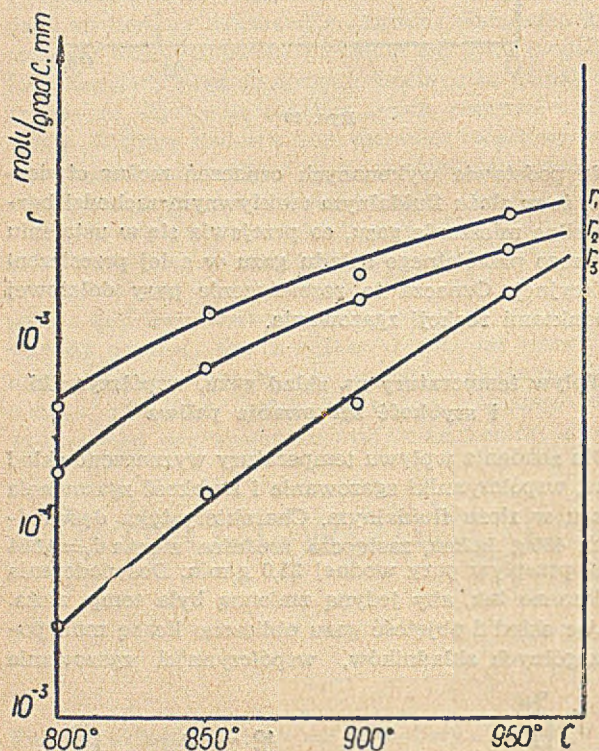


Rys. 20



oraz szybkość rozkładu pary wodnej i szybkość zgazowania paliwa. Ponieważ już w temp. 950°C otrzymywano gaz z szybkością ok. 7,5 ml/min, ciśnienie w reaktorze wzrastało do kilkudziesięciu mm Hg. Zależność współczynników zgazowania od temperatury przedstawia rys. 20. Z wykresu wynika, że współczynnik rozkładu pary wodnej  $\varphi_1$  wzrasta bardzo szybko z temperaturą, osiągając w temperaturze 950°C wartość ok. 26%. Odpowiedni pozorny czas zetknięcia pary z koksem obliczono z następujących danych: wysokość złoża (obl. na podstawie oporów hydraulicz.)  $h = \text{km}$ , objętość właściwa pary wodnej w  $t = 950^\circ\text{C}$  jest  $5,6 \text{ m}^3/\text{kg}$ , szybkość przepływu pary  $25 \text{ g/min}$ . Stąd  $\omega \approx 0,7 \text{ sek}$ .

Ze wzrostem temperatury zwiększa się silnie zawartość tlenu węgla w gazach; zwiększeniu temperatury o  $150^\circ\text{C}$  (od  $800^\circ$  do  $950^\circ\text{C}$ ) odpowiada przeszło czterokrotny wzrost zawartości CO w gazach. Ponieważ miarą wzajemnego przebiegu reakcji zgazowania na CO i  $\text{CO}_2$  jest wskaźnik  $\varphi_2 = \frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2}$ , na wykresie zaznaczono wartości  $\varphi_2$  dla temperatur od  $800^\circ - 950^\circ\text{C}$ .



Rys. 21

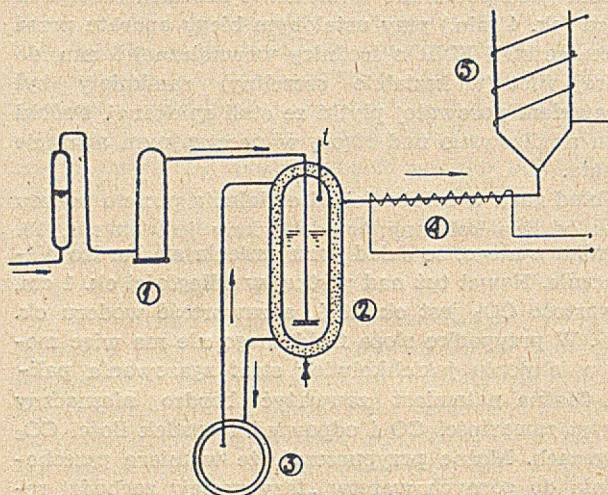
Rys. 21 podaje obliczone szybkości rozkładu pary wodnej ( $r_1$ ), ogólną szybkość zgazowania koksu ( $r_2$ ), oraz szybkość zgazowania koksu na tlenek węgla ( $r_3$ ).

Ogólna szybkość zgazowania paliwa wzrasta z temperaturą w tym samym stopniu, co szybkość rozkładu pary wodnej; natomiast szybkość tworzenia się CO zależy od temperatury w silniejszym stopniu niż poprzednie.

Wpływ zawartości pary wodnej w mieszaninie para wodna - azot na skład gazu i szybkość zgazowania

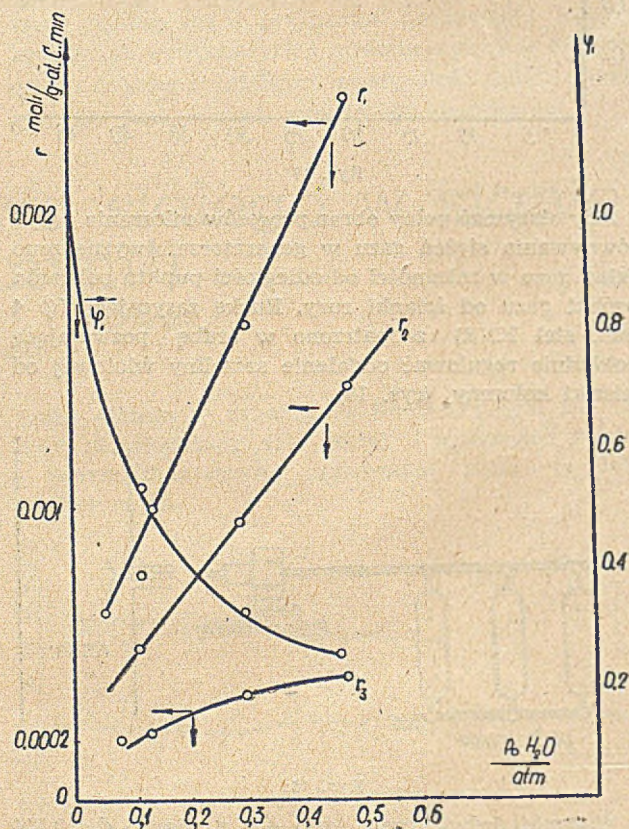
W celu zbadania zależności szybkości reakcji zgazowania od stężenia pary wodnej w gazach fluidyzujących złożę paliwa, wykonano serię pomiarów w zmo-

dyfikowanym układzie aparatury (rys. 22) stosując azot jako nośnik pary.



Rys. 22

Strumień azotu z butli stalowej osuszony w kolumnie z chlorkiem wapnia (1) nasycy się parą wodną w termostatowej płuczce (2) do określonego stopnia wilgotności. Płaszcz płuczki włączony jest w obieg ultra-termostatu Höpplera (3). Rurka metalowa (4), przez którą przechodzi nawilżony gaz do kolumny fluidyzacyjnej, jest ogrzewana elektrycznością, aby zapobiec skraplaniu pary. Dla uzyskania możliwie dobrego kontaktu gaz-ciecz, zastosowano drobnoziarnistą bełkotkę ze stali porowatej.



Rys. 23

Szybkość przepływu nawilżonego gazu była tak dobrana, aby można było uzyskać fluidyzację warstwy koksu znajdującego się w generatorze (ok.  $1/\text{min} \cdot \text{N}_2$ ).



Fluidyzację można łatwo stwierdzić obserwując wskazania manometrów, które wykazują wówczas charakterystyczne pulsacje. Aparat zawierał 300 g koksu o ziarnie  $d_z = 0,324$  mm, temperatura w reaktorze  $900^\circ\text{C}$ . Pomiar polegał na zmierzeniu ilości zebranego gazu (podobnie jak w poprzednich doświadczeniach przez zważenie wypartej ze zbiornika solanki), czasu trwania doświadczenia, składu gazu i ilości C w złożu. Z danych doświadczalnych obliczano prężność cząstkową pary wodnej w strumieniu gazu oraz szybkości  $r_1 = n_{\text{H}_2\text{O}}/\tau$ ,  $r_2 = (n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})/\tau$ ,  $r_3 = n_{\text{CO}}/\tau$ .  $N$  wyrażone w g-molach/min. g-at. C w złożu.

Zależność szybkości od prężności cząstkowej pary wodnej podana jest na rys. 23. Doświadczenia wskazują, że podczas gdy współczynnik rozkładu pary wodnej maleje ze zwiększeniem zawartości pary, to szybkość rozkładu pary i szybkość zgazowania koksu jest wprost proporcjonalna do początkowej prężności cząstkowej pary w gazach dolotowych. Oznacza to, że w warunkach wykonanych doświadczeń reakcja zgazowania koksu przebiega pozornie tak, jak reakcja pierwszego rzędu.

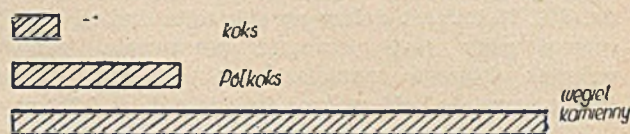
#### Porównanie procesu zgazowania koksu, półkoksu i węgla kamiennego w złożu fluidalnym

Dla porównania szybkości zgazowania różnych paliw w złożu fluidalnym wykonana seria doświadczeń, zgazując koks (z węgla kamiennego), półkoksu i węgla kamienny w identycznych warunkach temperatury i przepływu pary wodnej.

Jak wynika z doświadczeń wstępnych (oznaczanie szybkości krytycznej dla różnych paliw), krytyczne liczby Reynoldsa, charakterystyczne dla fluidyzacji koksu, półkoksu i węgla kamiennego o uziarnieniu 0,324 mm, nie różnią się więcej niż o 30%. Biorąc pod uwagę zbliżone ciężary właściwe tych paliw, można przypuszczać, że warunki dynamiczne złoża paliwa w reaktorze będą podobne, jeżeli przepływ pary będzie jednakowy przy zachowaniu pozostałych parametrów fluidyzacji. Metoda pomiarów była taka sama, jak w poprzednich doświadczeniach. Wyznaczono współczynnik rozkładu pary wodnej i szybkość zgazowania w sposób poprzednio opisany. Wszystkie próbki miały jednakowe ziarno  $d_z = 0,324$  mm.

Wykonane doświadczenia wskazują, że w tych samych warunkach zgazowania reaktywność koksu jest najmniejsza. Szybkość rozkładu pary wodnej przez półkoksu jest około czterokrotnie większa, a przez węgiel kamienny niemal dziesięciokrotnie większa niż koksu (rys. 24). Również stosunek zawartości  $\text{CO}:\text{H}_2$  w gazach w silnym stopniu zależy od rodzaju paliwa i wynosi dla koksu, półkoksu i węgla kamiennego odpowiednio 0,13—0,21—0,35. Stosunek tych zawartości jest zatem korzystniejszy w przypadku węgla niż koksu tym bardziej, że zawartość metanu jest niewielka (ok. 0,3%). Przy zastosowaniu węgla kamiennego generator pracował normalnie; nie zauważono w tych warunkach ( $880^\circ\text{C}$ ) oznak spiekania lub zawisania złoża. Dość znaczna szybkość zgazowania (ponad

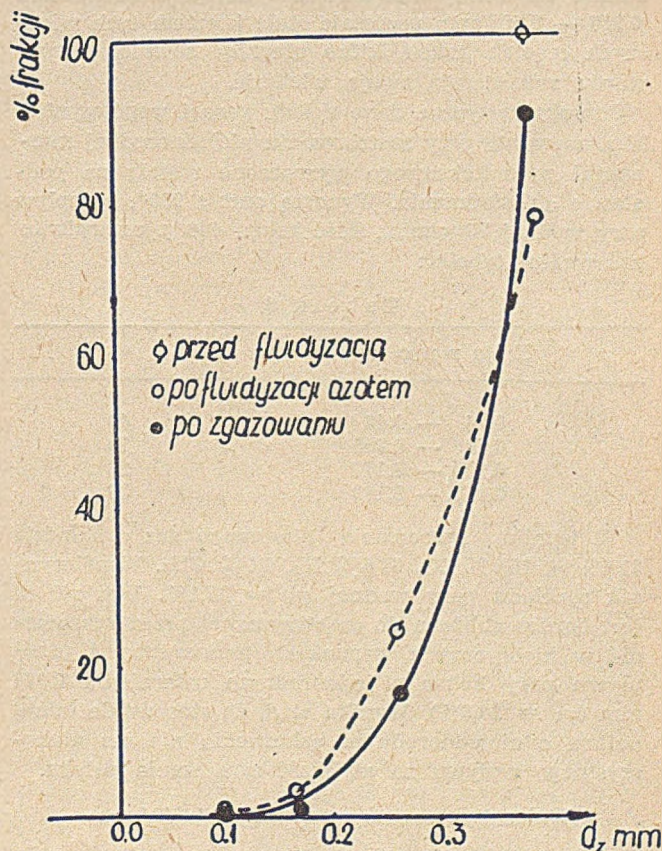
9 l/min. produktów gazowych) powodowała wzrost ciśnienia w generatorze do 82 mm Hg. Porównawcze szybkości zgazowania przedstawione są na wykresie (rys. 24).



Rys. 24

#### Zmiana wielkości ziarna w procesie zgazowania paliwa. Zgazowanie mieszanki o uziarnieniu niejednorodnym

Ponieważ proces zgazowania zależy od wielu czynników, wskazane jest przy badaniu wpływu jakiegoś parametru eliminować lub możliwie zmniejszać wpływ pozostałych. Z tego powodu stosowano dotąd frakcje paliwa możliwie o niezbyt wielkich różnicach średnicy ziarn. Oczywiście w praktyce większe znaczenie mieć będzie zgazowanie mieszaniny różnej wielkości ziarn paliwa (pospółki). W związku z tym powstaje zagadnienie, jak wpływa zastosowanie takiej mieszanki na jakość gazu, współczynnik rozkładu pary wodnej, oraz jak zmienia się średnica ziarn paliwa przy działaniu pary wodnej w wysokich temperaturach. Ponieważ zmiana wielkości ziarn może być spowodowana również ścieralnością, dlatego dla ustalenia udziału tej ścieralności w ogólnym efekcie wykonano próby fluidyzacji koksu za pomocą gazu obojętnego w temp.  $900^\circ\text{C}$  w ciągu  $1\frac{1}{2}$  godz. Taki sam koks (wielkość ziarna  $d_z = 0,324$  mm) poddano działaniu pary wodnej w tejże temperaturze. Po fluidyzacji wykonano analizę sitową pozostałości w reaktorze. Na tej podstawie sporządzono wykres (rys. 25), w układzie: zastępcza śred-

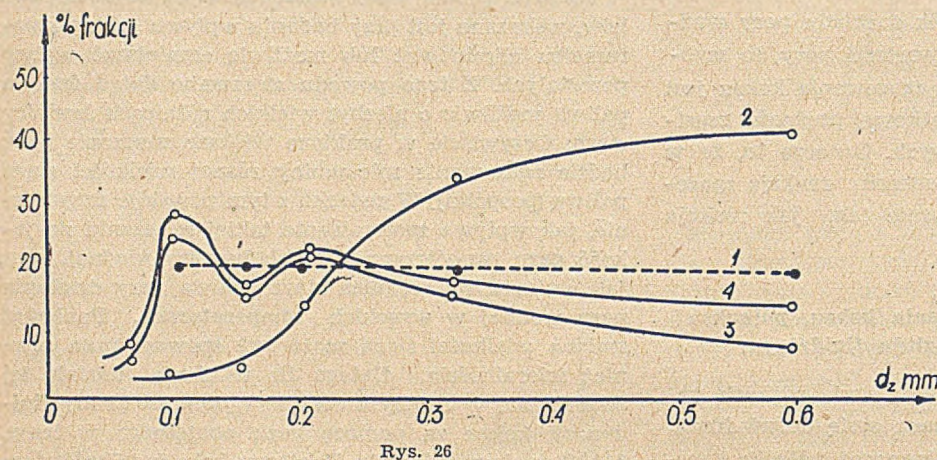


Rys. 25



nica ziarna — procentowy udział danej frakcji w ogólnej ilości złoża. Z wykresu wynika, że na skutek ścieralności koksu podczas fluidyzacji pierwotna ilość koksu o ziarnie  $d_z = 0,324$  mm ulega zmniejszeniu o ok. 9%. Natomiast dalszy spadek tejże frakcji o 12% spowodowany jest procesem zgazowania paliwa, wskutek którego zmniejsza się średnica ziarna, tak że powstaje dość znaczna frakcja o  $d_z = 0,210$  mm.

Jeżeli poddawać zgazowaniu w ciągu ok. 2 godzin mieszaninę pyłu kokсового zawierającą po 20% ziarn o wielkości  $d_z = 0,594 - 0,210 - 0,162 - 0,105$  mm (w temp.  $900^\circ\text{C}$ ), część pyłu ulega wywianiu przez strumień gazu do cyklonu. Analiza sitowa pyłu z reaktora i z cyklonu daje wyniki przedstawione na rys. 26.



Rys. 26

Doświadczenie wskazuje, że znaczna część drobnego pyłu ( $d_z < 0,210$  mm) zostaje w warunkach doświadczenia przeniesiona strumieniem gazów z reaktora do cyklonu. Globalna natomiast ilość koksu o uziarnieniu  $0,210 - 0,105$  mm pozostaje stałą kosztem tych większych cząstek koksu, które ulegając również zgazowaniu zmniejszają swoją wielkość.

Charakterystyczne dane składu gazu i współczynniki zgazowania przy zastosowaniu niejednorodnej mieszanki pyłu kokсового wyznaczone zostały na podstawie doświadczenia. Wynoszą one:  $t = 950^\circ$ , przepływ pary wodnej  $25$  g/min., ilość koksu  $400$  g, uziarnienie zaś według tabelki:

Tabela 6.

Ziarno mm	%
0,84 — 0,42	40
0,42 — 0,250	10
0,250 — 0,177	20
0,177 — 0,149	30

W wyniku zgazowania otrzymano gaz o składzie  $21,4\% \omega_2$ ,  $16,7\% \text{CO}$ ,  $61,6\% \text{H}_2$ ,  $0,0\% \text{CH}_4$ . Współczynnik rozkładu pary wodnej  $\varphi_1 = 27,1\%$ . Wartość ta jest bardzo zbliżona do  $\varphi_1$  otrzymanej przez zgazowanie w identycznych warunkach temperatury i przepływu pary koksu o jednorodnym uziarnieniu  $0,324$  mm ( $\varphi_1 = 26,3\%$ ). Wynika stąd, że stosowanie miazgi paliwa o niejednorodnym uziarnieniu nie ma niekorzystnego wpływu na szybkość zgazowania paliwa.

#### Wnioski z procesu zgazowania fluidalnego

Wykonane doświadczenia stanowią dostateczną ilość materiału, na podstawie którego można nie tylko ilościowo określić wpływ różnych parametrów na proces

zgazowania paliwa w złożu fluidalnym, lecz także powiązać charakterystyczne własności stanu fluidalnego z kinetyką zgazowania oraz wyprowadzić pewne wnioski ogólniejsze, dotyczące przebiegu reakcji chemicznych (np. kontaktowych) w układzie fluidalnym. Badając wpływ szybkości przepływu pary wodnej na proces zgazowania stwierdzono, że powierzchniowa szybkość właściwa reakcji rozkładu pary wodnej (wyrażona w molach  $\text{H}_2/\text{m}^2\cdot\text{min.}$ ) oraz powierzchniowa szybkość właściwa reakcji zgazowania (moli  $\text{CO}_2 + \text{CO}/\text{m}^2\cdot\text{min.}$ ) lub inaczej moli  $\text{C}/\text{m}^2\cdot\text{min.}$  nie zależą od szybkości przepływu pary. Można więc przypuszczać, że proces zgazowania zachodzi w tych warunkach w obszarze kinetycznym reakcji

Potwierdzeniem tego byłaby liniowa zależność logarytmu szybkości zgazowania  $r$  (moli  $\text{C}/\text{m}^2\cdot\text{min.}$ ) od odwrotności temperatury bezwzględnej, gdyż wielkość  $r$  jest proporcjonalna do stałej szybkości reakcji  $k$ . Według równania Arrheniusa mamy  $k = k_0 \cdot \exp. E/RT$  czyli  $\ln k = \ln k_0 - E/RT(1/T)$  (rys. 27) w układzie  $(\lg r, 1/T)$  wskazuje na to, że wyznaczona doświadczalnie szybkość zgazowania spełnia

te zależność doskonale. Wyznaczona z nachylenia prostej energia aktywacji  $E$  jest równa  $48,5$  kcal/mol. Dane z literatury dla wartości  $E$  są bardzo rozbieżne i wahają się od  $18$  do  $90$  kcal/mol (rys. 28). Wykonane doświadczenia mające na celu określenie wpływu temperatury i szybkości przepływu pary wodnej na szybkość zgazowania, pozwalają więc stwierdzić, że proces zgazowania koksu w złożu fluidalnym zachodzi w obszarze kinetycznym od temp.  $950^\circ\text{C}$ .

Jeżeli oznaczyć szybkość reakcji chemicznej przez  $r_c$ , a szybkość przenikania przez  $r_m$ , to zastosowanie teorii procesów dyfuzyjnych do reakcji chemicznej w układzie ciała stałe — gaz daje zależność <sup>6)</sup>

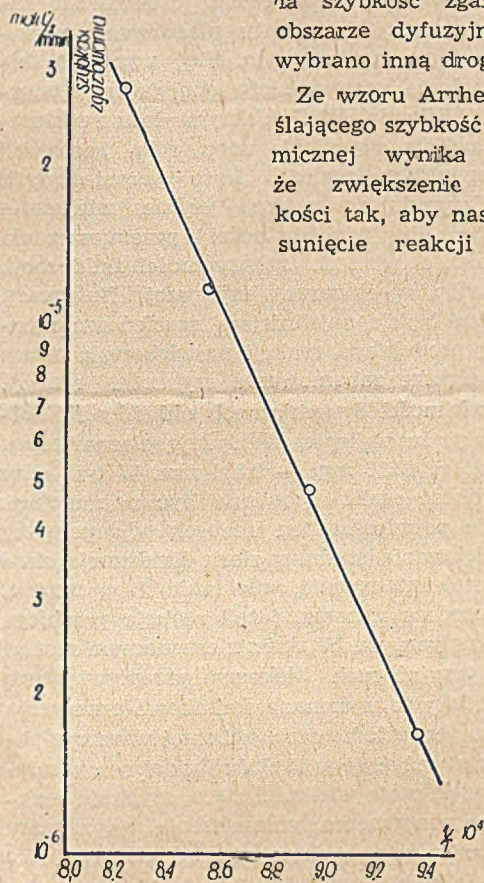
$$r = \frac{1}{1/r_c + 1/r_m}$$

gdzie  $r$  oznacza sumaryczną szybkość procesu. W warunkach rozpatrzonych powyżej  $r_m \gg r_c$  i wówczas  $r = r_c$ , co zostało potwierdzone zależnością szybkości zgazowania od temperatury. Fakt ten posiada bardzo istotne znaczenie dla zastosowania techniki fluidyzacji do procesu zgazowania, gdyż oznacza, że w tych warunkach szybkość procesu zgazowania ograniczona jest szybkością reakcji chemicznej. Zmiana zatem warunków aerodynamicznych złoża przez zastosowanie fluidyzacji nie spowoduje zwiększenia szybkości zgazowania paliwa, a więc intensyfikacji procesu, mimo polepszenia szybkości przenikania masy. Sytuacja może ulec zmianie, jeżeli przez utrzymanie dostatecznie wysokiej temperatury złoża (ok.  $1200^\circ\text{C}$ ) szybkość reakcji chemicznej będzie większa od szybkości przenikania masy. Wówczas  $r_c \gg r_m$  a szybkość zgazowania będzie proporcjonalna do szybkości przenikania masy. W tym obszarze, tj. w obszarze dyfuzyj-



nym, zastosowanie fluidyzacji będzie skuteczne i celowe. Osiągnięcie tych warunków przez znaczne podniesienie temperatury było jednak w toku niniejszej pracy niemożliwe ze względów technicznych. Wymagałoby to zastosowania specjalnych wymienników ciepła, co skomplikowałoby dodatkowo aparaturę, a zwłaszcza utrudniłoby jej obsługę. Dla potwierdzenia przypuszczenia o dodatnim wpływie fluidyzacji na szybkość zgazowania w obszarze dyfuzyjnym reakcji wybrano inną drogę.

Ze wzoru Arrheniusa określającego szybkość reakcji chemicznej wynika mianowicie, że zwiększenie tej szybkości tak, aby nastąpiło przesunięcie reakcji z obszaru

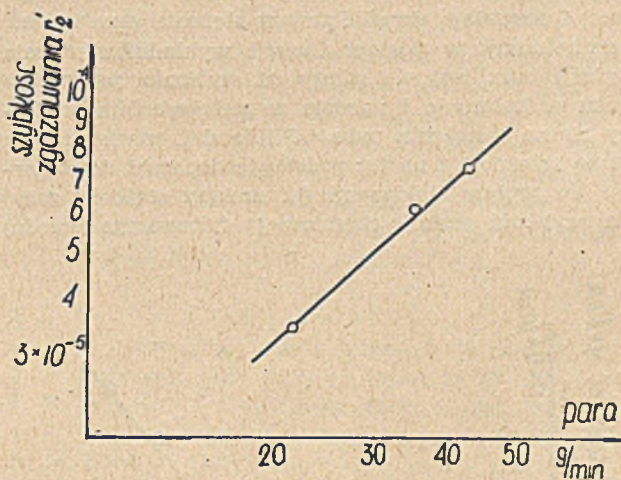


Rys. 27

kinetycznego do dyfuzyjnego można osiągnąć przez odpowiednie podwyższenie temperatury, albo przez obniżenie energii aktywacji  $E$ . Jak uzasadniono wyżej, pierwszy sposób był niemożliwy do zastosowania ze względów technicznych. Natomiast obniżenie  $E$  sprowadza się do znalezienia odpowiedniego katalizatora. Wiadomo, że dodatek węglanów alkalicznych do paliwa silnie katalizuje reakcję zgazowania<sup>7)</sup>. W związku z tym wykonano serię dodatkowych doświadczeń poddając działaniu pary wodnej w temp. 900°C 200 g koksu o uziarnieniu  $d_z = 0,324$  mm i zawartości 8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Wyznaczono szybkość zgazowania moli  $\text{c}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$  w zależności od szybkości przepływu pary wodnej. Wykres (rys. 27) obrazuje tę zależność.

Otrzymane wyniki wskazują, że przez dodatek katalizatora istotnie nastąpiło przesunięcie reakcji z obszaru kinetycznego do dyfuzyjnego, czego dowodem jest zależność szybkości zgazowania od przepływu pary. Zależność ta jest przy tym tego rodzaju, że szybkość zgazowania rośnie ze wzrostem natężenia przepływu, a więc z nasileniem fluidyzacji. W tych warunkach zatem zastosowanie fluidyzacji pozwala na intensyfikację procesu zgazowania. Oczywiście szybkość podmuchu parowego ograniczona jest stabilnością

fluidalnego złoża, tj. szybkość ta nie może przekroczyć górnej granicznej szybkości, powyżej której złożo fluidalne przestaje istnieć. Dalsze doświadczenia wskazują na pełną analogię przebiegu procesu zgazowania w wyżej opisanych warunkach wobec katalizatora z przebiegiem procesu spalania koksu w temp. 900°C. Wyznaczając mianowicie szybkość spalania w tej temperaturze dla 300 g koksu o ziarnie  $d_z = 0,594$  mm stwierdzono, że szybkość spalania wzrasta wraz z szybkością przepływu powietrza przez złożo fluidalne (tj. z nasileniem fluidyzacji) w sposób uwidoczniwy na rys. 28.



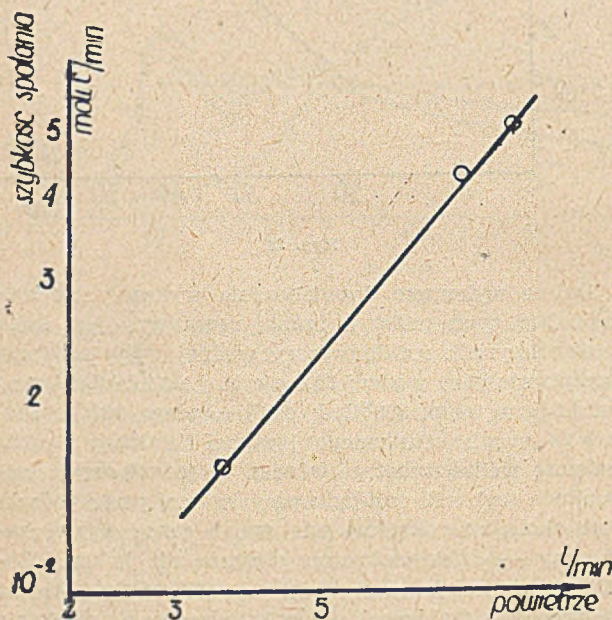
Rys. 28

Dalsze wykonane doświadczenia wykazały, że spośród badanych paliw najmniej reaktywny jest koks, a współczynnik rozkładu pary wodnej waha się (przy przepływie pary wodnej 25,0 g/min. i ziarnie 0,324 mm) od 1,5% w temp. 800°C do 26% w temp. 950°C. Półkok (z węgla kamiennego) i węgiel kamienny reagują na parę wodną znacznie łatwiej. W jednakowych warunkach szybkość rozkładu pary wodnej przez półkok jest około czterokrotnie większa, a przez węgiel kamienny — dziesięciokrotnie większa niż koksu. Zastosowanie miału węglowego nie powoduje zakłóceń w procesie fluidyzacji. Nie stwierdzono spiekania złoża ani zawisania ładunku w kolumnie. Zamiana złoża o uziarnieniu jednorodnym przez mieszaną ziarn o różnej wielkości nie zmienia zasadniczo wartości współczynnika rozkładu pary wodnej  $\varphi_1$ . Analiza siłowa mieszanki koksu zawierającej po 20% frakcji o  $d_z = 0,105 - 0,162 - 0,210 - 0,324$  i  $0,594$  mm wykonana po 2-godzinnej fluidyzacji parą wodną w temp. 900°C nie daje podstaw do wniosku, że pewna frakcja ulega szczególnie szybkiemu zgazowaniu.

Zupełnie nieoczekiwane wyniki osiągnięto badając zmianę szybkości zgazowania przy przejściu od złoża nieruchomego do fluidalnego. Ponieważ zachowano stałą szybkość przepływu pary, więc zmiany szybkości rozkładu pary wodnej i szybkości zgazowania są wynikiem zmian warunków aerodynamicznych złoża. Uzależniając szybkości reakcji od zastępczej średnicy ziarna otrzymano dla wszystkich badanych paliw (dwa rodzaje koksu, półkok i węgiel drzewny) charakterystyczne krzywe wskazujące, że w obszarze najlepszej fluidyzacji otrzymuje się najmniejsze szybkości reakcji. Okazało się przy tym, że w warunkach wykonywanych doświadczeń szybkość reakcji w złożu fluidalnym jest mniejsza niż w złożu nieruchomym.



Dokładne pomiary temperatury w wielokrotnie powtarzanych doświadczeniach dowiodły, że nie można zjawiska tego tłumaczyć przegrzaniem złoża. Wysunięto wobec tego przypuszczenie, że ruch złoża fluidalnego wywołuje cyrkulację i silne mieszanie gazu w przestrzeni reakcyjnej, które prowadzi do rozcieńczenia gazów dolotowych produktami reakcji i w konsekwencji do zmniejszenia jej szybkości. Przypuszczenie takie stoi w pewnej sprzeczności z dotychczasowymi danymi z literatury. Mianowicie badania jednego z autorów doprowadziły do stwierdzenia dyfuzji burzliwej w złożu fluidalnym (w którym nie zachodzi reakcja chemiczna między ciałem stałym a gazem) i pozwalają określić zmianę stężenia gazu wzdłuż osi kolumny w postaci funkcji wykładniczej. Stała dyfuzji burzliwej nie zależy od szybkości przepływu gazu w kolumnie i wzrasta ze zwiększeniem średnicy ziarna i stężenia pyłu. Gilliland<sup>7)</sup> stwierdza tę samą zależność i na tej podstawie dochodzi do wniosku, że wpływ fluidyzacji (tj. zmiany stężenia gazu) na szybkość reakcji chemicznej (pierwszego rzędu)



Rys. 29

jest minimalny, tak że w dalszej pracy<sup>8)</sup> przy całkowaniu równania określającego szybkość reakcji w złożu fluidalnym przyjmuje, że gaz przepływa przez reaktor ruchem „łokowym“. Należy zwrócić uwagę, że wniosek ten stanowi przeniesienie wyników badania mieszania gazu w złożu fluidalnym „obojętnym“ na złożo fluidalne „reaktywne“. Dla wyjaśnienia, czy istotnie mieszanie gazu jest tak nieznaczące również w warunkach reakcji chemicznej, wykonano oznaczenia składu gazu w różnych punktach złoża fluidalnego podczas zgazowania koksu w temp. 900°C. Otrzymane wyniki wskazują na to, że w tych warunkach mieszanie gazu jest bardzo intensywne, a skład gazu w złożu prawie zupełnie nie zmienia się w miarę zmiany odległości od płytki porowatej, przez którą dopływa para wodna. Oznacza to silne rozcieńczenie pary wodnej produktami reakcji. Już w odległości 1 cm nad płytką zawartość CO<sub>2</sub> jest 28%, a zawartość wodoru ok. 60%. Można wnioskować, że tak znaczne stężenie wynika stąd, że znajdujące się w intensywnym ruchu ziarna koksu wędrują wraz

z gazową warstewką powierzchniową. Warstewka ta składa się z produktów reakcji, przy czym ulega ona ciągłemu odnawianiu wskutek reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni ciała stałego. W przypadku fluidyzacji gazem obojętnym — otoczka gazowa wywołana wprowadzeniem obcego gazu „śladowego“ (również obojętnego) na pewnej wysokości złoża, zniszczona wskutek tarcia otaczających ziarn ciała stałego, nie odtworzy się ponownie, jeżeli ziarno zostanie przemieszczone w pobliżu płaszczyzny zasilania pierwowym gazem obojętnym. Stąd wynikają duże różnice stężenia gazu w złożu obojętnym, stwierdzone przez Gillilanda. W fluidalnym złożu reaktywnym ziarna paliwa odgrywają więc rolę „nośnika“ gazowych produktów reakcji. Ilość przeniesionych w ten sposób produktów reakcji będzie wielkością proporcjonalną do wielokrotności przemieszczenia ziarna w złożu, a więc do intensywności fluidyzacji. Inaczej mówiąc, w obszarze najlepszej fluidyzacji mieszanie gazu będzie najsilniejsze, rozcieńczenie pary gazowymi produktami reakcji największe, a zatem również największe zahamowanie szybkości reakcji. Oznaczenia własności dynamicznych układów fluidalnych wykazały, że najlepiej fluidyzują ziarna koksu o wielkości  $d_z = 0,210$  mm — 0,324 mm. W tym więc obszarze szybkość reakcji powinna być najmniejsza. Doświadczenie potwierdza ten wniosek w zupełności. W miarę zwiększania średnicy ziarn fluidyzacja staje się coraz mniej intensywna, mieszanie gazu maleje, a szybkość procesu wzrasta, jeżeli reakcja przebiega w obszarze kinetycznym. W złożu nieruchomym można rzeczywiście przyjąć ruch „łokowy“ przepływającego gazu. Potwierdziły to wykonane dodatkowo oznaczenia składu gazu w generatorze o nieruchomej warstwie paliwa. Należy zauważyć, że w w złożu fluidalnym w miarę dalszego zwiększania wielkości ziarn, szybkość reakcji może ulec ponownemu zmniejszeniu w wyniku mniejszego rozwinięcia powierzchni międzyfazowej. Natomiast dla wielkości  $d_z$  od 0,594 mm do 0,105 mm stopień rozdrobnienia wpływa silnie na zdolność złoża do fluidyzacji, lecz nie wpływa na powierzchnię właściwą koksu.

Uzasadnienie zmiany szybkości zgazowania mieszanin gazów w generatorze, powodującym rozcieńczenie pary dolotowej produktami reakcji, może być słuszne tylko wówczas, jeżeli szybkość reakcji zgazowania jest zależna od stężenia pary wodnej, tzn. jeżeli reakcja ta nie jest zerowego rzędu. Dla reakcji zerowego rzędu rozcieńczenie substratów nie będzie miało oczywiście znaczenia. Dlatego wykonano szereg doświadczeń, które mają na celu wyznaczenie wpływu prężności cząstkowej pary wodnej (w mieszaninie para-azot), na szybkość rozkładu pary wodnej ( $r_1$ ) i szybkość zgazowania koksu ( $r_2$ ) w złożu fluidalnym. Wyniki oznaczeń wykazały, że zarówno  $r_1$  jak  $r_2$  zależą od prężności cząstkowej pary wodnej w pierwszej potędze (przy prężności cząstkowej pary wodnej, od  $10^{-1}$  do  $5 \cdot 10^{-1}$  kg/cm<sup>2</sup>). Wynika stąd, że szybkość reakcji zgazowania koksu w złożu fluidalnym zależy od stężenia pary wodnej, a tym samym zostało potwierdzone przypuszczenie, że zmniejszenie szybkości zgazowania jest skutkiem rozcieńczenia pary produktami reakcji.

Z powyższych rozważań można wyciągnąć ważne wnioski, dotyczące zastosowania fluidyzacji w procesie zgazowania węgla. Jeżeli reżim temperatury pro-



cesu jest taki, że zgazowanie przebiega w obszarze kinetycznym reakcji, to zastosowanie fluidyzacji nie zwiększa szybkości zgazowania, gdyż czynnikiem limitującym ogólną szybkość jest szybkość reakcji chemicznej między parą wodną i węglem. Oznacza to, że należy dążyć do osiągnięcia w generatorze temperatur ponad 1200°C. W tych temperaturach uzyskuje się również duże współczynniki rozkładu pary wodnej i korzystny stosunek zawartości CO:H<sub>2</sub>, co przewiduje rachunek termodynamiczny procesu zgazowania i potwierdza doświadczenie. Gdy szybkość reakcji chemicznej jest znaczna, fluidyzacja przez polepszenie warunków przenikania masy stanowi czynnik umożliwiający dalszą intensyfikację zgazowania. Natomiast w niskich temperaturach (a ściślej w kinetycznym obszarze), fluidyzacja nie tylko nie zwiększa szybkości procesu, lecz może tę szybkość zmniejszyć, gdyż wywołuje w przestrzeni reakcyjnej mieszanie gazów, powodujące rozcieńczenie pary dolotowej gazowymi produktami reakcji. Na podstawie oznaczeń składu gazów w różnych punktach złoża fluidalnego stwierdzono, że w złożu „reaktywnym” mieszanie gazu jest bardzo intensywne w przeciwieństwie do mieszania gazu w złożu fluidalnym „obojętnym”.

Miarą intensywności mieszania gazu w przestrzeni reakcyjnej może być iloraz  $k = (c - c_0)/c$ , gdzie  $c_0$  i  $c$  oznaczają odpowiednio początkowe (na dnie kolumny) i końcowe stężenie wodoru w gazach. Jeżeli bowiem przyjąć, że równowaga gazu wodnego ustalona jest w całej przestrzeni reakcyjnej (co ze względu na warunki temperaturowe jest uzasadnione), to w przypadku zmieszania idealnego byłoby  $c_0 = c$  i  $(c - c_0) = C$ . Przy przepływie natomiast gazu ruchem „tłokowym”, bez mieszania wstecznego  $c_0 = C$  oraz  $(c - c_0)/c = 1$ . Z oznaczenia zawartości wodoru w ga-

zach na różnych poziomach złoża fluidalnego wynika, że  $k = 0,0$ , a więc rzeczywiście w tych warunkach stopień mieszania gazu jest bardzo znaczny.

Biorąc pod uwagę to, że reakcja  $C + H_2O$  jest silnie hamowana przez produkt powstający w wyniku tejże reakcji, a mianowicie przez wodór<sup>9, 10</sup>), można przewidywać znaczne obniżenie szybkości reakcji w wyniku mieszania gazów, znaczniejsze, niż wynikałoby to z faktu samego rozcieńczenia pary wodnej. Istotnie badania wykazują, że przy przejściu od złoża nieruchomego ( $d_z = 1,297$ ) do fluidalnego ( $d_z = 0,594$  mm) następuje trzykrotne zmniejszenie szybkości zgazowania.

Niekorzystny wpływ mieszania gazu w złożu fluidalnym na szybkość reakcji można zmniejszyć stosując aparaty typu półkowego czy piętrowego, w których przestrzeń reakcyjna podzielona jest na kilka części poziomymi przegrodami. Wnioski te dotyczą nie tylko zgazowania paliwa lecz są istotne dla stosowania techniki fluidyzacyjnej do innych procesów chemicznych, szczególnie do reakcji kontaktowych.

#### Literatura

1. J. Ciborowski — Przem. Chem. 5, 28 (1949),
2. N. Smirnow — Żurn. Prikl. Chim. 24, 56 (1951),
3. N. Smirnow — Żurn. Prikl. Chim. 24, 383, 439 (1951),
4. E. R. Gilliland — Ind. Eng. Ch. 41, 1191 (1949),
5. M. Lewa — Chem. Eng. Progr. 43 549, (1947), 44 511, 619 (1948)
6. Fr. Kamieniecki — Diffuzja i ciepłopieredacza — 1947 r.
7. Terres — Gas, u. Wasser 77, 585 (1934)
8. W. K. Lewis — Ind. Eng. Ch. 41, 1213 (1949)
9. F. Kamieniecki — Acta Physicochim ZSRR 12, 879
10. Gadsby — Proc. Roy Soc. (Lond) A 187, 129 (1946)

## Dwupółkowy aparat do oznaczania stanu równowagi ciecz—para pod ciśnieniem normalnym i zmniejszonym

M. Bukala i J. Majewski

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Opracowano nowy typ dwupółkowego aparatu do oznaczania stanu równowagi układów ciecz—para. Urządzenie wykonane zostało ze szkła, posiada dwa zbiorniczki—odparowalniki ogrzewane elektrycznie o rozmiarach pozwalających na eksperymentowanie z małymi ilościami cieczy (około 50 cm<sup>3</sup>). Wewnętrzne ścianki odparowalników posiadają wtopione szkło mielone dla zapewnienia spokojnego wrzenia cieczy. Aparat może pracować pod ciśnieniem normalnym albo zmniejszonym na jednej lub dwóch półkach teoretycznych.

Авторами переработан новый тип аппарата с двумя полками для определения состояния равновесия системы жидкость - пар. Установка изготовлена из стекла с двумя испарителями нагреваемыми электрическим током. Размеры этих испарителей позволяют делать опыты с небольшим количеством жидкости (ок. 50 см<sup>3</sup>). Во внутренние стенки испарителей затоплено молотое стекло целью спокойного кипения жидкости. Аппарат может работать при нормальном или пониженном давлении на одной или двух теоретических полках.

A new type of two tray apparatus for determining equilibrium of liquid-vapour systems has been worked out. The apparatus is made of glass and contains two evaporators electrically heated, of the capacity permitting experiments with small quantities of liquid (about 50 cm<sup>3</sup>). Ground glass is built into inner walls of the apparatus to assure mild boiling of the liquid. Apparatus is able to work under normal or reduced pressure on one or two theoretical trays.

Znajomość zależności stężeń składników mieszaniny w fazach ciekłej i parowej w stanie równowagi przy określonym ciśnieniu posiada zasadnicze znaczenie w dziedzinie destylacji. Tak zwana krzywa równowagi służy do wyznaczania ilości półek teoretycznych

(metodą graficzną) oraz innych parametrów określających warunki destylacji.

Prawa Raoult'a i Henriego stosujące się do mieszanin idealnych dają dla układów rzeczywistych wyniki często w takim stopniu nieścisłe, że nie można ich



stosować dla wspomnianych zagadnień. W tych wypadkach należy oprzeć się na danych otrzymanych za pomocą pomiarów. Skład fazy parowej dla różnych stężeń składnika fazy ciekłej przy danym ciśnieniu wyznacza się w różny sposób. Warunkiem zasadniczym jest konieczność uzyskania stanu równowagi międzyfazowej (8).

Jedną z metod opartą jest na zasadzie destylacji prostej. Dużą ilość cieczy ogrzewa się do temperatury wrzenia, odbiera małą próbkę destylatu i ustala jego skład. Pobrana próbka winna być bardzo mała w porównaniu z ilością mieszaniny w kolbce destylacyjnej. Dokładniejsze wyniki daje przepuszczenie par o stałym składzie przez ciecz do chwili osiągnięcia stanu równowagi (1). Trudności pomiaru leżą tutaj w technice jego wykonania. Inna metoda polega na pobieraniu i analizowaniu kolejnych próbek destylatu uzyskanego w destylacji nieciągłej i ekstrapolowaniu wyników do punktu, w którym nie pobiera się żadnego destylatu (2). Metoda Othmera (3,4) jest uważana za najpewniejszą i za najwygodniejszą. Próbkę ogrzewa się do wrzenia i skropliny z wytworzonych par zawraca do zbiornika. Dzięki cyrkulacji, po pewnym czasie ustala się stan równowagi międzyfazowej.

Konstrukcja przyrządów służących do oznaczania stanu równowagi między fazą ciekłą i parową winna uwzględniać szereg założeń warunkujących dokładność wyników pomiarów. Należą do nich wykluczenie:

- 1) możliwości tworzenia się orosienia,
- 2) porywania kropeł cieczy przez pary,
- 3) przegrzania par,
- 4) zmiany składu mieszaniny ciekłej w zbiorniku przyrządu.

Najczęściej stosowane przyrządy dają stan równowagi odpowiadający jednej półce teoretycznej. W niektórych przypadkach wyniki analizy mogą być niedokładne i w porównaniu z różnicą składu obu faz mogą stanowić poważny błąd w pomiarze. Błąd ten zmniejsza się znacznie przy pomiarach przeprowadzanych w przyrządach wielopółkowych (5,6). Rozkłada się on bowiem na cały zakres stanów równowagi.

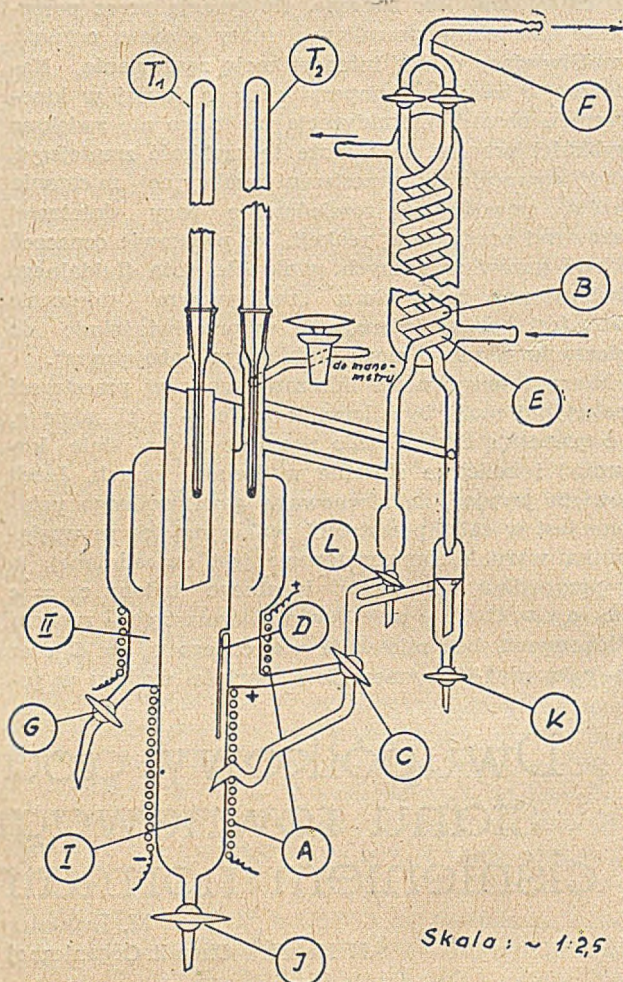
Wskazuje na to wzór określający lotność względną  $\alpha$  jako funkcję składu obu faz:

$$\alpha = \sqrt[n]{\frac{Y_A}{Y_B} \cdot \frac{X_B}{X_A}}$$

gdzie  $Y_A, Y_B$  oznaczają ułamki molowe składników A i B w fazie parowej,  $X_A, X_B$  — ułamki molowe składników A i B w fazie ciekłej,  $n$  — ilość stopni równowagi odpowiadających ilości półek teoretycznych. Zasada działania przyrządów wielopółkowych winna być następująca: pary w temperaturze wrzenia odprowadza się z nad cieczy i skrapla. Uzyskany kondensat daje w temperaturze wrzenia pary o składzie odpowiadającym stanowi równowagi w danych warunkach. Proces ten powtarza się w dalszych częściach aparatury spełniających rolę dalszych półek, co daje po zanalizowaniu fazy ciekłej stopnia pierwszego i  $n$  — tego kondensatu stan równowagi odpowiadający  $n$  półkom teoretycznym. Jeder punkt na krzywej równowagi otrzymanej na podstawie tych pomiarów przy zastosowaniu metody graficznej Mc Cabe-Thiele'a do okre-

ślenia wysokości kolumny daje  $n$  półek teoretycznych zamiast zazwyczaj otrzymywanej jednej.

Dwupółkowy aparat opracowany przez autorów posiada w porównaniu z innymi aparatami tego typu szereg zalet: wymaga małych ilości cieczy (30—50 cm<sup>3</sup>), wykazuje dobre warunki adiabatywności oraz dzięki zwartej budowie jest łatwy do regulacji kontroli. Można pracować na jednym lub dwóch stopniach stanu równowagi pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym.

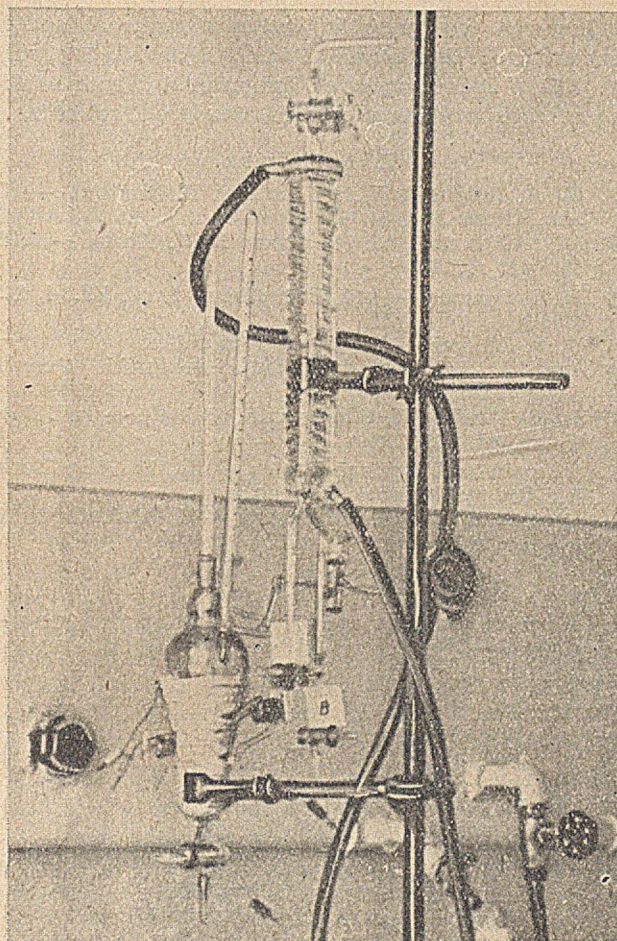


Skala: ~ 1:25

Schemat aparatu dwupółkowego  
Rys. 1

**Opis działania.** Mieszaninę cieczy umieszcza się w zbiorniczku pierwszego stopnia I (rys. 1), który ogrzewany jest elektrycznie drutem oporowym A. Pary skrapla się w chłodnicy spiralnej B i zawraca przy pomocy kranu trójdrożnego C do zbiorniczka pierwszego — I lub drugiego stopnia II, w zależności od tego, na ilu półkach ma się ustalić stan równowagi. Zbiorniczek stopnia drugiego II połączony jest przewodem D ze zbiorniczkiem pierwszego stopnia I, dzięki czemu ciecz może cyrkulować. Pary powstałe na drugim stopniu skraplane są w osobnym skraplaczu E i zawracane z powrotem w stanie ciekłym. Zbiorniczek drugiego stopnia ogrzewany jest podobnie jak zbiorniczek pierwszego stopnia. Pompę próżniową można podłączyć u wylotu chłodnicy spiralnej F. Krany G, K, I, L służą do pobierania próbek. Fotografia przyrządu zamieszczona jest na rysunku 2.





Rys. 2. Ogólny widok przyrządu.

Część doświadczalna. Wyznaczenie krzywej równowagi układu: chloroform — benzen

Na podstawie otrzymanych wyników szeregu pomiarów wyznaczono krzywą równowagi dla mieszaniny dwuskładnikowej chloroform — benzen. Oba składniki były chemicznie czyste i posiadały stałe fizyko-chemiczne podane w tabeli 1.

Tabela 1.

Składnik	c. właśc. $d_4^{20}$	t. wrz. °C.	współcz. zał. $n_D^{20}$
Chloroform	1,489	61,4	1,4467
Benzen	0,879	80,1	1,5010

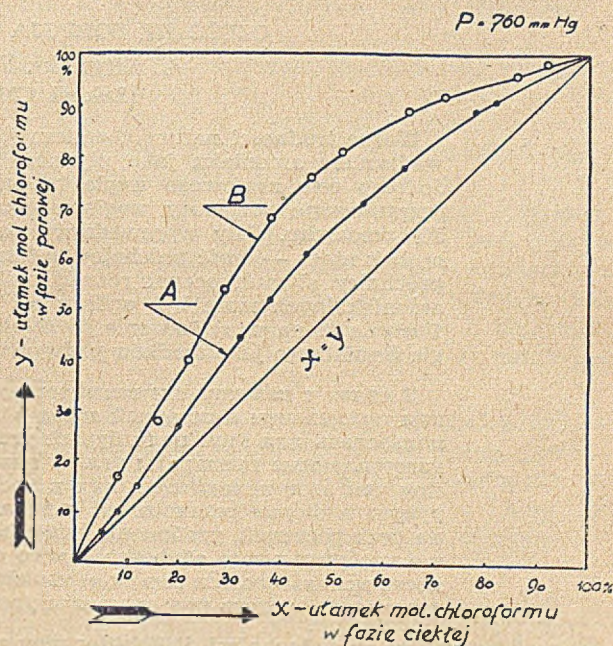
Sporządzono szereg dwuskładnikowych mieszanek chloroform — benzen o różnych stężeniach molarnych i kolejno wyznaczano ich stan równowagi międzyfazowej. W tym celu zbiorniczek I napełniono z góry (przez szlif wsadowy termometru nr 1) 50 cm<sup>3</sup> badanej mieszaniny i ogrzewano do wrzenia. Skropliny z chłodnicy spiralnej zawracano przy pomocy kranu C z powrotem do zbiorniczka (odparownika) I. Po 3 godz. takiej destylacji pobierano jednocześnie kilka kropeł próbki z dwóch kranów: I (faza ciekła X) oraz K (faza parowa Y) i oznaczano wartość współczynnika załamania światła  $n_D^{20}$  na refraktrometrze Abbego, w temperaturze 20° C utrzymywanej z dokładnością  $\pm 0,005^\circ$  C przy pomocy ultratermostatu Hoepplera. Po 0,5 godz. i po 1 godz. powtórnie pobierano próbki obu faz dla stwierdzenia, czy uprzednio ustalona równowaga międzyfazowa była właściwa. Zwykle wy-

niki pomiarów nie wykazywały odchylenia w składzie w porównaniu z poprzednimi. Wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. P — 760 mm Hg.

Pomiar nr	faza ciekła		faza parowa		Temper. wrzenia °C.
	$n_D^{20}$	uł. mol. X	$n_D^{20}$	uł. mol. Y	
1	1,5010	0,0	1,5010	0,0	80,5
2	1,4985	0,05	1,4980	0,06	80,0
3	1,4967	0,08	1,4955	0,10	79,8
4	1,4945	0,12	1,4927	0,15	79,2
5	1,4900	0,20	1,4860	0,27	78,5
6	1,4835	0,32	1,4770	0,445	77,0
7	1,4802	0,38	1,4727	0,52	76,3
8	1,4765	0,45	1,4680	0,61	75,3
9	1,4707	0,56	1,4625	0,71	73,5
10	1,4662	0,64	1,4587	0,78	72,3
11	1,4587	0,78	1,4527	0,89	69,0
12	1,4565	0,82	1,4518	0,91	68,0
13	1,4468	1,00	1,4467	1,00	61,3

Graficzną zależność składników faz w stanie równowagi na jednym stopniu równowagi przedstawia krzywa A na rys. 3.



Rys. 3. Wykres krzywej równowagi dla mieszaniny: chloroform — benzen, A — dla półki teoret. oraz B — dla 2 półek teoret.

Podobnie postępowano w przypadku wyznaczania składu obu faz w stanie równowagi na dwóch półkach teoretycznych. Ciecz z chłodnicy B kierowano do zbiorniczka — odparownika II i ogrzewano ją do wrzenia. Po napełnieniu się zbiorniczka II cieczą, nadmiar cieczy przelewał się do zbiorniczka I przelewem D. Czas ustalania się równowagi od tej chwili wynosi 3 — 4 godzin. Skład fazy ciekłej wyznaczano podobnie jak poprzednio z wartości  $n_D^{20}$  próbki pobranej z kranu I, zaś fazy parowej próbki pobranej z kranu L. Temperatury par odczytywano dla obu stopni na termometrach rtęciowych z dokładnością  $\pm 0,25^\circ$  C.

Wyniki zestawiono w tabeli 3, a wykres zależności składu fazy parowej będącej w stanie równowagi z fazą ciekłą na drugiej półce od składu cieczy na pierwszej półce przedstawia krzywa B na rys. 3.



Tabela 3. P = 760 mm H

Pomiar nr	faza ciekła		faza parowa		temp. wrzen. °C.	
	$n_D^{20}$	uł. mol. X	$n_D^{20}$	uł. mol. Y	I stop.	II stop.
1	1,4967	0,08	1,4915	0,17	79,8	79,3
2	1,4923	0,16	1,4855	0,28	79,0	78,3
3	1,4895	0,22	1,4790	0,40	78,3	77,5
4	1,4852	0,29	1,4730	0,51	77,5	76,3
5	1,4802	0,38	1,4640	0,68	76,3	74,3
6	1,4769	0,46	1,4600	0,76	75,3	72,8
7	1,4727	0,52	1,4570	0,81	74,3	71,8
8	1,4660	0,65	1,4527	0,89	72,3	69,0
9	1,4620	0,72	1,4512	0,92	70,8	67,0
10	1,4545	0,86	1,4490	0,96	66,8	64,0
11	1,4512	0,92	1,4475	0,985	64,5	62,5

Uwaga: podane temperatury są korygowane.

Otrzymane wyniki zgodne są z danymi z literatury (7).

Przyrząd wg projektu autorów wykonał mistrz szklarski ob. Bartkowski Adam, pracownik Wytwórni Szkielek Laboratoryjnych Politechniki Wrocławskiej, za co składamy Mu w tym miejscu podziękowanie.

## Literatura

1. M. A. Rosanoff, A. B. Lamb, F. F. Breithut — J. Am. Chem. Soc. 31, 448 (1909)
2. M. A. Rosanoff, W. W. Bacon, R. H. White, — ibid, 36, 1893 (1914)
3. D. F. Othmer — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 232 (1932)
4. D. F. Othmer — Prywatny Komunikat
5. John P. Herring, dysertacja doktorska Pensyl. State Coll. 1948
6. M. R. Fenske., H. S. Meyus, D. Quiggle — Ind. Eng. Chem. 42, 649 (1950)
7. International Critical Tables — 3, 312, New York, Mc Graw Hill Book Co. (1928).
8. G. A. Rudakov, S. J. Korotow — Ž. Prikl. Chim, 10, 312, 319 (1937).

## Wartość nawozowa krajowego węgla brunatnego

### CZEŚĆ III. SORPCJA AMONIAKU PRZEZ WĘGIEL

T. Lityński, R. Żuliński i Z. Żak

Zakład Chemii Rolnej U. J.

Wobec trudności natury chemicznej, jakie nasunąć się mogą w związku z wprowadzeniem amoniaku jako płynnego nawozu fosforowego, zaproponowano użycie do tego celu krajowego węgla brunatnego nasyconego amoniakiem. Odpowiednio przygotowane preparaty węglowo-amoniakalne zawierają około 25% względnie 5% amoniaku. Cały wprowadzony azot występuje w postaci dostępnej dla roślin, a obok niego — część próchnicy w formie rozpuszczalnej w wodzie. Dzięki działaniu próchnicy stymulującemu rozwój roślin, efekt nawozowy preparatów węglowo-amoniakalnych może być wyższy niż czystego amoniaku, względnie samego węgla. Pozwala to na wprowadzenie do rolnictwa zarówno amoniaku jak i krajowego węgla brunatnego jako środków podwyższających plon.

В связи с некоторыми техническими трудностями, которые могут возникнуть при применении аммиачной воды в качестве удобрения, авторы предлагают использовать для этой цели бурый уголь насыщенный аммиаком. Соответственно изготовленные препараты угля с аммиаком содержат примерно 2,5—5% аммиака, при чем азот находится в них в доступном для растений виде и большая часть гумуса в форме растворимой в воде. В виду стимулирующего действия гумуса на рост растений, удобрительный эффект угля с аммиаком может оказаться выше удобрительного эффекта самого аммиака или бурого угля. Это дает возможность использовать в сельском хозяйстве аммиак наравне с местным бурым углем в качестве средств повышающих урожай с гектара.

As some technical difficulties may occur when ammonia is used as a liquid nitrogen fertilizer, the authors propose to use for this purpose Polish brown coal saturated with ammonia. The coal - ammonia product contains about 2,5 or 5 per cent of ammonia; all the nitrogen introduced is available to plants and a large part of the humus is water - soluble. As the humus stimulates plants growth, the fertilizer effects of the coal - ammonia mixtures may be higher than those of the ammonia or the coal separately; this allows to introduce into agricultural use both ammonia and brown coal as crop increasers.

Liczne doświadczenia przeprowadzone zarówno w kraju (3, 4, 8) jak i za granicą (1) wykazały, że amoniak w formie stężonej wody amoniakalnej, względnie w formie skroplonej czy gazowej może być z powodzeniem użyty jako płynny nawóz azotowy przy uprawie naszych roślin gospodarskich. Szerszemu zastosowaniu tego rodzaju sposobu nawożenia roślin azotem stoi u nas na przeszkodzie brak odpowiednio skonstruowanych narzędzi zapewniających równomierny wylew amoniaku i przykrycie go glebą, oraz brak odpowiednich zbiorników do jego przechowywania w gospodarstwach rolnych.

Jakkolwiek przeszkody te można przewyżyczyć i stosowanie amoniaku na skalę gospodarczą jest zapew-

ne tylko kwestią czasu, to jednak wydaje się, że próby możliwości użycia go jako nawozu w formie pewnych preparatów węglowych nasyconych amoniakiem są obecnie aktualne.

Próby te nie są nowe. Wielu zagranicznych autorów próbowało z powodzeniem stosować jako środki do użyźniania roli bądź torfów, bądź węgla brunatnych amoniakowanych (2).

Powracamy do tych prób obecnie, gdyż zachęcają nas do tego nie tylko dodatnie wyniki naszych prac nad amoniakiem jako nawozem azotowym, ale i wyniki badań wartości nawozowej samego węgla brunatnego (5, 6).

Węgla brunatnym amoniakowanym rolnictwo może więc uzyskać cenny nawóz organo-azotowy, je-



żeli nie zastępujący, to w każdym razie uzupełniający oddzielne nawożenie amoniakiem i węglem brunatnym.

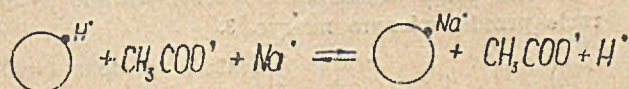
#### Badanie kompleksu sorpcyjnego węgla brunatnego

Badany przez nas węgiel brunatny pochodził z Koina i do doświadczeń użyty został w formie miazgi przechodzącego w całości przez sito o oczkach średnicy 1 mm. W stanie wysuszonym na powietrzu zawierał on 10% wody i 0,56% azotu. Azot ten nie jest dostępny dla roślin (5, 7), znajduje się on bowiem w węglu przeważnie w formie związków lignino - białkowych ulegających stopniowemu i bardzo powolnemu rozkładowi w glebie. Tylko drobna część tego azotu występuje w postaci wymiennych jonów amonowych związanych zresztą silnie przez reszty kwasowe wielozasadowych kwasów próchnicowych węgla. Dają się one uwolnić z kompleksu podczas traktowania węgla 0,1 n kwasem solnym.

Pod względem chemicznym węgiel brunatny jest substancją prawie obojętną. Jego pH w zawiesinie wodnej wynosi 6,8, w zawiesinie zaś 1 n KCl — 6,0. Obniżenie się wartości pH w zawiesinie KCl świadczy o tym, że w kompleksie sorpcyjnym węgla obok kationów metali występuje pewna ilość wymiennych jonów wodorowych.

Aby określić ilość owych wymiennych jonów wodorowych, oznaczano tzw. kwasowość hydrolityczną miazgi węglowej. Jest to kwasowość mierzona w ilości ml 0,1 n. NaOH, która zużywana jest podczas miareczkowania wyciągów węgla w normalnym roztworze octanu sodowego. Odważone ilości węgla brunatnego skłócano (przy różnym stosunku substancji do odczynnika) z normalnym roztworem octanu sodowego na mieszadle rotacyjnym w ciągu 2 godzin. W próbkach przesączo oznaczano kwasowość na drodze miareczkowania 0,1 n NaOH z fenoloftaleiną jako wskaźnikiem.

Podczas kłócenia jony wodorowe kompleksu wybijane są przez jony sodowe octanu, którego roztwór na skutek tego zakwasza się.



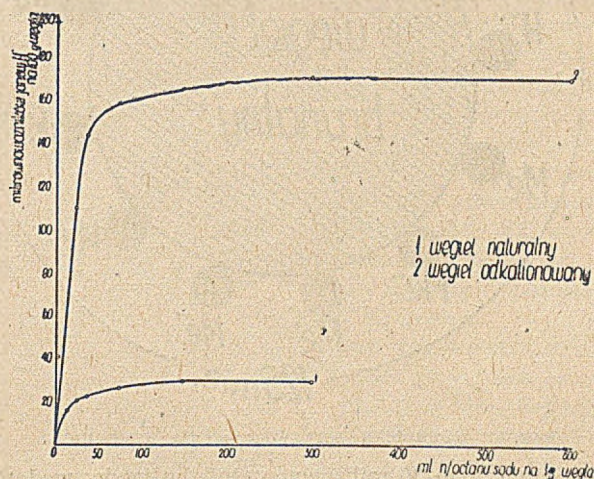
Stopień zakwaszenia roztworu wyrażony w milirównoważnikach jonów  $\text{H}^+$  na 100 g węgla jest miarą ilości jonów wodorowych znajdujących się w kompleksie sorpcyjnym węgla. Otrzymane przy różnych stosunkach substancji do odczynnika ilości milirównoważników  $\text{H}^+$  podaje tabela I oraz krzywa 1 na wykresie I.

Tabela I.

Stosunek odczynnika do węgla w ml/g	ml n/10 NaOH na 100 g węgla	milirównoważników $\text{H}^+$ na 100 g węgla
15 : 1	165,0	16,50
25 : 1	216,0	21,60
37,5 : 1	217,5	21,75
75 : 1	256,2	25,62
150 : 1	300,0	30,00
300 : 1	300,0	30,00

Jak to wynika z danych tabeli I oraz z przebiegu krzywej 1 na wykresie I, na ilość jonów wodorowych przechodzących z węgla do roztworu wpływa w dużym stopniu stosunek ilości użytego octanu do węgla. Okazuje się, że ilość jonów wzrasta w miarę zwiększania

stosunku odczynnika do węgla tak, że dopiero przy stosunku odpowiadającym 150:1, względnie 300:1 dają się one w całości usunąć z kompleksu sorpcyjnego i przeprowadzić do roztworu. Kwasowość hydrolityczna węgla obliczona dla tych najwyższych stosunków (wyrażona w milirównoważnikach jonów wodorowych na 100 g węgla) wynosi 30.



Rys. 1. Kwasowość hydrolityczna węgla brunatnego.

Resztę kationów wymiennych kompleksu sorpcyjnego węgla stanowią jony metali. Aby oznaczyć ich ilość (czyli tzw. liczbę „S” kompleksu, tj. sumę wszystkich zasad wymiennych zawartych w kompleksie) postępowano w ten sposób, że węgiel wyklócano z 0,1n HCl przy stosunku 100:1 celem wybicia kationów wymiennych kompleksu i zastąpienia ich przez jony wodorowe. Tak otrzymany węgiel, tzw. węgiel odkationowany, po przepłukaniu wodą aż do zaniku reakcji na jony chlorowe, służył do oznaczania całkowitej pojemności sorpcyjnej materiału (T), a pośrednio i do oznaczania sumy zasad, czyli liczby „S”.

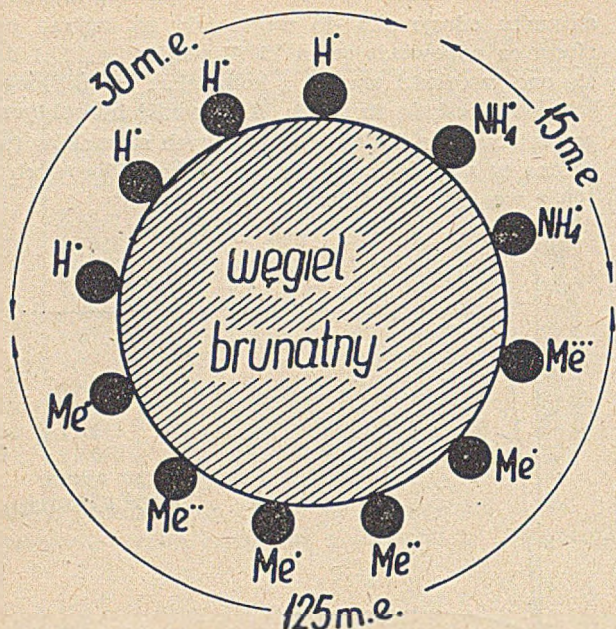
Postępowano przy tym w sposób analogiczny jak przy oznaczaniu kwasowości hydrolitycznej pierwotnego węgla brunatnego. Stopień zakwaszenia wyrażony w milirównoważnikach jonów wodorowych na 100 g węgla podaje tabela II oraz krzywa 2 na wykresie I.

Tabela II.

Stosunek odczynnika do węgla odkationowanego w ml/g	milirównoważników $\text{H}^+$ na 100 g węgla
25 : 1	110
37,5 : 1	144
75,0 : 1	158
150 : 1	165
300 : 1	171
600 : 1	170

Z tabeli II oraz przebiegu krzywej 2 na wykresie I widać wyraźnie zarówno wpływ stosunku ilości odczynnika do węgla, jak i ustalanie się ilości jonów wodorowych przechodzących z kompleksu do roztworu przy największych stosunkach odpowiadających 300:1, wzgl. 600:1. Otrzymane dla tych stosunków ilości milirównoważników jonów  $\text{H}^+$  stanowiące miarę zakwaszenia kompleksu węgla odkationowanego wyrażają się liczbą 170. Liczba ta przedstawia równocześnie i wartość całkowitej pojemności kompleksu sorpcyjnego węgla brunatnego (T). Wobec tego, że w kompleksie





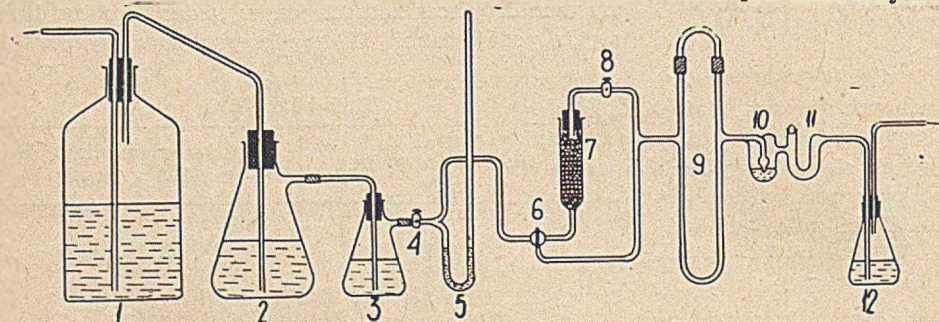
Rys. 2. Kompleks sorpcyjny węgla brunatnego.

tym znaleziono 30 milirównoważników jonów wodorowych, na liczbę S (przedstawiającą sumę zasad wymiennych kompleksu) przypada liczba 140. Mamy więc:

$$T = S + H = 140 + 30 = 170$$

Jak z tego widać, kompleks sorpcyjny węgla brunatnego z Konina jest w 18% nasycony jonami wodorowymi, resztę stanowią wymienne jony metali. Stopień nienasyconia (wyrażający się ilością jonów wodorowych) nie jest więc duży, co znajduje potwierdzenie w stosunkowo nieznacznym obniżeniu się pH węgla w zawiesinie 1 n KCl w porównaniu do pH mierzonego w zawiesinie wodnej (6,8; 6,0).

Węgiel brunatny surowy zawierał 0,56% N, co w przeliczeniu na milirównoważniki wyraża się liczbą 40 na 100 g węgla. Podczas traktowania węgla 0,1 n kwasem solnym pewna część tego azotu przechodziła do roztworu, ponieważ węgiel odkationowany zawierał tylko 0,35% N, tj. 25 milirównoważników azotu na 100 g



Rys. 3. Schemat aparatu do nasycania węgla brunatnego gazowym amoniakiem. 1. 10 litrowa flaszka z 25%  $\text{NH}_3$ ; 2. 3 l. fl. Erlenmajera z 25%  $\text{NH}_3$ ; 3. 1 l. fl. Erlenmajera z 25%  $\text{NH}_3$ ; 4. kran jednodrożny; 5. manometr ze zwłetrz. naftą; 6. kran trójdrożny; 7. rurka sorpcyjna z węglem; 8. kran jednodrożny; 9. reometr do mierz. szybki. przepływu; 10. chwytka z roztw. fenoloftaleiny; 11. kurek bezpieczeństwa; 12. odbieralnik z mianowanym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

węgla. A zatem 15 milirównoważników azotu znajduje się w węglu w formie wymiennej (jonów amonowych), reszta zaś, tj. 25 milirównoważników związana jest silnie z węglem, prawdopodobnie pod postacią złożonych kompleksów lignino-białkowych (azot organiczny).

Kompleks sorpcyjny surowego węgla brunatnego przedstawia zatem ogólną pojemność wynoszącą 170 milirównoważników. Z tego 30 milirównoważników występuje w formie wymiennych jonów wodorowych,

15 milirównoważników — pod postacią jonów amonowych, resztę, zaś tj. 125 milirównoważników zajmują kationy różnych metali (rys. 2).

#### Nasycanie węgla amoniakiem

Nasycanie węgla brunatnego amoniakiem przeprowadziliśmy dwoma sposobami: metodą statyczną i metodą dynamiczną. Nasycenie statyczne przeprowadzono bądź w warunkach normalnego ciśnienia, bądź też pod ciśnieniem zmniejszonym.

a) Nasycenie statyczne przeprowadzano w eksykatorze próżniowym napełnionym w dolnej swej części 25% roztworem amoniaku. Na płytce porcelanowej w eksykatorze umieszczono szklane naczynka z płaskim dnem, w których znajdowały się próbki węgla ułożone luźno w warstwach różnej, kilkucentymetrowej grubości. Trzymany w takich warunkach w ciągu 2 do 3 dni węgiel wykazywał ok. 20% wilgoci i 3,4% azotu. Na powietrzu tracił on jednak znaczną część pochłoniętej wody (zatrzymując tylko ok. 1%) oraz 0,7% N tak, że w stanie równowagi pozostawało w nim ostatecznie 2,7% N.

Aby mieć możliwość podnoszenia ciśnienia gazowego amoniaku nad roztworem, wprowadzono przez tubus eksykatora zgietą rurkę szklaną przechodzącą przez otwór w porcelanowej podstawie i dochodzącą do dna eksykatora. Po umieszczeniu próbek na podstawie i zamknięciu eksykatora, ewakuowano go przez tę rurkę (kontrolując próżniomierzem rtęciowym) do ciśnienia 10 mm słupa rtęci. Następnie przez wspomnianą rurkę wpuszczono z rozdzielacza roztwór amoniaku wypełniając nim około 2/3 dolnej części eksykatora.

Wyjęty po 2 — 3 dniach węgiel wykazywał więcej wilgoci, bo ok. 30% wody i również więcej azotu, a mianowicie 5,0% N. Jednakże zarówno zawartość wody jak i azotu spadała w nim w miarę trzymania go na powietrzu tak, że w stanie równowagi zawierał on te same ilości jednego i drugiego składnika, co węgiel nasycony w warunkach normalnego ciśnienia, tj. 1% wody i 2,7% N.

b) Nasycenie dynamiczne przeprowadzano w aparacie przedstawionym na rys. 3.

Szklana pompka wodna wtlacza powietrze do 10-litrowej flaszki tubulowanej (1) połączonej szeregowo z dwiema następnymi, z których ostatnia (3) miała pojemność najmniejszą, środkowa (2) zaś — pośrednią. Wszystkie flaszki były napełnione do odpowiedniej wysokości 25% roztworem amoniaku. Do przewodu wychodzącego z trzeciej flaszki wpuszczony był

z boku manometr (5), poza którym znajdował się kran trójdrożny (6) prowadzący z jednej strony do rurki z węglem (7) umieszczonej w dużej zlewce oraz izolowanej watą i kontrolowanej zatkniętym termometrem, z drugiej zaś strony — do reometru (9), poza którym znajdowała się chwytka (10). Rurka wlotowa tej chwytki zamknięta była małą ilością wody z kroplą fenoloftaleiny. Poza tą chwytką znajdowały się jeszcze 3 szeregowo połączone ze sobą odbieralniki z nor-



malnym kwasem siarkowym (12). Cały aparat był szklany, rurki lutowane ze sobą, ewentualnie łączone wygotowanymi węzami kauczukowymi. Manometr i reometr wypełnione były czystą zwietrzałą na powietrzu naftą. Trzy flaszki z roztworem amoniaku miały na celu zapewnić możliwie stałe stężenie amoniaku w mieszance z powietrzem i wilgocią, która dochodzi do rurki z węglem.

Zasadnicza szybkość przepływu mieszanki wynosiła ok. 2,4 mg  $\text{NH}_3$  na minutę przy zwykłym ciśnieniu ok. 10 cm słupka nafty. Po zbadaniu przebiegu doświadczenia przy tej szybkości, prowadzono jeszcze sorpcję przy różnych szybkościach przepływu mieszanki, a więc przy różnych stężeniach amoniaku.

Doświadczenie samo przeprowadzano w ten sposób, że po ustaleniu szybkości przepływu mieszanki, a następnie nasyceniu węgla do „punktu przebiccia się” amoniaku (co poznawano po nagłym zabarwianiu się fenoloftaleiny w chwytce), wyłączano rurkę z węglem i zakładano ją odwrotnie (tj. wylotem dotychczasowym w stronę pompki), po czym prowadzono nasycanie w dalszym ciągu tak samo jak przedtem. Po powtórnym przebicciu się amoniaku (po drugiej stronie rurki) proces nasycania był skończony, a rurka reakcyjna przy kontynuowaniu doświadczenia nie przybierała już na wadze. Nasycanie węgla amoniakiem prowadzić można i bez odwracania rurki chłonna, wówczas jednak trwa ono wielokrotnie dłużej. Odbieralniki z kwasem siarkowym (1 n lub 0,1 n) służyły do oznaczania szybkości przepływu gazu (kontrolowanej zresztą wysokością słupków nafty) przez odmiareczkowanie kwasu w kolbach.

Ponieważ niezależnie od metody nasycania węgla amoniakiem otrzymywano w próbach po odpowietrzeniu ok. 1% wody i 2,7% azotu, można przyjąć, że ilość amoniaku, jaką potrafi zatrzymać na sobie węgiel, jest niezależna od sposobu przeprowadzania sorpcji. Ilość ta przy zawartości 0,56% N w węglu pierwotnym wynosi w przeliczeniu na amoniak 2,59%  $\text{NH}_3$ .

Podczas nasycania węgla brunatnego wilgotnym amoniakiem jony  $\text{NH}_4^+$  wodorotlenku amonu wybijały zawarte w kompleksie sorpcyjnym jony wodorowe oraz jony metali wchodząc w ich miejsce. Węgiel nasycony amoniakiem przedstawiał więc kompleks nasycony jonami amonowymi, zarówno tymi, które znajdowały się w pierwotnym węglu, jak i nowoprowadzonymi w postaci amoniaku. Ogólna ilość wprowadzonego azotu wynosiła 2,14% N, co w przeliczeniu na równoważniki daje 153 na 100 g węgla. Jeżeli do liczby tej dodać 15 milirównoważników odpowiadających zawartości azotu w węglu w formie jonów amonowych, otrzymujemy na całkowitą pojemność sorpcyjną węgla brunatnego liczbę 168. Zgadza się ona niemal dokładnie z liczbą T otrzymaną na drodze oznaczania kwasowości hydrolytycznej węgla odkationowanego (170). Zgodność obu tych liczb świadczy zarówno o poprawności przeprowadzanych oznaczeń, jak i możliwości określania pojemności sorpcyjnej przez nasycanie materiału badanego amoniakiem i oznaczanie ilości zatrzymanego azotu. Ten sposób określania liczby T będzie mógł prawdopodobnie znaleźć zastosowanie w pracach gleboznawczo-chemicznych przy oznaczaniu pojemności sorpcyjnej gleby.

### Węgiel amoniakowany naturalny

Ponieważ węgiel brunatny amoniakowany stanowić może materiał nawozowy, z którego rośliny czerpać będą mogły zarówno azot z zawartego w nim amoniaku, jak i korzystać ze stymulującego działania substancji próchnicowych węgla, przeprowadziliśmy wstępne doświadczenia laboratoryjne nad stopniem trwałości wiązania amoniaku z węglem. Chodziło nam w szczególności o wykazanie, czy i w jakim stopniu można związany amoniak przeprowadzić do roztworu przy pomocy wody, słabych kwasów organicznych i rozcieńczonych kwasów mineralnych. Postępowaliśmy więc w ten sposób, że preparaty węgla amoniakowanego poddawano ługowaniu za pomocą wody, 2% kwasu cytrynowego i 1 n kwasu solnego, wykluczając je na aparacie rotacyjnym w ciągu godziny i pozostawiając zawiesziny na jedną dobę w spokoju.

Następnie po odsączeniu i przemyciu wodą suszono je na powietrzu i oznaczano w nich zawartość azotu metodą Kjeldahla. Ponieważ wyciągi wodne barwiły się podczas tych operacji na brunatno, świadcząc o przechodzeniu do roztworu wraz z amoniakiem i pewnej ilości próchnicy, oznaczano przeto również ilość rozpuszczalnej próchnicy w wodzie. Wyniki doświadczeń zebrano w tabeli III.

Jak to wynika z danych przedstawionych w tej tabeli, zasorbowany na węglu amoniak stosunkowo łatwo daje się przeprowadzić do roztworu. Już czysta woda wyciąga z węgla amoniakowanego ok. 50% amoniaku, 2% kw. cytrynowy — ok. 80%, zaś kwas solny niemal w całości łąguje go z węgla. Wprowadzony do węgla amoniak uruchamia i próchnicę. Pod tym względem węgiel brunatny amoniakowany różni się od węgla brunatnego naturalnego zawierającego próchnicę w wodzie nierozpuszczalną. Ilość próchnicy przechodzącej do roztworu pod wpływem wody stanowi ok. 7% wagi węgla amoniakowanego. Ponieważ i doświadczenia wegetacyjne, jakie przeprowadzono z węglem amoniakowanym, świadczą o pobieraniu z niego amoniaku jako źródła azotu (6), przeto wydaje się nam, że węgiel brunatny amoniakowany stanowić może wartościowy organiczny nawóz azotowy dla rolnictwa. Jeżeli przyjąć przeciętnie stosowaną dawkę azotu pod nasze rośliny uprawne jako równą 30 kg N/ha, należałoby (wobec 2,14% N w węglu amoniakowanym w formie przyswajalnej) do nawożenia stosować węgiel brunatny amoniakowany w ilości 1400 kg, czyli w daw-

Tabela III.

Rodzaj odczynnika	Stosunek węgla do odczynnika g : ml	%N zasorbowanego przez węgiel po ekstrakcji	Ilość N wylugowanego w % N zasorb. przez węgiel	Ilość wylugowanej próchnicy w % wagi węgla
W o d a	1 : 50	1,35	36,92	3,60%
	1 : 100	1,09	49,07	4,51%
	1 : 400	1,04	51,40	7,00%
2% kwas cytrynowy	1 : 50	0,96	55,18	—
	1 : 100	0,80	62,61	—
	1 : 400	0,42	80,36	—
n-kwas solny	1 : 50	0,68	68,22	—
	1 : 100	0,37	82,71	—
	1 : 400	0,05	97,66	—



ce 14 q/ha. Dawka ta prawdopodobnie da się jeszcze obniżyć, spodziewać się bowiem należy (wobec stymulującego działania próchnicy zawartej w węglu) silniejszego efektu nawozowego węgla amoniakowanego niż nawozów azotowych natury czysto mineralnej. Przypuszczenia te znajdują zapewne potwierdzenie w doświadczeniach wazonowych i polowych, które są w toku.

#### Węgiel amoniakowany odkationowany

Węgiel brunatny (pozbawiony kationów wymiennych za pomocą 0,1 n HCl) nasycano amoniakiem metodą statyczną. Po odpowietrzeniu otrzymano produkt zawierający 4,62% N-calkowitego. Wobec tego, że węgiel surowy zawierał 0,56% N, można na tej drodze, tj. przez przemycie węgla kwasem i nasycenie amoniakiem, wprowadzić do niego 4,06% N, czyli 290 milirównow.

Tabela IV.

Rodzaj odczynnika	Stosunek węgla do odczynnika g : ml	% N zasorbowanego przez węgiel po ekstrakcji	Ilość N wylugowanego w % N zas. przez węgiel	Ilość wylugowanego próchnicy w % wagi węgla
Woda	1 : 50	3,55	12,50	10,50%
	1 : 100	2,74	32,51	15,33%
	1 : 400	2,56	36,94	18,50%
2% kwas cytrynowy	1 : 50	1,33	67,24	—
	1 : 100	1,08	73,39	—
	1 : 400	1,06	73,89	—
n-kwas solny	1 : 50	1,10	72,90	—
	1 : 100	0,47	88,42	—
	1 : 400	0,00	100,00	—

ważników azotu na 100 g węgla. Liczba ta jest o 137 milirównoważników wyższa od tej, którą wykazywał naturalny węgiel amoniakowany. Węgiel odkationowany pozwala zatem na wprowadzenie niemal dwukrotnie większej ilości amoniaku, aniżeli naturalny węgiel brunatny.

Zawarty w nim amoniak jest łatwo ruchliwy i daje się z wielką łatwością przeprowadzić za pomocą wody i kwasów do roztworu. Uruchamia on przy tym jeszcze większe ilości próchnicy rozpuszczalnej, jak to wynika z danych zebranych w tabeli IV.

Wobec niemal dwukrotnie większej ilości amoniaku węgiel brunatny amoniakowany (po uprzedniej ekstrakcji za pomocą kwasu) pozwala na znaczne obniżenie ilości materiału węglowego potrzebnego do nawiezienia jednego hektara, a mianowicie zmniejsza dawkę węgla z 14 na 7 q/ha, czyli o połowę przy założeniu, że oba węgle amoniakowane przedstawiają jednakową wartość nawozową. Jednakże wobec silniejszego uruchamiania przez amoniak próchnicy zawartej

w węglu odkationowanym aniżeli w węglu naturalnym, należy się liczyć z silniejszym jego efektem nawozowym, co może pozwolić na jeszcze dalsze obniżenie dawki nawozu na hektar.

Prowadzone w tym kierunku doświadczenia zapewne potwierdzą te nasze przypuszczenia.

#### Streszczenie wyników i wnioski

- 1) Pojemność sorpcyjna naturalnego węgla brunatnego z Konina wyraża się liczbą 170 milirównoważników, z czego 30 przypada na wymienne jony wodorowe, 15 na jony amonowe, zaś reszta tj. 125 na kationy metali.
- 2) Przez nasycenie naturalnego węgla brunatnego amoniakiem gazowym (w warunkach statycznych i dynamicznych) można podnieść zawartość azotu z 0,56 na 2,7% N.
- 3) Węgiel brunatny pozbawiony kationów przez przemycie kwasem (tzw. węgiel odkationowany) potrafi związać jeszcze większą ilość amoniaku aniżeli węgiel naturalny dając materiał o zawartości 4,6% N.
- 4) Amoniak pochłonięty zarówno przez węgiel brunatny naturalny jak i przez węgiel odkationowany daje się stosunkowo łatwo z powrotem przeprowadzić do roztworu za pomocą wody, słabych kwasów organicznych i rozcieńczonych mineralnych.
- 5) Przez wprowadzenie amoniaku próchnica zawarta w węglu staje się bardziej aktywna i rozpuszczalna w wodzie.
- 6) Węgiel brunatny amoniakowany służyć może jako cenny organiczny nawóz azotowy. Pozwala on na stosowanie amoniaku jako źródła azotu dla roślin w formie stałych preparatów węglowych w miejsce wody amoniakalnej względnie amoniaku gazowego, wymagających specjalnych narzędzi rolniczych oraz zbiorników.
- 7) Wartość nawozowa węgla brunatnego amoniakowanego będzie prawdopodobnie przewyższać wartość nawozową samego amoniaku z uwagi na uruchamianie przez amoniak próchnicy węgla pobudzającej wzrost roślin.

#### Literatura

1. W. B. Andrews, F. E. Edwards i J. S. Hammons. Mississippi Agricul. Experiment. Station, Bull. 451 (1949).
2. R. Lieske, Angew. Chemie 45, 121 (1932).
3. T. Lityński, J. Sołtys i A. Zembaczyński, Prace Roln.-Leśne, PAU nr. 51 (1950).
4. T. Lityński, W. Dubiel i E. Górlach, Sprawozd. PAU 51, 607 (1950).
5. T. Lityński i H. Jurkowska, Przemysł Chem. 31(8), 13 (1952).
6. T. Lityński, H. Jurkowska i Z. Pycela, Przemysł Chem. 31(8) 318 (1952).
7. A. Musierowicz, Przegląd Dośw. Roln., 1, 251 (1938).
8. Praca zbiorowa, Roczniki Nauk Roln. 56, 93 (1951).

*Rozwijajmy ruch współzawodnictwa pracy, mnożmy szeregi Racionalizatorów i Przewodników Pracy!*



# Rozkład według metody Kjeldahla bez użycia dygestorium

St. Czubek

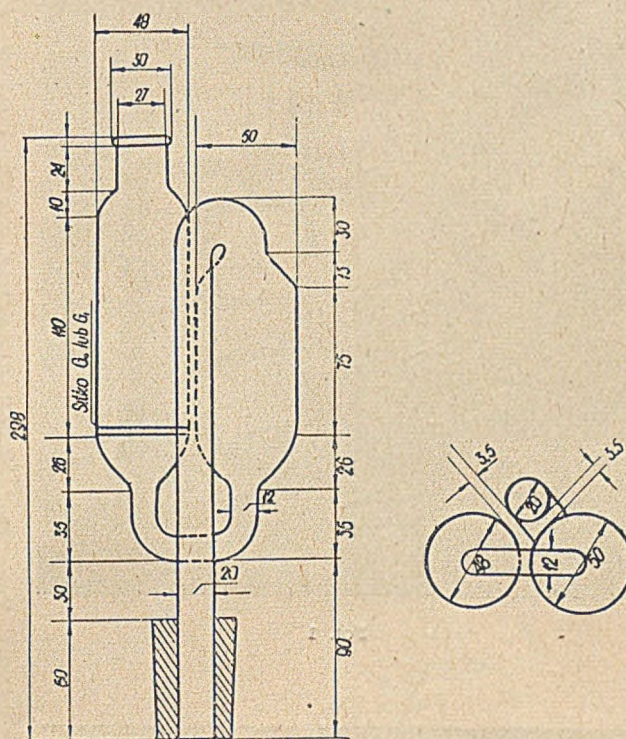
Z. A. im. P. Findera w Chorzowie

Rozkład substancji organicznej według metody Kjeldahla jest nieraz bardzo kłopotliwy z powodu trudności odprowadzania gazów wydzielających się z kolby w czasie gotowania. Dygestoria ulegają przy tym zniszczeniu w stosunkowo krótkim czasie, zwłaszcza jeżeli tego rodzaju operacje analityczne odbywają się masowo w ciągu dłuższego okresu czasu. Wiele też jest pomysłów konstrukcji urządzeń pozwalających na odciąganie przykrych gryzących gazów.

Poniżej podaję korzystne rozwiązanie tego problemu na innej drodze niż dotychczas. Urządzenie to nie wymaga dygestorium, o ile rozkład analizowanej substancji nie trwa zbyt długo. Analizę można przeprowadzić na otwartym stole w sali analitycznej. Urządzenie to zastosowałem w roku 1937 przy oznaczaniu azotu w azotniaku i działa ono do tej pory sprawnie i bez zarzutu z punktu widzenia dokładności analitycznej i higieny pracy.

Celem łatwiejszego i jaśniejszego przedstawienia tego rozwiązania podaję cały tok postępowania na przykładzie oznaczania azotu w azotniaku. Odważa się 1,401 g azotniaku i wrzuca do kolby Kjeldahla o pojemności 300 ml zaopatrzonej w szlif normalny jak podane na rysunku 1, dodaje około 1 g chemicznie czystego krystalicznego siarczanu miedzi, 10 ml stężonego kwasu siarkowego chemicznie czystego (ciężar właściwy 1,84) nakłada nasadkę (rys. 2), w której znajduje się około 100 ml wody destylowanej i gotuje przez 35 minut. Nasadka jest tak skonstruowana, że wydzielające się gazy wypierają wodę ponad filtr ze spieka-

nego szkła, a następnie przechodząc przez niego rozbijają się na drobne banieczki i absorbują się w wodzie. W wypadku gdy ciśnienie w kolbie się



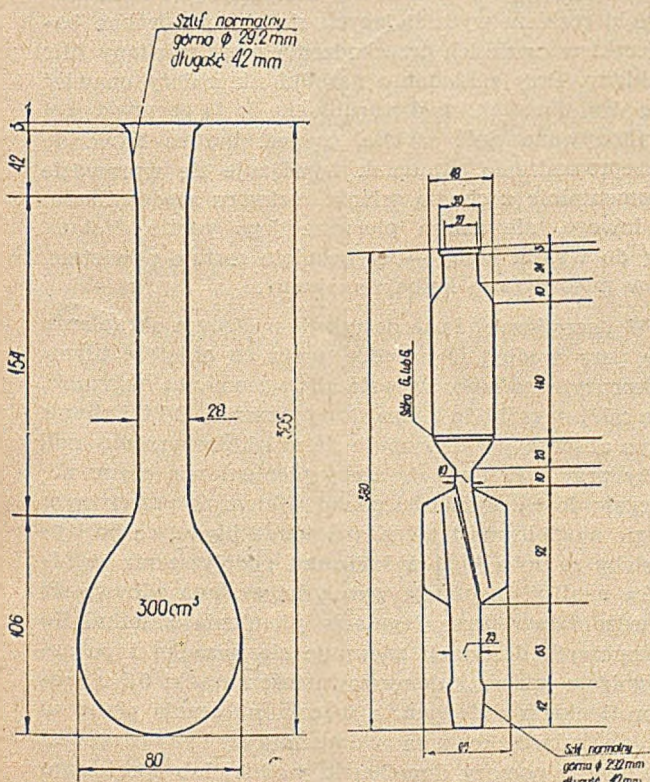
Rys. 3. Nasadka destylacyjna.

zmniejszy, lub gotowanie w ogóle się przerywa, woda cofa się do dolnej części nasadki i powietrze wchodzi do kolby jak przez normalną płuczkę bez przerzucenia wody do wnętrza kolby. Na tym kończy się rozkład według metody Kjeldahla przy analizie azotniaku. Należy tu zaznaczyć, że przy analizie innego typu, gdzie należy stosować dłuższy okres gotowania, absorpcja gazów po pewnym czasie już jest niedostateczna; można wówczas przez dodanie perhydrofluorowodoru lub innej substancji utleniającej przedłużyć czas gotowania.

Na specjalną uwagę zasługuje możliwość wykorzystania tej nasadki do ilościowego chwywania lotnych składników badanej substancji, jak to ma miejsce np. przy oznaczaniu fosforu w węglu kamiennym przez rozkład metodą Kjeldahla<sup>1)</sup>.

Po ukończeniu rozkładu zdejmujemy nasadkę i po ostudzeniu rozcieńcza zawartość w kolbie około 100 ml wody destylowanej, wrzuca parę kawałków pumeksu lub innego czynnika zapobiegającego przegrzewaniu się cieczy, wlewa jednym ruchem około 50 ml roztworu wodorotlenku sodowego (ciężar właściwy 1,36) i natychmiast zatyka kolbę drugą nasadką (rys. 3) zaopatrzoną w miękką korek gumowy i zawierającą 25 ml kwasu siarkowego 1 n i 1 kroplę wskaźnika MM

<sup>1)</sup> L. Wnękowska i St. Czubek: „Oznaczanie fosforu w węglu kamiennym“. Prace Głównego Inst. Górniczego, komunikat nr 83, 1951.



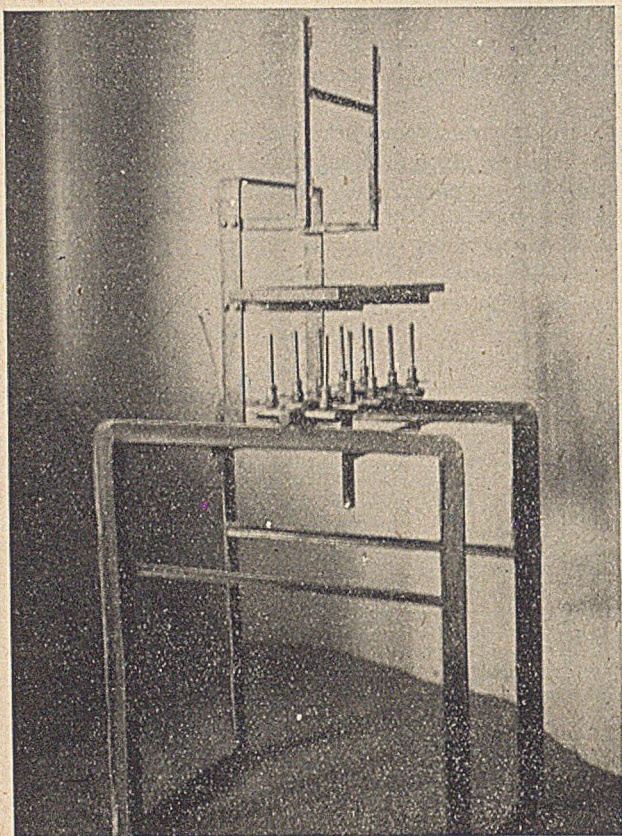
Rys. 1. Kolba Kjeldahla.

Rys. 2. Nasadka rozkładcza.

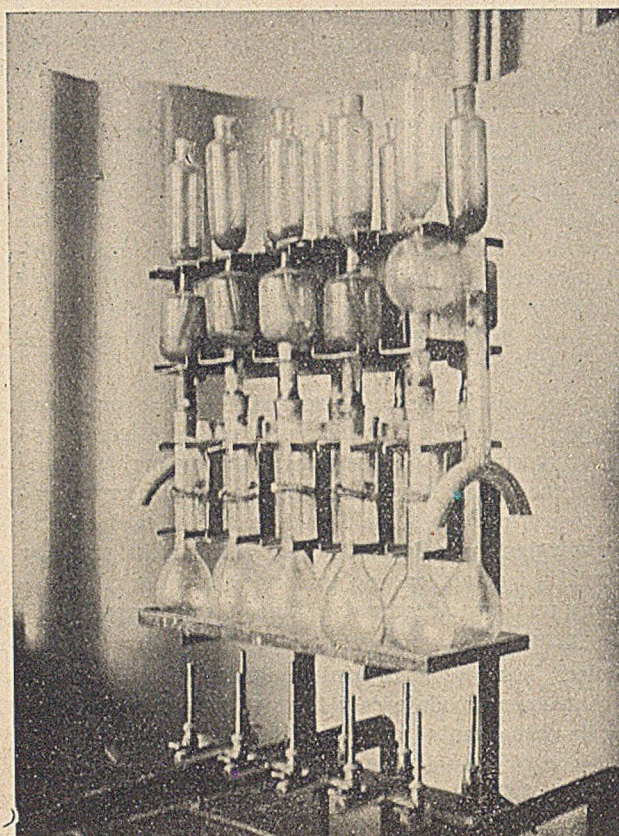


(wskaźnik mieszany: rozpuścić w 1 l wody 2,9 g czerwieni metylowej w postaci soli sodowej i 0,5 g błękitu metylenowego). Nasadka druga jest również tak skon-

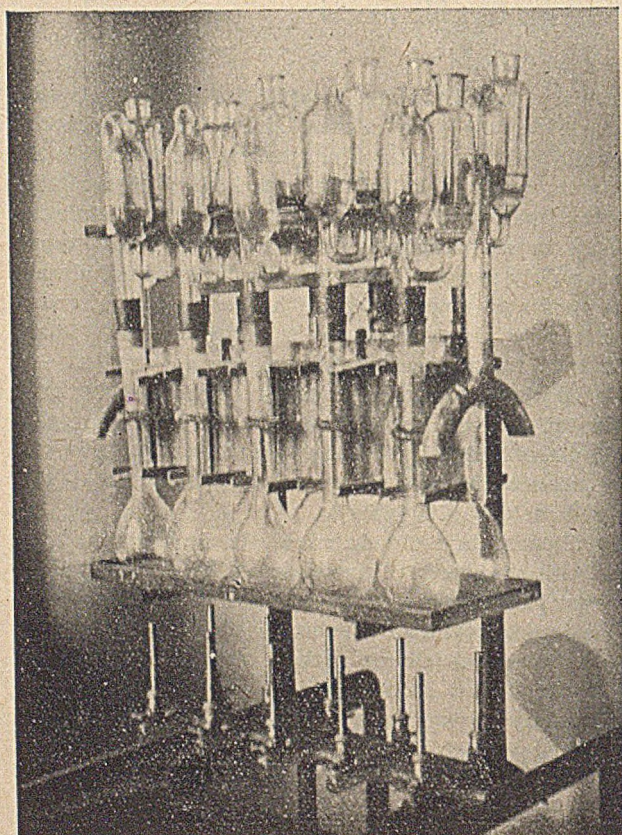
struowana, że przy spadku ciśnienia w kolbie powietrze dostaje się do niej bez obawy przerzucenia cieczy absorpcyjnej.



Fot. 1



Fot. 3



Fot. 2

Po szczelnym osadzeniu drugiej nasadki zapala się palnik i destyluje w ciągu około 40 minut, aż w kolbie pozostanie mniej niż połowa pierwotnej objętości. Absorpcja amoniaku w czasie destylacji jest całkowita dzięki rozbiciu wydzielających się par na drobne bąbelczki w czasie ich przechodzenia przez spiekany filtr szklany. Przy zakładaniu nasadki nie należy obawiać się strat amoniaku pod warunkiem, że ta czynność jest wykonywana dość szybko, co jest bardzo łatwe do przeprowadzenia. Amoniak wywiązuje się wprawdzie momentalnie z chwilą wiania roztworu wodorotlenku sodowego, ale zanim pierwsze jego partie dostaną się do wylotu kolby — wypchnięte zostaje powietrze, a w międzyczasie kolbę zamykamy.

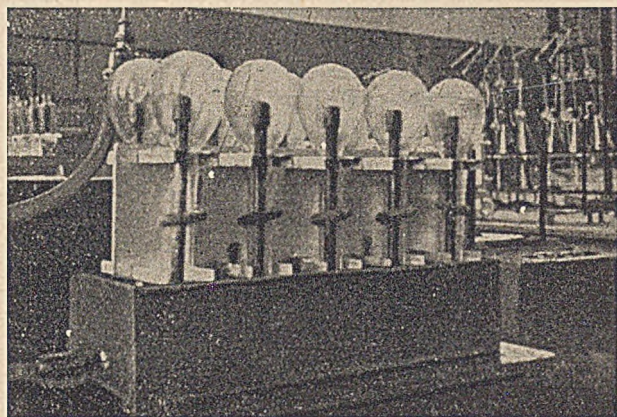
W początkowej fazie destylacji następuje skraplanie się pary wodnej w nasadce, przez co objętość płynu absorpcyjnego nieco wzrasta aż do momentu nagrzania się całej nasadki do temperatury wrzenia. Od tej chwili płyn absorpcyjny utrzymuje się w lekkim wrzeniu; należy przy tym uważać, ażeby pienienie się płynu nie sięgało do  $\frac{3}{4}$  wysokości ponad sitkiem, w przeciwnym razie mogłoby nastąpić wypryskanie płynu, co pociągnęłoby za sobą błąd w kierunku podwyższenia wyników analizy. Regulacja wysokości wrzenia odbywa się bardzo łatwo przez regulację płomienia palnika. Po ukończeniu destylacji zdejmujemy nasadkę i po ostygnięciu miareczkujemy zawartość nasadki 0,5 n wodorotlenkiem sodowym, a w celu mieszania płynu w czasie miareczkowania wdmuchujemy powietrze od dołu przy pomocy dmuchawki wodnej lub sprężonego powietrza.



Z ilości ml kwasu siarkowego zubożonego amoniakiem otrzymujemy wprost procentową zawartość N w azotniaku.

Do wykonania nasadek potrzebne są lejki z sitkiem spiekaniem produkowane w Jenie. Chwilowo są one trudne do zdobycia, dlatego jest w opracowaniu inny system pozwalający na pominięcie tych lejek.

Przy analizach masowych zbyt kłopotliwa byłaby praca na tych przyrządach zestawionych przy pomocy lapek i statywów, dlatego zastosowano specjalne urzą-



Fot. 4

dzenia pozwalające na operowanie całymi kompletami, przy czym każdy komplet składa się z 10-ciu kolb Kjeldahla, 10-ciu nasadek rozkładowych i 10-ciu nasadek destylacyjnych. Stolik jest wykonany z kątownek i zaopatrzony w 10 palników. Kolby oraz nasadki są ujęte w koszyki z blachy aluminiowej, skutkiem czego szkło jest mało narażone na rozbicie w czasie pracy czy w czasie mycia, które odbywa się bez wyjmowania szkła.

Jeden taki stolik zajmuje powierzchnię 500 x 700 mm, a sama powierzchnia ogrzewająca 10 kolb wynosi 500 x 200 mm, można więc na małej stosunkowo przestrzeni umieścić dużo stolików.

Fotografia 1 przedstawia stolik z palnikami, fot. 2 — górną część stolika z nałożonym koszykiem z kolbami Kjeldahla i z koszykiem z nasadkami rozkładczymi, a fot. 3 — górną część stolika z kolbami Kjeldahla i nasadkami destylacyjnymi.

Kolby Kjeldahla myje się w urządzeniu składającym się ze skrzynki blaszanej, w której jest umieszczone 10 rurek nieco krótszych od kolb Kjeldahla zaopatrzonych w dysze i wkręconych do szerszej rury połączonej z kranem wodociągowym. Rurki są tak rozmieszczone, że wchodzi do wnętrza kolb Kjeldahla kiedy się koszyk odwróci. W ten sposób myje się równocześnie 10 kolb Kjeldahla. Fotografia 4 przedstawia odwrócony koszyk z kolbami Kjeldahla w czasie mycia.

## O zastosowaniu plastyfikatorów w przemyśle farb i lakierów oraz mas plastycznych

M. Knopf

Podano podstawowe własności plastyfikatorów. Przedyskutowano ich zastosowanie w przemyśle farb i lakierów oraz tworzyw sztucznych.

Приведены основные свойства пластификаторов и их применение в лакокрасочной промышленности и в пластмассах.

Essential properties of plasticizers have been given. Their application in industry of dyes and varnishes as well as in plastics industry has been discussed.

### I. Wiadomości podstawowe o plastyfikatorach

Rozszerzający się z roku na rok asortyment żywic syntetycznych oraz wielkocząsteczkowych pochodnych takich produktów naturalnych, jak nitrocelulozy i chlorokauczuku, stworzył konieczność nadania im pewnych cech zmniejszających ich kruchość. Zastosowanie i pełne wykorzystanie tych żywic stało się w praktyce dopiero wtedy możliwe, gdy udało się nadać im pewne cechy odporności na zginanie i rozciąganie przez wprowadzenie do ich makrocząsteczki substancji, które otrzymały nazwę plastyfikatorów.

Substancje te, wprowadzane najczęściej w mieszaninie z rozpuszczalnikami, są to przeważnie niskocząsteczkowe monomery polarne, których oddziaływanie na makrocząsteczkę żywiczną jest w znacznym stopniu zbliżone do ciężkołotnych rozpuszczalników. Zjawisko to polega na rozpuszczaniu się makrocząsteczek żywicznych, występujących najczęściej w skupiskach micelarnych i poprzedzone jest ich solwatacją i pęcznieniem.

Solvatacja jest pierwszą fazą rozpuszczania się makrocząsteczki i polega na powstawaniu otoczki monomeru na jej powierzchni. Otoczka ta jest bardzo cienka i grubość jej wynosi od jednej do kilku cząsteczek. W przypadku gdy makrocząsteczki powiązane są w micela, proces rozpuszczania się ich poprzedzony jest pęcznieniem. Polega ono na przenikaniu rozpuszczalnika lub plastyfikatora do pustych przestrzeni międzymicelarnych. Zjawisko to nazywa się pęcznieniem intermicelarnym i poprzedza często wtargnięcie rozpuszczalnika względnie plastyfikatora do wnętrza miceli. To ostatnie zjawisko nazywa się pęcznieniem intramicelarnym i powoduje solwatację makrodrobin we wnętrzu micel. W przypadku rozpuszczania się polimerów o niskim ciężarze drobinowym nie obserwuje się pęcznienia. Tempo rozpuszczania się ich jest większe niż szybkość przenikania fazy rozproszonej do wnętrza solwatu. W przypadku rozpuszczania się wyżejdrobinowych polimerów powiązanych w micela pęcznienie poprzedza zawsze rozpuszczenie się makrocząsteczek.



W ujęciu Klonowskiego<sup>1)</sup> rozpuszczanie się makrocząstek o strukturze nitkowatej, łańcuchowej nie może zająć zanim spęczniecie ich nie dojdzie do stopnia niweczącego wewnętrzną spójnię pomiędzy poszczególnymi łańcuchami. Dopiero potem cząsteczki solwatyzują się i uzyskują swobodę indywidualnego bytowania. W ostatecznym efekcie plastyfikator spełnia rolę smaru obniżając tarcie między poszczególnymi łańcuchami<sup>2)</sup>. Rozpuszczanie się polimerów kulistych poprzedzone jest ich pęcznieniem. Gdy stopień usieciowania tych makrodrobin jest duży, a powinowactwo chemiczne z rozpuszczalnikiem lub plastyfikatorem niedostateczne, wtedy pęcznienie jest ostatnią fazą rozpuszczania się miceli.

Najlepsze plastyfikatory powodują pęcznienie intramicelarne prowadzące do całkowitego rozpuszczenia się makrocząstekki wewnątrz miceli. W przypadku nitrocelulozy określa się często tę ich zdolność żelatynowaniem. Jest to jedna z najważniejszych cech dobrego plastyfikatora. Żelatynowanie jest jednak dla różnych żywic rozmaite i zależy od rodzaju, wielkości i kształtu makrocząstekki powiązanych w micelle oraz od stopnia ich powinowactwa z plastyfikatorem wyrażającego się w zbliżonych własnościach grup funkcjonalnych. Odnosi się to zarówno do grup polarnych jak i apolarnych. Selektowność w oddziaływaniu plastyfikatora na makrocząsteczkę żywiczną musi być w praktyce zawsze wzięta pod uwagę, podkreśla to Drinberg<sup>3)</sup>. Selektowność wyraża się szybkim tempem rozpuszczania polimeru oraz osiągnięciem wymaganych własności przy użyciu względnie małych ilości plastyfikatora żelatynującego. Obok związków monomerycznych, w szczególności: estrów ketonów, alkoholi, eterów, amidów i węglowodorów, znalazły zastosowanie niektóre żywice kondensacyjne, szczególnie nieschnące żywice ftalowe modyfikowane olejem rycynowym. Dają się one użyć z powodzeniem do zmiękczenia żywic fenolowych, mocznikowych i melaminowych, zwiększając przy tym ich odporność na wpływy atmosferyczne.

Drugą klasę plastyfikatorów stanowią tzw. zmiękczacze, które nie powodują pęcznienia intramicelarne go żywic i ich pochodnych. Są to właściwie wypełniacze, które uzupełniają tylko działanie plastyfikatorów żelatynujących. Stosowane są też w tym zakresie w mieszaniu z nimi. Zmiękczaczem jest olej rycynowy, stosowany często w mieszaninie z plastyfikatorem żelatynującym (w stosunku 3:1), np. ftalanem dwubutyłu lub fosforanem trójkrezylu do plastyfikowania nitrocelulozy.

Wreszcie najlepszą drogą do nadania żywicy własności elastycznych i plastycznych jest intramolekularne związanie jej przez wartościowości główne z substancjami nadającymi jej odporność na zginanie i rozciąganie. Proces ten zachodzi przy kopolimeryzacji chlorku i octanu poliwinylu (w ilości do 15 proc.) nadając otrzymanemu produktowi własności elastyczne, których nie posiada sam chlorek. Również wprowadzenie działających zmiękczących olejów schnących do cząsteczki tzw. gliptali, tj. estrów kwasu ftalowego i gliceryny, umożliwiło szerokie zastosowanie żywic ftalowych w praktyce. Wprowadzenie monomerycznych plastyfikatorów jest możliwe prawie do wszystkich żywic za wyjątkiem tych, których stopień usieciowania jest tak duży, że uniemożliwia wtargnięcie ich do wnętrza miceli. W tym przypadku, a odnosi się

to w szczególności do termoreaktywnych żywic fenolowych, plastyfikowanie ich w ten sposób jest niemożliwe. Udaje się to również tylko na drodze intramolekularnego wprowadzenia do ich cząsteczki olejów schnących, szczególnie oleju tungowego.

## II. Plastyfikatory stosowane w przemyśle

Najwcześniej użytym historycznie plastyfikatorem była kamfora, którą pod postacią folii filmowych zastosowano do zmiękczenia nitrocelulozy. Nieco później zastosowany został jako plastyfikator fosforan trójfenylu. Duże znaczenie miał też początkowo olej rycynowy jako zmiękczac do lakierów nitrocelulozowych do pokrywania skóry.

Największe zastosowanie znalazły estry, w szczególności kwasów ftalowego i fosforowego, a wśród nich fosforan trójkrezylu i ftalan dwubutyłu. Pewne znaczenie osiągnęły pod tym względem również estry kwasu octowego i gliceryny pod nazwą trójacetyny oraz estry kwasu adypinowego, w szczególności adypinian dwumetyloheksylu pod nazwą Sipalm AOM.

Z alkoholi znalazła pewne zastosowanie gliceryna i alkoholi benzyłowy pod nazwą Plastoform I.

Z pochodnych amidów pewne zastosowanie znalazł jako plastyfikator p-toluenosulfamid pod nazwą „Abracol 789”, a z anilidów etyloaceto-anilid pod nazwą „Mannol” i p-toluenosulfanilid pod nazwą „Abracol 203” i Mittel PI.

Z produktów zawierających azot należy wymienić jeszcze Urezin B, który jest pochodną mocznika. Dość poważne znaczenie osiągnęły produkty chlorowania dwufenylu pod nazwą Clophen A 60 i Aroclor.

Ostatnio coraz szerzej stosowane są do produkcji plastyfikatorów wyższe kwasy tłuszczowe z zawartością węgla od C<sub>6</sub> do C<sub>9</sub>, otrzymywane metodą Fischera i Tropscha. Kwasy te estryfikowano gliceryną, pentaerytrytem, pochodnymi glikolu lub wyższymi alkoholami o zawartości 8 atomów węgla. Te plastyfikatory wykazują bardzo interesującą własności nadając plastyfikowanemu tworzywom wysoką elastyczność i odporność na niskie temperatury. Jako jeden z najlepszych plastyfikatorów tego typu wymieniany jest ftalan 2-etylo-heksylu pod nazwą Fleksol DOP. Znalazł on duże zastosowanie do plastyfikowania kopolimerów chlorku i octanu poliwinylu oraz Buny N.

U nas w kraju stosowane są:

do winylowych mas kablowych typu igelitów — fosforan trójkrezylu i ftalan dwubutyłu,  
do nitrocelulozowych folii filmowych — kamfora,  
do acetocelulozy — trójacetyna i ftalan dwumetylowy,  
do lakierów nitrocelulozowych — fosforan trójkrezylu, ftalan dwubutyłu i olej rycynowy.

## III. Podstawowe własności plastyfikatorów

Dobry plastyfikator musi się odznaczać:

1. określonymi własnościami organoleptycznymi, jak bezbarwność i bezwonność,
2. dużą zdolnością żelatynowania określonego polimeru oraz możliwością mieszania się z rozpuszczalnikami i żywicami,
3. nieznaczną lotnością,
4. odpornością na działanie wody,
5. niską liczbą kwasową,
6. możliwie najwyższą stabilnością w warunkach stosowania,



7. dużą zdolnością do zwilżania pigmentów przy ucieraniu na walcach.

Oprócz w/w własności wymagane są często od plastyfikatorów:

8. odporność na wyższe temperatury,
9. odporność na niskie temperatury,
10. możliwie najniższa palność,
11. odporność na działanie benzyny i innych rozpuszczalników,
12. odporność chemiczna.

Ostatnio coraz częściej wymienia się jako jedną z bardzo ważnych cech plastyfikatora jego małą zdolność migracji w środowisku żywicznym. Migracja ta wyraża się szczególnie w temperaturze podwyższonej wypacaniem się plastyfikatora.

### 1. Własności organoleptyczne

Niemięły lub odrażający zapach plastyfikatora może mieć w pewnych wypadkach istotne znaczenie. Odnosi się to szczególnie do powłok malarskich na opakowania dla celów spożywczych, gdzie w/w własność plastyfikatora nie może być tolerowana. Odnosi się to w stopniu jeszcze większym do plastyfikatorów o własnościach trujących, jak np. fosforan trójkrezyłu. Barwa plastyfikatora powinna być możliwie najjaśniejsza. Często pożądane są plastyfikatory o małej skłonności do żółknięcia, np. do bezbarwnych lakierów nitrocelulozowych lub emalii w odcieniach jasnych. Na ogół biorąc cząsteczki zawierające łańcuchy parafinowe odporniejsze są na działanie światła niż plastyfikatory zawierające grupę aryłową. Niepożądaną cechą fosforanu trójkrezyłu jest jego skłonność do żółknięcia. Dużo lepiej pod tym względem zachowuje się ftalan dwubutyłu. Szczególnie wysoką odpornością na zmiany koloru odznaczają się estry zawierające kwas adypinowy pod nazwą Sipalin oraz Uresin B.

### 2. Zdolność żelatynowania

Zdolność żelatynowania, względnie rozpuszczania określonego polimeru jest podstawową cechą dobrego plastyfikatora. Sprawy te zostały już szerzej omówione w części wstępnej niniejszej pracy i łączą się ściśle ze zdolnością plastyfikatorów do powodowania pęcznienia makrocząsteczek. Zdolność żelatynowania reguluje w znacznym stopniu tempo rozpuszczania się polimeru w plastyfikatorze i rozpuszczalnikach, co ma niemałe znaczenie praktyczne przy produkcji lakierów nitrocelulozowych i innych przyrządzonych na zimno w szybkobieżnych hermetycznych mieszałkach. Również ilość wprowadzonego do żywicy plastyfikatora reguluje się najczęściej jego zdolnością do żelatynowania. Plastyfikatory zawierające długie łańcuchy alifatyczne i dostateczną ilość grup polarnych odznaczają się wysoką zdolnością żelatynowania polimerów; wprowadzane nawet w małych ilościach nadają im dużą odporność na zginanie i rozciąganie. Plastyfikatorem tego typu jest dwuoktyloftalan i dwuetylomaślan trójetylenglikolu.

Oprócz ww. właściwości plastyfikator musi się łączyć w każdym stosunku z zastosowanymi rozpuszczalnikami oraz zmiękczacami i innymi żywicami. Jednym z najlepiej żelatynujących plastyfikatorów w stosunku do nitrocelulozy jest fosforan trójbutyłu.

Błony otrzymane przy użyciu plastyfikatorów żelatynujących są klarowane po ulotnieniu się rozpuszczalników. Zmiękczacze nie wykazują tej własności i mają skłonność do wypacania się pod wpływem ciśnienia i temperatury. Użyte w mieszaninie z plastyfikatorem żelatynującym nie wykazują tych cech ujemnych. Lakiery nitrocelulozowe zawierają najczęściej mieszaninę plastyfikatora żelatynującego z olejem rycynowym w stosunku 1 : 3.

### 3. Lotność

Mała lotność plastyfikatora ma istotne znaczenie dla trwałości błony malarskiej lub masy plastycznej. Szczególnie niska lotność wymagana jest przy zastosowaniu w cieńszych warstwach. Kamfora, którą uważa się jeszcze dzisiaj za jeden z najlepszych plastyfikatorów do produkcji folii filmowych, zawodzi w lakierach nitrocelulozowych z powodu zbyt wysokiej lotności.

Fosforan trójkrezyłu, olej rycynowy i 2-oktyloftalan odznaczają się b. niską lotnością, podczas gdy ftalan dwubutyłu i pochodne kwasu adypinowego są bardziej lotne.

Poniższa tabela podaje porównawcze lotności niektórych plastyfikatorów w temp. 190°C w mgr/cm<sup>2</sup>/godz.

Tabela 1.

ftalan dwubutyłu	powyżej 186
fosforan trójkrezyłu	7
ftalan 2,2 etylo heksyłu	23
ftalan 3,2 etylo heksyłu	37

Granica wrzenia plastyfikatora warunkuje w znacznym stopniu jego lotność. Jordan podaje, że: najkorzystniejsze granice wrzenia plastyfikatorów mieszczą się w temperaturze około 250°C przy normalnym ciśnieniu.

Ocena wartości plastyfikatora w powłokach nitrocelulozowych wystawianych na wpływy atmosferyczne łączy się b. często ze zbadaniem jego lotności. Najpewniejsze są przy tym próby prowadzone przez szereg dni w warunkach jak najbardziej zbliżonych do naturalnych. Zachodzące przy tym straty na wadze łączą się głównie z ulatnianiem się plastyfikatora. W zastosowaniu do mas plastycznych istotniejsza jest lotność plastyfikatora w temperaturze podwyższonej z uwagi na ich obróbkę termiczną na walcach.

### 4. Odporność na działanie wody

Wodoodporność plastyfikatora jest w wielu wypadkach jedną z cech najbardziej pożądanych. Odnosi się to w dużym stopniu do plastyfikowanych powłok malarskich, które podlegają bezpośredniemu działaniu wody lub roztworów wodnych, względnie wpływom atmosferycznym. Plastyfikator powinien w tych wypadkach być jak najmniej rozpuszczalny w wodzie, przeciwdziałać pęcznieniu i zmniejszać porowatość błony.

Bardzo dobrze zachowują się pod tym względem plastyfikatory niezmydlające jak fosforan trójkrezyłu i chlorowany dwufenyl oraz olej rycynowy. Trójacetylna i estry kwasu winowego są mało wodoodporne. Interesujące dane dotyczące porowatości nieplastyfiko-



wanych i plastyfikowanych powłok malarskich opartych na kopolimerze chlorku i octanu poliwinylu podaje Blom. Wynika z nich, że ilość przedyfundowanej przez powłokę malarską wody proporcjonalna jest do ilości grup polarnych plastyfikatora.

#### Dyfuzja wody przez powłoki winylowe

Rodzaj produktu	Współczynnik dyfuzji $D_x$ 10-8
Chlorek poliwinylu	0,5
95% chlorku i 5% octanu poliwinylu	0,7
87% chlorku i 13% octanu octanu poliwinylu	1,1
	29,5
Kopolimer z zawartością 5% octanu + 30% fosforanu trójkrezyłu	2,7
Kopolimer z zawartością 5% octanu + 30% dwuoktyloftalanu	4,7
Kopolimer z zawartością 5% octanu + 30% zestryfikowanego poliglikolu	36,5

Z dużą odpornością plastyfikatora na działanie wody łączy się często niska L.K. Dobry plastyfikator musi być z biegiem czasu dostatecznie stabilny i posiadać niską L.K.

#### 5. Stabilność

Stabilność plastyfikatora, określana również jako odporność na starzenie, ma zasadnicze znaczenie dla trwałości powłoki malarskiej lub masy plastycznej. W zależności od zastosowania wymagania kształtują się tu rozmaicie. Tam gdzie plastyfikatory stosowane są do lakierów, farb i emalii nanoszonych w cienkiej warstwie na rozmaite tworzywa, szczególnie drzewo i stal, wymagana jest w wielu wypadkach odporność na wpływy atmosferyczne, szczególnie na promienie ultrafioletowe i działanie wilgoci. Zmiany zachodzące z biegiem czasu w powłokach malarskich zawierających plastyfikatory zależą również w dużym stopniu od ich lotności, która to własność wpływa na migrację plastyfikatora w środowisku żywicy. Zmiany te wywołują w powłokach zawierających lotne plastyfikatory z biegiem czasu stopniowe pogarszanie się własności mechanicznych powłoki. Cechą charakterystyczną takich powłok jest duża odporność na odkształcenia mechaniczne (np. zginanie i rozciąganie) warstwy naniesionej w początkowej fazie po wyschnięciu naniesionej warstwy. Związane to jest nie tylko z sorpcją plastyfikatorów, ale również i rozpuszczalników, z których mniej lotne trudniej uwalniają się z wnętrza miceli. Z biegiem czasu własności takich elastyczniejszych powłok zmieniają się poważnie. Zmiany te wyrażają się w zwiększonej kruchości wymalowania. Zmiana barwy powłok malarskich, w szczególności żółknięcie, związana jest z ich małą odpornością na promienie ultrafioletowe.

Wg Krausa<sup>4)</sup> należy w procesie naturalnego starzenia się rozróżniać głębsze zmiany strukturalne zachodzące w powłokach malarskich od tendencji tychże powłok do żółknięcia.

Zmiany te mogą ale nie muszą zachodzić równoległe z żółknięciem. Cechą charakterystyczną dla procesów starzenia jest stopniowa odbudowa makroczą-

steczki i plastyfikatora z powstaniem niżej drobiny-owych lotnych substancji. W warunkach starzenia się powłok malarskich pod wpływem czynników atmosferycznych procesy te są w dużym stopniu katalizowane fotochemicznie przez promienie ultrafioletowe, których ujemne działanie potęguje się pod wpływem wilgoci. Procesy starzenia się powłok malarskich w temperaturze podwyższonej wykazują pewną analogię do starzenia się w warunkach naturalnych.

W pewnych wypadkach wymagana jest od lakierów i mas plastycznych odporność na wyższe temperatury. Np. niektóre motory elektryczne pracują w temperaturze powyżej 140°C. Bardzo wysoką odporność zarówno na wpływy atmosferyczne jak i na temperaturę podwyższoną wykazują żywice ftalowe, które w gatunkach nieschnących mogą być traktowane jako plastyfikatory.

Żywice tego typu zawierają, jak już wymieniono, najczęściej olej rycynowy wbudowany intramolekularnie i znane są pod nazwą Alkidału NT. Żywica krajowa tego typu nosi nazwę R-40.

Często wymagana jest od mas plastycznych i powłok malarskich odporność na niskie temperatury, wyrażająca się w zachowaniu odporności na zginanie i rozciąganie. Cecha ta zależy w dużym stopniu od użytego plastyfikatora w szczególności od jego temperatury krzepnięcia. Plastyfikatory tego typu charakteryzują się płaską krzywą lepkości przy obniżeniu temperatury. Odporność na niskie temperatury wymagana jest w lakierach nitrocelulozowych na samochody, w lakierach do celów lotniczych oraz w masach plastycznych, gdzie często konieczna jest elastyczność ich w niskich temperaturach. Ostatnio coraz częściej stosowane są do wyrobu mas plastycznych żywice winylowe, gdzie w/w własność jest szczególnie wymagana. W tych wypadkach dobre wyniki dają wymienione wyżej nieschnące żywice ftalowe, olej rycynowy oraz plastyfikatory łańcuchowe o długiej cząsteczce.

Wreszcie należałoby nadmienić, że w pewnych wypadkach wymagana jest niepalność mas plastycznych lub powłok malarskich. Osiąga się ją przez zastosowanie niepalnej acetocelulozy i użycie takich plastyfikatorów, jak fosforan trójfenylu oraz chlorowany dwufenyl. Ten ostatni znalazł dość duże zastosowanie jako plastyfikator chlorokauczuku we wszystkich tych wypadkach, gdzie wymagana jest odporność na spotęgowane wpływy chemiczne. Należy jeszcze nadmienić, że odporność plastyfikatora na rozpuszczalniki ma czasem istotne znaczenie dla trwałości wymalowania z uwagi na możliwość wymycia go z błony. Oprócz w/w własności plastyfikatory winny odznaczać się dobrą zdolnością zwilżania pigmentów przy pracy na walcach. Na ogół spełniają one to zadanie bardzo dobrze, szczególnie dobrze zwilżającym jest olej rycynowy, ftalan dwubutyłu i fosforan trójkrezyłu. Osiągnięcie w/w cech plastyfikatorów stało się dopiero możliwe po zbadaniu wpływu budowy ich cząsteczki na poszczególne ich własności. Kraus<sup>5)</sup> podaje, że:

1. Długołańcuchowe związki alifatyczne wpływają dodatkowo na elastyczność powłok, nie są jednak odporne na promienie ultrafioletowe a zatem na atmosferię. Związki te odznaczają się dużą odpornością na niskie temperatury i żółknięcie.

2. Wprowadzenie grup aromatycznych w miejsce alifatycznych do plastyfikatora zwiększa jego odpor-



T a b e l a 2

Nazwa chemiczna	Nazwa fabryczna	Znak chemiczny	Ciężar drobinowy	Temp. wrzenia C°	Temp. topnienia	Ciężar właściwy	Refrakcja
ftalan dwubutylu	Palatinol C Elaol Placidol B	$C_6H_5(COOC_4H_9)_2$	278,2	340		1,046 w 20° C	1,493
ftalan dwuetylu	Placidol C Palatinol A	$C_6H_5(COOC_2H_5)_2$	222,1	176—179 przy 20 mm			
glicero-trójactan	Trójacetyna	$\begin{array}{c} CH_2COOCH_3 \\   \\ CHOOCH_3 \\   \\ CH_2OOCCH_3 \end{array}$	176	176 przy 40 mm	—78	1,161 przy 15° C	1,433
adypinian dwumetylo-cykloheksylu	Sipalin AOM	$(CH_2-CH_2COO-C_6H_{10}CH_2)_2$	338	226 do 232 przy 12 mm		1,011	1,469
alkohol benzylový	Plastoform I,	$C_6H_5-CH_2OH$	108,1	205	—15	1,050	1,539
p-tolueno-sulfamid	Abracol 789 Neu Camphro-sol	$C_6H_4CH_3SO_2NH_2$	171		137		
chlorowany dwufenyl	Clophen Aroclor		285,5	210 do 220 20 mm			1,443
kamfora		$C_{10}H_{16}O$	152	204 sublimacja	175	0,995	
fosforan trójfenylu		$(C_6H_5)_3 PO_4$	326	260 przy 20 mm	50		
olej rycynowy dmuchany	Casterol Ricol						0,960 1,00

ność na wpływy atmosferyczne, maleje natomiast odporność na niskie temp., żółknięcie, rozciąganie i zginanie.

3. Podwójne wiązania zwiększają odporność na promienie ultrafioletowe, wpływają jednak ujemnie na rozciąganie i zginanie.

Jak z powyższego wynika uniwersalnych plastyfikatorów nie ma, a osiągnięcie pożądanych własności tworzywa wymaga stosownego doboru jednego lub kilku plastyfikatorów stosowanych często w mieszaninie ze zmiękczaczami.

Załączona tabela podaje własności najczęściej stosowanych plastyfikatorów. (tabl. 2).

## Literatura

1. Z. Klonowski — Nowoczesne metody technologii lakierów. PWT Warszawa 1951.
2. P. B. Kozłow — Fizykochemia powłok z estrów celulozy. Goskinoizdat, Moskwa 1948.
3. A. S. Drinberg — Technologia ciał błonotwórczych. P. W. Nauk - techn. i lit. chem. Leningrad—Moskwa 1948.
4. A. Kraus, Chem. Ztg. 65, 45 (1941)
5. A. Kraus — Nitrocelluloselacke, Verlag W. Pansegrau, Berlin 1938.
6. H. Gnamn — Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

## Zagadnienie remontów maszyn i urządzeń

Cz. Dacko

Przemysł chemiczny potrzebuje coraz więcej maszyn i urządzeń działających sprawnie i zadowolająco przy stałej produkcji. Nad tymi urządzeniami czuwa Pion Głównego Mechanika na wszystkich szczeblach organizacyjnych. Jednak Służba Głównego Mechanika nie wykorzystuje wszystkich możliwości, by maszyny i narzędzia pracowały dobrze i żeby stale i konsekwentnie podnosić ich wydajność.

Rozwój przemysłu chemicznego w Planie 6-letnim jest tak duży, że urządzenia będące w ruchu powinny podlegać tylko remontom zorganizowanym, przebiegającym w możliwie najkrótszym czasie. Opracowanie strony technicznej tych remontów bywa często na niskim poziomie i wykazuje brak należytej opieki ze strony kierownictwa zakładów. Zadania i obowiązki służby remontowo - konserwacyjnej nie są dostatecz-

nie kontrolowane i doceniane przez kierownictwo, co w rezultacie daje częste awarie maszyn i urządzeń. Brak dyscypliny remontowej powoduje przedłużanie lub połowiczne (częściowe) wykonanie remontu, pozbawia gwarancji i pewności ruchu i w znacznym stopniu skraca cykl międzyremontowy. Takie remonty przynoszą szkody gospodarce narodowej i są nieuzasadnione technicznie.

Wprowadzona zarządzeniem PKPG akcja remontów wzorcowych ma na celu okazanie pomocy Służbie Pionu Głównego Mechanika przy opracowywaniu i przeprowadzaniu remontów. Akcja ta nie była realizowana przez wszystkie szczeble Głównego Mechanika w takim stopniu, w jakim powinno się ją realizować ze względu na jej doniosłe znaczenie.



Niewiele centralnych zarządów naszego przemysłu podeszło do tej sprawy poważnie i sumiennie i w wielu zakładach zostało również zrealizowane to wielkie z danie.

Przeprowadzone przez zakłady przemysłu chemicznego remonty szybkościowe i wzorcowe wykazały wysoki poziom i styl pracy, doskonałą, bojową postawę brygad i jej poszczególnych członków. W rezultacie w skróconym czasie oddawano dobrze wyremontowany obiekt, przy czym opracowana dokumentacja techniczna mogła być sprawdzona i oceniona technicznie.

Niestety niewiele jest zakładów, w których zostały przeprowadzone remonty wzorcowe i szybkościowe, a osiągnięcia na drodze doświadczeń nie zostały przekazane i spopularyzowane przez jednostki nadrzędne.

W grudniu ub. roku odbyła się w Łodzi narada techniczna w sprawie remontów wzorcowych przeprowadzonych w przemyśle chemicznym. Centralny Zarząd Przemysłu Gumowego był pierwszym centralnym zarządem, gdzie w podległych mu zakładach przeprowadzono remonty wzorcowe uzyskując doskonałe wyniki. Zakłady przemysłu gumowego w Grudziądzu, Poznaniu i Piastowie przeprowadziły remont identycznej walcarki osiągając skrócony czas postoju maszyn i doskonałe wykonanie. Uzyskano poza tym możliwość przedłużania cyklu międzyremontowego, oszczędność deficytowego metalu łożyskowego oraz po raz pierwszy zastosowano zabezpieczenie ręki robotnika obsługującego.

Opracowana przez trzy zakłady dokumentacja umożliwiła bardzo dokładną jej analizę, dając w ten sposób pełną, skontrolowaną dokumentację.

Zakłady Stomil jako pierwsze rozpoczęły i przeprowadziły remont wzorcowy. Został on przeprowadzony w skróconym czasie i koszt jego wyniósł 54%, przy czym najważniejsze osiągnięcia uzyskano na drodze doświadczeń.

Brygadziści Gentzler, Jankowiak i Itczak przez łączenie operacji i synchronizację pracy skrócili czas trwania remontu o 37%. Kierownik remontu Ciszewski dzięki dobrze zorganizowanej akcji przyczynił się w dużym stopniu do skrócenia czasu remontu.

Trzeba nadmienić, że przy tym dobrze zorganizowanym remoncie były również trudności jak: ściąganie kół, wybijanie klinów itp., które zostały jednak szybko pokonane dzięki współpracy i odpowiedniemu przygotowaniu. Opracowany harmonogram, na którym zaznaczono wszystkie niedociągnięcia i osiągnięcia brygad pierwszej, drugiej i trzeciej zmiany, był przedmiotem zainteresowania całej załogi.

Jednym z osiągnięć w tym zakładzie jest między innymi zastosowanie do łożysk kamieni polnych zalanych białym metalem, co dało oszczędność na metalu oraz spowodowało lepsze warunki pracy samego wału.

Analogicznie przeprowadzono remonty w zakładach w Grudziądzu i Piastowie, których przedstawiciele byli w Stomilu. Współpraca i współzawodnictwo brygad przyczyniły się do szybkiego i poprawnego przeprowadzenia remontów.

Równocześnie prawie we wszystkich centralnych zarządach przystąpiono do opracowania dokumentacji technicznej w celu przystąpienia do remontów wzorcowych. Jako drugi z kolei Centralny Zarząd Przemysłu Włókien Sztucznych przeprowadził 4 remonty wzorcowe na zakładach w Tomaszowie, Chodakowie,

Wrocławiu i Łodzi. Należy zaznaczyć, że w niektórych z wymienionych zakładów były już przeprowadzone remonty szybkościowe, co ułatwiło zorganizowanie i opracowanie remontów wzorcowych.

Przez zastosowanie remontów szybkościowych i wzorcowych uzyskano następujące osiągnięcia w wymienionych Zakładach Włókien Sztucznych:

W Chodakowie czas trwania remontu włókniarci wynosił 30 dni. Dzięki remontom szybkościowym czas ten skrócono do 12 dni, a przy remoncie wzorcowym do 9 dni. Należy podkreślić, że dobra organizacja, sprawne i solidne zaopatrzenie przyczyniły się w dużym stopniu do osiągnięcia tych wyników.

W Tomaszowie czas trwania remontu wynosił do 57 dni. Dzięki remontom szybkościowym skrócono go do 19 dni, a przy remoncie wzorcowym czas ten skrócono do 15 dni. Uzyskano to dzięki współpracy kierownictwa z wykonawcami, dobrej organizacji oraz zrozumieniu i poświęceniu brygad remontowych.

We Wrocławiu czas trwania remontu wynosił do 22 dni, a przez remont wzorcowy skrócono go do 17,5 dnia. Czas ten można uważać za duże osiągnięcie organizatorów i wykonawców, ponieważ obsada pracowników technicznych i fizycznych była niekompletna.

W Łodzi do roku 1951 czas trwania remontu wynosił od 90—60 dni a remont wzorcowy skrócił czas ten do 35 dni, co można zaliczyć do dużych osiągnięć brygad przeprowadzających remont. Zaznaczyć należy, że remont można by wykonać lepiej i szybciej, gdyby zaopatrzenie działało sprawniej a organizacja i dozór były bez zarzutu.

Przeprowadzone cztery remonty wzorcowe przyczyniły się do skompletowania dokumentacji, organizacyjnego opracowania metod przeprowadzania remontów w czasie znacznie krótszym, obejmując na zakładzie wszystkie komórki związane z remontem.

W lutym br. w jednym z oddziałów produkcyjnych zakładu podległego Centralnemu Zarządowi Przemysłu Barwników i Półproduktów został przeprowadzony remont szybkościowy, którego zaplanowany czas trwania miał wynosić 28 dni. Ze względu na sytuację gospodarczą polecono ograniczyć ten czas do 14 dni. Dzięki należytej organizacji oraz wspólnym naradom o charakterze technicznym załogi, kierownictwa i aktywu partyjnego remont został wykonany dobrze i w czasie 8 dni zamiast 14. Przed remontem odbyła się wstępna narada techniczna, na której ustalono zapotrzebowanie, wniesiono projekty usprawnień, ustalono skład osobowy pracowników technicznych do opracowania przygotowania dokumentacji technicznej, planów operacyjnych oraz harmonogramu łącznie z podziałem pracowników na grupy. Następnie zwołano jeszcze dwie narady techniczne celem ostatecznego ustalenia i zatwierdzenia całości prac łącznie z pracami pomocniczymi i wstępnymi jak: zebranie materiału, sprzętu, narzędzi, wyznaczenie pracowników odpowiedzialnych za poszczególne odcinki pracy oraz za czas jej trwania. Tak przygotowany remont można było przeprowadzić w ciągu 8 dni, a produkcję zatrzymano tylko na 4 dni. Godnym uwagi jest fakt, że zaplanowany czas 14 dni robotnicy sami ograniczyli do 10 dni, a wykonali pracę w ciągu 8 dni. Udział w remoncie brali nie tylko pracownicy zajęci bezpośrednio, ale dzięki współpracy Podstawowej Organizacji Partyjnej oraz Rady Zakładowej drogą radiowęzła



mobilizowano całą załogę podając osiągnięcia poszczególnych brygad.

Tylko pracą zespołową i odpowiednim podejściem można uzyskać skrócony czas pracy i ulepszenia zdobyte na drodze doświadczeń.

Jednak Centralny Zarząd mając dobre wyniki organizowania i realizacji remontów szybkościowych nie wprowadził podobnych prac na pozostałych zakładach, co dałoby możliwość zakładom o niższym poziomie technicznym podniesienia wydajności pracy.

Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego ma za sobą duży wkład pracy w przygotowanej dokumentacji technicznej lecz organizowane remonty techniczne kompresora nie dały dobrych wyników. Należy podkreślić brak należytej opieki i kontroli podczas wykonywania wyżej wspomnianych prac. Kompresor oddany do ruchu pracował źle i nastąpiła awaria. Tak przeprowadzane remonty powodują zamieszanie i należy uważać je za niepożądane.

Odpowiedzialnością za tak przeprowadzone prace nie można obciążać tylko dozoru technicznego, kierownictwa zakładu i pracowników, których większość pracowała dobrze. Zawinił również Centralny Zarząd, który przed tak ważnym zagadnieniem, jakim jest remont urządzeń produkcyjnych, powinien drogą pełnej mobilizacji opracować i przygotować remont przed jego rozpoczęciem, a nie podchodzić do tych spraw for-

malistycznie. Niepodobniestwem jest wymienić wszystkie centralne zarządy i poszczególne zakłady, na których wykonano remonty. Na uwagę jednak zasługuje Centralny Zarząd Przemysłu Papierniczego oraz zakłady przemysłu papierniczego, na których przeprowadzono 6 najpilniejszych remontów wzorcowych i opracowano 8 dokumentacji remontowych. Na podstawie tych dokumentacji zakłady będą kontynuowały przeprowadzanie remontów technicznie przygotowanych.

Ogółem w ciągu trzech kwartałów, wykonano w przemyśle chemicznym 13 remontów wzorcowych oraz opracowano 14 dokumentacji technicznych dla urządzeń przemysłu chemicznego.

Do końca br. zostaną przeprowadzone dalsze remonty wzorcowe w poszczególnych zakładach pracy oraz opracowane i oddane do użytku i rozpowszechnienia dobre dokumentacje wzorcowe, co wybitnie przyczyni się do realizacji planu przejścia w okres uporządkowany przy przeprowadzaniu remontów. Należałoby jednak zastanowić się, dlaczego niektóre centralne zarządy podeszły nieco lekkomyślnie do tej tak ważnej sprawy nie licząc się z tym, że tylko dzięki dobrej dokumentacji i organizacji remontów można będzie przyspieszyć wykonanie zadań, jakie stoją przed nami w okresie Planu 6-letniego na odcinku ruchu maszyn i urządzeń produkcyjnych.

## Uszczelka drutowa A. Nowaka

K. Heller

W żadnej gałęzi przemysłu problem dobrej uszczelki w ogóle, a w szczególności dobrej uszczelki do rurociągów, nie jest tak ważny i zarazem tak kosztowny, jak w przemyśle chemicznym. Trudności i koszty bowiem nie ograniczają się tylko do trudności początkowych — pierwszego wyposażenia nowej sieci rurociągów, ani do takich trudności, jak dobranie i zbadanie uszczelki potrzebnych do jakiegoś specjalnego medium, lecz, co gorsza, ciąga następnie stale na produkcji nieustającymi kłopotami i wydatkami. Na skutek zmian temperatury i ciśnienia i na skutek wpływów chemicznych uszczelki albo „puszczają“, tzn. tracą szczelność przez zgniecenie i następne zmniejszenie nacisku, na skutek przejściowych lub stałych wydłużeń śrub względnie skróceń rur albo przez niszczenie materiału uszczelki, zmian jego struktury itp. Ponadto prawie każdy remont, a nawet tylko rewizja wnętrza rurociągu znowu pociąga zazwyczaj za sobą konieczność wymiany poważnych ilości uszczelki.

Poniżej opisana jest konstrukcja uszczelniająca, która wypróbowana została w dłuższej pracy i stanowi moim zdaniem bardzo poważne ulepszenie.

Ulepszenia tego, a raczej wynalazku, dokonał nadmistrz Oddziału Pomiarowego Zakładów Przemysłu Azotowego imienia Feliksa Dzierżyńskiego w Tarnowie ob. Alfred Nowak. W początkowym okresie swojej pracy dbał nieustannie o utrzymanie w porządku wszystkich uszczelki przy zwięzkach pomiarowych na całej fabryce, których była bardzo duża ilość. Szczególnie dawała się we znaki para i po każdym odstawieniu względnie ochłodzeniu rurociągu dawne uszczelki różnych znanych systemów zaczynały ciec na

wszystkie strony. Wszystkie nieszczelności przy zwięzkach pomiarowych są przy tym, jak już wiadomo, niebezpieczne dla dokładności i pewności pomiarów, nie mówiąc o innych zwyczajnych stratach. Pomysł ob. Nowaka nie mógł uchodzić za ukończony tak długo, dopóki w praktyce ruchowej nie dał wyników zadowalających, tj. wyraźnie lepszych od praktycznych wyników innych uszczelki. Dlatego ob. Nowak słusznie zdecydował dokonanie prób w okresie trzyletnim i w warunkach możliwie najtrudniejszych i dlatego przekonywujących. Za najtrudniejsze uznaliśmy warunki pracy na naszych rurociągach parowych zarówno ze względu na wysokie temperatury i ciśnienia, jak z uwagi na częste wyłączanie niektórych rurociągów z ruchu, co powoduje wspomnianą powyżej „grę“ wydłużeń i następne nieszczelności. Kwestja wymaganej ewentualnie specjalnej wytrzymałości chemicznej jest o tyle mało ważna, że dobranie metalowego drutu odpowiednio chemicznie odpornego i miększego od materiału krez (kołnierzy) rury może przedstawiać trudności tylko w przypadkach zupełnie wyjątkowych.

Konstrukcja ob. Nowaka jest następująca (patrz rysunek). Pomiędzy krez (kołnierze) E i F rury wkłada się klatkowy pierścień podwójny ze zwykłego okrągłego drutu — (patrz litery A, B, C i D) zlutowanego (lub zespawanego) ze sobą tak gładko, aby grubość złączeń nigdzie nie była większa od średnicy zewnętrznej drutów uszczelniających A i C. Osiąga się to bardzo łatwo przez ostrożne spłiwowanie zgrubień odpowiednim małym pilniczkiem (gładzikiem). W razie istnienia większych nacisków pochodzących od śrub można stosować potrójny i poczwórny pierścień



drułów uszczelniających. Dolutowane dystansowe poprzeczki B i D utrzymują właściwą odległość obu drutów uszczelniających A i C. Oczywiście zachowanie ściśle kołowego kształtu tych drutów wcale nie jest konieczne, chociaż dla ułatwienia wyrobu należy zginać je w koło naprężając drut na odpowiednio wytoczonych krążkach drewnianych. Oprócz tego korzystne, choć niekonieczne jest przylutowywanie (względnie przyspawanie) na obwodzie uszczelki trzech lub czterech nieco dłuższych drutów, tzw. „chorągiewek” jak przy B. Ułatwiają one założenie uszczelki między krezcy, bo po przyłożeniu jej na właściwe miejsce można chorągiewki te zagiąć dookoła kołnierza, jak pokazane jest na przekroju podłużnym naszego rysunku. W ten sposób umocowujemy uszczelkę na tyle, że następnie przy skręcaniu połączenia krezowego uszczelka już się nie przesunie.

Średnica drutu szczelniającego zależy po trosze od średnicy krez, a więc od średnicy rurociągu w świetle, choć w stopniu bardzo niewielkim. Dla rur o średnicy w świetle od 100 do 400 mm najlepszy będzie wymiar 2 mm, poniżej zaś — 1,5 mm, przy większych — nieco więcej. Drut na poprzeczki i chorągiewki powinien być z reguły nieco cieńszy, choć nie jest to warunek konieczny. Natomiast rzecz jasna w żadnym wypadku nie może on być grubszy od drutu uszczelniającego.

Materiał drutu zależy oczywiście od warunków chemicznych. Dla powietrza, pary, wody, węglowodorów, tłuszczów i w ogóle płynów chemicznie nieagresywnych stosować należy przede wszystkim miedź (tj. miedź czerwoną, nie mosiądz). Różnorodnych odpadków druczianych z przewodów izolowanych w każdym zakładzie jest zawsze dużo, izolacja przy tym łatwo da się ściągnąć lub opalić, a ściśle zachowanie średnicy drutu nie jest potrzebne. Nawet dla różnych uszczeltek w tym samym rurociągu wymiary te mogą być dość różne, np. od 1,5 do 2 i 2,5 mm. Miedź lutuje się przy tym bardzo dobrze, po wyżarzeniu jest miękka. Można nią bardzo silnie ściągnąć śruby krez, po niedługim zaś czasie stwardnieje ponownie i staje się dostatecznie elastyczna. Jest to okoliczność bardzo ważna w połączeniu z małą średnicą drutu uszczelki. Przy skręcaniu mianowicie śrub krez drut ulega pewnemu spłaszczeniu, które później przy pracy rurociągu nie ulega już prawie żadnym zmianom. Materiał miedziany jest bowiem dostatecznie sprężysty, aby poddawać się skurczom elastycznym i powracać do dawnej formy przy rozkurczach. Gdyby średnica drutu była większa, odkształcenia, bezwzględnie biorąc, byłyby też większe i sprężystość mogłaby się okazać niewystarczająca. Tłumaczenie niniejsze może nie jest ściśle, może nie jest zupełnie trafne, w każdym razie pozostaje fakt nie ulegający wątpliwości, że uszczelki te „trzymają” doskonale, tj. zachowują swą szczelność nawet pomimo wielokrotnych ostudzeń rurociągu rozgrzewanego za każdym razem do trzystu kilkudziesięciu stopni. W przypadku zatem chemicznej możliwości zastosowania miedzi mamy w niej materiał niemal że idealny, bo dla niewielkiej ilości uszczeltek bez kosztów, dla większej ilości tani, a zawsze dający wyniki nieporównanie lepsze od uszczeltek zwyczajnych włóknistych lub metalowo-włóknistych. Poza tym przy pomocy miedzi można opanować płyny powyżej wyliczone, a więc zapewne co najmniej 90% wszystkich rurociągów całego przemysłu.

W przypadkach, w których warunki chemiczne nie pozwolą na użycie miedzi, można zastosować inne metale, jednak pod warunkiem zasadniczym i bardzo łatwym do spełnienia — metal krezcy powinien być twardszy od metalu drutu na tyle, aby drut nie wyciskał wyraźnych śladów na powierzchni krezcy. Np. przy krezach ze stali konstrukcyjnej można użyć drutu z żelaza miękkiego lub ewentualnie z brązu. Ze względu na nadzwyczaj małą ilość materiału potrzebnego na jedną uszczelkę, a więc i dla całej instalacji, można dla warunków chemicznie trudnych bez większych kosztów zastosować druty z metali stosunkowo drogich, jak np. z metalu Monela, z niklu a nawet ze srebra, tym bardziej że uszczelki drutowe dadzą się użyć nieraz po parę razy, a potrzeba wyjmowania ich zachodzi znacznie rzadziej niż innych uszczeltek.

Z wyjątkiem uszczeltek dla rurociągów z płynami o wysokiej temperaturze, a więc np. parowych, najczęściej łączy się druty przy pomocy lutowania cyną na miękko, bo metal ten jest chemicznie stosunkowo bardzo odporny i doskonale nadaje się do tego celu. Można jednak stosować też zupełnie dobrze lutowanie mosiądzem lub srebrem na twardo. Najmniej odpowiednie i często najtrudniejsze byłoby spawanie.

Uszczelki ob. Nowaka oczywiście pracują najlepiej, gdy powierzchnie krez są gładkie i równe, jednak szlifowanie jest w tym przypadku absolutnie niepotrzebne. Uszczelki te były zakładane nawet na powierzchnie dość szorstkie, jednak z bardzo dobrym rezultatem. W każdym razie jednak powierzchnie dociskowe muszą być zupełnie czyste, równe, jak po otoczeniu i nie porysowane. Bardzo często istniejące na kołnierzach rowki nacinane dla uszczeltek miękkich mogą pozostać, pod tym jednak warunkiem, że druty uszczelniające (tj. kołowe A i C, patrz rysunek) nie będą się krzyżować z tymi rowkami, ani leżeć w nich całkowicie lub częściowo. W zasadzie można wprowadzić druty układać w odpowiednich rowkach, ale musimybyśmy rowki takie wykonać we właściwy sposób pod względem kształtu, wymiarów i czystości roboty.

Zaletą omawianych uszczeltek jest to, że nawet przy paroletniej pracy w wodzie, parze, powietrzu, węglowodorach, tłuszczach itp., zupełnie nie przywierają do powierzchni krez. Wyjęcie ich jest zawsze niezmiernie łatwe, a powierzchnia krezcy, począwszy już od pierwszego wewnętrznego drutu uszczelniającego, pozostaje stale czysta. Można użyć je po raz drugi i więcej, przy czym dobrze jest druty miedziane przy tej sposobności ponownie lekko wyżarzyć.

Poniżej podam krótkie zestawienie wyników dłuższych obserwacji robionych w normalnej pracy fabrycznej na rurociągach parowych, z którymi w naszych warunkach były największe trudności do opanowania. Z powodu bowiem wysokich temperatur, które spadają często do temperatury otoczenia, powstają nieszczelności na uszczelkach zwyczajnych przy każdym odstawieniu rurociągu.

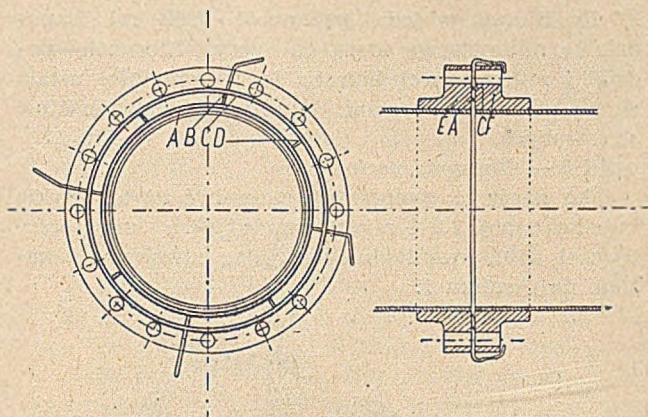
Obserwacje przeprowadzono na następujących rurociągach parowych:

I. Ciśnienie 10 atn + 260°C, trzy rurociągi o średnicach 150, 100 i 80 mm w świetle, razem 32 uszczeltek drutowych, obserwacja w ciągu 3 lat. Ilość ochłodzeń zupełnych około 10. Nieszczelności nie było. 4 uszczelki wyjęto i zużyto po raz drugi.

II. Ciśnienie 10 atn, + 260°C, 3 rurociągi 100, 80 i 70 mm średnicy w świetle, 36 uszczeltek, w uży-



ciu w ciągu 3 lat, 20 ochłodzeń zupełnych; nieszczelności nie było.



III. Ciśnienie 10 atn, + 360° C, rurociąg 250 mm  $\Phi$  w świetle, 4 uszczelki, w użyciu 3 lata, 25 ochłodzeń zupełnych; nieszczelności nie było.

IV. Ciśnienie 9 atn, + 360° C, 80 mm  $\Phi$ , w użyciu 3 lata, około 50 ochłodzeń; nieszczelności nie było.

V. Ciśnienie 9 atn, + 250° C, 125 mm  $\Phi$ , 4 uszczelki, w użyciu 1 rok, 13 ochłodzeń; nieszczelności nie było.

VI. Ciśnienie 10 atn, + 360° C, 100 mm  $\Phi$ , 4 uszczelki w użyciu 2 lata, 22 ochłodzenia; nieszczelności nie było.

VII. Ciśnienie 10 atn, + 360° C, 100 mm  $\Phi$ , 4 uszczelki, w użyciu 3 lata, 26 ochłodzeń; nieszczelności nie było.

VIII. Ciśnienie 9 atn, + 260° C, 100 mm  $\Phi$ , 4 uszczelki, w użyciu 30 miesięcy, 20 ochłodzeń; nieszczelności nie było.

Jako ochłodzenie rozumie się ochłodzenie zupełne, tj. do temperatury otoczenia.

Ponadto wykonywano specjalne próby przy pomocy pary o ciśnieniu 25 atmosfer i temperaturze około + 300° C w krótkiej dobrze izolowanej rurze o średnicy normalnej 250 mm, zamkniętej z obu stron. Rurę tę codziennie napełniano parą z rana około godziny 7-mej minut 30, a po dobrym nagraniu się jej, o godzinie mniej więcej 13 minut 30, zamykano dopływ pary, a parę z rury wypuszczano w powietrze. Uszczelki drutowych w tej rurze było trzy. Próby trwały około 25 dni — jak zawsze bez dociągania śrub; nieszczelności nie zauważono.

Wniosek ostateczny: uważać należy, że konstrukcja ob. Nowaka znakomicie zdała pierwszy i najtrudniejszy egzamin. Uszczelki te należałoby teraz spróbować zastosować w szerszej skali wypróbując ich pracę w warunkach bardziej różnorodnych i dla rozmaitych mediów. Osobiście spodziewam się, że uszczelka ta wyprze wszystkie uszczelki tekstylne i tekstylno-metalowe (przynajmniej z rurociągów parowych, wodnych, powietrznych), na węglowodory, na tłuszcze itp. płyny nie atakujące miedzi. Dla innych substancji również powinna ta uszczelka zdobyć szerokie zastosowanie.

Ob. A. Nowak zgłasza obecnie w fabryce, w której pracuje, swój wynalazek wykonany ze starego drutu jako usprawnienie. Każde więc inne przedsiębiorstwo państwowe polskie może w tym sensie korzystać z tego wynalazku na warunkach ustalonych państwowymi przepisami dla usprawnień. Natomiast wynalazek ten w zastosowaniu do wyrobu nowych uszczelki tego typu dla produkcji seryjnej lub masowej będzie w najbliższym czasie przedstawiony do opatentowania.

## Możliwość szerokiego zastosowania szybkościowej metody acetylenowej do oznaczania wilgotności

L. Winogradow

Podano opis szybkiej i łatwej metody oznaczania wilgotności z dokładnością do 0,5% w nieskomplikowanej aparaturze, którą można skonstruować nawet w najskromniejszym laboratorium fabrycznym.

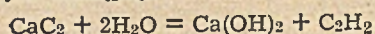
Описан скоростной, несложный ацетиленовый метод определения влажности с точностью до 0,5% при помощи простой аппаратуры, которую можно построить даже в наиболее скромной заводской лаборатории.

A simple and easy method of determining moisture with exactness of 0,5 percent in an apparatus, which can be built in every modest factory laboratory has been presented.

W Biuletynie Nr 2—3 Instytutu Technologii Krzemianów opublikowanym w Nr 6 czasopisma „Szkło i Ceramika” została opisana szybka metoda oznaczania wilgotności, opracowana przez Zakład Fizyko-Chemii I.T.K. dla potrzeb przemysłu mineralnego.

Sposób ten opiera się na znanej, ale w praktyce nie stosowanej metodzie acetylenowej.

Określenie zawartości wody odbywa się przez gazometryczny pomiar acetyleny, który powstaje na skutek oddziaływania zawartej w badanej substancji wody na węgiel wapnia. Reakcja podstawowa przedstawia się jak następuje:



Przyczyną nierozpowszechniania tej metody były następujące trudności:

1. Przy substancjach znajdujących się w stanie ciekłym (np. w roztworach alkoholu) następowała zbyt szybka reakcja i w naczyniu reakcyjnym powstawało nadciśnienie, które mogło spowodować uszkodzenie aparatu.
2. Przy badaniu substancji w postaci szlamów lub mas o plastycznej konsystencji przebieg reakcji był zwolniony i często nie dochodził do końca.
3. Dla pełnego i szybkiego przebiegu reakcji konieczne jest bezpośrednie zetknięcie się węgliku wapnia z wodą znajdującą się w badanej sub-



stancji. Jest to łatwo osiągalne, jeżeli substancja znajduje się w stanie sproszkowanym albo płynnym. Natomiast, jeżeli substancja jest w postaci szlamu albo w stanie plastycznym, nie następuje dokładne wymieszanie i woda znajdująca się wewnątrz tworzących się w czasie reakcji grudek nie dość szybko reaguje, ze względu na dyfuzję wody na powierzchnię grudki.

4. Niekorzystnie na szybki przebieg reakcji wpływa tworząca się na powierzchni grudek błonka wodorotlenku wapnia.

Metoda opracowana przez ITK usuwa te ujemne czynniki i daje możliwość stosowania metody acetylenowej w szerokim zakresie z dokładnością w granicach dopuszczalnych dla analizy technicznej (błąd 0,5%). Zostaje to osiągnięte przez zastosowanie dwóch zabiegów:

- użycia mączki biskwitowej, fajansowej albo porcelanowej jako środka zwalniającego i regulującego przebieg reakcji;
- zastosowania śrutu jako środka rozdrabniającego grudki, usuwającego błonkę z wodorotlenku wapnia i powodującego intensywne wymieszanie badanej substancji z węglikiem wapnia w czasie trwania reakcji.

Zasadą, którą kierowało się ITK przy ustaleniu aparatury, była jak największa prostota budowy i zastosowanie części składowych, które znajdują się zawsze w najskromniejszym nawet laboratorium fabrycznym. W wielu wypadkach aparaturę daje się zestawić własnymi środkami. Przy masowym zastosowaniu tej metody można zbudować tanim kosztem podręczny ewentualnie przenośny aparat. Obsługa aparatu jest bardzo prosta i nie wymaga wykwalifikowanego pracownika.

Oto krótki opis metody acetylenowej w tej formie, w jakiej została ona opracowana dla potrzeb laboratoriów ruchowych przemysłu mineralnego.

#### Opis aparatu

Aparat do oznaczania wilgotności metodą acetylenową składa się z trzech zasadniczych części:

- z naczynia reakcyjnego, w którym zachodzi reakcja,
- z biurety do mierzenia objętości,
- z naczynia poziomego do wyrównywania ciśnień.

#### Ad 1 — Naczynie reakcyjne

Naczynie reakcyjne, w którym zachodzi reakcja między  $\text{CaC}_2$  a wodą zawartą w badanej substancji, składa się ze zwykłej grubościennej kolby ssawkowej z bocznym tubusem, o pojemności 200—250 ml (1) oraz urządzenia służącego do wsypywania  $\text{CaC}_2$ . Naczynie reakcyjne (1) posiada w ściśle dopasowanym korku gumowym szklaną rurkę o  $\varnothing$  10 mm do 12 mm, (2) za pomocą której łączy się urządzenie do wsypywania  $\text{CaC}_2$  (3 i 4). Boczny tubus naczynia (1) służy do odprowadzania gazu powstającego w czasie reakcji. Urządzenie do wsypywania  $\text{CaC}_2$  składa się ze zwykłej mocnej probówki (4) o pojemności około 6 ml i węża gumowego (3) o długości ok. 10 cm łączącego probówkę z naczyniem reakcyjnym.

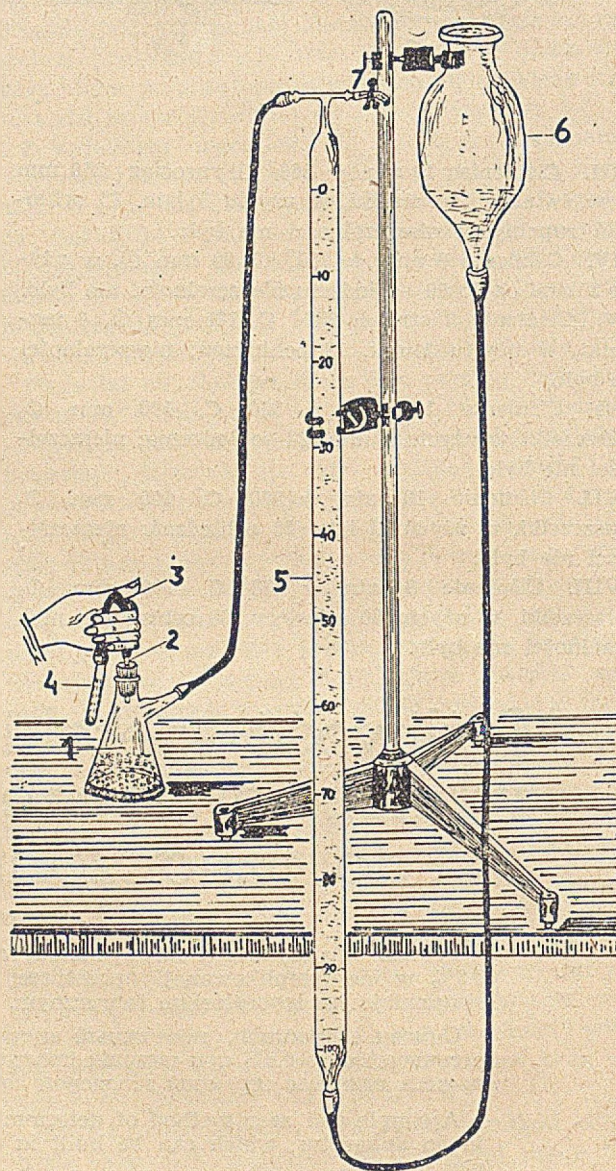
#### Ad 2 — Biureta do mierzenia objętości gazu

Do mierzenia objętości wytworzonego gazu służy duża biureta (5) zakończona u góry rurką T, której jeden koniec połączony jest z naczyniem reakcyjnym (1), a drugi z atmosferą za pomocą ściskacza Mohra.

Dolny koniec biurety łączy się za pomocą węża gumowego z naczyniem poziomym (6) o pojemności ok. 1,5 ltr. Biureta posiada pojemność 1000 ml i podziałkę milimetrową idącą od góry. Stosunek podziałki milimetrowej biurety do jej objętości ustala się za pomocą cechowania biurety wg metod ogólnie stosowanych.

#### Ad 2 — Naczynie poziome

Jako naczynie poziome (6) może być użyta zwykła butelka o poj. 1,5 l z bocznym tubusem umieszczonym u dołu, ewentualnie specjalne naczynie pokazane na rysunku 1.



Rys. 1.

Cały aparat, ze względu na swe duże wymiary i ciężar, osadzony jest na mocnym statywie.

#### Sposób oznaczania wilgotności substancji metodą acetylenową

W celu wykonania oznaczenia wilgotności metodą acetylenową odważa się (z dokładnością do 10 mg) 2—15 g odpowiednio przygotowanej próbki badanej substancji w naczyniu reakcyjnym (1) zawierającym około 20 g wysuszonego szamotu. Dokładną ilość wprowadzonej substancji ustala się na podstawie różnicy wagi naczynia przed i po umieszczeniu próbki. Sposób przygotowania próbki jest zależny od natury substancji,



tn. od jej stanu plastyczności, stanu nawilgocenia, konsystencji i struktury. Celem tego przygotowania jest uzyskanie maksymalnego rozwinięcia powierzchni badanej substancji, która wpływa na szybkość reakcji i jej właściwy przebieg. Ze względu na sposób przygotowywania próbek wszystkie produkty i surowce dzielimy na trzy zasadnicze grupy:

1. Pierwsza grupa — to piaski i inne sypkie surowce szklarskie i ceramiczne nie zawierające wody krystalizacyjnej. Do grupy tej na przykład oprócz piasków należą: kreda, wapnienie, dolomity i gliny o małej wilgotności (do 5%).
2. Druga grupa obejmuje gliny i masy ceramiczne w stanie nawilgocenia zawartego między dolną granicą ciągliwości i dolną granicą ciekliwości oraz substancje o strukturze gąbczastej i włóknistej. Do grupy tej zaliczamy gliny i masy o granicach wilgotności od 5% — 25% oraz żuźle granulowane, opiłki, wióry drzewne itd.
3. Trzecia grupa to substancje występujące w stanie ciekłym; obejmuje ona szlamy cementowe, szkliva, leiwa (szlikry) ceramiczne, zaprawy cementowe itd.

#### Metody przygotowania próbek substancji dla poszczególnych grup

Grupa I — Pobraną próbkę badanej substancji proszkuje się, starannie miesza i odważa 10—15 g w naczyniu reakcyjnym (1). Następnie postępuje się wg instrukcji ogólnej od pkt. 1 do 10.

Grupa II — Pobraną próbkę gliny przeciera się przez sito lub w wypadku dużej plastyczności przeciska się przez nie w ten sposób, aby uzyskać maksimum rozwinięcia powierzchni badanej substancji. Substancje o strukturze gąbczastej i włóknistej rozdrabnia się za pomocą dowolnego przyrządu, np. młynka do kawy, moździerza itp. W ten sposób przygotowaną próbkę odważa się w ilości 5—15 g w naczyniu reakcyjnym (1) zawierającym ok. 20 g wysuszonego szamotu.

Grupa III — Do naczynia reakcyjnego, zawierającego ok. 25 g sproszkowanego i wysuszonego szamotu, odpipetowuje się 2 ml badanej substancji w stanie płynnym. Przed pobraniem próbki do analizy, należy badaną substancję dokładnie wymieszać, następnie szybko odmierzyć specjalną pipetą o 8 ciekim kanale przepływu (2 ml). Zamiast pipety może być użyta zwykła szklana rurka uprzednio skalibrowana. Odpipetowana substancja nie powinna zetknąć się ze ściankami naczynia reakcyjnego (1).

Masę pobranej próbki ustala się z różnicy wagi naczynka (1) przed i po odmierzeniu substancji. Następnie postępuje się wg instrukcji ogólnej.

#### Ogólna instrukcja oznaczania wilgotności metodą acetylenową

- 1) Do naczynia reakcyjnego (1) zawierającego próbkę badanej substancji dodaje się ok. 140 g suchego śrutu z utwardzonego ołowiu o  $\varnothing$  4 mm.
- 2) Naczynia reakcyjne (1) zamyka się szczelnie dopasowanym korkiem gumowym z wmontowanym urządzeniem do wsypywania  $\text{CaC}_2$ .
- 3) Około 5 g drobno sproszkowanego  $\text{CaC}_2$  wprowadza się do próbki (4), którą łączy się następnie z naczyniem reakcyjnym (1) za pomocą węża gu-

mowego (3) w ten sposób, aby  $\text{CaC}_2$  nie dostało się do wnętrza naczynia. Można to osiągnąć przez ugięcie węża gumowego w sposób pokazany na rysunku 2.



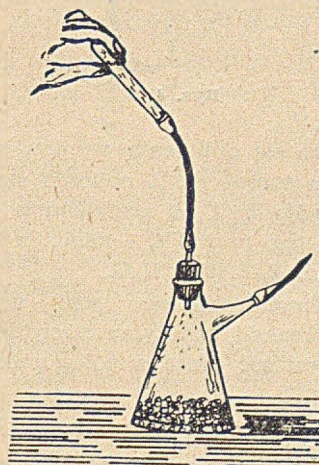
Rys. 2

- 4) Za pomocą naczynia poziomego (6) doprowadza się ciecz z biurety (5) do kreski zerowej. Ciecz wypełniająca aparat jest to zakwaszony roztwór soli kuchennej zabarwiony dowolnym wskaźnikiem i nasycony acetylenem.
- 5) Po całkowitym zestawieniu aparatu i połączeniu naczynia reakcyjnego (1) z biuretą (5), rozluźnia się ściskacz Mohra, aby ciśnienie wewnątrz przyrządu zrównało się z otaczającym i ponownie doprowadza ciecz do kreski zerowej.
- 6) Przez odpowiednie ustawienie urządzenia (3) i (4) wprowadza się  $\text{CaC}_2$  do naczynia (1) zawierającego badaną substancję (rys. 3). Aby reakcja nie przebiegała zbyt gwałtownie,  $\text{CaC}_2$  dodaje się na początku małymi porcjami, a pod koniec intensywnie wstrząsa się naczynie z całą jego zawartością.

W czasie reakcji  $\text{CaC}_2$  z badaną wilgotną substancją przebiegającej wg schematu:

$$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2,$$

wydziela się acetylen, który wypiera z biurety (5) odpowiednią ilość cieczy.



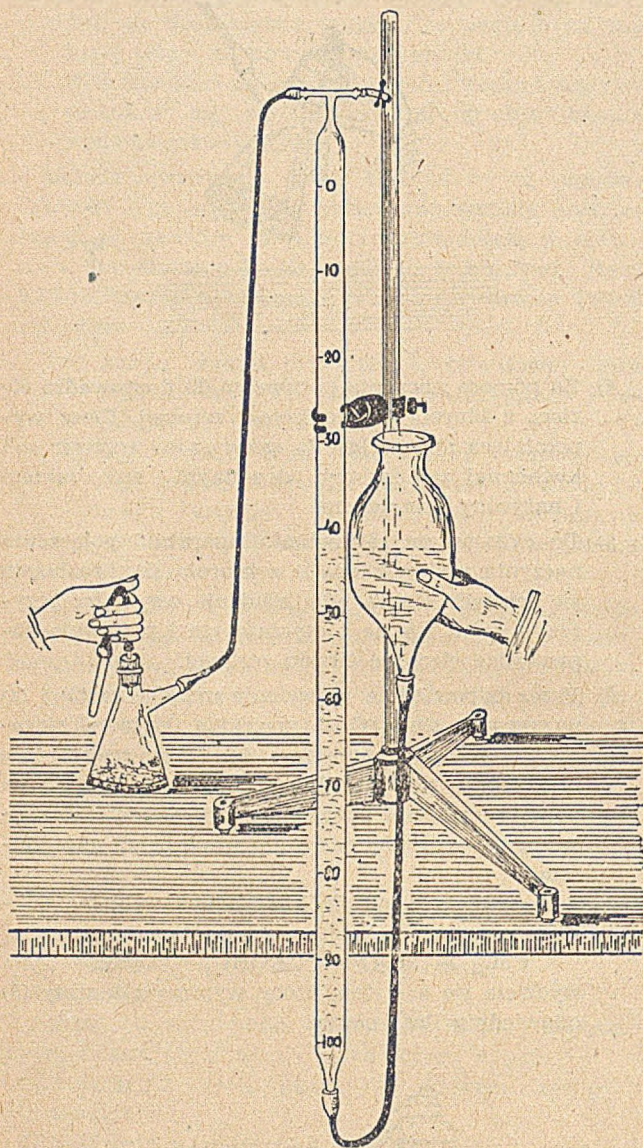
Rys. 3.

Koniec reakcji między  $\text{CaC}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  poznajemy po ustalonym poziomie cieczy w biurecie (5).

- 7) Mniej więcej po upływie 5 minut, gdy temperatura gazu wewnątrz aparatu zrówna się z otaczającą, doprowadza się do jednakowego poziomu cieczy w biurecie (5) i naczyniu (6) przez odpowiednią manipulację naczyniem poziomym (6).



- 8) Odczytuje się stan poziomu cieczy w biurecie oraz temperaturę i ciśnienie barometryczne (rys. 4).  
 9) Oblicza się objętość wydzielonego gazu w czasie reakcji, przelicza się ją na masę wody i jej procentową zawartość w badanej próbce.



Rys. 4

- 10) Przeprowadza się obliczenia wyniku badania niżej podanym sposobem: Z obliczeń stechiometrycznych wypadło, że 1 ml acetyleny w warunkach normalnych, tzn. przy 0°C i ciśnieniu 760 mm sł. Hg, odpowiada 0,001607 g H<sub>2</sub>O.

a) Aby obliczyć objętość gazu wydzielonego w czasie reakcji, mnożymy odczytaną na skali biurety wartość przez współczynnik kalibracji biurety:

$$V = b \cdot f$$

b — odczytana wartość w cm bieżących  
 f — współczynnik kalibracji biurety.

b) Otrzymaną objętość gazu V ml w warunkach dowolnych sprowadzamy do objętości V<sub>0</sub> ml w warunkach normalnych, tzn. 0°C i 760 mm sł. Hg, na podstawie wzoru:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot p}{(273 + t) \cdot 760}$$

V — obj. acetyleny w warunkach dowol. w ml

p — ciśn. bar. w mm sł. Hg

t — temp. otoczenia w °C

c) Zredukowaną objętość acetyleny V<sub>0</sub> ml przelicza się na masę wody zawartej w badanej substancji wg następującego wzoru:

$$m = V_0 \cdot 0.001607$$

V<sub>0</sub> — zredukowana obj. acetyleny ml

m — masa H<sub>2</sub>O w gramach.

d) Procentową zawartość wody badanej próbki obliczamy wg wzoru:

$$w \% = \frac{m : 100}{a}$$

a — ilość g badanej substancji

m — masa H<sub>2</sub>O w gramach.

W czasie opracowywania tej metody zostały zbadane wstępnie możliwości rozszerzenia jej zastosowania na szereg substancji nie wchodzących w zasięg prac programowych ITK. Między innymi zostały przeprowadzone próby oznaczania zawartości wody w niektórych artykułach spożywczych: maśle śmietankowym, twarogu, serze, mące, pieczywie i mydle. Zostały przeprowadzone próby oznaczania w półfabrykatkach przemysłu celulozowego i papierniczego, w zaprawach murarskich itp. W wielu wypadkach wyniki były powtarzalne i niemal identyczne z oznaczeniami ustalonymi przez wyparowywanie w suszarce. Czas oznaczania łącznie z obliczeniem wyniku wynosił kilkanaście minut.

Ponieważ w wielu przypadkach szybkie oznaczanie wilgotności ma bardzo istotne znaczenie, wydaje się celowe zainicjowanie adaptacji tej metody dla innych potrzeb przemysłu i życia gospodarczego.

Jako przykłady takiego zastosowania mogą służyć:

Wprowadzenie jej do kontroli zawartości wody w nabiale przyjmowanym przez zlewnie, chłodnie i hurtownie. Da to możliwość szybkiego określenia jakości skupowanych produktów.

Należałoby również wypróbować możliwość zastosowania tej metody do oznaczania wilgotności w wędlinach, co może się przyczynić do uporządkowania technologii i produkcji przetworów mięsnych. Może okazać się celowe zastosowanie tej metody w suszarniach jarzyn, owoców, grzybów oraz w fabrykach konserw. Jak już było zaznaczone próby oznaczania wilgotności w ścierach i innych półfabrykatkach przemysłu papierniczego wypadły pomyślnie, toteż zastosowanie tej metody do ruchowej kontroli produkcji papieru i celulozy wydaje się być uzasadnione.

Przeprowadzone dorywczo próby zapraw cementowych wykazały możliwość oznaczania współczynnika wodno-cementowego bezpośrednio na budowach i w zakładach prefabrykacji.

Wstępnie wypróbowano oznaczanie wody w stolarce budowlanej i meblowej; otrzymane wyniki dają podstawę do przypuszczenia, że metodę tę można zastosować do potrzeb zakładów meblarskich i stolarni budowlanych. Duże zastosowanie może znaleźć ta metoda również w gospodarce magazynowej.

Niektóre towary, jak np. mydło, wysychają w czasie przechowywania, niektóre przybierają na wadze ze względu na pochłanianie wilgoci. Przy obrocie tego rodzaju towarami oraz przy ustalaniu remanentów są przyjmowane duże tolerancje wagowe, co utrudnia ściśle gospodarowanie i może być powodem do nadużyć.



W ITK nie próbowano oznaczania wilgotności zboża, co w razie pozytywnych wyników, może mieć duże zastosowanie w akcji skupu i magazynowania ziarna.

Przy badaniach hydrogeologicznych metoda ta umożliwi oznaczanie wilgotności z wierceń na miejscu poszukiwań w czasie trwania samych wierceń.

Nie przewiduje się szerszego zastosowania tej metody w zakładach ściśle chemicznych, gdyż posiadają one bogate wyposażenie laboratorium i fachowy personel i mogą stosować bardziej precyzyjne metody analizy technicznej.

Niesposób jest na tym miejscu zasugerować wszystkie możliwości zastosowania tej metody. Artykuł ten ma na celu wskazanie na szerokie możliwości zasto-

sowania szybkiej metody acetylenowej jako analizy technicznej. Należy zaznaczyć, że metoda acetylenowa nie jest uniwersalna; wstępne badania wykazały duże odchylenia przy oznaczaniu wilgotności węgla, jak również nie udaje się oznaczenie wilgotności szeregu substancji zawierających wodę krystaliczną.

ITK po szczegółowym przepracowaniu tej metody dla potrzeb przemysłów mineralnych i przeprowadzeniu szeregu wstępnych prób w zastosowaniu do innych potrzeb uważa pracę nad tą metodą dla siebie w zasadzie za zakończoną. Tym niemniej Instytut gotów jest pomóc innym placówkom, które chciałyby zastosować tę metodę do swoich potrzeb, przez dostarczenie rysunków aparatu ewentualnie jego prototypu i porady w opracowaniu instrukcji dostosowanych do specyficznych potrzeb zainteresowanych branż.

## Automatyka przemysłowa

H. Zarębski

W pierwszej połowie dziewiętnastego stulecia (1) kontrola produkcji zakładów przemysłu chemicznego ograniczała się przeważnie do wykonywania analiz i ważenia. Wzorując się na metodach kontroli, stosowanych przez elektrownie, zaczęto następnie wprowadzać w kotłowniach fabryk chemicznych pomiary ilości pary pobieranej przez poszczególnych odbiorców i kontrolę przebiegu spalania. W miarę rozwoju przemysłu chemicznego, zastosowania wysokich ciśnień i próżni, wysokich i niskich temperatur, operowania dużymi ilościami gazów i cieczy oraz wprowadzania nowych metod produkcji zaczęto stosować nowe sposoby kontroli, które miały na celu wskazywanie bieżąco właściwości fizycznych i chemicznych produktów, parametrów oraz ilości zużywanych surowców i energii. Zastosowanie na większą skalę aparatury kontrolno-pomiarowej zostało zapoczątkowane w przemyśle chemicznym w 1912 roku, a w hutnictwie dopiero w okresie od 1919 do 1921 roku.

Dążąc do podniesienia jakości produkcji, zwiększenia sprawności i wydajności aparatury, zmniejszenia kosztów wytwarzania, zwiększenia bezpieczeństwa pracy i niezawodności ruchu zaczęto w ostatnich trzydziestu latach wprowadzać coraz szerzej mechanizację i automatyzację procesów produkcyjnych.

Zastosowanie automatyzacji (2) ułatwiło prowadzenie złożonych procesów technologicznych, pozwoliło na zredukowanie ilości pracowników potrzebnych do obsługi urządzeń, umożliwiło zwiększenie wydajności aparatury, zmniejszyło zużycie materiałów i energii, zmniejszyło ilość braków i odpadków, zmniejszyło awaryjność, przedłużyło okresy międzyremontowe maszyn i urządzeń oraz zwiększyło rentowność przedsiębiorstw zautomatyzowanych w porównaniu z zakładami nie posiadającymi tego rodzaju urządzeń.

Wprowadzenie automatyzacji w kotłowniach zwiększa sprawność i zmniejsza zużycie prądu elektrycznego na własne potrzeby instalacji. Według Gerasimowa (2) sama tylko automatyczna regulacja spalania, zastosowana w dużych siłowniach, daje od 1 do 3% oszczędności paliwa.

Jak podaje E. Nickiewicz w miesięczniku „Za ekonomiju topliwa“ (N. 9 1948 rok) wydajność dwóch pie-

ców martenowskich w kuznieckim metalurgicznym kombinacie wzrosła po zautomatyzowaniu o 6,9 do 11,3%, a zużycie paliwa na tonę stali obniżyło się o 15,3 do 15,9%. Pomimo wzrostu wydajności jednocześnie zwiększyła się trwałość sklepień pieców o 10 do 19%. W magnitogorskim metalurgicznym kombinacie (3) zużycie paliwa w piecach zautomatyzowanych jest średnio mniejsze o 5,8% niż w niezautomatyzowanych, a wydajność ich jest wyższa o 3%. Dzięki zastosowaniu automatyki zużycie materiałów ogniotrwałych potrzebnych do naprawy pieców, zmniejszyło się o 13,3%.

Automatyzacja procesów produkcyjnych pozwala na znaczne zmniejszenie ilości obsługujących aparaturę pracowników, jednakże wymaga od nich znacznie wyższych kwalifikacji technicznych.

Zarówno regulacja automatyczna jak i całkowita automatyzacja skomplikowanych procesów są zwykle stosowane przy ciągłej produkcji o ustalonym przebiegu. Rozruch instalacji i praca przy obciążeniach mniejszych od normalnych jest kierowana ręcznie.

Urządzenia służące do automatyzacji procesów przemysłowych można sklasyfikować w następujący sposób:

- 1) regulatory automatyczne,
- 2) urządzenia do sterowania odległościowego,
- 3) urządzenia automatyczne zabezpieczające,
- 4) aparaty kontrolno-pomiarowe,
- 5) urządzenia automatycznie sterujące,
- 6) urządzenia blokujące,
- 7) sygnalizacja technologiczna,
- 8) sygnalizacja dyspozycyjna,
- 9) łączność.

Podstawą automatyzacji jest aparatura kontrolno-pomiarowa, która stanowi wstępne stadium poprzedzające automatyzację.

Najważniejszą rolę spośród urządzeń używanych do automatyzacji procesów produkcyjnych odgrywają regulatory samoczynne. Zadanie regulatorów automatycznych polega na utrzymaniu regulowanej wielkości w określonych granicach lub zmianie wielkości regulowanej w określony sposób. Do pierwszego rodzaju



należą regulatory utrzymujące stałe ciśnienie, temperaturę, natężenie przepływu, wilgotność, poziom cieczy, stosunek ilości gazów, wartość opałową gazów itp. Do drugiego rodzaju należą regulatory programowe, na przykład regulatory temperatury powodujące wzrost temperatury w piecu z określoną szybkością, utrzymujące w ciągu ustalonego czasu stałą temperaturę, a następnie powodujące stygnięcie pieca wraz z wsadem z zadaną szybkością.

Rozwój teorii regulacji automatycznej w ciągu ostatnich kilkunastu lat umożliwia obliczanie prostszych zagadnień regulacji ułatwiając projektowanie oraz uruchamianie i badanie urządzeń regulujących, co sprzyja coraz szerszemu stosowaniu i racjonalnemu wykorzystaniu regulacji automatycznej dla celów przemysłowych. Urządzenia służące do sterowania na odległość stanowią nieodłączną część zautomatyzowanych instalacji. Mają one za zadanie zmianę na odległość położenia zasuw, zaworów, przepustnic, włączania i wyłączania pomp, dmuchaw i innych agregatów. Napęd urządzeń sterujących może być elektryczny, hydrauliczny lub pneumatyczny. Przy dużych odległościach od punktu dyspozycyjnego do organu sterowanego używa się przeważnie przekładników słaboprądowych, a znacznie rzadziej silnoprądowych (4). W wypadku zastosowania automatycznego regulatora hydraulicznego, używa się w charakterze urządzenia rezerwowego do ręcznej regulacji również urządzenia sterującego hydraulicznego. Przy regulatorach pneumatycznych stosuje się równolegle sterowanie odległościowe pneumatyczne. W instalacjach sterujących elektrycznych używa się do napędu przeważnie silników elektrycznych, a znacznie rzadziej mechanizmów elektromagnetycznych.

Urządzenia sterujące odległościowe umożliwiają szybkie wyłączenie lub włączenie przez dyspozytora lub dyżurnego ruchu poszczególnych agregatów lub odcinków rurociągów w razie awarii, ułatwiają ręczną regulację aparatów w razie uszkodzenia automatycznego regulatora, umożliwiają ręczne sterowanie w czasie rozruchu lub przy pracy z obciążeniem mniejszym od normalnego.

W zależności od odległości między punktem dyspozycyjnym a organem sterowanym stosuje się urządzenia telemetryczne różnej konstrukcji. Zwykle odległości te wynoszą od kilkuset metrów do kilku kilometrów. W przemyśle energetycznym współpracują ze sobą liczne elektrownie i podstacje transformatorowe odległe od siebie nieraz o kilkadziesiąt lub nawet powyżej stu kilometrów i w tych warunkach zadania stawiane telemetrii są znacznie trudniejsze i wymagają zastosowania innych niż zwykle metod i rozwiązań.

Duże znaczenie z punktu widzenia utrzymania ruchu i bezpieczeństwa mają urządzenia zabezpieczające. Przeciwdziałają one powstawaniu uszkodzeń, a w wypadku awarii sygnalizują lub automatycznie wyłączają uszkodzone agregaty, aparaty, maszyny lub odłączają uszkodzone odcinki rurociągu od czynnej sieci. Sygnalizowanie lub wyłączanie agregatów w razie przekroczenia dopuszczalnej temperatury, ciśnienia, stężenia lub ilości obrotów ma charakter zapobiegawczy. W razie uszkodzenia aparatury lub maszyn zadanie urządzeń zabezpieczających polega na:

- a) sygnalizowaniu awarii,
- b) wykryciu miejsca uszkodzenia,

- c) zmniejszeniu ilości cieczy lub gazów uchodzących w miejscu uszkodzonym,
- d) zlokalizowaniu wypadku i zabezpieczeniu przed zniszczeniem znajdujących się w pobliżu urządzeń.

Zastosowanie urządzeń zabezpieczających przeciwdziała we właściwym czasie powstawaniu uszkodzeń, a w wypadku gdy nastąpiła awaria ogranicza jej skutki i ułatwia szybką naprawę.

Urządzenia automatyczne zabezpieczające mogą być podzielone na następujące cztery grupy (5):

1. Maksymalne zabezpieczenia działające po przekroczeniu przez dany parametr dopuszczalnego maksimum.

2. Minimalne zabezpieczenia działające z chwilą przekroczenia przez dany parametr dopuszczalnego minimum.

3. Różnicowe zabezpieczenia działające po odchyleniu się poza zasięg dopuszczalnych granic różnicy parametrów, np. temperatur, ciśnień, ciągłości strugi w rurociągu itp.

4. Kombinowane zabezpieczenia, posiadające jednocześnie własności kilku wymienionych poprzednio rodzajów zabezpieczeń.

W miarę zastępowania ręcznego kierowania procesami produkcyjnymi przez kierowanie automatyczne, co jest połączone ze zmniejszeniem ilości pracowników nadzorujących, staje się konieczne stosowanie urządzeń zabezpieczających. Dla zapewnienia niezawodności działania urządzeń zabezpieczających powinny one być zasilane energią zupełnie niezależnie od urządzeń regulujących.

Turbiny parowe są zaopatrzone w automatyczne zabezpieczenia, które działają w razie przekroczenia dopuszczalnej ilości obrotów, osiowego przesunięcia wirnika lub spadku próżni. O ile odchylenia od normalnych warunków pracy są tak znaczne, że mogą spowodować uszkodzenie, wówczas odpowiedni przekładnik zatrzymuje turbinę. Bardzo ważną rolę odgrywają zabezpieczenia samoczynne cieplne działające w razie pęknięcia rur w kotłach, wymiennikach ciepła lub podgrzewaczach. Racjonalne zabezpieczenie automatyczne rurociągów zwiększa niezawodność ruchu i zmniejsza koszty eksploatacji, ułatwia kontrolę rurociągów ułożonych w ziemi oraz przedłuża ich żywotność.

Pierwszym etapem i podstawą, na której jest rozbudowywana automatyzacja procesów produkcyjnych, jest dobrze zorganizowana i odpowiednio wyposażona w aparaturę kontrolno-pomiarową kontrola produkcji.

Kontrola produkcji w obrębie poszczególnych odcinków fabrycznych ma na celu rejestrowanie zużycia energii, pary, wody, sprężonego powietrza, surowców i materiałów oraz sprawdzanie w sposób ciągły przebiegu procesów technologicznych. Stała kontrola produkcji pod względem fizycznym i chemicznym ułatwia badanie przebiegu procesów w czasie, umożliwia wykrywanie odchylenia od założonego reżimu, jest pomocna do zwiększania wydajności i sprawności urządzeń oraz podniesienia jakości produkcji. Wykryte we właściwym czasie odchylenia od przewidzianego przebiegu procesu umożliwiają szybkie usuwanie błędów, przeszkód i uszkodzeń.



Z punktu widzenia całości zakładu aparatura kontrolno-pomiarowa ułatwia kierownictwu koordynację pracy poszczególnych oddziałów, kontrolę wydajności stosowanych metod i wykonania planu.

Obniżenie kosztów wytwarzania w dużych zakładach wymaga stałej kontroli bilansów materiałowych i energetycznych. Danych potrzebnych do obliczania tych bilansów dostarcza codziennie kierownictwo zakładu kontrola produkcji.

Do kontroli produkcji używane są prawie wyłącznie aparaty pomiarowe rejestrujące. Jeżeli regulator automatyczny tworzy jedną całość z przyrządem pomiarowym, to ten ostatni jest wyposażony w mechanizm rejestrujący.

Omawiając urządzenia służące do automatyzacji procesów przemysłowych nie można pominąć przyrządów samoczynnie włączających i wyłączających czynne okresowo rezerwowe agregaty, pompy, dmuchawy lub rurociągi. Tego rodzaju urządzenia mogą być zaliczone w pewnych wypadkach do automatycznie sterujących, a w innych do urządzeń regulujących z dużą strefą nieczułości.

W celu zapobieżenia ewentualnym omyłkom, które mogłyby powstać przy włączaniu i wyłączaniu mechanizmów, stosuje się urządzenie blokujące. W instalacjach regulowanych automatycznie istnieje również możliwość ręcznej regulacji. Należy w tym wypadku przewidzieć urządzenie blokujące, które uniemożliwi jednoczesne sterowanie organem regulującym w jednym kierunku przez regulator automatyczny, a w kierunku odwrotnym — przez urządzenie ręczne. Można uniknąć tego rodzaju wadliwego działania albo przez zastosowanie przelącznika łączącego organ regulujący z regulatorem automatycznym lub z mechanizmem do regulacji ręcznej, albo też przy pomocy urządzenia, które automatycznie odłącza organ regulujący od regulatora z chwilą rozpoczęcia regulacji ręcznie. Urządzenia blokujące odgrywają również ważną rolę jako zabezpieczenia w razie awarii. W tym wypadku powodują one automatycznie kolejne wyłączenie odnośnych mechanizmów, odcinków rurociągów i aparatury.

W celu zapewnienia niezawodności ruchu, mechanizmy blokujące są napędzane siłą ciężkości, energią pobieraną z niezależnego źródła, na przykład z akumulatorów lub energią medium płynącego przez aparaturę. Zasilanie automatycznych urządzeń blokujących prądem elektrycznym z sieci nie jest wskazane ze względu na to, że w razie przerwy w dopływie prądu urządzenia blokujące zawiodą. Dobre funkcjonowanie zautomatyzowanej instalacji jest w dużym stopniu zależne od racjonalnego rozwiązania sygnalizacji technologicznej. W zależności od przeznaczenia rozróżnia się trzy zasadnicze rodzaje sygnalizacji technologicznej: sygnalizacja zapobiegawcza, awaryjna i kontrolna. Sygnalizacja zapobiegawcza uprzedza o przekroczeniu dopuszczalnych granic parametrów, których dalsza zmiana w tym samym kierunku mogłaby zakłócić przebieg procesu lub spowodować uszkodzenie aparatury. Sygnalizacja zapobiegawcza jest zwykle uzupełnieniem aparatury kontrolno-pomiarowej lub innych rodzajów urządzeń automatycznych. Zadanie sygnalizacji awaryjnej polega na alarmowaniu w razie wyłączenia z ruchu jakiegoś uszkodzonego agregatu. Sygnalizacja awaryjna jest zwykle związana z urządzeniami zabezpieczającymi i działa z nimi jednocześnie.

Sygnalizacja kontrolna automatycznie informuje na odległość o tym, które z mechanizmów są czynne, a które wyłączone oraz wskazuje położenie zasuw, zaworów odcinających i wyłączników. Sygnalizacja kontrolna ma największe zastosowanie przy sterowaniu na odległość mechanizmów i urządzeń nie wyposażonych w aparaturę kontrolno-pomiarową. Urządzenia alarmowe i sygnalizujące są wykonywane jako świetlne, dźwiękowe lub świetlno-dźwiękowe. Sygnalizacja kontrolna jest zwykle świetlna, a sygnalizacja zapobiegawcza i awaryjna jest świetlno-dźwiękowa. W sygnalizacji świetlno-dźwiękowej sygnał dźwiękowy jest wyłączany ręcznie, a sygnał świetlny wyłącza się automatycznie po usunięciu uszkodzenia, które go wywołało. Działanie sygnalizacji automatycznej powinno być okresowo sprawdzane za pomocą przycisków umożliwiających ręczne włączanie sygnalizacyjnych żarówek i sygnałów dźwiękowych.

Niezależnie od sygnalizacji technologicznej istnieje sygnalizacja dyspozycyjna przeznaczona do przekazywania często powtarzających się typowych sygnałów, które są wymieniane pomiędzy różnymi punktami sieci dyspozycyjnej. Sygnalizacja dyspozycyjna jest zwykle świetlna lub świetlno-dźwiękowa.

Omawiając sygnalizację nie można pominąć sygnalizacji przeciwpożarowej oraz bezpieczeństwa pracy i higieny.

Jako przykład sygnalizacji bezpieczeństwa pracy i higieny mogą służyć urządzenia uprzedzające o obecności w powietrzu gazów, których stężenie bliskie jest granicy, po przekroczeniu której grozi wybuch lub niebezpieczeństwo zatrucia.

Do sygnalizacji świetlnej używa się przeważnie różnego rodzaju lamp i ekranów. W razie potrzeby sygnalizacja świetlna jest zaopatrzona w urządzenia blokujące, które pozwalają na wyłączenie sygnału dopiero po naprawieniu uszkodzenia. W celu zmniejszenia ilości lamp sygnalizujących umieszczonych na tablicach opracowano metody, które umożliwiają odbieranie większej ilości rodzajów sygnałów niż ilość posiadanych lamp. Na przykład można wskazywać pięć różnych poziomów cieczy w zbiorniku przy pomocy dwóch lamp różnego koloru. Różnym wysokościami poziomu cieczy odpowiadają następujące sygnały świetlne:

- 1) obie żarówki są zgaszone,
- 2) osłabione żarzenie się lub miganie pierwszej żarówki,
- 3) osłabione żarzenie się lub miganie drugiej żarówki,
- 4) normalne żarzenie się pierwszej żarówki,
- 5) normalne żarzenie się drugiej żarówki.

Uzupełnieniem urządzeń służących do automatyzacji procesów są środki łączności zapewniające szybkie i niezawodne porozumiewanie się ze sobą rozmaitych punktów dyspozycyjnych i operacyjnych. Sprawne działanie łączności ma pierwszorzędne znaczenie w czasie normalnego biegu pracy zakładu, a jeszcze większe — w razie powstania zaburzeń w przebiegu produkcji lub awarii. Pod względem przeznaczenia rozróżnia się następujące rodzaje łączności przemysłowej: dyspozycyjna, operacyjna, administracyjno-gospodarcza i specjalna.



Dla instalacji cieplnych, hydraulicznych i ciec elektrycznej często wykonuje się tablice sygnalizacyjne z uwidocznionymi na nich schematami świetlnymi. Na tablicy są uwidocznione świetlne za pomocą umownych oznaczeń poszczególne agregaty, aparatura produkcyjna, zasuwy, zawory itp. Rurociągi są zaznaczone różnokolorowymi świetlnymi liniami w zależności od tego, czy płynie nimi para, gaz, woda, czy inne ciecze. Czynna aparatura produkcyjna, rurociągi, zasuwy i zawory są oświetlane na tablicy. W razie awarii urządzenia zabezpieczające zamykają automatycznie zawory i zasuwy odcinając odpowiednie rurociągi i wyłączając poszczególne agregaty. Jednocześnie działa sygnalizacja świetlna. Na schemacie gasną żarówki oświetlające wyłączone agregaty, rurociągi i organy odcinające. Tego rodzaju tablice sygnalizacyjne służą również do automatycznego potwierdzenia wykonania poleceń danych z centrali dyspozycyjnej.

Spotykane do niedawna poglądy, że aparatura kontrolno-pomiarowa i regulująca jest niepotrzebnym zbętkiem, na który mogą sobie pozwolić jedynie wielkie zakłady przemysłowe, należy już dzisiaj do przeszłości. Korzyści wypływające dla zakładu z dobrze funkcjonującej kontroli produkcji lub częściowej automatyzacji są zupełnie niewspółmierne z kosztem nabycia, zainstalowania, konserwacji i obsługi tej szybko amortyzującej się aparatury. Ilość i rodzaj aparatury pomiarowej i stopień zautomatyzowania zakładu powinny pod względem technicznym, ekonomicznym i bezpieczeństwa odpowiadać wielkości zakładu, rodzajowi produkcji oraz jej wartości. Możliwość uzyskania przy pomocy aparatury kontrolno-pomiarowej, regulującej i urządzeń zabezpieczających wysokiej wydajności i sprawności aparatury chemicznej, dużej niezawodności ruchu oraz spokojnej i bezpiecznej pracy nie przerywanej wybuchami i awariami jest rzeczą wielkiej wagi dla kierownictwa zakładu i załogi. Zastosowanie aparatów rejestrujących umożliwia zarówno kontrolę kierownictwu jak i samokontrolę pracownikom, którzy starają się wystrzegać niedopatrzeń rejestrowanych na taśmie aparatu. Zakres automatyzacji oraz wybór urządzeń służących do kontroli i automatyzacji jest zależny od metod produkcji, jej wielkości, rodzaju aparatury chemicznej oraz od tego, w jakim stopniu zamierzamy zwiększyć wydajność, sprawność aparatury, jakość produkcji, bezpieczeństwo i higienę pracy, przedłużyć żywotność aparatury produkcyjnej oraz w jakim stopniu pragniemy obniżyć koszty wytwarzania.

Koszt nabycia i zainstalowania aparatury kontrolno-pomiarowej regulującej i sterującej można wyrazić procentowo w stosunku do ogólnej wartości aparatury chemicznej. Vilbrandt (6) podaje następujący procentowy koszt aparatury pomiarowej dla różnych rodzajów produkcji.

Jak wynika z podanej tablicy koszt aparatury kontrolno-pomiarowej i regulującej waha się przeważnie w granicach od 2 do 4% kosztu aparatury chemicznej

z wyjątkiem przemysłu farmaceutycznego, gdzie osiąga 15%.

Rodzaj produkcji	Koszt aparatury kontrolno-pomiarowej regulującej wyrażony w % kosztu aparatury produkcyjnej
1. Wytwórnice etylenu	4
2. Wytwarzanie wiskozy	2,9
3. Wytwórnice syntetycznego amoniaku	3,2
4. Wytwarzanie kwasu siarkowego metodą kontaktową	3
5. Wytwórnice kwasu azotowego	2
6. Wytwórnice kwasu solnego	1,9
7. Wytwórnice superfosfatu	znikomo mały
8. Wytwórnice styrenu	4
9. Wytwórnice farmaceutyczne	15
10. Wytwórnice mydła	2 ÷ 3,2
11. Elektrolityczne rafinowanie metali nieżelaznych	0,91
12. Wytwórnice wapna	0,45
13. Wytwórnice celulozy	3
14. Wytwórnice tekstylne	1,5

Automatyzacja przemysłu daje znaczne korzyści, zarówno techniczne jak i ekonomiczne, które można ująć w następujących słowach: osiągnięcie możliwie najwyższej jakości produktu przy możliwie najniższych kosztach wytwarzania. Jednakże stosowanie na większą skalę automatyzacji jest tylko wówczas celowe i możliwe, gdy są spełnione następujące warunki: ciągłość produkcji, ustalony reżim technologiczny, dostawa surowców o ściśle określonych własnościach fizykochemicznych oraz odpowiednio wyszkolony personel nadzorczy. Zadanie tego personelu polega na obsłudze, konserwacji, naprawie i strojeniu automatyki. Automatyka pozbawiona fachowego nadzoru, może przynieść więcej szkody niż pożytku.

#### Literatura

1. P. Gmelin i I. Krönert. Der Chemie-Ingenieur Band II. Physikalische Kontroll und Regulierung des Betriebes Erster Teil. Leipzig Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H. 1932
2. S. Gerasimow, E. Dudnikow i S. Czistiakow. Awtomaticzeskoje regulirowanie kotelnych ustanowok. Gosudarstwiennojje Energiteczeskoje Izdatelstwo, Moskwa 1950 Leningrad.
3. N. Toperwerch i M. Szerman. Izmeritelnyje i regulirujuszczije pribory na metalurgiczeskich zawodach. Metallurgizdat 1951 Moskwa.
4. W. Małow. Telemechanika w energetycznych systemach. Gosudarstwiennojje Energiteczeskoje Izdatelstwo, Moskwa 1951 Leningrad.
5. Ł. Cikerman. Zaszczita napornych truboprowodow. Izdatelstwo Ministerstwa Komunalnogo Choziajstwa SSSR Moskwa 1950 Leningrad.
6. F. Vilbrandt. Chemical engineering plant design. Mc Graw-Hill Book Company Inc. New York, Toronto, London 1949.

*Inżynierowie i technicy — czerpcie doświadczenia z bogatych osiągnięć techniki radzieckiej.*



# Nowe wydanie Kalendarza Chemicznego

Z. Bańkowski

Szeroki ogół chemików przyjmie z niewątpliwym zainteresowaniem wiadomość, że już za rok ukaże się na półkach księgarskich nowe, całkowicie przerobione i prawie trzykrotnie rozszerzone wydanie Kalendarza Chemicznego. Realizując to podstawowe dzieło Państwowe Wydawnictwa Techniczne, w ścisłej współpracy ze Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, kontynuują tradycję tegoż Stowarzyszenia — wydawcy dotychczasowych edycji kalendarza.

W okresie międzywojennym zbiorowym wysiłkiem Stowarzyszenia, Komitetu Redakcyjnego i zespołu autorskiego, mimo nader skromnych środków, zapoczątkowano to cenne wydawnictwo. Pierwsze wydanie Kalendarza Chemicznego ukazało się w r. 1934 w bardzo ograniczonym nakładzie i o skromnej objętości. Tuż przed wybuchem wojny zrealiowano w r. 1939 drugie wydanie pod redakcją inż. T. Brzozowskiego w niewiele tylko zwiększonej objętości.

Po dziesięcioletniej przerwie w r. 1950 Stowarzyszenie oddało do rąk polskich chemików trzecie z rzędu, a pierwsze w Odrodzonej Polsce, wydanie Kalendarza Chemicznego. Edycja ta zaktualizowana i rozszerzona w stosunku do wydań przedwojennych (920 stron formatu B6, co odpowiada 68 arkuszom wydawniczym) zachowała jednak ogólny układ poprzedni. Wynikało to z konieczności szybkiego oddania zupełnie wyczerpanego dzieła do rąk polskiego czytelnika. To trzecie wydanie opracowane pod redakcją zmarłego w tym roku prof. inż. E. Bergera ukazało się w nakładzie 13 000 egz. i bardzo szybko zostało rozsprzedane, świadcząc o wielkiej potrzebie tego rodzaju wydawnictwa.

Departament Techniki PKPG włączył do planu wydawniczego PWT reedycję Kalendarza. Pierwsze prace organizacyjne podjęto jesienią 1951 roku.

Wyłoniono Komitet Redakcyjny i Kolegium Redakcyjne, którego skład podawano w październikowym zeszycie „Przemysłu Chemicznego“.

Do współpracy zaproszono również ponad 70 osobowy zespół autorski rekrutujący się spośród czołowych specjalistów — przedstawicieli naszego świata naukowego i technicznego. W chwili obecnej autorzy nadsyłają już zupełnie nowe opracowania poszczególnych działów Kalendarza, które po dwukrotnym zopiniowaniu zostaną zaakceptowane do druku przez Komitet i Kolegium Redakcyjne. Tom pierwszy Kalendarza — część ogólna o objętości 80 arkuszy wydawniczych ukaże się w grudniu 1953 r., tom drugi — część technologiczna o objętości 100 arkuszy wydawniczych wyjdzie z druku o trzy miesiące później. Nakład dzieła wyniesie nie mniej niż 25 000 egzemplarzy. Zastosowany będzie format A5, czcionka — non-parel.

Tak więc, zamiast pierwotnej koncepcji wydania kolejnej edycji Kalendarza z niewiele rozszerzonym materiałem i w niezmiennym układzie, postawiono sobie ambitne zadanie stworzenia dzieła polskiego, które stanie na poziomie wydawnictw obcojęzycznych tego typu. Planuje się prowadzenie pracy wydawniczej nad Kalendarzem w sposób permanentny, aby

co 3 lata mogły się ukazywać nowe, całkowicie zaktualizowane dalsze wydania, coraz lepiej dostosowane do bieżących potrzeb pracowników przemysłu i nauki. Realizacja tych zamierzeń stała się obecnie możliwa dzięki stworzeniu i dynamicznemu rozwojowi w Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej wielkich instytucji wydawniczych wypuszczających corocznie po kilkaset książek technicznych o kilkumilionowym nakładzie ogólnym. Instytucje te rozporządzają odpowiednimi środkami oraz kadrami naukowymi i technicznymi, aby zainicjowaną przez nie realizację podobnych wieloarkuszowych dzieł podstawowych doprowadzić w szybkim tempie do końca.

Znaczenia kalendarza nie trzeba udowadniać. Przeznaczony dla wszystkich chemików stanowi on poradnik niezbędny w codziennej pracy dla techników i inżynierów zatrudnionych w przemyśle, dla pracowników naukowych i studentów.

Do kalendarza sięgamy stale wszyscy, aby znaleźć lub skontrolować potrzebny nam wzór, wyszukać odpowiedni materiał liczbowy, uprościć sobie obliczenia, wreszcie — odświeżyć swoje wiadomości. Poza upraszczaniem nam pracy, kalendarz spełnia jeszcze jedno ważne zadanie. Będąc stale w użytku ogółu chemików przyczynia się do ujednolicenia wśród nich stosowanej terminologii, oznaczeń i jednostek. Kalendarz oparty na najnowszych normatywach i terminologii spełnia doniosłą rolę dydaktyczną. Nowe wydanie Kalendarza przyczyni się np. do spopularyzowania nowego słownictwa związków organicznych, które będzie konsekwentnie zastosowane w całym dziele. Nie będzie można jeszcze zastosować w najbliższym wydaniu Kalendarza dyskutowanego obecnie projektu słownictwa związków nieorganicznych, gdyż wymaga ono pilnie radykalnej reformy. Zostanie to niewątpliwie wyrównane w następnym wydaniu Kalendarza.

Rozszerzając znacznie zamieszczony materiał, tak przez zwiększenie ogólnej objętości, jak i przez dążenie do ograniczenia do minimum tekstu słownego na rzecz tekstu tabelarycznego, wykresów, rysunków i schematów, położono duży nacisk na trafny dobór najpotrzebniejszego materiału oraz na przejrzysty układ ułatwiający czytelnikowi odszukanie potrzebnych wiadomości. Zastosowany będzie dziesiętny system podziału materiału na działy i poddziały. Na początku tomu znajdzie się szczegółowy spis treści całego Kalendarza. Przed każdym nowym działem powstórzony będzie dokładny spis treści tego działu na stronie ze sztywnego kolorowego kartonu. Na końcu Kalendarza znajdzie się bardzo szczegółowy skrowidz rzeczowy. W treści zastosowana będzie pagina żywa ułatwiająca czytelnikowi odszukanie potrzebnego pojęcia, zwłaszcza w przypadku wielostronicowej tablicy z nazwami ułożonymi w porządku alfabetycznym.

C z ę ś ć o g ó l n a K a l e n d a r z a (tom I o objętości 80 ark. wyd.) będzie miała charakter zbliżony do typowych kalendarzy obcojęzycznych i w swych sześciu działach da konspekt najniezbędniejszych informacji i wiadomości z zakresu chemii teoretycznej i doświadczalnej.



W krótkim dziale 1 — *informacyjnym* — znajdują się rozdziały następujące: struktura organizacyjna przemysłu chemicznego; szkolnictwo chemiczne średnie i wyższe; instytuty badawcze, stowarzyszenia i instytucje (PAN, PTCh, PTF, NOT, SITPCh, PKN, PWN, PWT, ZZPPCh itp.); biblioteki, czasopisma i skróty bibliograficzne; dziesiętny system klasyfikacji.

W następnym dziale 2 — *ogólnym* — podane będą kolejno: wielkości i jednostki; tablice i wzory matematyczne; wzory fizyczne i główne stałe fizyczne; następnie znajdują się tablice różnych mechaniczno-termicznych i dynamicznych własności związków chemicznych i materiałów użytkowych (gęstość, ciężar nasypowy, naturalny kąt zsypania, rozszerzalność, ściśliwość, wartości krytyczne dla gazów i par, rozpuszczalność, prężność pary i temperatura wrzenia, temperatura topnienia i przejścia, ciepło właściwe, entalpia i entropia, lepkość, współczynnik dyfuzji, granice wybuchowości, temperatura zapłonu, przewodnictwo cieplne, przewodnictwo elektryczne itp.); na końcu działu zebrane będą dane pomocnicze w technice pomiarowej.

Dział 3 — *fizykochemiczny* — będzie posiadał rozdziały następujące: budowa materii; koloidy; zasady ogólne; własności fizyczne a budowa cząsteczki; termodynamika chemiczna; termochemia, statyka chemiczna; równowaga w układach wielofazowych, roztwory rozcieńczone; kinetyka chemiczna; elektrochemia. Ujęcie materiału różni się będzie od ujęcia w wydaniu z r. 1950 przez ograniczenie do minimum tekstu słownego i podanie dużej liczby tablic własności termodynamicznych i innych stałych fizykochemicznych substancji.

W kolejnym dziale 4 — *własności związków nieorganicznych* — omówione będą na wstępie własności pierwiastków chemicznych i zasady terminologii związków nieorganicznych. Główną częścią działu będzie tablica zasadniczych własności fizycznych i chemicznych związków nieorganicznych (nazwa, wzór chemiczny, ciężar cząsteczkowy, barwa i układ krytalograficzny, współczynnik załamania, ciężar właściwy, temperatura topnienia i wrzenia, rozpuszczalność w wodzie zimnej, gorącej i w innych rozpuszczalnikach). W tablicy będzie omówione około 2000 związków nieorganicznych oraz soli kwasów organicznych i niektórych pochodnych organicznych (Kalendarz z r. 1950 podawał tylko 500 związków).

W najobszerniejszym dziale 5 — *własności związków organicznych* — zawarte będą kolejne poddziały: nowe słownictwo związków organicznych opracowane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne; pierścienie karbocykliczne i heterocykliczne; wykaz ważniejszych rodników; tablica głównych własności fizycznych i chemicznych związków organicznych: nazwa, wzór strukturalny, literatura, ciężar cząsteczkowy, temperatura topnienia i wrzenia, ciężar właściwy, współczynnik załamania, charakterystyka; (tablica ta obejmie około 3000 związków organicznych wobec 800 związków podanych w Kalendarzu z r. 1950); tablica temperatur topnienia; tablica temperatur wrzenia; tablica wzorów sumarycznych; witaminy i hormony.

Dział 6 — *analityczny* — będzie najbardziej odbiegał od analogicznego działu w poprzednim wydaniu Kalendarza. Obok klasycznej analizy jakościowej znajdzie się analiza kropłowa z użyciem odczynników organicznych. Oprócz analizy ilościowej (wagowej i

miareczkowej) podane będą nowoczesne metody instrumentalne: metody elektrometryczne (potencjometria, konduktometria, pH—metria), analiza kolorymetryczna (fotometryczna), analiza chemiczna spektrowa, polarografia i amperometria. Ponadto znajdują się w nowej edycji jakościowa i ilościowa analiza organiczna, analiza techniczna oraz podstawy projektowania, urządzenia i zaopatrzenia laboratorium analitycznego.

Część technologiczna Kalendarza obejmująca działy od 7 do 16 (tom II o objętości 100 ark. wyd.) zapoczątkowana w poprzednich edycjach, a szeroko rozwinięta w przygotowywanym wydaniu Kalendarza stanowi jego cechę charakterystyczną, która odróżnia nasze wydawnictwo od analogicznych dzieł obcojęzycznych. Wydany w 1951 r. przez Goschimizdat trzytomowy Sprawocznik Chimika ujmuje w zasadzie (poza krótkim rozdziałem z dziedziny chemii technicznej) jedynie materiał zawarty w omówionym tomie I polskiego Kalendarza (jakkolwiek w sposób znacznie obszerniejszy). Również kalendarze chemiczne: niemiecki, angielski i amerykański nie zawierają działu technologicznego. Koncepcja polska połączenia w jednym dziele materiału zwykle zamieszczanego w typowych kalendarzach chemicznych z materiałem zazwyczaj zawartym w odrębnych poradnikach inżynierii chemicznej już w przeszłości zdała pomyślnie egzamin. W obecnie przygotowywanym wydaniu, wobec rozrostu całego dzieła, część technologiczna zostanie wyodrębniona w osobny tom Kalendarza. Jak w wydaniu poprzednim znajdują się tu wiadomości z materiałoznawstwa, maszynoznawstwa i inżynierii chemicznej, jednak odmiennie ujęte i usystematyzowane. Przybędą zupełnie nowe działy: energetyki, elektrotechniki, a przede wszystkim oryginalnie i nowocześnie ujęte działy ogólnych zagadnień technologicznych, nieorganicznych i organicznych procesów jednostkowych oraz schematy technologiczne ponad stu głównych procesów nieorganicznych i organicznych. Zamkną ten tom wiadomości z towaroznawstwa oraz bezpieczeństwa i higieny pracy.

Po zrealizowaniu przedstawionego wydawnictwa i otrzymaniu o nim uwag i dezyderatów naszego świata technicznego można będzie nakreślić dalsze linie rozwojowe przyszłych wydań Kalendarza. Już dziś zdaje się nie ulegać wątpliwości, że wobec szybko wzrastającej roli przemysłu chemicznego w gospodarce narodowej pracownicy naszego przemysłu żądać będą dalszego powiększenia treści części ogólnej Kalendarza, a przede wszystkim dalszej rozbudowy jego części technologicznej. Można się spodziewać, że nowoczesne ujęcie technologii chemicznej od strony procesów jednostkowych i podstawowych zagadnień inżynierii chemicznej upowszechni się coraz bardziej i będzie górować zdecydowanie nad dawnym opisowym ujęciem poszczególnych technologii branżowych. W konsekwencji należy w przyszłości przewidywać potrzebę dalszego znacznego rozszerzenia materiału, który przygotowujemy obecnie do części technologicznej Kalendarza. Zajdzie też być może, konieczność dodania tomu trzeciego dającego przegląd poszczególnych technologii branżowych w najbardziej skondensowanym ujęciu.

Szczegółowy przegląd treści II tomu Kalendarza podajemy poniżej:



Dział 7 — *energetyka* — obejmie następujące zagadnienia: paliwa; klasyfikacja węgla kamiennych; spalanie; woda do zasilania kotłów parowych; woda dla przemysłu chemicznego i ścieki.

W dziale 8 — *materiałoznawstwo* — omówione będą tematy: metale i stopy; korozja tworzyw; ochrona powierzchni przed korozją, materiały ceramiczne; szkło i emalie; zaprawy i cement; drewno; masy plastyczne; kauczuk naturalny i syntetyczny; skóry, pasy i uszczelki; inne materiały uszczelniające.

Dział 9 — *maszynoznawstwo ogólne* — będzie zawierał rozdziały następujące: wytrzymałość materiałów; części maszyn; paleniska i generatory; urządzenia kotłowe; łokowe silniki parowe; turbiny parowe; silniki spalinowe.

Nowo wprowadzony dział 10 — *elektrotechnika* — poda niezbędne dla chemika wiadomości z zakresu elektrotechniki.

Dział 11 — *inżynieria chemiczna* — stanowić będzie dość wyczerpujący (20 ark. wyd.) konspekt wiadomości dotyczących podstawowych operacji inżynierii chemicznej. Omówione będą kolejno: przepływ płynów; odpylanie, sedymentacja i klasyfikacja; filtrowanie; rozdrabnianie i transport; mieszanie, nagrzewanie i chłodzenie; odparowanie i krystalizacja; destylacja; absorpcja i ekstrakcja; suszarnictwo; techniczne pomiary ruchowe.

Nowo wprowadzony, interesujący dział 12 — *ogólne zagadnienia technologiczne i nieorganiczne procesy jednostkowe* — zawierać będzie następujące rozdziały: termodynamika techniczna; szybkość procesów technicznych (kinetyka i kataliza); technika wysokich ciśnień; technika wysokich próżni; technika wysokich temperatur i piece przemysłowe; chłodnictwo i technika niskich temperatur; procesy w roztworach; procesy elektrochemiczne; procesy z udziałem reakcji między fazami stałymi.

W następnym dziale 13 — *organiczne procesy jednostkowe* — w podobny sposób omówione będą tematy: chlorowanie; nitrowanie; sulfonowanie; uwodornianie; aminowanie; alkilowanie; reakcja Friedel-Kraftsa; utlenianie, estryfikacja; piroliza i krakowanie; polimeryzacja; związki metalo-organiczne; hydroliza.

W dziale 14 — *schematy technologiczne procesów nieorganicznych i organicznych* — podane będą dla poszczególnych procesów następujące dane: reakcje chemiczne wraz z parametrami (temperatura, ciśnienie, katalizator), wydajność reakcji, skład chemiczny surowców, normy dla wytwarzanego produktu, główne dane fizykochemiczne (np. zależność wydajności od ciśnienia lub zależność rozpuszczalności od temperatury), schemat produkcyjny, parametry ruchowe (zu-

życie surowców, węgla, pary), własności produktu itp. Uwzględnione będzie ponad 100 głównych procesów chemicznych w następujących rozdziałach: gazy techniczne; gazownictwo, koksoownictwo i wylewanie; sole potasowe; kwas siarkowy, kwas solny; kwas azotowy; fosfor, kwas fosforowy i nawozy fosforowe; chlor, elektroliza NaCl i wapno bielące; soda i alkalia; amoniak; cyjanki; glin i jego związki; pigmenty nieorganiczne; magnez; bar i wapń; nadtlarki i  $H_2O_2$ ; nawozy sztuczne; zaprawy i cement; ceramika; szkło; przerób smoły pogazowej; przerób ropy naftowej; uwo-darnianie węgla i benzyna syntetyczna; półprodukty aromatyczne; przerób acetylenu; etylen i olefiny; masy plastyczne; kauczuk naturalny i syntetyczny; włókna naturalne i sztuczne; barwniki; produkty farmaceutyczne; chemiczny przerób drewna; celuloza i papier; cukier i skrobia; przemysł farmaceutyczny; skóra, garbarstwo i żelatyna; insektycydy, fungicydy itp.

Dział 15 — *towaroznawstwo* — zawierać będzie zwięzłe informacje towaroznawcze na tematy: surowce mineralne i minerały przemysłowe; wymagania ważniejszych związków i wytworów chemicznych wg PN; pospolite i handlowe nazwy niektórych chemikali; smary; rozpuszczalniki; opakowania; chemikalia fotograficzne; włókna naturalne i sztuczne; tłuszcze, oleje i mydła; farby, lakiery i emalie.

Ostatni dział 16 — *ogólne zasady bezpieczeństwa i higieny pracy* — składać się będzie z rozdziałów: ochrona pracy w przemyśle; żrące i trujące własności związków chemicznych; wykrywanie par i gazów; bezpieczeństwo przeciwpożarowe; zapobieganie wypadkom, zatruciom i chorobom zawodowym; zagadnienie ochrony osobistej; magazynowanie materiałów niebezpiecznych i łatwopalnych; pierwsza pomoc przy zatruciach.

Podając założenia przyświecające pracom nad reedycją Kalendarza Chemicznego i szczegółową dyspozycję treści nowego wydania, wzywamy ogół chemików do podjęcia dyskusji i wypowiedzenia się na temat zalet i wad przedstawionego programu. Wszelkie uwagi krytyczne, wskazanie braków tematycznych, propozycje dotyczące układu Kalendarza itp. ułatwią niezmiernie pracę Komitetu Redakcyjnego. Słuszne dezycydaty będzie można jeszcze częściowo uwzględnić podczas przygotowywania materiału do druku, częściowo zaś będą one wykorzystane w przyszłej edycji.

Ze względu na zaawansowany stan prac redakcyjnych nad Kalendarzem prosimy o nadsyłanie wszelkich nasuwających się uwag i życzeń (nie później niż do końca roku) bezpośrednio pod adresem: Redakcja Chemii Państwowych Wydawnictw Technicznych, Warszawa Mazowiecka 2/4.

---

*Wzmagajmy wytrwałą, ofiarną wysiłkę dla urzeczywistnienia wielkich zadań Planu Sześcioletniego!*

*(Z programu Wyborczego Frontu Narodowego)*

---



# BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

## Ilościowe oznaczanie dwuetyloaminy w mieszaninie jedno, dwu i trójetyloaminy z amoniakiem.

J. Pohoska

Zakł. Analityczny I. Ch. O

524 . 951 : 543 . 8 : 545 : 223 : 547 . 333 . 2 — 212

Opracowano metodę ilościowego oznaczania dwuetyloaminy w mieszaninach jedno- dwu- i trójetyloaminy z amoniakiem. Metoda polega na: 1. przeprowadzeniu zasad w chlorowodorki, 2. oddzieleniu dwu- i trójetyloaminy za pomocą chloroformu, 3. zacetylowaniu chlorowodoru dwuetyloaminy, 4. zmydleniu nadmiaru bezwodnika octowego znaną ilością wody i 5. miareczkowaniu nadmiaru wody odczynnikiem K. Fischera.

Переработан метод количественного определения диэтиламина в смеси 1, 2 и 3-этиламина с аммиаком. Метод состоит в: 1) превращении щелочей в гидрохлориды, 2) разделении 2 и 3-этиламина при помощи хлороформа, 3) ацетилировании гидрохлорида диэтиламина, 4) омылении избытка уксусного ангидрида известным количеством воды, 5) титровании избытка воды реактивом К. Фишера.

A method has been worked out of quantitative determination of diethylamine in mixtures of ethylamine, diethylamine and triethylamine. The method consists in: (1) converting the basis into hydrochlorides, (2) separation of di- and triethylamine with the use of chloroform, (3) acetylation of diethylamine hydrochloride, (4) saponification of the excess of acetic anhydride with definite quantity of water and (5) titration of the excess of water with Karl Fischer's reagent.

W literaturze podano szereg metod ilościowego oznaczania dwuetyloamin. F. C. Weber<sup>1)</sup> oznacza ilościowo alkiloaminy w obecności amoniaku za pomocą tlenku rtęciowego, kwaśnego fosforanu sodu i formaldehydu. Autor rozkłada jednoaminy kw. azotowym, a dwuaminy przeprowadza w nitrozwiązki i te redukuje cynkiem w kwaśnym środowisku. Wyniki są jednak mało dokładne. Kaczer i Woroszilowa<sup>2)</sup> działając dwusiarczkim węgla na wodny roztwór amin otrzymują kwas dwuetylodwutiokarbonowy, który z siarczanem miedziowym daje nierozpuszczalną sól dającą się łatwo wyodrębnić. Według D. Vorländera i J. Fischera<sup>3)</sup> można miareczkować dwuetyloaminy w roztworze chloroformu za pomocą bezwodnego roztworu chlorowodoru w chloroformie przy użyciu wskaźnika — dwumetyloaminoazobenzenu. Elving<sup>4)</sup> podaje polarograficzną metodę oznaczania dwuetyloaminy przeprowadzonej uprzednio kw. azotowym w nitrozwiązek. Mitchel<sup>5)</sup> proponuje oznaczanie jedno- i dwuetyloaminy przez acetylowanie bezwodnikiem octowym, któremu trójetyloaminy nie ulegają.

W pracy niniejszej zastosowano metodę Mitchella ze względu na jej prostotę, dokładność otrzymanych wyników, a także ze względu na korzystanie w oznaczaniu z odczynnika Fischera, który posiada w analizie ilościowej różnorodnie zastosowania<sup>6)</sup>.

Sposób postępowania polegał na: 1) zacetylowaniu pobranej próbki aminy za pomocą odmierzanej ilości bezwodnika octowego; 2) zhydrolizowaniu nadmiaru bezwodnika za pomocą znanej ilości wody i 3) miareczkowaniu nadmiaru wody metodą Fischera.

### Przygotowanie odczynników

#### Odczynnik acetylujący

1) 142 g świeżo przedestylowanego ch. cz. bezwodnika octowego o temperaturze wrzenia 139,4°C rozpusz-

cza się w litrowej kolbie miarowej w suchej pirydynie, uzupełnia objętość suchą pirydyną do kreski i całość dobrze miesza.

#### Odczynnik hydrolizujący

2) 100 g jodku sodu ch. (NaJ 2 H<sub>2</sub>O) i 8 ml wody destylowanej rozpuszcza się w litrowej kolbie miarowej w pirydynie (zawierającej około 2 proc. wody), uzupełnia do kreski pirydyną i dobrze miesza.

#### Odczynnik Fischera A i B

3) 950 ml absolutnego metanolu nasycy się 150 g suchego dwutlenku siarki i zalewa 950 ml absolutnej pirydyny (roztwór A);

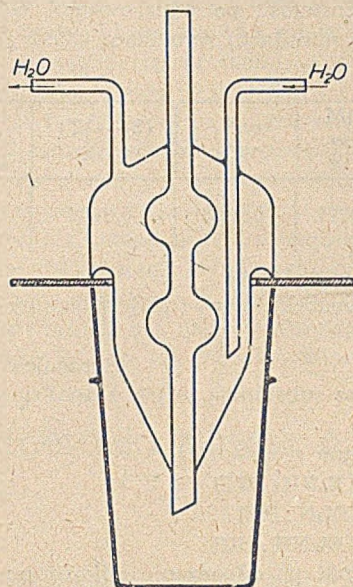
4) 60 g suchego, świeżo przesublimowanego ch. cz. jodu rozpuszcza się w 1 litrze absolutnego metanolu (roztwór B).

5) Bezwodny metanol otrzymuje się wg Vogel A. I. — Practical Organic Chemistry 168(1948) z 99 proc. handlowego metanolu przez traktowanie go aktywnym magnezem, a mianowicie: w 2 litrowej kolbie pyreksowej umieszcza się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej 5 g czystego suchego magnezu, 0,5 g przesublimowanego jodu i 75 ml metanolu. Po ustaniu wydzielania się wodoru dodaje się jeszcze 0,5 g przesublimowanego jodu i ogrzewa aż do całkowitego przereagowania magnezu. Do otrzymanego produktu wlewa się 900 ml metanolu, ogrzewa do wrzenia w ciągu 30 minut, po czym destyluje się metanol. Pierwsze 25 ml destylatu odrzuca się, resztę zbiera się do kolby zabezpieczonej przed wilgocią.

6) Bezwodną pirydynę otrzymuje się przez destylację azeotropową z benzenem. Do pirydyny dodaje się



10 proc. benzenu i mieszaninę poddaje destylacji frakcjonowanej. Przechodzi najpierw azeotropowo benzen — woda — pirydyna w 69°C potem benzen w 80°C, wreszcie przechodzi bezwodna pirydyna w temp. 115° — 116°C.



Rys. 1.

7) W celu otrzymania suchego jodu miesza się ch. cz. jod z tlenkiem wapnia i jodkiem potasu i poddaje sublimacji w specjalnym przyrządzie (rys. 1). Kryształy przesublimowanego jodu przechwytuje się w naczynku wagowym w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

#### 1) Oznaczanie dwuetyloaminy

Próbkę dwuetyloaminy w ilości 0,6 g wprowadza się do kolby Witta (rys. 2) zamkniętej 3 korkami doszlifowanymi, z których jeden jest zaopatrzony w rurkę Liebiga z chlorkiem wapnia. Dodaje się 20 ml odczynnika acetylującego i pozostawia w temperaturze pokojowej na 30 min., po czym wlewa się z pipety 20 ml odczynnika hydrolizującego i wstawia do łaźni wodnej ogrzanej do 60°C na 30 min. Po szybkim ostudzeniu do temperatury pokojowej roztwór miareczkuje się odczynnikiem Fischera<sup>6)</sup>. Równocześnie przeprowadza się ślepa próbę. Różnica między ilością wody zmiareczkowanej w próbce badanej, a ilością wody w ślepej próbce odpowiada części bezwodnika octowego zużytego na acetylowanie aminy. Zawartość dwuetyloaminy X w g wylicza się z wzoru:

$$X = (a - b) \cdot M \cdot s \dots \dots \dots$$

a — ilość ml odczynnika, którą zmiareczkowano nadmiar wody w badanej próbce,  
b — ilość ml odczynnika, którą zmiareczkowano nadmiar wody w ślepej próbce.

M — ilość g wody odpowiadająca 1 ml odczynnika,  
s — „ g dwuetyloaminy równoważna 1 g wody = 4,06 g

Otrzymane wyniki zawiera tabl. 1.

Tablica 1.

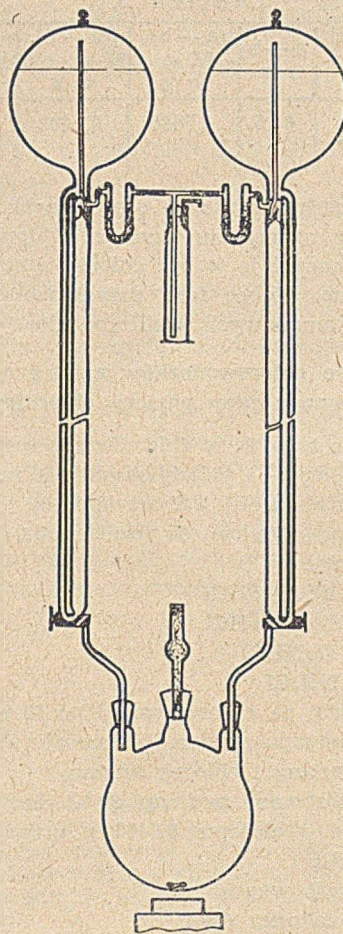
próbka dwuetyloaminy w g	a — b w ml	(a — b) M = w w g	znalezionej dwuetyloaminy w. s. w g
0,66	216,2	0,1622	0,66
0,67	91,6	0,1650	0,67

Sposób ten, zastosowany do mieszaniny dwuetyloaminy i amoniaku, nie dał pozytywnych wyników.

Wobec tego przystąpiono do acetylowania chlorowodorków amin.

#### 2) Oznaczanie chlorowodorków amin

W próbie 1. do badania zastosowano chlorowodorek dwuetyloaminy zawierający 1,5% wilgoci. Oznaczono tę wilgoć przez zmiareczkowanie odczynnikiem Fischera po rozpuszczeniu chlorowodoru w alkoholu absolutnym. W próbie 2 zastosowano chlorowodorek bezwodny. Oznaczenie chlorowodoru dwuetyloaminy przeprowadzono w sposób analogiczny do oznaczania dwuetyloaminy.



Rys. 2.

Zawartość chlorowodoru dwuetyloaminy  $X_1$  w g oblicza się z wzoru:

$$X_1 = (a - b) M \cdot s_1 \dots \dots \dots (2)$$

$s_1$  — ilość chlorowodoru dwuetyloaminy równoważna 1 g wody = 6,09 g. Pozostałe oznaczenia jak we wzorze (1)

Wykonane próby przedstawiono poniżej w tablicy 2.

Tablica 2.

próbka chlorowodoru dwuetyloaminy w g	a — b w ml	(a — b) M w g	$s_1$ w g	$\Delta$ w g
1. 0,3867	91,6	0,0687	0,3825	0,0042
2. 0,2003	8,7	0,0331	0,2012	0,0009



$\Delta$  — różnica w g pomiędzy wynikiem teoretycznym a otrzymanym.

Również w ten sam sposób przeanalizowano mieszaninę chlorowodorków jedno- i dwuetyloaminy.

Do analizy wzięto: 0,1336 g  $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$  (Et — grupa etylowa)

0,3797 g  $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$

Na podstawie wzoru (3) wyliczono ilość chlorowodorku jednoetyloaminy  $X_2$  w g, a mianowicie:

$$X_2 = [(a-b) M \cdot s_1 - c] d \dots \dots (3)$$

c — ilość g  $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  wzięta do analizy

d — „ „  $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$  równoważna 1 g

$\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl} = 0,37$  g

Wyniki podaje tabl. 3

Tablica 3.

próbka badanej jedno i dwuetyloaminy w g	a — b w ml	(a — b) $M \cdot s_1$ w g	[(a — b) $M \cdot s_1 - c$ ] d w g	w g dla jednoetyloaminy
0,1336	60,5	0,7588	0,1403	0,0067
0,3797				

Wobec zgodności wyników otrzymanych z teoretycznymi przy oznaczaniu czystych chlorowodorków próbowano oznaczać je wobec chlorku amonu; wyniki były negatywne. Wobec tego przystąpiono do prób usuwania soli amonowych z chlorowodorków amin.

### 3) Rozdzielanie chlorowodorków amin i oddzielenie chlorku amonu przy pomocy chloroformu

Korzystając z tego, że w chloroformie rozpuszcza się chlorowodorek dwu- i trójetyloaminy, a nie rozpuszcza się chlorowodorek jednoetyloaminy i chlorek amonu (6, 7), przystąpiono do rozdzielania amin.

Mieszaninę złożoną z

0,1491 g  $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$

0,3093 g  $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$

0,0282 g  $\text{Et}_3\text{NHCl}$

0,1202 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$

zażadano 25 ml ch. cz. chloroformu i po 12 godz. odsączono część nierozpuszczalną, to znaczy chlorowodorek jednoetyloaminy i chlorek amonu.

Przesącz odprowadzono w temp. 90°C do sucha. Suchą pozostałość o ciężarze 0,3466 g przeanalizowano metodą Mitchella.

Sucha pozostałość wynosi 0,3466 g  
ilość g chlorowodorku dwu- i trójetyloaminy wynosi 0,3375 g

różnica 0,0091 g

(jest to prawdopodobnie woda).

Na podstawie wyników miareczkowania tego osadu otrzymano:

a — b w ml	(a — b) $M = w$ w g	$W \cdot s - (2)$ w g	(2) — (2') w g	(2) — (2') $s_1$ w g
50,2	0,0630	0,3837	0,0744	0,0102

(2) — ilość g chlorowodorku dwuetyloaminy wyliczona z miareczkowania;

(2) — ilość g chlorowodorku dwuetyloaminy zważona do badania

(2) — (2')  
s — ilość wody

Dla mieszaniny o składzie:

0,3405 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$

0,0317 g  $\text{Et}_3\text{NHCl}$

0,1811 g  $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$

0,1638 g  $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$

otrzymano pozostałość po odparowaniu chloroformu (sączono po 15 minutach) wynoszącą 0,2192 g, która po zanalizowaniu dała:

a — b w ml	(a — b) $M = w$ w g	$w \cdot s_1$ w g	(2) — (2') w g	(2) — (2') $s_1$ w g
30,4	0,0377	0,2295	0,0484	0,0079

ilość g suchej pozostałości 0,2192

„ „ chlorowodorku dwu- i trójetyloaminy 0,2128

różnica 0,0064

jest domieszaną substancją, a jak z analizy wypada — wodą.

Dla mieszaniny o składzie:

0,1160 g  $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$

0,0346 g  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$

0,1800 g  $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$

sucha pozostałość po odpędzeniu chloroformu suszona do stałego ciężaru wynosiła 0,2144 g i dała w wyniku analizy:

a — b w ml	$w \cdot s$ w g	$\Delta$ w g
0,0292	0,1778	0,0022

Różnica 0,0022 g leży w granicach błędu oznaczenia, ponieważ odpowiada 1/2 ml odczynnika B. Ilość ta spowodowana jest trudnością uchwycenia barwy wskazującej na zakończenie miareczkowania.

Z powyższych danych wynika, że za pomocą chloroformu (po wysuszeniu odparowanego od chloroformu przesącza do stałego ciężaru) można oznaczyć chlorowodorek dwuetyloaminy w obecności chlorowodorku trójetyloaminy.

### Sposób oznaczania dwuetyloaminy w mieszaninie z innymi aminami i z amoniakiem

W tym celu należy wodny roztwór amin i amoniaku zobojętnić kwasem solnym i odparować na łaźni wodnej do sucha, pozostałość zaś wysuszyć w temperaturze nie przekraczającej 100°C do stałego ciężaru. Do wysuszonego osadu, ostudzonego do temperatury pokojowej dodaje się 25 ml ch. cz. chloroformu, miesza i sącza przez mały sącze. Osad, zawierający chlorowodorek jednoetyloaminy i chlorek amonu, przemywa się 5 ml chloroformu. Połączone przesącze zawierające chlorowodorki dwu i trójetyloaminy odparowuje się do sucha na parownicy z ciemnym dnem. Osad zeskrobuje się do naczynka wagowego i suszy w eksykatorze próżniowym nad pięciotlenkiem fosforu do stałego ciężaru.

Absolutnie suchy osad przenosi się do suchej kolby Witta. Dolewa się 10 ml roztworu acetylującego, zamyka szybko kolbę i pozostawia na 30 min. w temperaturze pokojowej. W ciągu tego czasu następuje całkowite zacetylowanie chlorowodorku dwuetyloaminy przy użyciu części bezwodnika octowego. Chlorowodorek trójetyloaminy nie ulega acetylowaniu.



Do tej mieszaniny dodaje się 10 ml roztworu hydrolizującego i ogrzewa w zamkniętej kolbie Witta przez 30 min. Nadmiar bezwodnika octowego pozostały po acetylowaniu ulega w tym czasie hydrolizie. Następnie szybko studzi się kolbę Witta i łączy z dwoma biuretami 50 ml za pośrednictwem bocznych szlifów. Z jednej biurety wlewa się 12,5 ml roztworu A, a z drugiej doprowadza się kroplami roztwór B aż do otrzymania brunatnego zabarwienia przy stałym mieszanii płynu mieszanym magnetycznym.

W takich samych warunkach przeprowadza się ślepa próbę. To znaczy do tej samej kolby Witta, tak samo wysuszonej, wlewa się 10 ml roztworu acetylującego i 10 ml roztworu hydrolizującego i ogrzewa się w temp. 60°C przez 30 min., po czym studzi się i łączy kolbę z biuretami. Z jednej biurety dodaje się 12,5 ml roztworu A, a z drugiej wprowadza się kroplami roztwór B, aby osiągnąć brunatne zabarwienie.

## Regeneracja zlewek odczynników Fischera, które były używane do oznaczania amin.

J. Pohoška

Zlewki odczynników Fischera zadaje się ługiem potasowym w takiej ilości, aby związać kwas octowy i cały dwutlenek siarki (do zaniku zapachu dwutlenku siarki), alkaliczny roztwór poddaje się destylacji. Destylat zawiera alkohol, aminy i pirydynę, w kolbie zaś destylacyjnej pozostają octany, siarczany, jodki i chlorki.

Destylat po zakwaszeniu stężonym kwasem siarkowym poddaje się powtórnej destylacji przy zastosowaniu wielcypójkowej kolumny. Zebrany w odbieralniku metanol (frakcja o temp. wrzenia 65°C) przerabia się na absolutny.

Zastosowana metoda pozwala na oznaczanie dwuetyloaminy w mieszaninie z jedno- i trójetyloaminą oraz z amoniakiem z dokładnością do 0,5%.

### L i t e r a t u r a

1. Weber F. C., Wilson J. B.: J. Biol. Chem., **35**, 385 (1918)
2. Kaczer E., Worosiłowa: Anilinokrasocznaja Prom., **4**, 39 (1934)
3. Vorländer D. i Fischer J., Widmer T. D.: A, **28**, 9918 (1934)
4. Elving P. J.: A, **45**, 4603 (1951)
5. Mitchell J., Hawkins W., Smith D.: J. Am. Chem. Soc., **66**, 782 (1944)
6. Mińczewski J.: Przem. Chem., **8**, 83 (1952)
7. Cooper H. C., Shaw L. J., Loomis N. B.: Ber **42** 4000 (1909)
8. Robert Roger: C I, 2070 (1937) (A. F. 2085786)

W kolbie pozostają siarczany zasad, które po zakalkulowaniu ługiem sodowym rozdestylowuje się. Otrzymujemy czystą pirydynę zbierając frakcję wrzącą w temp. 115 — 116°C.

Osad siarczanów, jodków i octanów przerabia się w sposób następujący: na każde 60 g osadu dodaje się 33 ml stęż. kwasu siarkowego i roztwór 65 g dwuchromianu sodu w 65 ml wody; następnie pozostawia się mieszaninę po skłóceniu tak długo, aż jod osiadzie, po czym przemywa się jod trzykrotnie przez dekantację, odsąca i suszy w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym. Wysuszony jod poddaje się sublimacji.

# ZE ŚWIATA

## OSIĄGNIĘCIA NAUKI RADZIECKIEJ

Na łamach „Prawdy“ w artykule pt.: „Zająć pierwsze miejsce w nauce światowej“ zabrał głos znakomity chemik radziecki A. Niesmiejanow, prezes Akademii Nauk ZSRR. Uczony ten podkreśla w pierwszym rzędzie różnicę między nauką radziecką i nauką krajów kapitalistycznych. Nauka radziecka jest nauką twórczą, służy sprawie człowieka i pokoju, jest więc przeciwstawieniem nauki burżuazyjnej podporządkowanej amerykańskiemu imperializmowi krajów kapitalistycznych.

Zgodnie z wytycznymi CK Partii mają przed sobą naukowcy radzieccy wielkie zadanie zajęcia pierwszego miejsca w nauce światowej.

W Rosji dorewolucyjnej mamy sporo wielkich naukowców takiej miary, jak Lomonosow, Mendelejew, Butlerow, ogólny jednak poziom frontu naukowego był w Rosji carskiej dosyć niski. W tej chwili niektóre dziedziny nauki radzieckiej przewyższyły już poziom odpowiednich dziedzin nauki zachodnio-europejskiej.

Wielkie teoretyczne osiągnięcia nauki radzieckiej wyrosły na gruncie potrzeb życia i praktyki społeczeństwa radzieckiego. Dzięki odkryciom naukowym można było lepiej poznać bogactwa kraju, siły przyrody i wykorzystać je dla dobra człowieka (jak np. agrobiologia Miczurina, tak ważna dla rolnictwa, fizjologia Pawłowa, która jest podstawą nowoczesnej medycyny, pedagogiki i psychologii).

Wysoki poziom nauki radzieckiej uwarunkowany jest w dużym stopniu jej zespoleniem z wysoką techniką (techniką procesów jądrowo-atomowych, energetyką, radiotechniką, elektroniką, lotnictwem, przemysłem maszynowym, przemysłem chemicznym, metalurgią itd.).

Twórcza współpraca nauki i praktyki jest podstawą naukowego i technicznego postępu i doprowadziła do wielu osiągnięć zarówno w dziedzinie nauki jak w dziedzinie wytwórczej. Wymienimy więc prace nad energią atomową fizyków radzieckich, prace Gubkina, które doprowadziły do odkrycia szeregu źródeł nafty, prace ak. Zielińskiego i jego szkoły dotyczące przerobu węglowodorów nafty, badania prowadzone przez Kurnakowa, które dały radzieckiej metalurgii metodykę otrzymywania stopów o góry pomyślanych właściwościach. W Związku Radzieckim nie ma teraz nierozwiązalnych zagadnień technicznych w skali dowolnej, które rozwiązane już zostały przez technikę krajów kapitalistycznych. Osiągnięcia natomiast tej miary, jak np. gigantyczne budowle komunizmu, olbrzymie urządzenia hydrotechniczne itd., są w warunkach ustroju kapitalistycznego nie do pomyślenia.

Badania naukowe stały się w ciągu ostatnich 10—15 lat nieodzowną częścią prac praktycznych. Działalność instytutów naukowych, zaopatrzonych w szereg urządzeń eksperymentalnych i skomplikowaną aparaturę, stała się w równym stopniu konieczną dla gospodarki narodowej, jak praca biur konstrukcyjnych i zakładów przemysłowych.



Badania naukowe prowadzone są nie tylko w instytutach, ale również w fabrykach, nauka przestała być przywilejem jednostki i stała się domeną szerokich warstw ludzi pracy. Nauka rozwija się w Związku Radzieckim w tempie bardzo szybkim i Akademia Nauk ZSRR wraz ze wszystkimi swoimi oddziałami stała się ogromnym ośrodkiem naukowym w skali światowej. W tej chwili na terenie Związku Radzieckiego czynnych jest oprócz Akademii Nauk ZSRR jeszcze 12 akademii republik związkowych i 7 oddziałów Akademii, setki instytutów naukowo-badawczych i 900 wyższych zakładów naukowych. Wiele cennych odkryć naukowych jest udziałem naukowców akademii związkowych (np. prace z dziedziny biochemii i izotopów Ak. Ukraińskiej SRR).

Rola nauki radzieckiej przy wykonaniu planu pięcioletniego jest bardzo odpowiedzialna i aktywna. Należą tu przede wszystkim prace badawcze geologów radzieckich, które mają na celu zabezpieczenie bazy surowcowej dla gospodarki narodowej.

Ilość rodzajów kopalń podniesiono z 20 za czasów Rosji carskiej do 90. Należałoby rozszerzyć jeszcze badania we wschodnich częściach kraju, celem lepszego rozplanowania obiektów przemysłowych na Syberii i Dalekim Wschodzie. Rozwój prac badawczych w dziedzinie geologii związany jest z zastosowaniem metod i geofizycznych. Przewidziany jest również ogromny rozwój energetyki. Wkład radzieckich uczonych i inżynierów do trudnej problematyki związanej z wielkimi budowlami komunizmu jest bardzo duży i w rezultacie budowane są w Związku Radzieckim największe w świecie hydrogeneratory o mocy powyżej 100000 kWh i rozwiązane jest zagadnienie przesyłania prądu o natężeniu 400000 V zarówno stałego jak zmiennego na odległość.

W dziedzinie chemii z takich osiągnięć należy wymienić wykorzystanie węgla, torfu, łupków jako materiału opałowego dopiero po otrzymaniu z nich cennych produktów chemicznych, przeróbka ropy w kierunku otrzymania z niej alkoholi, kauczuku, środków piorących, mas plastycznych, sztucznych włókien, barwników.

Ogromne znaczenie dla postępu technicznego ma zastosowanie elektroniki i radiotechniki przy automatyzacji skomplikowanych procesów technologicznych. Istnieją poza tym realne podstawy rozwoju potrzeb przemysłu w kierunku wytwarzania różnorodnych materiałów, jak materiały ognioodporne, odporne pod względem chemicznym, zastępujące metale itd.

Znaczenie badań naukowych dla spraw ochrony zdrowia i fabrykacji nowych środków leczniczych również jest bardzo duże.

Niesmiejanow zwraca uwagę na niedociągnięcia w doborze kadr naukowych, na zbyt powolny rozwój nauki teoretycznej w stosunku do potrzeb praktyki, na brak koordynacji w planowaniu pracy naukowej licznych placówek naukowych. Należy opracowywać przede wszystkim zagadnienia o znaczeniu podstawowym wysuwane przez życie i rozpracowywanie ich zlecać dobrze zorganizowanym kolektywom naukowców. Niesmiejanow zwraca również uwagę na konieczność likwidacji swego rodzaju monopolu niektórych grup uczonych, które odgradzają się od krytyki i młodych sił. Takie stosunki są powodem застоju w nauce i dopiero po ich usunięciu będzie można rozwiązać te trudne zadania, jakie XIX Zjazd KC Partii stawia przed nauką radziecką.

B. O.

#### TARGI LIPSKIE W ROKU 1952

H. Sander, *Chem. Techn.* 4, 389 (1952)

Tegoroczne Targi Lipskie trwały od 7 do 17 września. W centralnym punkcie wystawy znaleźli się technicy i naukowcy, gdyż na pierwszy plan wystąpiła wymiana doświadczeń i informacja naukowo-techniczna.

Izba Techniki NRD zorganizowała szereg gabinetów technicznych, które na miesiąc udzielały porad przy rozwiązywaniu zagadnień technicznych i technologicznych.

Tendencje rozwojowe stanowiące podstawę niemieckiego planu 5-letniego również silnie jak w innych

działach wystąpiły na wystawie przyrządów pomiarowych. Zaznaczyła się tu różnorodność typów, dążenie do jak najdalej posuniętego znormalizowania tych typów, jak również pomyślane rozwiązanie problemu deficytowych surowców.

Niezależnie od faktu, że takie przedsiębiorstwa jak VEB Zakłady Optyczne w Jenie utrzymały w eksporcie swoją wszechświatową sławę, w ekspozycjach tych zakładów zaznaczyło się ogólne podniesienie poziomu produkcji i rozszerzenie asortymentów.

Ekspozycje krajowego przemysłu chemicznego wykazały wielkie postępy w dziedzinie produkcji środków leczniczych, zarówno pod względem ich jakości jak i różnorodności produktów. W innych dziedzinach przemysłu chemicznego, gdzie najwyższa czystość nie posiada takiego znaczenia jak w przemyśle farmaceutycznym, osiągnięto w NRD tak pożądaną stałą jakość i normalizację typów. Wystawa wykazała, że przodują pod tym względem przemysł olejów smarowych i farb i lakierów. Liczne ekspozycje krajowe ilustrowały sposoby przezwyłączenia deficytu żelaza i metali kolorowych przez zastosowanie materiałów zastępczych. Szereg zakładów wystawił różnorodne aparaty szklane, z mas ceramicznych lub z tworzyw sztucznych. Pośród tych ostatnich specjalne miejsce zajął igrut.

Odbiciem rozwoju i wzrostu produkcji podstawowych produktów chemicznych były liczne ekspozycje artykułów otrzymanych na podstawie węgla brunatnego, soli kuchennej i krzemianów. Bogaty przegląd aparaty chemicznej i fizykochemicznej dały Zakłady VVB Nagema.

Ruch racjonalizatorski w NRD, który oszczędził miliony gospodarce narodowej i w tak znacznym stopniu dopomógł do poprawy warunków pracy i metod produkcji, wymaga automatyzacji procesów, czego wyrazem była wystawa całego szeregu automatycznych urządzeń pomiarowych i regulujących. Racjonalizacji była również poświęcona wystawa w pawilonie Urzędu Patentów i Wynalazków. Pawilon młodzieżowy ilustrował rozwiązanie w NRD problemu kształcenia wysoko wykwalifikowanych młodych kadr.

Specjalnym zainteresowaniem cieszyły się hale wystawowe ZSRR, Chin Ludowych i krajów demokracji ludowej. Związek Radziecki obok imponującego przeglądu swych cennych bogactw mineralnych oraz rozległego asortymentu produktów chemicznych specjalny nacisk położył na wystawę tworzyw sztucznych, zarówno w stanie surowym jak i w postaci wielorakich produktów masowego użytku. Poza tym wystawiono liczne produkty azbestowe, asortymenty barwników, najwykwintniejsze produkty perfumeryjne i wiele innych.

Wystawa Chin Ludowych poza ekspozycjami bogactw naturalnych zdumiewała nadzwyczajnymi sukcesami, jakie chiński przemysł chemiczny zdołał osiągnąć zarówno w podstawowych gałęziach jak i w przemyśle barwników, w środkach leczniczych, antybiotykach i lakierach izolacyjnych.

Polska, ojczyzna Olszewskiego, Wróblewskiego i Marii Skłodowskiej-Curie zobrazowała osiągnięcia swego przemysłu chemicznego (który ma w Planie 6-letnim ulec 3,5-krotnemu wzrostowi) dokonane w dziedzinie paliw syntetycznych, włókien sztucznych, artykułów farmaceutycznych, nawozów sztucznych itp.

Na wystawie węgierskiej przede wszystkim zwracali uwagę liczne produkty naftowe oraz szereg aparatów i przyrządów laboratoryjnych.

Wg zdania autora tegoroczne Targi Lipskie znacznie wyraźniej niż w latach ubiegłych miały charakter wielkiego przeglądu osiągnięć światowego obozu socjalizmu.

H. S.

#### KATALITYCZNE UTLENIANIE WYŻSZYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH DO BEZWODNIKA KWASU FTALOWEGO

C. R. Kinney, J. Pincus, *Ind. Eng. Chem.* 43, 2880 (1951)

Bezwodnik ftalowy otrzymujemy, jak wiadomo, przez utlenienie naftalenu nad  $V_2O_5$ . Ponieważ surowe frakcje smoły węglowej i wyższe węglowodory aromatyczne są tańsze i mniej deficytowe od naftalenu,



przeprowadzono badania ich utlenienia. Stosowano przy tym 2 katalizatory: A) 10%  $V_2O_5$ , 65%  $SiO_2$  i 23%  $K_2SO_4$  o ciężarze nasypowym 0,761; B) 7,5%  $V_2O_5$ , + 88%  $Al_2O_3$ , o ciężarze nasypowym 1,234. W doświadczeniach przepuszczano powietrze przez gaźnik z węglowodorem ogrzany do 110—295° (w zależności od pochodzenia węglowodoru), a przy wtórnym przepuszczaniu powietrza — nad katalizatorem w temperaturze 375—475°. Obliczono wydajność bezwodnika ftalowego i maleinowego oraz  $CO_2$  licząc na rozłożony produkt.

Otrzymane niepełne dane podane są w tablicy poniżej:

Produkt wyjściowy	Bezwodnik ftalowy % wagowych		Bezwodnik maleinowy % wagowych		Co <sub>2</sub> % od obliczonego dla pełnego spalania	
	A	B	A	B	A	B
	Naftalen	90,8	79,5	2,1	5,8	25,1
1-metylonaftalen	31,4	34,1	5,3	3,4	39,1	48,3
2-metylonaftalen	33,2	38,5	4,0	7,0	35,8	47,3
2,3-dwumetylonaftalen	40,7	26,2	4,0	5,6	31,7	51,8
Frakcje smoły węglowej:						
200—235°	75,0	—	4,6	—	32,0	—
235—270°	28,2	—	2,4	—	21,7	—
Antracen	51,3	49,4	3,7	5,3	26,5	43,0
To samo p.c. 3-godzinnej katalizie	21,4	—	1,9	—	19,5	—
Fenantren	18,1	35,2	2,9	7,6	38,9	43,3
„Sole antracenowe”	—	24,1	—	8,6	—	37,7

Dane powyższe wskazują na to, iż można otrzymać dużą wydajność wychodząc z surowki frakcji naftaleno-nej, wydajność jest natomiast mniejsza, gdy wychodzimy z wyższych węglowodorów. W żadnym wypadku nie zaobserwowano powstawania bezwodnika metyloftalowego. W wypadku antracenu katalizator A ulega szybkiemu starzeniu, przy czym zatrucie katalizatora było w tym wypadku uporczywe, gdyż nawet przy przepalaniu katalizatora w temperaturze 472° nie zdołano odzyskać jego początkowej aktywności.

Ciężar nasypowy katalizatora zmniejszał się i jego zielona barwa jaśniała. Można przypuszczać, iż aktywny katalizator zawiera  $V^{III}$  a nieaktywny — prawie wyłącznie  $V^V$ . Fenantren daje mniejszą wydajność bezwodnika ftalowego od antracenu. Karbazol zupełnie nie daje bezwodnika ftalowego, natomiast surowe sole antracenowe (które ulegają wyparowaniu w 89% w temperaturze 270—355° i w 6,5% powyżej 390°) z zawartością antracenu, fenantrenu i karbazolu dają niewielką wydajność bezwodnika ftalowego.

#### REGENERACJA KWASU SIARKOWEGO Z ROZTWORÓW ODPADKOWYCH

F. Bartholomew, *Ind. Eng. Chem.* 44. 541 (1952)

Wyjściowym surowcem doświadczalnym przy regeneracji były odpadkowe roztwory  $FeSO_4 \pm H_2SO_4$  otrzymane z odlewni stali i z instalacji produkujących pigmenty tytanu.

Roztwór zawierał ok. 12% kwasu i ok. 20%  $FeSO_4$ , resztę stanowiła woda. Roztwór zateżano w stalowym zbiorniku ze stożkowym dnem i wyłożeniem z ołowiu i cegły. Zbiornik ogrzewano zanurzoną w roztworze rurką, w której spalano lekkie oleje.

Zbiornik napełniano w sposób ciągły roztworami odpadkowymi i w taki sam sposób odprowadzano zeń otrzymaną po odparowaniu masę, na którą składały się wydzielony  $FeSO_4$  i stężony kwas.

Przy pomocy filtru próżniowego oddzielano osad od przesączu, który zawierał 60—70%  $H_2SO_4$  i ok. 1%  $FeSO_4$ , przy czym przesącz poddawano jeszcze powtórnej przeróbce. Osad pozostały na filtrze mieszano z 12% węgla i pewną ilością rozdrobnionego tlenku żelaza, przerabiano na kulki, które po wysuszeniu spalano, przy czym następował rozkład  $FeSO_4$ .

Przy pomocy tej metody regeneruje się 85—90% kwasu siarkowego zawartego w płynie potrawnym.

#### STAŁE SMARY FTALOCYJANINOWE

V. Fitzsimmons, R. Merker, C. Singlettery, *Ind. Eng. Chem.* 44. 556 (1952)

Barwniki ftalocyjaninowe odznaczają się wysoką temperaturą topnienia, są obojętne pod względem chemicznym i w wysokim stopniu ogniodoporne. Barwniki te są również czynnikami powodującymi żelatynizację przy otrzymywaniu stałych smarów. Badania wstępne wykazały, że pod działaniem tych barwników następuje żelatynizacja olejów podobnie jak pod działaniem mydeł i właściwości otrzymanych produktów odpowiadają właściwościom normalnych smarów.

Bardziej szczegółowo zostało zbadane działanie miedzi-ftalocyjanin, które były stosowane do żelatynizacji polisiloksanów, politryjfluorochloroetyleno-estru polipropylenoglikolowego, nafty i estrów kwasu sebacynowego. Aczkolwiek granice polarności i lepkości tych płynów były dosyć duże, jednak dla otrzymania smarów porównywalnej mikropenetracji trzeba było użyć 16 obj % miedzi-ftalocyjaniny. Rozproszenie pigmentu zachodzi trudniej w obecności silikonów i węglowodorów fluorowanych, przy czym duże znaczenie ma również czystość pigmentu. Mała zwilżalność ftalocyjanin powoduje wodoodporność smarów z zawartością ftalocyjanin.

Metoda otrzymywania smarów jest następująca: ogrzewamy suchy pigment do 225° celem usunięcia wody i niestałych zanieczyszczeń. Po ochłodzeniu dodajemy odpowiednią ilość płynnego smaru silnie mieszając. Otrzymaną masę przepuszczamy przez rozcieraczkę farb tak długo aż nie stanie się gładka i błyszcząca i następnie ogrzewamy w ciągu 2 godzin do 225°C celem lepszego rozproszenia pigmentu i otrzymania z miękkiej masy gęstego plastycznego produktu. Powtórne roztrzucie zmniejsza produkt jeszcze bardziej. Gotowy smar zachowuje niezmienną penetrację do temperatury 150°, przy dalszym ogrzewaniu (do 225°) konsystencja smaru staje się bardziej gęsta. Takie tykotropiczne zachowanie się smaru jest całkowicie odwracalne i nie należy go mylić z początkowym nieodwracalnym zagęszczeniem, które zachodzi podczas ogrzewania smaru przy jego wytwarzaniu. Wypacanie olejów ze smarów ftalocyjaninowych odpowiada wypacaniu normalnych olejów mydlanych.

Zaletą nowych smarów jest zachowanie tej samej struktury w temperaturze wyższej od 150° mniejsza wrażliwość na utlenianie i większa trwałość przy wysokiej temperaturze. Charakterystyczna jest również ich niezwilżalność. Prawidłowa praca smarów stałym smarem łożysk kulkowych jest więc w wysokich temperaturach uwarunkowana chemiczną i termiczną odpornością olejów, które służą do wyrobu smarów i również zależy od metalurgicznych procesów stosowanych przy wyrobie samych łożysk.



## ZASTOSOWANIE ALKOHOLU POLIWINYLOWEGO I ACETALU POLIWINYLOWEGO

G. Schulz, *Kunststoffe*, 41, 420, (1950).

Alkohol poliwinylowy różni się od innych związków wielkocząsteczkowych rozpuszczalnością w wodzie i zupełną nierozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych. Otrzymywany jest przez alkoholizację octanu poliwinylowego. Octan poliwinylowy rozpuszcza się w alkoholu metylowym po dodaniu jako katalizatora bezwodnego ługu, drogą estryfikacji otrzymujemy alkohol poliwinylowy i ester metylooctowy.

Roztwory alkoholu poliwinylowego w wodzie wykazują dużą lepkość, błonka z takiego roztworu wykazuje dużą wytrzymałość przy rozciąganiu. Kruchość jest przy tym przeszkodą jej praktycznego zastosowania. Zmiękczaczem dla alkoholu poliwinylowego jest woda pochłaniania z powietrza. Największe zastosowania w chwili obecnej i z dużą perspektywą na przyszłość znalazł alkohol poliwinylowy w dziedzinie klejenia włókien poliamidowych bezpośrednio po procesie przędzenia. W tym wypadku stosuje się produkty o niskim stopniu polimerizacji, zawierające 11–12% grup acetylowych w postaci 8,5% roztworu wodnego z do-

datkiem kwasu bornego. Produkt ten można również stosować dla obróbki jedwabiu wiskozowego i octanowego. Alkohol poliwinylowy można stosować do impregnacji kartonu i wyrobu papieru pergaminowego itd., z powodu jego odporności na działanie olejów i rozpuszczalników. Prócz tego błonki alkoholu poliwinylowego, które pod działaniem soli chromowych stały się światłoczułe, znalazły zastosowanie w przemyśle poligraficznym.

Acetale poliwinylowe otrzymujemy przez działanie aldehydów na alkohol poliwinylowy, przy tym największe zastosowanie znalazły produkty działania tego alkoholu na aldehyd mrówkowy i masłowy. Pierwszy z tych produktów znalazł zastosowanie jako lakier izolacyjny dla drutów, drugi — jako plastyfikator dla smół fenolowych i również jako surowiec dla lakierów.

Chromian cynku i kw. orto-fosforowy przy zastosowaniu jako spoiwa butyralu poliwinylowego dają doskonały podkład dla metali lekkich, który jest bardzo odporny na działanie morskiej wody i wpływów atmosferycznych, co ma duże znaczenie dla budowy okrętów. Poza tym butyral stosuje się przy wyrobie nie-  
tlukącego szkła.

B. O.

# KRONIKA KRAJOWA

## Z II KONGRESU INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW POLSKICH

Na II Kongresie Inżynierów i Techników Polskich, który się odbył w dniach 28 i 29 września rb., wice-przewodniczący PKPG Minister E. Szyr powiedział o przemyśle chemicznym:

„W przemyśle chemicznym postęp techniczny wyraża się przede wszystkim w uruchomieniu poważnej i rosnącej ilości nowych i cennych produktów. Produkuje się paliwa syntetyczne, metanol syntetyczny, garbniki syntetyczne. W rozruchu jest produkcja syntetycznego fenolu. Na wielkoprzemysłową skalę produkowane jest syntetyczne włókno „Polan“, owoc wieloletniej pracy zespołu naukowców i techników entuzjastów. Produkuje się chlorek poliwinylu.

Na bazie nowo uzyskanych surowców rodzi się duży przemysł tworzyw sztucznych. Rośnie liczba szlachetnych barwników polskiej produkcji.

W dziedzinie leków polska farmaceutyka, zwolniona z jarzma kapitalistycznych rekinów Francji, Szwajcarii i Niemiec, osiąga piękne wyniki dzięki pomocy techniki Związku Radzieckiego i krajów demokracji ludowej. Produkuje się dziś penicylinę krystaliczną, sulfatiazol, koraminę, glukozę, kwas salicylowy. W opracowaniu jest produkcja streptomycyny, witaminy B<sub>12</sub> i szereg innych.

W walce o wykorzystanie surowców krajowych czołowym osiągnięciem chemii jest zaprojektowanie i uruchomienie (mimo poważnych trudności) produkcji kwasu siarkowego z anhydrytu. Przeprowadzono udane próby stosowania nawozów płynnych, rozpoczyna się granulację nawozów azotowych i fosforowych.

W Zakładach im. Dzierżyńskiego zautomatyzowano już dwa generatory, co dało wzrost wydajności o 25%. W zakładach chorzowskich uruchamia się pierwszy polskiej produkcji generator.

Pierwszy oddział ogromnego kombinatu paliw płynnych zaprojektowany w kraju, zbudowany i uruchomiony w niespełna rok, obsługiwany jest tylko przez 5 robotników, kontrolerów maszyn i urządzeń krajowej produkcji w pełni zautomatyzowanych i zmechanizowanych.

O rozmiarach współpracy instytutów chemicznych z produkcją świadczy fakt uruchomienia 166 prób w skali półtechnicznej w bieżącym roku“

Z najciekawszych dla naszego przemysłu wypowiedzi na Kongresie, przytaczamy treść przemówień prof. A. Dorabalskiej i inż. A. Radlińskiego.

Prof. dr A. Dorabalska:

„Pokolenie nasze wzięło na siebie odpowiedzialność za wykonanie niezwykle ambitnych zadań. Żyjemy w

epoce triumfu nauk ścisłych. Nauki stworzyły nowe formy naszej kultury, wnoszą do życia mas nowe wartości.

Jedną z nauk ścisłych, które przodują w pochodzie współczesnej cywilizacji, jest chemia. Zadaniem chemii w najszerszym znaczeniu tego słowa stało się opacowanie materii. W zakresie celów praktycznych dąży ona do przetworzenia ciał mało wartościowych w wysokowartościowe, zaspakajające codzienne potrzeby człowieka. Zarówno w kierunku praktycznym, jak i teoretycznym chemia lat ostatnich poczyniła imponujące postępy. Wystarczy przypomnieć leki syntetyczne obejmujące przeszło 4000 związków sulfamidowych na czele, antybiotyki, selektywne trucizny owadobójcze, roślinne, tak niezmiernie ważne w rolnictwie, dalej całe bogactwo zdobyczy praktycznych, jakie wniosła chemia związków wielkocząsteczkowych: w dziedzinie nieorganicznej — technologię zapraw murarskich i cementu, w dziedzinie organicznej — włókna syntetyczne, masy plastyczne, kauczuki itd. Węgiel jako podstawowy surowiec chemiczny stał się punktem wyjścia do wielkiej syntezy organicznej, produkcji paliw syntetycznych, produkcji licznych związków wielkocząsteczkowych. Wszystkie te działy produkcji ulegają szerokiej rozbudowie w okresie naszej Sześciolatki.

Życie współczesnego człowieka jest nie do pomyślenia bez tych darów, jakie przyjmujemy od chemii codziennie, każdej chwili nie zdając sobie nawet sprawy z tego. Jednakże żadne z bogactw przemysłu chemicznego nie zrodziłyby się nigdy bez twórczej, badawczej pracy uczonego. Przemysł spełniać może swoje zadania jedynie w ścisłej współpracy z nauką. Ona to była twórczynią i jest motorem rozwojowym przemysłu. Różne są formy współpracy przemysłu z nauką. Jedną z najżywniejszych, najbardziej twórczych form jest ta, którą obserwujemy w takim okresie jak nasz — okresie dającym pełne możliwości twórczego wzajemnego przenikania różnych dziedzin nauk i przemysłu. Nasz Kongres odbywający się pod hasłem jednolitego Frontu Narodowego jest równocześnie potężną manifestacją dowodzącą istnienia jednolitego frontu pracy polskiej, powiązania myśli naukowej z czynem przemysłowym.

Inż. A. Radliński stwierdził, że jedną z najbliższych prac czekających przemysł chemiczny jest sformułowanie perspektywicznego planu dalszego rozwoju w oparciu o wszechstronny postęp techniczny.

Wymaga to:

1. Korzystania z pomocy i doświadczeń Związku Radzieckiego.
2. Dostatecznie wczesnego sformułowania zadań postępu technicznego na okres najbliższego 5-lecia.



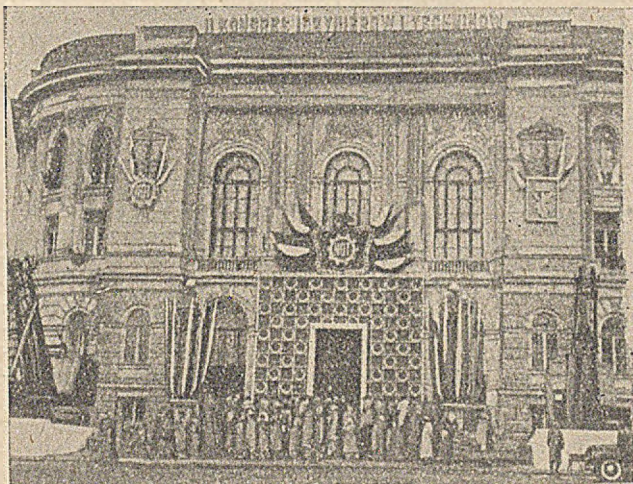
3. Zbliżenia instytutów do fabryk.
4. Podjęcia prac badawczych na temat automatyzacji procesów chemicznych.
5. Zabezpieczenia wystarczającej ilości aparatury pomiarowej dla zakładów.
6. Szkolenia kadr i udzielania pomocy racjonalizatorom.

### Z III WALNEGO ZJAZDU DELEGATÓW NOT

W dniu 30 września rb. w lokalu NOT w Warszawie odbył się III Walny Zjazd Delegatów Naczelnej Organizacji Technicznej.

Podajemy poniżej niektóre dane zaczerpnięte z referatu sprawozdawczego Sekretarza Generalnego NOT J. W. Czarnowskiego.

W okresie I Kongresu Inżynierów i Techników notowano 14 stowarzyszeń branżowych, obecnie jest ich 19. Wzrosła również poważnie ilość sekcji branżowych i cechą podziału stowarzyszeń na sekcje branżowe jest coraz większe zbliżanie się do realnego podziału branżowego życia gospodarczego.



W r. 1946 liczba zrzeszonych w stowarzyszeniach wynosiła 11.000 członków, a w r. 1952 przekroczyła już 70.000. Co się dotyczy organizacji terenowej, to w r. 1946

były 132 oddziały stowarzyszeń. Do 1 lipca 1952 r. liczba ta doszła do 1.500 (w tym ponad 1.200 kół zakładowych).

W wyniku działalności NOT w kierunku kształcenia kadr do końca Planu 6-letniego gospodarka narodowa otrzymała ponad 11.000 nowych inżynierów (8.000 z wieczorowych szkół inżynierskich zorganizowanych przez NOT, 3.000 — dzięki ustawie o stopniu inżyniera). Dzięki doksztalcaniu prowadzonemu przez NOT czy to w formie krótkoterminowych kursów, czy akcji odczytowej — wzrasta wartość zawodowa bardzo szerokich kadr technicznych. Liczba odczytów organizowanych przez NOT, która w r. 1949 wyniosła 2406, w r. 1951 osiągnęła 450.000.

Poważny był udział NOT w opracowaniu ustawy o stopniu inżyniera, a pomoc w zdobyciu tego tytułu otrzymują członkowie stowarzyszeń dzięki organizowanym w ramach NOT przygotowawczym branżowym kursom korespondencyjnym.

W końcu r. 1948 wprowadzone zostało do programu działalności NOT organizowanie konferencji naukowych, których w r. 1949 było 5, a w r. 1951 — 73.

Obecnie wychodzą w Polsce 52 czasopisma techniczne. NOT w r. 1946 wydała 4.500 egzemplarzy czasopism, a w r. 1951 — 1.227.000 egzemplarzy. Biblioteki NOT w chwili bieżącej posiadają ponad 40.000 tomów, z czego w języku polskim — 23.000, dział radziecki obejmuje 15.000 tomów, a w innych językach — około 2.500 tomów.

W r. 1948 biblioteki NOT prenumerowały 95 tytułów czasopism, w r. 1951 — 1.359 tytułów czasopism z całego świata.

Co się tyczy walki o postęp techniczny i wykonanie zadań Planu 6-letniego, charakterystyczną jest liczba ponad 15.000 członków stowarzyszeń NOT, którzy (wg niekompletnych danych na I.VII.52) pracowali w klubach racjonalizacji i techniki.

W r. 1951 liczba zobowiązań indywidualnych i zespołowych wynosiła 5.306, ilość uczestników w zobowiązaniach 19.500, wartość gospodarza zobowiązań zł. 137.000.000.— Za pierwsze półrocze r. 1952 ilość zobowiązań indywidualnych i zespołowych była 2.841, ilość uczestników w zobowiązaniach — w zaokrągleniu 10.000, wartość zobowiązań (w zaokrągleniu) — 100.000.000. Do dnia Zjazdu podsumowano 2.628 obowiązań podjętych z racji Kongresu, w tym tylko 567 indywidualnych, reszta — zbiorowe.

## KRONIKA ZAGRANICZNA

Sekretarz KC Wszechzwiązkowej Partii Komunistycznej Bolszewików G. M. Malenkov na XIX Zjeździe WKP(b) analizując osiągnięcia przemysłu ZSRR stwierdził między innymi, co następuje. Jakkolwiek działania wojenne zatrzymały rozwój przemysłu w ZSRR o 8 — 9 lat, przedwojenny poziom produkcji z r. 1940 został już osiągnięty i przekroczony w r. 1948. W wydobywaniu węgla osiągnięto go w r. 1947, w wydobywaniu ropy naftowej — w r. 1949. Szybkie tempo rozwoju przemysłu w ZSRR w latach ostatnich sprawiło, że obecny poziom produkcji przemysłowej jest znacznie wyższy od poziomu z r. 1940. Ponieważ już dziś wiadomo, że plan na r. 1952 zostanie nie tylko wykonany, ale znacznie przekroczony, wiemy, że produkcja tego roku w stosunku do r. 1940 wyniesie 223%, a w szczególności: w produkcji środków wytwarzania — 267%, w produkcji środków konsumpcyjnych — 156%. W r. 1952 zostanie wyprodukowane 25 milionów ton surowców, 35 milionów ton stali, 27 milionów ton walcówki, 300 milionów ton węgla, 47 milionów ton ropy i 117 miliardów kilowatogodzin energii elektrycznej. Produkcja maszyn i urządzeń trzykrotnie przekroczy produkcję z r. 1940. W okresie od r. 1940 do 1951 zbudowano i uruchomiono około 7000 wielkich państwowych przedsiębiorstw przemysłowych. Podstawowy produkcyjny fundusz przemysłowy w r. 1952 wzrósł w stosunku do r. 1940 o 77%. Jednocześnie w ZSRR trwa stałe doskonalenie produkcji na podstawie nowoczesnej techniki opartej o osiągnięcia przodującej nauki radzieckiej. W ostatnich latach wszystkie fabryki zaopatrzone zo-

stały w najnowsze maszyny, wprowadzono udoskonalone procesy technologiczne, zrealizowano racjonalniejszą organizację. O roli, jaką nauka radziecka odegrała w sukcesach przemysłu ZSRR, wymownie świadczą corocznie przyznawane naukowcom premie Stalinowskie. W chwili obecnej zaszczytny tytuł laureatów tych premii uzyskało już 8470 pracowników naukowych. Przemysł Związku Radzieckiego ma przed sobą zadanie podwyższenia w r. 1955 ogólnego poziomu produkcji o dalsze 70% w stosunku do r. 1950 (w środkach produkcji o 80%, w produktach konsumpcyjnych — o 65%). W ten sposób globalna produkcja przemysłowa przekroczy przy końcu bieżącej pięcioletki trzykrotnie produkcję z r. 1940. Wydajność pracy w przemyśle ZSRR wzrosła w r. 1951 o 50% w stosunku do r. 1940 i wzrostowi należy przypisać 70% przyrostu produkcji przemysłowej. Władze Związku Radzieckiego kładą specjalny nacisk na ogromne znaczenie współzawodnictwa socjalistycznego w realizacji dalszych wielkich zadań pięcioletki w przemyśle. Jeśli chodzi o szkolenie kadr, to liczba uczniów technikum i innych szkół specjalnych wzrosła w stosunku do r. 1940 o 40%, a liczba słuchaczy szkół wyższych — o 67%. Tylko w r. 1952 wyższe zakłady wypuściły 221000 młodych specjalistów dla różnych gałęzi gospodarki narodowej, a przyjęły 375000 nowych słuchaczy. W chwili obecnej w ZSRR pracuje 5,5 miliona specjalistów z wyższym i średnim wykształceniem, tj. 2,2 raza więcej niż przed wojną. Nadzwyczajne warunki kształcenia nowych kadr dla przemysłu zapewnia rozbudowa sieci instytutów na-



ukowo-badawczych. Liczba tych instytucji, laboratoriów i pracowni naukowych wzrosła z 1560 w r. 1939 do 2900 na początku r. 1952. Liczba pracowników naukowych w tym samym okresie uległa prawie podwojeniu. Na terenie ZSRR jest obecnie 368000 bibliotek, tj. o 120000 więcej niż w r. 1939. Roczny nakład książek osiągnął 800 milionów, co stanowi wzrost 1,8-krotny w porównaniu z r. 1940. Przyjęta przez XIX Zjazd WKP(b) rezolucja obejmująca dyrektywy w sprawie 5-letniego planu rozwoju ZSRR przewiduje podwyższenie w ciągu pięciolecia średniego poziomu produkcji o 70% w stosunku do r. 1950, przy średnim rocznym tempie wzrostu tej produkcji o 12%. Wkłady kapitałowe w okresie lat 1951 — 1955 będą dwukrotne w stosunku do wkładów z okresu 1946 — 1951. W przemyśle chemicznym produkcja w r. 1955 ma wzrosnąć w porównaniu z r. 1950: w sodzie kalcynowanej o 84%, w sodzie kaustycznej — o 79%, w nawozach sztucznych — o 88%, w kauczuku syntetycznym — o 82%, w produkcji papieru — o 46%. Rezolucja poleca zapewnić jak najszybsze tempo wzrostu produkcji nawozów sztucznych, sody i kauczuku syntetycznego ze specjalnym zwróceniem uwagi na wszechstronny rozwój produkcji tego ostatniego na bazie produktów otrzymywanych z ropy naftowej. Zaleca się podwyższyć produkcję tworzyw sztucznych, barwników, surowców dla włókien sztucznych i rozszerzyć asortyment produktów chemicznych. Rezolucja zwraca uwagę na specjalne uwzględnienie tworzyw, które mogą zastąpić metale kolorowe oraz na zbadanie możliwości intensyfikacji procesów w produkcji amoniaku, kwasu siarkowego, kauczuku syntetycznego, syntetycznego etanolu, sody, nawozów sztucznych (zwłaszcza granulowanych) i chemicznych środków zwalczania szkodników w rolnictwie.

W Estońskiej Socjalistycznej Republice Radzieckiej trzeba będzie podnieść 2,2-krotnie produkcję gazu z łupków bitumicznych i zorganizować produkcję superfosfatu. W Litewskiej SRR — rozpocząć budowę fabryki superfosfatu. Zakłady produkujące nawozy sztuczne należy rozbudować w ten sposób, aby zapewnić właściwe tempo produkcji na lata następne. Jako środek nawozowy należy również wykorzystać w pełni żużle fosforowe. W dalszym ciągu rezolucja kładzie specjalny nacisk na zapewnienie jak najdalszej poprawy jakości produkcji we wszystkich branżach, na rozszerzenie i ulepszenie asortymentów oraz na zwiększenie produkcji artykułów deficytowych. Żąda ona również zdecydowanego wprowadzania norm państwowych odpowiadających współczesnym wymaganiom oraz dalszych intensywnych prac w kierunku odkrywania krajowych bogactw naturalnych, ujawniania pokładów cennych kopalni, a w pierwszym rzędzie: metali rzadkich i kolorowych, węgla koksujących, tlenku glinu, nafty, bogatych rud żelaznych i innych surowców przemysłowych.

Wg Biuletynu Gospodarczego Czechosłowackiego Ministerstwa Handlu Zagranicznego pracownik Zakładów „Chemovit” w Słowacji rozwiązał przez swój wniosek racjonalizatorski problem farbowania włókien sztucznych. Skonstruował on przyrząd pracujący automatycznie, który dodaje równomiernie do przepływającej wiskozy barwnik barwiący całą masę, z której snuje się włókno. W ten sposób osiąga się wyfarbowania trwałe na działanie promieni słonecznych i nie zmieniające się w praniu. Zastosowanie pomysłu usunie konieczność inwestowania farbiarni, zaoszczędzi wielkie ilości energii elektrycznej, wody, chemikaliów i pracy ręcznej. Dotychczasowe wyniki prób były bardzo zadawalające. Barwienie włókna okazało się znacznie równomierniejsze niż przy stosowaniu barwienia powierzchniowego.

Dr G. Bilkenroth i prof. dr E. Rammler otrzymali nagrodę państwową (NRD) za pomyślne rozwiązanie problemu otrzymywania koksu hutniczego z węgla brunatnego. Węgiel brunatny suszony jest w strumieniu gorących gazów spalinowych tak gwałtownie, że rozpada się na pył, który następnie formowany jest w brykiety zastępujące koksa.

Stosowanie w czasie wojny w Niemczech minii z 40% domieszką barytu do gruntowania konstrukcji stalowych zdało egzamin licznych prób. Jak podaje inż. H. Heberling z Gross-Berghaus, powojenne badania w NRD wykazały, że minia może być do 50% wagowych mieszana z barytem i po 4,5 latach wystawienia na działanie wpływów atmosferycznych nie wykazuje spadku wartości rdzochronnych. Wszystkie inne natomiast domieszki muszą być usunięte jako szkodliwe. Minia obciążona barytem stosowana jest również w kolejnictwie Niemiec Zachodnich.

Na zasadzie długoterminowych umów handlowych, jakie NRD zawarła w końcu r. ub. z ZSRR, Polską, Czechosłowacją i Węgrami, a następnie z Rumunią i Albanią, ma ona dostarczyć do tych krajów głównie maszyny fabryczne, wyposażenie kopalni, urządzenia dla przemysłu chemicznego i metalurgicznego, przyrządy elektrotechniczne, precyzyjne przyrządy optyczne i mechaniczne, chemikalia oraz nawozy. W zamian ma otrzymać żywność, surowce i półfabrykaty. Handel zagraniczny NRD ma w r. 1955 osiągnąć 290% w porównaniu z poziomem z r. 1950.

Węgierskie biuro prasowe podaje, że na zasadzie długoterminowej umowy między Węgrami a Rumunią utworzono przedsiębiorstwo węgiersko-rumuńskie „Romagkin”. Jest to wielki kombinat chemiczny przeznaczony dla eksploatacji rumuńskich zasobów gazu ziemnego. Rurociąg będzie doprowadzał gaz aż do fabryk węgierskich. Węgry dostarczą aparaturę dla rumuńskiego przemysłu chemicznego, którego produkcja będzie dzielona na oba kraje. Jednocześnie oba kraje połączą swoje źródła energii elektrycznej wysokiego napięcia celem racjonalnej eksploatacji.

Powlekanie szkła cienkimi warstwami dielektryku o wysokim współczynniku załamania (1,45 — 2,3) ma duże znaczenie w technice optycznej. Okazało się, że takie powłoki dają roztwory organicznych związków tytanu otrzymywane z czterochloru tytanu rozpuszczonego w alkoholach, estrach, eterach, ketonach lub innych substancjach organicznych. Na szkło wytwarza się pod ich wpływem twarda nie absorbująca powłoka dwutlenku tytanu. Osiąga się to przez odwirowanie rozpuszczalnika i hartowanie powłoki przez ogrzewanie do 200°C.

Przez bezpośrednie utlenianie węgla czystym tlenem w środowisku wodnych roztworów alkaliów można otrzymać mieszaninę kwasów polikarbonowych. W tych warunkach ca 50% węglowodorów zawartych w węglu przechodzi w rozpuszczalne w wodzie organiczne kwasy, a reszta uchodzi w postaci CO<sub>2</sub>. Mieszaninę reakcyjną zakwasza się kwasem siarkowym i ekstrahuje przy pomocy ketonu metylo-etylowego. Następnie usuwa się rozpuszczalnik drogą destylacji, a kwasy suszy w próżni. Estry tych kwasów znajdują szerokie zastosowanie jako zmiękczacze zastępujące dwukrotnie droższy bezwodnik ftalowy.

PbCN<sub>2</sub> można otrzymać w łatwy sposób na skalę techniczną z cyjanamidu wapnia przez wyługowanie wodą i wytrącenie rozpuszczonego Ca(CHN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> przy pomocy alkalicznego azotanu ołowiu. Jest to żółty proszek o zawartości 82,3% ołowiu. Badano jego przydatność jako produktu rdzochronnego w porównaniu z minią i różnymi innymi pigmentami. Badano twardość, elastyczność i zachowanie się w charakterze inhibitora rdzy w oleju lnianym. Okazało się, że PbCN<sub>2</sub> reaguje o wiele szybciej z kwasami tłuszczowymi oleju lnianego i daje twardsze i mniej elastyczne powłoki niż minia.



Nowe włókno ceramiczne „Fiberfrax“ otrzymuje się przez stapianie glinu z krzemionką w piecu elektrycznym przy wdmuchiowaniu silnego strumienia powietrza. Powstają włókna podobne do bawełny, nadzwyczaj cienkie (25 razy cieńsze od włosa ludzkiego i 4 razy cieńsze od najcieńszego jedwabiu). Dzięki nieregularnemu rozrzuconiu włókien tworzywo posiada cenne własności filtracyjne. Ma ono wykazywać dużą odporność na korozję (specjalnie w środowisku kwaśnym) i dodatnie własności elektryczne. Własności tych nie traci do 2300°F, a nie mięknie do temperatury 3000°F. Doskonale zastępuje azbest, nadaje się do ultrafiltrów, do fabrykacji nowych typów materiałów izolacyjnych i produktów ogniotrwałych. Mały ciężar właściwy, wytrzymałość mechaniczna, odporność na korozję i na wysoką temperaturę, dobre własności elektryczne i własność tłumienia hałasów mają zapewnić włóknu „Fiberfrax“ zastosowanie w przemyśle lotniczym, chemicznym, elektrotechnicznym, papierniczym i innych.

\* \* \*

Przez użycie do produkcji DDT benzenu o węglu znacznym udało się uzyskać szereg informacji o działaniu tego insektycydu, które można wykorzystać w celu wypracowania skuteczniejszych metod zwalczania komarów, moskitów i innych owadów. Radioaktywny DDT pozwala na dokładny pomiar ilości produktu pobieranego przez owady, na mierzenie stopnia uodpornienia na działanie insektycydu i określenie możliwości niszczenia owadów w różnych warunkach. Badania wykazały, że DDT jedenaście razy silniej atakuje larwy niż poczwarki. Stwierdzono również, że larwy znośzą lepiej działanie tego środka owadobójczego w wyższej temperaturze.

\* \* \*

Ostatnio zastosowano izotopy (zamiast promieni rentgenowskich) do badania wad produkcji w odlewach i detalach maszyn. W zastępstwie twardych promieni rentgenowskich stosuje się izotopy kobaltu, przy badaniu lżejszych stopów w charakterze miękkich pro-

mieni — izotopy toru. Metoda ta stanowi duże uproszczenie w porównaniu z techniką rentgenowską, gdyż nie wymaga kosztownych inwestycji. Zastosowano również izotopy promieniotwórcze do pomiarów zawartości pyłu węglowego w kopalniach w celu zapobiegania eksplozjom. W badaniach rolniczych dodatek do gleby nawozu fosforowego zawierającego fosfor znaczony pozwala na stwierdzenie przy pomocy analizy plonu, ile fosforu roślina czerpie z nawozu sztucznego, a ile z gleby.

\* \* \*

Z roztworów potrawiennych z zakładów metalurgicznych, które zawierają w zależności od metody produkcji od 1 do 12% kwasu siarkowego, regeneruje się kwas drogą krystalizacji siarczanu żelazowego. Prostsza metoda wydzielenia tej soli i następnej regeneracji polega na szybkim ochłodzeniu roztworu potrawiennego zawierającego żelazo rozpuszczone w kwasie siarkowym. W rezultacie chłodzenia i przy energicznym mieszaniu, FeSO<sub>4</sub> osiada w postaci drobno krystalicznej. Im niższa temperatura roztworu, tym więcej kryształków się wydziela i tym wyższa jest aktywność roztworu przy powtórnym użyciu go do trawienia. Ług macierzysty odlewa się od osadzonych kryształów, które następnie poddaje się odwirowaniu. Otrzymany siarczan posiada 2 — 3% wilgoci i nadaje się do składowania i transportu. Do zregenerowanego roztworu dodaje się kwasu siarkowego i zwraca do trawienia. Przy pracy systemem ciągłym kwas regenerowany przechodzi przez wymiennik ciepła w przeciwną stronę do gorącego kwasu potrawiennego podawanego z instalacji do trawienia. Z roztworów potrawiennych od trawienia miedzi można na drodze elektrolitycznej odzyskiwać kwas i Cu.

\* \* \*

Jak donosi prasa angielska, rozpoczęto w Hiszpanii próby z plantowaniem Kok-Sagyzu w oparciu o doświadczenia radzieckie. Otrzymano w tych eksperymentach różne wydajności kauczuku od 3 do 10% w obliczeniu na suchą substancję. Wyniki uważane są za pozytywne.

H. S.

## KRONIKA NAUKOWA

Podstawowe stałe chemii fizycznej. Poniżej zestawiono wartości stałych przyjętych przez Komitet Chemii Fizycznej National Research Council (wg J.

Amer. Chem. Soc. 74 2699, 1952) oraz proponowanych przez PKN Pokomisję Oznaczeń i Stałych Fizycznych.

		PKN	NRC
szybkość światła	c	2,997 99	(2,997 902 ± 0,000 010) · 10 <sup>10</sup> cm/sec
stała Plancka	h	6,623 8	(6,623 77 ± 0,000 27) · 10 <sup>-27</sup> erg. sec
liczba Avogadra	N	6,025 4	(6,023 60 ± 0,000 16) · 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
stała Faradaya	F	96 519,4	96 493,1 ± 1,0 C/val
temp. topnienia lodu wg skali Kelvina	T <sub>0</sub>	273,15	273,16 ± 0,01 °K
iloczyn ciśnienia i objętości mola gazu	(PV) P = O T <sub>0</sub>		2 271,16 ± 0,04 J/mol
ładunek elektronu	e = F/N	1,601 9	1,601 864 · 10 <sup>-10</sup> C
stała gazów	R = $\frac{(PV) P = O}{T_0}$	8,316 9	8,314 39 J/stop. C mol
stała Boltzmanna	k = R/N	1,380 3	1,380 257 · 10 <sup>-16</sup> erg/stop. C
druga stała Plancka	C <sub>2</sub> = h·c/h	1,438	1,438 676 cm. stop. C
stała Einsteina (stosunek masy do energii)	c <sup>2</sup>		8,987 416 · 10 <sup>13</sup> J/g

Odnosnie podstawowej dla pirometrii optycznej stałej C<sub>2</sub>, to Doradczy Komitet Termometryczny i Kalorymetryczny przy Międzynarodowym Komitecie Miar na sesji w br. uznał, że obowiązującą pozostaje na-

dal wartość przyjęta w 1948 r. tj. C<sub>2</sub> = 1,438 cm. stop. C oraz, że wg dotychczasowych danych wartość T<sub>0</sub> z równym prawdopodobieństwem można przyjmować 273,15°K. jak i 273,16°K.  
Z. G.



# Listy Redakcji

Redakcja prosi czytelników o zabieranie głosu w sprawach poruszanych w drukowanych tutaj listach, jak również o nadsyłanie własnych korespondencji, zapytań, czy spostrzeżeń.

## O POTRZEBIE UTWORZENIA PAŃSTWOWEGO ZAKŁADU BADANIA MATERIAŁÓW

Stopień zainteresowania jakością użytkowych materiałów będący podstawowym warunkiem techniki nie osiągnął u nas jeszcze zadowalającego poziomu, a nade wszystko brak tym zainteresowaniom jednolitego wyrazu organizacyjnego. Produkty spożywcze podlegają już sprawnej kontroli Państwowego Zakładu Higieny (także tak zwane „przedmioty użytku“, jak wyroby kosmetyczne, leki, naczynia, zabawki dla dzieci itp.). Niektóre inne zagadnienia podlegają już również kompetencji Głównego Urzędu Miar lub Urzędów Dozoru Kotłów. Podstawowa masa materiałów kontrolowana jest jednak wyłącznie tylko przez dostawców i odbiorców. W przypadku gdy materiały mają dla odbiorcy charakter pomocniczy i kontrola wewnętrzna nie jest i nie może być nastawiona na ich odbiór, a co ważniejsze także na kontrolę w toku eksploatacji, odbiorcy zazwyczaj zmuszeni są szukać wykonawców tego zadania najczęściej na odpowiednich katedrach politechnik lub w instytutach naukowych nie nastawionych zresztą na tego rodzaju prace i często odmawiających ich wykonania, zwłaszcza w pracach na większą skalę. Mając możliwość obserwowania trudności w poszukiwaniu wykonawcy technicznej analizy olejów stosowanych w energetyce\*) i kwasu akumulatorowego, postanowiłem zwrócić uwagę na potrzebę utworzenia PAŃSTWOWEGO ZAKŁADU BADANIA MATERIAŁÓW, przystosowanego do masowych analiz i badania własności (wytrzymałość mechaniczna, chemiczna, termiczna, struktura, podatność w obróbce i przeróbce, działanie fizjologiczne itp.), dla których opłacalne będzie stosowanie szybkich i dokładnych metod, instrumentalnych\*\*). Byłoby to logicznym uzupełnieniem myśli która stworzyła Polski Komitet Normalizacyjny.

M. Kwiatkowski

## WSPÓŁZAWODNICTWO PRACY W INSTYTUCIE CHEMII OGÓLNEJ

\* Akordowy system płac, stosowany w przemyśle, znakomicie ułatwia ocenę wyników osiągniętych przez uczestników akcji współzawodnictwa w pionie produkcyjnym. Znacznie trudniej natomiast znaleźć kryteria dla oceny wyników współzawodnictwa pracowników administracyjnych. Stosowany dość szeroko w swoim czasie system punktowania i oceny pracy na podstawie ilości zdobytych punktów, jak wiadomo, nie zdał egzaminu.

Jest rzeczą zrozumiałą, iż wydajność pracy pracowników instytutu naukowo-badawczego jest jeszcze trudniej ocenić niż wydajność pracy pracowników administracyjnych. Gdy więc aktywny związkowy ówczesnego Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej postanowił zainicjować akcję współzawodnictwa pracy na swoim terenie, wiele czasu poświęcono na dyskusję tego zagadnienia celem znalezienia najwłaściwszych form. W przeprowadzonej ankiecie kilkudziesięciu pracowników naukowo-badawczych wypowiedziało się na temat ewentualnego wprowadzenia współzawodnictwa w Instytucie, wielu z uczestników ankiety odniosło się negatywnie do inicjatywy aktywnego związkowego, nie widząc możliwości obiektywnej oceny ilości wykonywanej w Instytucie pracy. Dużą trudność stanowił też brak jakichkolwiek wzorów — współzawodnictwo pra-

cy w żadnym instytucie naukowo-badawczym w owym czasie nie istniało, po raz pierwszy bowiem wprowadzone zostało w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej. Po starannym rozważeniu zagadnienia w marcu 1950 r. zdecydowano, iż najwłaściwszą formą będzie współzawodnictwo oparte na podejmowaniu konkretnych zobowiązań przyspieszenia terminów wykonania pewnych prac lub ich fragmentów, względnie wykonania prac ponadplanowych. Należy w tym miejscu podkreślić, iż akcja podejmowania zobowiązań, zainicjowana przez górnika Markiewkę, dziś w Polsce uznana i tak szeroko rozpowszechniona, w początkach 1950 r. była jeszcze stosunkowo młodą formą współzawodnictwa pracy.

Nie cała załoga Instytutu odniosła się pozytywnie do zapoczątkowanej akcji współzawodnictwa. Z biegiem miesięcy i lat topniały jednak szeregi sceptyków, a wiele osób spośród tych, które w pierwszej ankiecie wypowiedziały się przeciwko wprowadzeniu współzawodnictwa, włączyło się do akcji podejmując szereg niekiedy bardzo cennych zobowiązań.

Dowodem, iż obrane formy współzawodnictwa okazały się słuszne, jest jego szybki rozwój w Instytucie. Podczas gdy w roku 1950 na każdych 100 pracowników Instytutu przypadało 20 podjętych w stosunku rocznym zobowiązań, w roku 1951 liczba ta wzrosła do 50, a dla I półroczna 52 r. w Instytucie Chemii Ogólnej (który powstał w wyniku reorganizacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej) wynosi już ponad 90. Jednocześnie rośnie udział załogi w akcji współzawodnictwa, przy czym wzrost ten jest nawet szybszy niż wzrost ilości podjętych zobowiązań, ponieważ coraz więcej jest zobowiązań zespołowych. Podczas gdy w pierwszej przeprowadzonej jeszcze w 50 r. akcji podejmowania zobowiązań uczestniczyło około 10% załogi, dla uczczenia 8 rocznicy PKWN zobowiązania w Instytucie Chemii Ogólnej podjęło 90% załogi, przy czym udział pracowników pionu naukowo-technicznego był wyższy, a mianowicie wynosił 95%.

Pracownicy Instytutu Chemii Ogólnej zadokumentowali swoją solidarność z Programem Wyborczym Frontu Narodowego większym niż kiedykolwiek dotychczas zwiększeniem wydajności pracy. Do dnia, w którym artykuł ten był pisany, tj. do 16.X. zobowiązania podjęło około 95% załogi, przy czym udział pracowników pionu naukowo-technicznego sięga 100%.

W treści podjętych zobowiązań przejawia się nie tylko troska o wykonanie planu na rok 1952, lecz także dążenie do jego przekroczenia. Po przeanalizowaniu stanu prac naukowo-badawczych oraz wpływu podjętych zobowiązań na skrócenie terminów ich wykonania, pracownicy Instytutu Chemii Ogólnej uchwalili następującą rezolucję:

„W wyniku masówki zwołanej przez Komitet Współdziałający dla zorganizowania Zakładowego Komitetu Frontu Narodowego w Instytucie Chemii Ogólnej, pracownicy Instytutu po wysłuchaniu zobowiązań zaciągniętych przez poszczególne zakłady i działy dla poparcia Programu Frontu Narodowego oraz uczczenia XIX Zjazdu WKP(b) i 35 rocznicy Rewolucji Październikowej, podejmują zobowiązanie zespołowe całego Instytutu wykonania planu za rok 1952. Zamiast prac przesuniętych na rok 1953 lub przerwanych z przyczyn od Instytutu niezależnych, zostaną wykonane prace o ciężarze gatunkowym co najmniej równoważnym, a ponadto zostanie wykonanych 5 tematów ponad ogólną ilość prac zaplanowanych na rok 1953“.

Powiązanie akcji współzawodnictwa z troską o wykonanie planu daje gwarancję, że zarówno teraz jak i w przyszłości Instytut Chemii Ogólnej zawsze będzie terminowo wywiązywał się z postanowionych mu zadań.

St. Ciborowski

\*) Laboratoria Zakładów Energetycznych odmawiają przyjmowania analiz od postronnych zakładów.

\*\*\*) Może to byłaby też droga do rozwiązania kryzysu przestarzałych metod analitycznych.



# PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO—BADAWCZYCH MPCHEM.

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK III

WARSZAWA, GRUDZIEŃ 1952

NR 8

## I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

333W 541.48:549.12:535.822.1 L1 — 8,52

Kofler A. Wodziany pod ogrzewaniem mikroskopem. „Hydrate unter dem Heizmikroskop”. Chem. Ber., t. 83, Nr 6, paźdz. 50, s. 594, A5; 6 str., 4 fot., 2 tabl., 59 poz. bibl. Przeprowadzono mikroskopowe badania wodzianów soli organicznych i nieorganicznych. Obserwacje prowadzono umieszczając krystaliczne wodziany w powietrzu, w stężonym roztworze, w oleju parafinowym, w glicerynie lub w roztworach soli, względnie na preparatach powstałych z zetknięcia się fazy uboższej w wodę z wodą lub roztworem stężonym. Ogrzewając preparaty pod mikroskopem można łatwo uchwycić punkty przejściowe takie jak temp. topnienia, temperatury eutektyczne itp. W ten sposób sprawdzono stałe wielu wodzianów nieorganicznych i organicznych.

334W 66.097.5 L1 — 8,52

Kotielkow N. Z. (Kafiedra chemji Saratowskowo siel-skochoziajstwiennowo instituta). **Skomplikowana spirala jako nośnik katalizatorów**. „Složnaja spiralka nositel dla katalizatorow”. Ž. prikl. Chim., t. 24, Nr 2, luty 51, s. 205; B5, 4 str., 3 fot., 4 tabl., 5 poz. bibl. — Stwierdzono za pomocą licznych doświadczeń, że w procesach katalizacyjnych w przypadku stałego katalizatora działa tylko warstwa powierzchniowa katalizatora o grubości nie większej, jak 200—300 m  $\mu$ . W celu rozwinięcia powierzchni katalizatora stałego osadzono go na skomplikowanej spirali. Opisano sposób wykonania takiej spirali, osadzania na niej katalizatora, oraz przytoczono szereg doświadczeń porównawczych, wykazujących przydatność tego sposobu. Na przykład przy dehydratacji alkoholu izopropylowego nad tlenkiem glinu, stosując katalizator, w postaci kulek w ilości 3.4966 g, uzyskano wydajność 94,15%. Przy zastosowaniu katalizatora osadzonego na spirali w ilości 0,0125 g, uzyskano wydajność 99,98%:

335W 541.182.5:536.658.2:549.623.91:666:35 L1 — 8,52

Dumanskij A. W., Owczarienko F. D. (Institut obščeznej i nieorganicznej chemji A. N. USRR Kijew). **Ciepło zwilżania kaolinu głuchowieckiego i gliny „czasowjarskiej”**. „Tieploty smacziwanja głuchowieckowo kaolina i czasowjarskoj gliny”. Kołloid. Z., t. 12, Nr 5, wrzes.—paźdz. 50, s. 331; B5, 6 str., 2 wykr., 7 tab., 8 poz. bibl. — Ustalono zależność wielkości ciepła zwilżania wymienionych materiałów o różnym stopniu rozproszenia i wilgotności od powierzchni właściwej i wilgotności. Znalazona wartość ciepła zwilżania = ok. 80 kal./gram wody zwilżającej. Stwierdzono wpływ kationitów na ciepło zwilżania. Oznaczanie wody związanej wykonano interferometrycznie.

336G 541.18.041.8 L1 — 8,52

Bamford C. H., Tompa H.: **Teoria koacerwacji**. „The theory of coacervation”. Trans. Faraday Soc. t. 46, Nr 328, kwiec. 50, s. 310; B5, 6 str., 3 wykr., 25 poz. bibl. — Omówienie zjawiska rozdziału faz w roztworach koloidalnych nieelektrolitów (koacerwacji), z punktu widzenia nowoczesnych statystycznych teorii roztworów wielkocząsteczkowych (np. Orr, Trans. Faraday Soc., 40, 320, 1944) oraz teorii kinetycznej cząsteczek. Im bardziej niejednorodny jest dany zwią-

zek wielkocząsteczkowy, tym rzadziej zachodzi koacerwacja w jego roztworach. Porównanie teoretycznych wyliczeń i danych doświadczalnych dla układu: chloroform, alkohol etylowy, octan celulozy.

337W 541.123.59:544-1:661.18 L1 — 8,52

Kunin R. (Rohm et Haas Co., Philadelphia, Pa. **Wymiana jonów**. „Jon exchange”. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 1, styc. 51, s. 102, A4; 6 str., 1 wykr., 321 poz. bibl. — Postępy teorii i techniki wymiany jonów w latach 1949—50 dotyczą: nowych jonitów i ich zastosowania w procesach zmiękczenia wody w produkcji chemikalii w przemyśle: ceramicznym i spożywczym, do rozdzielania metali rzadkich i w analizie chemicznej.

338G 541.135.62:546.72:539.232 L1 — 8,52

Schwarz W.: **Działanie ogniw lokalnych i warstwy tlenku na pasywowanie żelazie**. „Lokale Elementtätigkeit und Oxydbedeckung auf passiven Eisen”. Z. Elektrochemie, t. 55, Nr 2, luty 51, s. 170; A4, 3 str., 6 wykr., 1 tabl. — Zwiększona w pierwszych sekundach rozpuszczalność żelaza i jej powolny spadek tłumaczy się działaniem lokalnych ogniw, utworzonych przez układ: tlenek metalu/metal. Opierając się na tym założeniu, znaleziono grubość warstwy tlenku na żelazie pasywowanym w  $\text{HNO}_3$ . Wynosi ona ok. 80 Å. Stwierdzono również, że mimo odzyskania aktywności warstwa tlenku egzystuje jeszcze przypuszczalnie w formie bezpostaciowej.

339W 541.24:541:123.2.-34.6 L1 — 8,52

Klages F., Möhler K. (Chemisches Universitätslaboratorium München). **Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego z obniżenia prężności pary. IV. Spraw. o nienormalnym zachowaniu się cząsteczek łańcuchowych przy osmozie**. „Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung IV. Mittl. Über das anormale osmotische Verhalten von Kettenmolekeln”. Chem. Ber., t. 84, Nr 1, styc. 51, s. 56; A5, 11,5 str., 3 rys., 4 tabl., 10 poz. bibl. — Opisano nową metodę oznaczania ciężaru cząsteczkowego z obniżenia prężności pary. Pomiaru prowadzono za pomocą manometru różnicowego, stosując jako ciecz manometryczną rozpuszczalnik. Metoda ta jest równie dokładna jak kryoskopowa, pozwala zaś na prowadzenie pomiarów w różnych temperaturach. Jako przykład praktycznego zastosowania oznaczono energię asocjacji kwasu benzoowego w benzenie i chloroformie jako rozpuszczalnikach. Dokładny opis aparatury.

340G 539.169:541:12.015 L1 — 8,52

Haissinsky M. (Institut du Radium. Paris). **Wymiana izotopów. Ostatnie postępy**. „Échanges isotopiques. Progrès récents”. J. chim. phys. biol. t. 47, Nr 11-12, list.—grudz. 50, s. 957; A4, 25,5 str., 1 wykr., 1 tabl., 166 poz. bibl. — Warunki stosowania izotopów radioaktywnych do badań. Kinetyka wymiany jedno- i wielofazowej. Typowe przykłady zastosowania wymian jednofazowych zebrane według grup układu okresowego pierwiastków. Przykłady wymiany w układach wielofazowych.

341W 620.191:667.6 L1 — 8,52

Drinberg A. Ja., Rochlin M. G. (Leningradskij Tiechnologiczeskij institut imieni Lensowiet). **Ochrona że-**



Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza

laza przed korozją pokryciami olejowymi i zmiana ich własności fizycznych podczas starzenia. „Zaszczita żelaza ot korozji maslanymi pokrytjami i izmienenije fiziceskich swojstw poslednich pri starieniji“. Z. prikl. Chim., t. 24, Nr 2, luty 51, s. 215., B5; 5 str., 1 rys., 6 wyk., 3 tab., 3 poz. bibl. — Zbadano zmianę własności fizycznych (twardość, elastyczność, stratę wagi, zmniejszenie blasku, pęknięcia) błonek ochronnych, przeciwkorozyjnych, wykonywanych z naturalnych olejów schnących oraz olejów sztucznych otrzymanych przez estryfikację kwasów tłuszczowych pentaerytrytem. Najlepsze wyniki otrzymano dla błon z pentaerytrytowego oleju bawełnianego.

342W 541.132.3:542.65:546:546-3 L1 — 8,52

Korienman J. M. Strącanie wodorotlenków w zależności od pH roztworu. „Osazdenije gidroksiej w zawisimosti od pH rastwora“. Z. obszcz. chim., t. 21, Nr 1, styczeń 51, s. 10, B5; 8 str., 1 wyk., 6 tabl., 10 poz. bibl. — Określono warunki selektywne wytrącania wodorotlenków, oraz podano równanie dla wyliczenia wartości pH. Wartość pH początku wytrącania można zużytkować do wyliczenia iloczynu rozpuszczalności. Istnieje również związek między iloczynem rozpuszczalności, pH początku wytrącania wodorotlenku i jego zasadowością.

## II. CHEMIA NIEORGANICZNA

343W 539.169:546.18:541.12.034.6 L1 — 8,52

Dainton F. S., Kimberley H. M.: Metoda promieniotwórczych wskaźników do oznaczania zmian prężności par z temperaturą i jej zastosowanie do par białego fosforu. „A radioactive tracer method for the determination of the variation of vapour pressure with temperature and its application to white phosphorus“. Trans. Faraday Soc., t. 46, Nr 335, list. 50, s. 912; A5; 6,5 str., 1 rys., 1 wyk., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Badano prężność par białego fosforu, zawierającego promieniotwórczy izotop  $P^{32}$ , podczas ogrzewania w próżni. Stężenie cząsteczek w fazie gazowej jest proporcjonalne do ilości odczytów na liczniku Geigera. Oznaczenie tego stężenia wymaga jedynie znajomości stałej proporcjonalności, którą wyprowadza się z odczytów na liczniku przy takich temperaturach, dla których prężność par znana jest z innych pomiarów. Znalaziono tą metodą, że prężność par białego fosforu można wyrazić równaniem:  $\lg P(\text{w mm Hg}) = 3529,4T - 3,5 \lg T + 19,0923$ .

344G 532.73:546.47:546.15—145.1 L1 — 8,52

Bircumshaw L. L., Riddiford A. C.: Kinetyka rozpuszczania cynku w wodnych roztworach jodu. Cz. II. „The kinetics of the dissolution of zinc in aqueous iodine solutions. Part II“. J. chem. Soc., Nr 6, czerw. 51, s. 1490; B5; 3,5 str., 6 wyk., 3 tabl., 7 poz. bibl. — Zwiększenie stężenia KJ powoduje znaczne podwyższenie się szybkości rozpuszczania cynku w wodnych roztworach jodu. W tych samych warunkach wzrasta także współczynnik dyfuzji jodu. Obydwa zjawiska powiązane są z obniżeniem się lepkości kinetycznej roztworu. Szybkość rozpuszczania cynku jest zależna od szybkości przenoszenia jodu do powierzchni cynku.

345W 541.67:666.1 L1 — 8,52

Johnson J. R., Bristow R. H., Blau H. H. (The Ohio State University, Columbus, Ohio): Dyfuzja jonów w niektórych prostych szklach. „Diffusion of ions in some simple glasses“. J. amor. ceram. Soc., t. 34, Nr 6, czerw. 51, s. 165; A4; 8 str., 1 rys., 1 fot., 14 wyk., 1 tabl., 12 poz. bibl. — Badano dyfuzję jonów w wielu szklach, stosując metodę atomów znaczących. Na podstawie krzywych dyfuzji wykonano analizę procesu dyfuzji z punktu widzenia termodynamiki, wskazującą na zmiany energetyczne i strukturalne w siatce przestrzennej szkła. Podano interpretację wyników.

346G 542.942.1:943:546.36—145.1:539.163.92 L1 — 8,52

Lefort M., Halssinsky M. (Inst. du Radium, Paris). Rola rodników tlenowych w reakcjach utleniania i redukcji wywołanych przez promieniowanie jonizujące. II. Mechanizm reakcji stwierdzony na podstawie analizy utworzonych gazów. „Rôle des radicaux oxygénés dans les oxydations et les réductions produites par les rayonnements ionisants. II. Le mécanisme des réactions d'après l'analyse des gaz formés“. J. Chim., phys. biol., t. 48, Nr 7—8, lip.—sierp. 51, s. 368; A4; 3 str., 1 rys., 2 tab., 13 poz. bibl. — Szczegółowa analiza produktów gazowych, powstających przy naświetlaniu roztworów wodnych  $Ce^{IV}$  promieniami X lub  $\alpha$ , wyświetla mechanizm reakcji. Redukcję powodują w przypadku promieni X rodniki OH, w przypadku promieni  $\alpha$  — rodniki OH lub  $H_2O_2$ .

347W 541.124.7:546.322.21 L1 — 8,52

Gugel B. M.: O autoaktywacji siarczku cynku. „Ob awtoaktiwacji sulfida cinka“. Z. obszcz. Chim., t. 20, Nr 8, sierp. 50, s. 1376; B5; 4 str., 9 poz. bibl. — Na podstawie prac doświadczalnych wyjaśniono, że otrzymanie świeżącego ZnS bez aktywatora zależy od sposobu osadzania siarczku cynku. Opisano sposób otrzymywania świeżącego siarczku kadmowo-cynkowego.

348G 669.35.6:669.094.4:699.6 L1 — 8,52

Trautzl P., Treadwell W. D.: Kinetyka rozpadu stopów Cu-Sn w strumieniu HCl. „Zur Kinetik des Abbaus von Kupfer-Zinn-Legierungen im Chlorwassertoffstrom“. Helv. chim. Acta, t. 34, Nr 6, 51, s. 1723; B 5, 8 str., 1 rys., 4 wyk., 3 tab., 19 poz. bibl. — Oznaczono stałe równowagi reakcji  $2 Cu + 2 HCl \rightleftharpoons ? CuCl + H_2$  oraz  $Sn + 2 HCl \rightleftharpoons SnCl_2 + H_2$  metodą przepływu oraz metodą cyrkulacji. Sproszkowane brzozy o zawartości cyny 8,8 do 47,6% można pozbawić tego pierwiastka (praktycznie biorąc ilościowo) przepuszczając HCl w temperaturze 350—400°C; nie narusza się przy tym miedzi.

349W 542.934:546.185-35 L1 — 8,52

Rodionowa N. I., Chodakow Ju. W.: Mechanizm uwodnienia lotnej odmiany bezwodnika fosforowego. „Miechanizm gidratacji letuczej modifikacji fosforowo angidrida“. Z. obszcz. Chim., t. 20, Nr 8, sierp. 50, s. 1347; B5; 11 str., 3 wyk., 7 tab., 4 poz. bibl. — Doświadczalnie wykazano, iż proces uwodnienia bezwodnika fosforowego tak w kwaśnym, jak i w alkalnym środowisku, przebiega zgodnie ze schematem, wpływającym z teorii budowy bezwodników i wyższych kwasów fosforowych.

350W 541.183.5:542.941:546.73-31 L1 — 8,52

Kiehl J. P.: Wpływ adsorpcji gazów na szybkość redukcji tlenku niklu przez wolfram. „Influence de l'adsorption gazeuse sur la vitesse de réduction de l'oxyde de nickel par le tungstène“. C. r., t. 232, Nr 18, kw. 51, s. 1666; A4; 2 str., 3 wyk., 5 poz. bibl. — Wykazano, że szybkość redukcji tlenku niklu przez wolfram, jak również temperatura przejścia odmiany  $\alpha$  w  $\beta$  zależy od natury gazu, obecnego podczas procesu. Wpływ ten jest wywołany adsorpcją gazu na powierzchni substancji stałej i zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Stosowano gazy: He, Ne, Ar,  $N_2$ ,  $H_2O$ .

351G 548.33:547.258.11-212:547.258.15-212 L1 — 8,52

Staveley L. A. K., Paget H. P., Goalby B. B. i in.: Polimorfizm czteroetylku cyny i ołowiu. „Polymorphism in tetraethyl-tin and — lead“. J. chem. Soc., Nr 9, wrzes. 50, s. 2290; B5; 11,5 str., 1 rys., 8 wyk., 2 tab., 21 poz. bibl. — Czteroetyłek cyny może krystalizować w co najmniej dziesięciu formach;



## Chemia Nieorganiczna

czteroelektryk ołowiu (jak wykazały mniej dokładne badania) w co najmniej sześciu. Temperatury topnienia wszystkich badanych odmian krystalicznych leżą blisko siebie. Czterometylki Sn i Pb oraz czteroelektryk Ge nie wykazują tego rodzaju polimorfizmu. Autorzy przyjmują, że cząsteczki czteroelektryku Sn i Pb wykazują pewien rodzaj izomerii rotacyjnej w stałym stanie skupienia.

352W 541.135:546.716/717.07 L1 — 8,52

Agladze R. I., Domanskaja G. M.: **Otrzymanie nadmanganianu i manganianu potasu przy anodowym rozpuszczaniu metalicznego manganu.** „Połączenie piermanganata i manganata (kalja anodnym rastworieniem metaliczeskowo marganca“. *Ž. prikl. Chim.* t. 24, Nr 8, sierp. 51, s. 787; B5; 10 str., 12 tab., 7 poz. bibl. — Opisano elektrolityczną metodę otrzymywania nadmanganianu i manganianu z manganu metalicznego w roztworach  $K_2CO_3$ , KOH oraz chlorku potasu; podano optymalne warunki tego procesu.

## III. CHEMIA ORGANICZNA

353W 542.951:547.551.42 L1 — 8,52

Kolesnikow G. S., Smirnowa T. W. (Moskowskij ordiena Lenina chimiko-technologiczeskij institut im. Miendielejewa). **Alkilowanie acetylopochnodnych amin aromatycznych w/g reakcji Friedla-Kraftsa.** „Alkilowanie acilnych proizvodnych aromaticzeskich aminow po reakcji Friedla-Kraftsa“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 20, Nr 8, sierp. 50, s. 1427; B5; 3 str., 7 poz. bibl. — Ustalono, że acetanilid nie alkiluje się za pomocą jodku metylu, bromku etylu, bromku n. propylu, bromku n. butylu i estru etylowego kwasu chlorowęgłowego w obecności bezwodnego chlorku glinu, natomiast z trzeciorzędowym chlorkiem butylu tworzy butyloacetanilid w obecności chlorku glinu.

354W 547.514.2:547.92.07 L1 — 8,52

Nazarow I. N., Pinkina L. N. (Institut organiczeskoj chimii Akademii Nauk SSSR): **Pochodne acetyleny. 120. Mechanizm uwodnienia i cyklizacji dieninów. XXVII. Przemiana 2-metylo-1-winylo-etynylo-cykloheksan-1-olu w 1,8-dwumetylo- $\Delta^1$ -heksahydro-inden-3-on.** Nowa metoda syntezy ketonów policyklicznych, zawierających pierścień cyklopentenonu z kątowymi podstawnikami. „Proizwodnyje acetilena. 120. Mieczanizm gidratacji i ciklizacji dieninow — XXVII. Priewraszczenie 2-mietil-1-winHetinilciklogieksan-1-ola w 1,8-dimietil- $\Delta^1$ -gieksagidro-inden-3-on. Nowyj mietod sintieza policikliczeskich kietonow, sodierzaszczich jadro ciklopientenona s angularnymi zamiesttitielami“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 20, Nr 11, list. 50, s. 2009; B5; 11 str., 17 poz. bibl. — Opisano reakcję, będącą nową, dogodną metodą syntezy policyklicznych związków, zawierających pierścień cyklopentenonu z kątowymi podstawnikami. Reakcje te są szczególnie ważne przy syntezie związków sterydowych.

355W 545.3:547.592.1.04 L1 — 8,52

Hasselbach H., Schwabe K. (Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Tech. Hochschule Dresden): **Ilościowe oznaczanie polarograficzne  $\gamma$ -sześcioclorocykloheksanu.** „Quantitative polarographische Bestimmung von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan“. *Z. anal. Chemie*, t. 132, Nr 2, 51, s. 94; A5; 10 str., 11 rys., 15 poz. bibl. — Oznaczono polarograficznie wszystkie trzy izomery sześcioclorocykloheksanu (polarograf Siemensia i Heyrowskiego). Dla odmiany  $\gamma$  potencjał półfali wynosi — 1,61 V. Rozpuszczalnikami był 96% etanol, elektrolitem 0,1 n roztwór jodku cztero-mety-

loamoniowego w 80% etanolu. Dokładność pomiarów wynosiła  $\pm 1\%$  dla czystych mieszanin sześcioclorocykloheksanu i  $\pm 3\%$  dla technicznych.

356W 543.8:547.564.4.04:547.587.12 L1 — 8,52

Kofler A. (Innsbruck): **Stwierdzenie obecności m-aminofenolu w kwasie p-aminosalicylowym.** „Zum Nachweis von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure“. *Naturwissenschaften* (Berlin), dwutyg., t. 38, Nr 2, stycz. 51, s. 46; A4, 0,5 str., 2 poz. bibl. — Podano metodę oznaczania ilościowego (z dokładnością 0,5—1%) m-aminofenolu w PAS-ie za pomocą oznaczania punktów topnienia eutektyków PAS-u z antypiryną, wzgl. PAS-u i aminofenolu z antypiryną.

357W 544.81:545.82:547.281.2 L1 — 8,52

Naumow A. J. (Gosudarstwienyj nauczno-issledowatielskij institut organiczeskich poluproduktow i krasitielej, Moskwa): **Fotometryczne oznaczanie acetaldehydu w obecności tlenku etylenu.** „Fotometriczeskoje opriedielenje acietaldiegida w prisutswji okisi etilena“. *Ž. anal. Chim.*, t. 6, Nr 6, list.-grud. 51, s. 353; A5; 4 str., 3 wyk., 3 tab., 3 poz. bibl. — Podano fotometryczny sposób oznaczania acetaldehydu w mieszaninie z tlenkiem etylenu, wykorzystując barwne reakcje z kwasem fuksyno-siarkowym i z m-fenylendwuaminą. Określono granice zawartości acetaldehydu, poniżej których nie trzeba wprowadzać poprawek. Zbadano kinetykę reakcji. Dokładność  $\pm 1-2\%$ .

358W 545.81:546.56.04:669.13 L1 — 8,52

Podczajnowa W. N. (Uralskij politechniczeskij institut, Swierdłowski): **Oznaczanie miedzi w żeliwach i stalach metodą bezwiórkową.** „Opriedielenje miedi w czugunach i stalach biestrużkowym mietodom“. *Ž. anal. Chim.*, t. 6, Nr 3, maj-czerw. 51, s. 191; B5; 4 str., 2 tab., 3 poz. bibl. — Na oczyszczoną powierzchnię przedmiotu żeliwnego lub stalowego daje się parę kropeł (np. 2) wody królewskiej. Po zakończeniu reakcji roztwór przenosi się ilościowo do naczynia, dodaje pirofosforanu sodu w celu związania żelaza i zadaje się  $K_4Fe/CN/6$ . Następnie bada się kolometrycznie porównując z wzorcami.

359W 543.842/843:545.33 L1 — 8,52

Klimowa W. A., Korszun M. O. (Institut Organiczeskoj chimii AN SSSR, Moskwa): **Przyspieszone metody mikroelementarnej analizy. IV. Nowy suchy pochłaniacz do usuwania tlenków azotu przy oznaczaniu C i H w związkach organicznych, zawierających azot.** „Skorostnyje mietody mikroelementarnowo analiza. IV. Nowyj suchoj poglotitiel dla udawliwanija okislow azota pri opriedielenji C i H w azoto-dierzaszczich organiczeskich sojedinenijach“. *Ž. anal. Chim.*, t. 6, Nr 4, lip-sierp. 51, s. 230; B5, 4 str., 2 wyk., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Do pochłaniania tlenków azotu, powstających przy spalaniu azotowych związków organicznych, autorzy stosują żel krzemionkowy zwilżony roztworem  $K_2Cr_2O_7$  w kwasie siarkowym. Zmiana barwy ładunku wskazuje na jego zużycie. Zaleca się stosowanie gruboporowatego żelu krzemionkowego.

360W 545.1:546.78.04:546.882.04 L1 — 8,52

Gołubcowa R. B.: **Ilościowe oznaczanie wolframu i niobu w wysokostopowych stalach.** „Koliczestwiennoje opriedielenje wolframa i niobja w wysokolegirowanych spławach“. *Ž. anal. Chim.*, t. 6, Nr 6, list.-grud. 51, s. 357; B5; 7 str., 9 tab., 10 poz. bibl. — Podano metodę rozdzielania i oznaczania wolframu i niobu w wysokostopowych stalach oraz stopach na podstawie kobaltu i niklu. Rozpuszczanie stopu bez



## Chemia Analityczna

kwasu chlorowego. Wolfram można oznaczać za pomocą odczynników organicznych:  $\beta$ -naftochinolinę, 6-toluenochinaldynę, piramidonu. Dla niobu są odpowiednio — tanina, kwas gallusowy, kwas fenylarsenowy. Możliwość oznaczania W kolometrycznie, po oddzieleniu od niobu. Wpływ pH przy rozdzielaniu i strącaniu z organicznymi odczynnikami.

361W 545.2:546.41.04:678.4 L1 — 8,52

Horst Frey (Laboratorium der Veith-Gummiwerke, Höchst): **Fotometryczne miareczkowanie wapnia aż do maksymalnego zmętnienia.** „Photometrische Titration von Calcium bis zur maximalen Trübung“. Z. anal. Chemie, t. 133, Nr 5, 51; s. 328, A5; 4 str., 1 rys., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Wapń może być miareczkowany fotometrycznie jako szczawian, aż do maksymalnego zmętnienia. Użyto tego sposobu przy analizowaniu wulkanizowanej mieszanki gumowej. Wyniki są dobre. Metoda nadaje się do zastosowania w obecności magnezu, jeśli stężenie jego nie przewyższa stężenia wapnia.

362W 545.3:546.381.04:668.234 L1 — 8,52

Korzyłowa A. S., Korszunow J. A. (Gor'kowskij gosudarstwiennyj uniwersitet): **Polarograficzne oznaczanie akroleiny w glicerynie.** Polarograficeskoje opriedienje akroleina w glicerinie. Z. anal. Chim., t. 6, Nr 4, lip.-sierp. 51, s. 257; B5; 2 str., 2 wykry., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Opracowano polarograficzną metodę oznaczania małych ilości (1%) akroleiny w glicerynie technicznej. Oznaczenie robi się w środowisku kwasu solnego 0,1-0,01 n.

363W 545.37:546.655.226.09:77.02 L1 — 8,52

Bogdanow S. G., Suchobokowa M. S. (Kafiedra elektrohimi Lenigradskowo gosudarstwiennowo ordien na Lenina uniwersiteta im. A. A. Zdanowa): **Amperometryczne miareczkowanie z wirującą mikroelektrodą platynową organicznych substancji wywołujących.** „Amperometriczeskoje titrowanie s wraszczajuszczimsia platinowym mikroelektrodom organiczeskich projawlajuszczich wieszczestw“. Z. anal. Chim., t. 6, Nr 6, list.-grud. 51, s. 344; B5; 4 str., 4 wykry., 1 tabl., 1 poz. bibl. — Opisano amperometryczne miareczkowanie organicznych wywołujących (hydrochlon, pirokatechnina, p-aminofenol, metol, p-fenylodwuamina) za pomocą siarczanu cerowego w środowisku 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Przytoczono odpowiednie wykresy i tablice wyników.

364W 543.6:545.83:546.3.04 L1 — 8,52

Isakow P. M. (Leningradskij gosudarstwiennyj uniwersitet im. A. A. Zdanowa): **Metoda rozcierania w chemii analitycznej.** „Mietod rastirania w analiticzeskoj chimii“. Z. anal. Chim., t. 6, Nr 5, wrześ-paźdz. 51, s. 281; B5; 7 str., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Podano nową metodę mikrochemicznej analizy jakościowej, polegającej na reakcji między substancjami stałymi przy staranym ich rozcieraniu. Przykłady wykrywania Fe, Co, Ni, Mn oraz niektórych metali zawierających je w minerałach. Ten sposób analizy, poza porcelanową płytką z wgłębieniem oraz tłuczkiem, nie wymaga żadnych przyborów szklanych ani rozтворów.

## V CHEMIA BIOLOGICZNA

365W 547.458.6:576.851.134 L1 — 8,52

Hehre E. J. (Cornell University Medical College New York, N. Y.): **Biologiczna synteza dekstranu z dekstryn.** „The biological synthesis of dextran from dextrans“. J. Biol. Chem., t. 192, Nr 1, wrześ. 51, s. 161; B5; 13 str., 2 tabl., 3 rys., 26 poz. bibl. — Bak-

terie octowe acetobacter capsulatum zdolne są do wytwarzania z dekstryn dekstranu, polisacharydu o charakterystycznym wiązaniu podstawowym 1—8 między cząsteczkami glukozy. Reakcja polega na przemieszczaniu kolejnym grup glukozylowych z dekstryn typu amylozy, amylopektyny czy glikogenu na tworzący się łańcuch glukozowy dekstranu.

366W 576.8.097:677.3:547.932 L1 — 8,52

Fischer R., Hoelle A., Seidenberg S. (Hygienische/Anstalt der Universität Basel): **Przewidywanie działania bakteriobójczego substancji na podstawie określenia ich powinowactwa do wełny.** „Voraussage der bakteriziden Wirkung von Substanzen durch Bestimmung ihrer Affinität zur Wolle“. Helv. Chim. Acta, t. 34, Nr 1, luty 51, s. 210; B5; 12 str., 4 wykry., 5 tabl., 15 poz. bibl. — Wykazano, że wraz z rosnącym powinowactwem do wełny wzrastają bakteriobójcze własności w stosunku do bakterii gramo-dodatnich. Przez systematyczną alkaliczną degradację wełny otrzymano poszczególne stadia białka wełny, których wartości pH odpowiadają wartościom punktów izoelektrycznych bakterii gramo-ujemnych. Na podstawie tych danych można przy pomocy opisanej metody mierzenia powinowactwa do wełny określić z góry działanie bakteriobójcze dowolnych substancji rozpuszczalnych w wodzie.

367W 541.69:547.785.785.5.07 L1 — 8,52

Müller W., Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig). **Otrzymywanie nowych pochodnych 2-imidoazolinowych.** „Darstellung neuer 2-Imidazolin-Derivate“. Chem. Ber., t. 84, Nr 1, stycz. 51, s. 71, A5; 6 str., 1 tabl.; 13 poz. bibl. — Przez kondensację racemicznej stilbenodwuaminy z estrami kwasów aromatycznych i heterocyklicznych, a w szczególności z iminoeterami, otrzymano siedem nowych 2 — podstawionych dwufenyl-2-imidoazolin. Ustalono ich własności fizjologiczne.

368W 547.918:581.192.2 L1 — 8,52

Sokolskaja A. M. (Kazachskij Gosudarstwiennyj uniwersitet im. C. M. Kirowa): **Saponina z korzeni Patrinia intermedia R. et Schult.** „Saponin korniej Patrinia intermedia R. et Schult“. Z. obszcz. Chim., t. 21, Nr 5, maj 51, s. 959; B5; 3 str., 3 poz. bibl. — Z korzeni rośliny Patrinia intermedia R. et Schult rodziny Valerianaceae, wyodrębniono saponinę w ilości 13% masy korzenia. Ustalono wzór sumaryczny cząsteczki — C<sub>53</sub>H<sub>88</sub>O<sub>15</sub>. Wyodrębniona saponina przejawia działalność fizjologiczną.

369W 547.92.07:591.083 L1 — 8,52

Seneca H., Ellenbogen E., Henderson E. i inni. (Columbia University, New York): **Wytwarzanie kortyzonu in vitro przez komórki ssaków.** „The in vitro production of cortisone by mammalian cells“. Science (Wash.) t. 112, Nr 2914, list. 50, s. 524; B5; 2 str., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Stwierdzono wytwarzanie in vitro kortyzonu z dezoksykortikosteronu w obecności układu oksydoredukcyjnego niektórych tkanek (nadnercza, w mniejszym stopniu wątroby, nerek, jajników i jąder) oraz związków oksydoredukcyjnych, jak kwas askorbinowy i witaminy z grupy B.

370 576.8.097:615.37:576.852.15:547.466.2 L1 — 8,52

Brockmann H., Grubhofer N., Kass W. i inni (Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen): **Aktynomycyna C (antybiotyki z actinomyces, V. spraw.).** „Über das Actinomycin C (Antibiotica aus Actinomyceten, V. Mittel)“. Chem. Ber., t. 84, Nr 3, marz. 51, s. 260; B5; 23 str., 1 fot., 1 rys., 2 wykry., 3 tabl., 19 poz. bibl. — Z nieznanego dotychczas gatunku streptomyces, nazwanego streptomyces chrysomallus,



## Chemia Biologiczna

izolowano czerwony antybiotyk, aktywnymocynę C, różniącą się od aktywnymocyn A i B. Hydrolizując kwasami, wydzielono sześć aminokwasów: 1-treoninę, d-walinę, sarkozynę, d-allo-izoleucynę, 1-prolinę i N-metylo-1-walinę. Przez hydrolizę wodorotlenkiem baru powstaje czerwony, krystaliczny związek z grupy chromoforowej aktywnymocyn C. Aktywnymocyny stanowią grupę związków, w których składniki chromoforowe są powiązane z aminokwasami prawdopodobnie peptydowo. Ten nowy antybiotyk wykazuje działanie bakteriostatyczne względem *Staphylococcus aureus*.

371W 547.587.12:615.724.8 L1 — 8,52

Patzsch H. (Duisburg): **Przyczynę do poznania kwasu p-amino-salicylowego.** „Beiträge zur Kenntnis der p-Aminosalicylsäure“. Dtsch. Apoth. Ztg. (Stuttgart), tyg., t. 91, Nr 9, marz. 51, s. 149, A4; 2 str., 7 poz. bibl. — Omówiono charakterystyczne cechy kwasu p-aminosalicylowego i przemiany jego w organizmie. Zagadnienia te są rozpatrywane z punktu widzenia medyka i farmaceuty.

372W 547.92.07:577.17 L1 — 8,52

Fischer R., Lardelli G., Jeger O. (Org. chem. Lab. der Eidg. Techn. Hochschule — Zürich) **Sterydy i hormony płciowe. 171. Komunikat. Nowa synteza 5:17,20-3-acetoksy-pregnadienu.** „Steroide und Sexualhormone. 171. Mitteilung. Über eine neue Synthese von 5; 17, 20-3-Acetoxy-pregnadien“. Helv. chim. Acta, t. 33, Nr 5, 8.50, s. 1335, B5; 3,5 str., 2 rys., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Otrzymano 5; 17,20-3-acetoksy-pregnadien przez ogrzewanie semikarbazonu 5; 16-3-acetoksy-pregnadienu (20) z alkoholem sodu i acetylowanie produktów redukcji.

373W 543.9:546.18.04 L1 — 8,52

Ernster L., Zetterström R., Lindberg O. (Department of Metabolic Research, Wenner Gren Institute, University of Stockholm, Stockholm, Sweden). **Metoda oznaczania znaczonego fosforu w materiale biologicznym.** „A method for the determination of tracer phosphate in biological material“. Acta Chem. Scand., 10 x rocz., t. 4, Nr 6, 50, s. 942, B5; 5,5 str., 1 wykr., 3 tabl., 6 poz. bibl. — Wykazano błędy w oznaczaniu fosforu wg metody Fiske i Subbarowa. Opisano metodę, pozwalającą szybko i dokładnie określić zawartość ortofosforanu w badanej próbce. Pomiaru te są możliwe nawet w obecności fosforanu kreatyny i radioaktywnego pirofosforanu. Zasada metody jest następująca: badanemu zwierzęciu wstrzykuje się radioaktywny fosfor, a następnie, po zabiciu, określa się w ekstrakcie mięśniowym „specyficzną aktywność“, t. zn. liczbę impulsów na minutę, wysłanych przez mikrogram fosforu.

374W 615.7:547.582.4.07 L1 — 8,52

Erubacher G., Suter E. **Systematyczne badania nad pierwszorzędowymi aminami działającymi tuberkulostatycznie.** „Systematische Untersuchung über tuberkulostatisch wirksame primäre Amine“. Helv. Chim. Acta, t. 33, Nr 2, marz. 50, s. 256; A5; 5,5 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Zbadano działanie tuberkulostatyczne szeregu pierwszorzędowych amin izosterycznych z kwasem p-aminobenzoowym i z estrem etylowym kwasu p-aminobenzoowego. Podano syn-tezy zbadanych związków.

## VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

## VI A. Kwasy, zasady, sole.

375W 66.974 L1 — 8,52

Opitz W. **Nowe sposoby tańszego otrzymywania dwutlenku węgla i suchego lodu.** „Neue Wege zur wirt-

schafflicheren Herstellung von Kohlensäure und Trockeneis“, Chem. Techn., t. 3, Nr 10, paźdz. 51, s. 303; A4, 3,5 str., 3 rys., 2 tab. — Historia techniki otrzymywania „suchego lodu“. Omówienie sposobów otrzymywania wysokoprocentowego dwutlenku węgla i procesu skraplania oraz zestalania. Znaczenie i zastosowanie stałego CO<sub>2</sub>. Nowe sposoby ekonomicznego otrzymywania suchego lodu, polegające na wykorzystaniu ciepła gazu świetlnego, opuszczającego retorty (ok. 400°C). Przykład obliczania kosztów produkcji ciekłego i stałego CO<sub>2</sub>.

376W 661.93.004.14 L1 — 8,52

Booth H. **Produkcja i zastosowanie tlenu.** „The manufacture and use of oxygen“. Chem. a. Industry, Nr 1, stycz. 50, s. 15; A4; 22 w. — Przegląd metod otrzymywania tlenu od najstarszych do najnowocześniejszych oraz rodzaje zbiorników magazynowych i transportowych. Omówiono także zastosowanie tlenu.

## VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA.

## VII A. Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary.

377W 545.824:546.22.04:620.193.25:621.43.019:665.521.23 L1 — 8,52

**Streszczenie prac prowadzonych w Amerykańskim Instytucie Naftowym.** „American Petroleum Institute. Digests“. Oil Gas J., tyg., t. 49, Nr 3, maj 50, s. 147, A4; 3,5 str., 4 rys. — Omówiono w streszczeniu następujące prace: 1) analiza krakowanych destylatów o dużej zawartości siarki; 2) metody badania korozji; 3) korozja zaworów, stykających się z kwaśnym surowcem; 4) wpływ zawartości siarki w benzynie na działanie motoru; 5) wpływ budowy węglowodorów na własności przeciwstukowe paliwa; 6) wpływ dodatku siarki na skuteczność działania czteroetylku ołowiu; 7) szybkie określanie siarki w paliwie metodą absorpcji promieni X; 8) własności nowego typu benzyny („Platformate“).

378W 665.521.2/3:66.099.2 L1 — 8,52

Weber G. **Paliwo w formie kulek. Obiecujący proces daje benzynę w postaci pigulek.** „Balls of Fuel. Promising process offers gasoline in Pellet form“. Oil Gas J., tyg., t. 49, Nr 3, maj 50, s. 94, A4; 0,5 str. — Chemicy z Instytutu Badawczego w San Antonio badali możliwości zastosowania niezwyklego procesu pigułkowania nierozpuszczalnych w wodzie cieczy. Proces ten, odkryty po wojnie we Francji, nosi nazwę „Carburolith process“. Metoda pigułkowania jest niedroga i prosta — prowadzi do otrzymania twardych, nierozpuszczalnych kulek. Benzyna i nafta w postaci kulek przypominają trochę granulki węgla.

379W 66.02:621.892:665.5 L1 — 8,52

**Rozwój techniki.** „Technical Developments“. Petroleum (London), t. 13, Nr 9, wrzes. 50, s. 238; A4; 2 str., 2 fot., 1 rys. — Omówiono kilka usprawnień z dziedziny aparatury, jak np. przezrocyste łożysko z mas plastycznych, uchwyt elektrodowy do spawania w luku elektrycznym, nowy typ elastycznych węzłów do olejów itd., jak również nowe odkrycie w dziedzinie technologii: smary, nadające się do wszystkich celów (Plastilube), nowy uboczny produkt krakowania (Catarex Pitsch), znormalizowaną skalę pH i inne.

380G 665.54:66.062 L1 — 8,52

**Chemikalia z ropy naftowej w Stanlow.** „Chemicals from petroleum at Stanlow“. Paint Mfre, London, mies., t. 19, Nr 9, wrzes. 49, s. 308; B5; 6,5 str., 7 poz. bibl. — Ogólny opis nowowytwarzanych przez concern Shell zakładów przeróbki ropy naftowej w Stanlow (Cheshire). Zakłady produkują rozpuszczalniki



## Technologia Organiczna

organiczne szeregu propylenu i butylenu (alkohol izopropylowy, eter dwuzopropylowy, aceton, tlenek metytylu, metyloetyloketon, drugorzędowy alkohol butylowy itp.). Podano podstawy chemiczne niektórych procesów technologicznych.

381W 662.765.2:666.7:666.9.666 L1 — 8,52

Kimpflin G.: **Gaz torfowy w produkcji wapna, cementów, cegieł i dachówek.** „Le gaz de tourbe dans la fabrication des chaux, ciments, briques et tuiles”. *Chimie et Ind.*, t. 66, Nr 3, wrzes. 51, s. 330, A4; 12 str., 3 fot., 3 rys., 14 poz. bibl. — W związku ze wzrostem zainteresowania torfem opracowano nowy typ generatora, do którego torf musi być pozbawiony wody impregnacyjnej i międzywłóknowej, a może zawierając wodę koloidalną, osmotyczną i chemicznie związaną. Omówiono podstawy procesu, generator, jego wydajność i zastosowanie (dane, dotyczące wypalania wapna, wzmianka o ceglach i dachówkach).

382W 665.452 L1 — 8,52

Sohns H. W., Mitchell L. E., Cox R. J.: (U. S. Bureau of Mines, Laramie, Wyo). **Zapotrzebowanie ciepła w procesie suchej destylacji łupków bitumicznych.** „Heat requirements for retorting oil shale”. *Industr. Engng. Chem.*, t. 43, Nr 1, styc. 51, s. 33; A4; 4 str., 5 rys., 6 tab., 5 poz. bibl. — Podano opis przeprowadzonych badań, które miały na celu obliczenia całkowitej ilości ciepła potrzebnej do przemysłowej produkcji olejów łupkowych. Omówiono uzyskane wyniki.

383W 665.45 L1 — 8,52

**Konferencja na temat oleju łupkowego z węgla bitumicznego.** „Second oil shale and cannel coal conference”. *Petroleum (London)*, t. 13, Nr 8, sier. 50, s. 197, A4; 3 str., 2 rys. — Na konferencji zwołanej przez Instytut Naftowy w Szkocji, omówiono rozwój przemysłu olejów łupkowych i różne metody produkcji, stosowane w Australii, Afryce, Stanach Zjednoczonych i w Europie.

384W 621.6.03:622.323 L1 — 8,52

**Transport w zagłębiach naftowych.** „Oilfield Transport”. *Petroleum (London)*, t. 13, Nr 10, paźdz. 50, s. 255, A4; 3 str., 7 fot. — Na terenie zagłębi naftowych, stosownie do warunków pracy, używa się specjalnych typów środków transportowych. Podano różne rodzaje pojazdów mechanicznych oraz omówiono transport wodny i powietrzny.

385W 621.6.03:665.5 L1 — 8,52

**Transport oleju koleją i kanałem.** „Oil Transport By Rail and Canal”. *Petroleum (London)*, t. 13, Nr 10, paźdz. 50, s. 258, A4; 3,5 str., 7 fot. — Podano krótki zarys historyczny rozwoju środków transportowych dla olejów i opisano różne typy wagonów-cystern, barek i statków do ich przewożenia. Przytoczono obowiązujące przepisy przy transporcie różnych typów paliw koleją.

386W 621.6.03:665.5 L1 — 8,52

**Transport olejów na lądzie.** „Oil Transport By Road”. *Petroleum (London)*, t. 13, Nr 10, paźdz. 50, s. 252, A4; 3 str., 7 fot. — Podano krótki zarys historycznego rozwoju transportu olejów, począwszy od zaprzęgów konnych, do najbardziej nowoczesnych typów: cystern-samochodów. Omówiono koszty transportu i wysokość obciążenia różnych pojazdów.

## VII C. Masy plastyczne. Guma.

387W 679.56.06 L1 — 8,52

**Zastosowanie żywicy lanych.** „Jobs cast plastics can do”. *Mod. Plastics*, t. 28, Nr 4, grud. 50, s. 59; A4;

5 str., 13 fot., 5 poz. bibl. — Omówiono główne typy żywicy, używanych do produkcji przedmiotów lanych; podano wytwórców i krótką charakterystykę tych żywic oraz główne rodzaje zastosowań. Największe znaczenie mają lane żywice fenolowe, poliestrowe i allilowe (CR-39, t.j. węglan allilo-dwuglikolowy). Mniejszą rolę odgrywają żywice akrylowe, styrenowe i furanowe.

388W 679.562.004.14:625.24 L1 — 8,52

**Wagony towarowe z laminatów.** „Laminated freight cars”. *Mod. Plastics*, t. 28, Nr 4, grud. 50, s. 64, A4; 2 str., 2 fot., 2 rys. — Zastosowano laminaty z drewna, łączonego klejem fenolowym i rezorcynowym, do budowy wagonów towarowych, o lekkiej i wytrzymałej konstrukcji. Podano szczegóły konstrukcji i sposoby łączenia poszczególnych części.

389W 679.574.06 L1 — 8,52

**Nowa metoda wytłaczania wzorów.** „Embossing process gives new effects”. *Mod. Plastics*, t. 28, Nr 4, grud. 50, s. 72, A4; 2 str., 3 fot. — Omówiono sposób wytłaczania wzorów powierzchniowych na arkuszach poliwinolowych t.zw. metodą „Echolux”. Polega ona na przepuszczaniu arkusza przez grzewony walec. Deseń składa się z równoległych linii w różnych kierunkach, co daje ładne efekty świetlne.

390W 681.2:679.56.06 L1 — 8,52

**Automatyczny mechanizm sterujący Danielsa.** „The Daniels process timer”. *Plastics*, t. 16, Nr 162, styc. 51, s. 32; A4; 2 rys. — Omówiono szczegóły urządzenia do kontroli prasowania tworzyw termoutwardzalnych na prasach tłocznych, do których włącza się kolejno w ustalonych odstępach czasu zawory układu hydraulicznego oraz motor elektryczny, powodując automatycznie zamykanie i otwieranie formy oraz wyrzucanie wyprasek z formy. W razie konieczności odpowietrzania formy urządzenie to można przystosować do kontrolowania tej operacji. Automatyczny mechanizm nastawczy pozwala na całkowite usunięcie braków przy prasowaniu danej szarży tłoczywa oraz znacznie upraszcza obsługę pras.

391W 669-167:621.744.342 L1 — 8,52

Grodziński P.: **Polerowanie form pastą diamentową.** „Mould polishing with diamond paste”. *Plastics*, t. 16, Nr 164, marz. 51, s. 80; A4; 1 str., 4 fot. — Podano sposób użycia specjalnej pasty diamentowej do polerowania form, skład pasty, używane narzędzia oraz zalety metody.

392W 679.564.34.004.14 L1 — 8,52

**Norma handlowa na melaminowe naczynia stołowe w Stanach Zjedn.** „A commercial standard for melamine tableware in United States”. *Plastics*, t. 16, Nr 165, kw. 51, s. 91; A4; 1,5 str., 1 rys. — Omówiono wprowadzoną w roku 1950 normę handlową na naczynia kuchenne z żywicy melaminowej z napelniczem celulozowym CS 173-50. Norma podaje łatwy sposób zbadania: 1. odporności na wrzący roztwór kwasu siarkowego, 2. odporności na wrzącą wodę oraz 3. odporności na ogrzewanie na sucho. Podano tekst normy.

393W 679.576.053.77 L1 — 8,52

**Formowanie trójwymiarowe.** „Three dimensional moulding”. *Brit. plastics*, t. 24, Nr 261, luty 51, s. 32, A4; 5 str., 18 fot. — Omówiono formowanie rysunków na spodniej stronie przedmiotów prasowanych z metakrylanu metylu tak, że oglądane poprzez warstwę materiału dają efekty trójwymiarowe. Odpowiednie barwienie zwiększa te efekty. Metodę tę stosuje się głównie przy wyrobie insygniów, znaków fabrycznych i galanterii. Omówiono wymagania konstruk-



## Technologia Organiczna

cyjne form, warunki prasowania (na wtryskarkach), różne techniki barwienia (np. metalizacja w próżni), metody przymocowywania detali i koszty.

394W 679.574.126.132:620.17 L1 — 8,52

Spencer R. S., Gilmore G. O. (The Dow Chemical Co, Midland, Mich.). **Napreżenia powstające w polistyrenie, formowanym metodą wtryskową.** „Residuel strains in injection moulded polystyrene“ Modern Plastics, t. 28, Nr 4, 50, s. 97; A4; 7,5 str., 10 fot., 2 wykr., 2 tab., 5 poz. bibl. — Napreżenia powstające w polistyrenie są 3 rodzajów: 1. napreżenia na skutek szybkiego stygnięcia przedmiotów, 2. napreżenia, spowodowane przez orientację cząsteczek, 3. napięcia, wywołane przez kształt przedmiotów. Poddano obszernej dyskusji: 1. powstawanie poszczególnych napreżeń, 2. środki usuwania napreżeń, 3. wpływ napreżeń na pękanie i własności mechaniczne wyprasek. Powstawaniu napreżeń drugiego rodzaju zapobiegano skracając czas trwania wtrysku.

395W 678.77:66.095.2-932 L1 — 8,52

Francis D. H., Sontag H. R. (Goodyear Synthetic Rubber Corp., Houston, Texas). **Polimeryzacja ciągła syntetycznego kauczuku typu GR-S. Czynniki i wyposażenie stosowane w procesie.** „GR-S continuous polymerization. Factors and equipment used in process“. Chem. Engng. Progr., t. 45, Nr 6, czerw. 49, s. 402; A4; 5 str., 5 fot., 2 rys., 3 wykr. — Opracowano metodę ciągłą, dającą produkt o stałym stopniu polimeryzacji. Podano stosowaną aparaturę, przyrządy pomiarowe, stosowane zawory, metody kontroli, czynniki wpływające na proces (emulgator, zamieczyszczenia monomeru, itp.).

396W 543.84:678.1:678.7 L1 — 8,52

Bekkedahl N., Stiehler R. D. (National Bureau of Standards, Washington 25, D. C.): **Gumy naturalne i syntetyczne.** „Natural and synthetic rubbers“. Anal. Chem., t. 21, Nr 2, luty 49, s. 236; A4: 12 str., 245 poz. bibl. — Artykuł referatowy na temat badania gum. Uwzględniono zarówno analizę elementarną, jak też oznaczanie poszczególnych składników oraz metody identyfikacji. Literatura z lat 1940—1948.

## VII. H. Środki lecznicze.

397G 577.16 A L1 — 8,52

Huisman H. O.: **Badania nad szeregiem witaminy A. I. Nowa synteza kwasu witaminy A i witaminy A.** „Investigations and vitamin A series. I. A new synthesis of vitamin-A acid and vitamin-A“. Rec. Trav. chim. Pays Bas, t. 69, Nr 6, czerw. 50, s. 85; B5; 6,5 str., 3 wykr., 15 poz. bibl. — Komunikat wstępny. Nowy sposób otrzymywania kwasu witaminy A i  $\beta$ -jonilidenoacetaldehydu. Opis własności substancji pośrednich.

398W 547.92.07:577.17 L1 — 8,52

Fromageot P., Meier-Hüser H. **Otrzymywanie wazopresyny o wysokim stopniu aktywności.** „Obtention de vasopressine hautement active“. C. r., t. 232, Nr 25, czerw. 51, s. 2367, A4; 2 str., 2 poz. bibl. — Podano dokładny opis preparatyki wazopresyny o wysokim stopniu aktywności, przyrządzanej z wyciągu z lobus posterior hypophysis wolu.

399W 542.951.1:547.587.11.024.261 L1 — 8,52

Schönhöfer F. (Pharmazeitisch — wissenschaftliche Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld). **Notatka o kwasie p-metoksy-acetylo-salicylowym.** „Notiz über die p-Methoxy-acetyl-salicylsäure“. Chem. Ber., t. 84, Nr 1, stycz. 51, s. 13, A5; 3,5 str., 4 poz. bibl. — Przez zwykłe acetylowanie

kwasu p-metoksy-salicylowego powstaje mieszanina substancji wyjściowej i p-metoksy-hemisalicylanu, która, zależnie od składu, zmienia temperaturę topnienia i nie wykazuje działania przeciwgorączkowego. Przy ostrożnym acetylowaniu otrzymuje się kwas p-metoksy-acetylosalicylowy o temperaturze topnienia 120—121°C, który wykazuje w zastosowaniu do zwierząt i do ludzi dobre własności przeciwgorączkowe.

400W 547.789.1 L1 — 8,52

Djerassi C., Scholz C. R., (Ciba Pharmaceutical Products Inc., Summit, New Jersey). **2-(aryloksymetylo)-tiazoliny i pentiazoliny.** „2-(aryloxymethyl) thiazolines and pentiazolines“. J. Org. Chem., t. 15, Nr 3, maj 50, s. 694, B5; 5,5 str., 5 tab., 11 poz. bibl. — Otrzymano szereg 2-(aryloksymetylo) tiazolin i -pentiazolin: 1) przez stopienie odpowiednich tioamidów z bromowodorkami bromoalkiloamin, 2) z N-bromoalkiloaryloksyacetamidami i pięciosiarczku fosforu.

401W 547.789.1 L1 — 8,52

Djerassi C., Mizzoni R. H., Scholz C. R. (Ciba Pharmaceutical Products Inc. Summit, N. J.) **2-podstawione-4-dwualkilamino-acetylo tiazole.** „2-substituted-4-(2-dialkylaminoethyl) thiazoles“. J. Org. Chem., t. 14, Nr 3, maj 50, s. 700, B5; 6,5 str., 4 tab., 11 poz. bibl. — Uzyskany przez bromowanie 4-dwualkilamino-*n*-butan-2-onu chlorowoderek 1-bromo-4-dwualkilamino-*n*-butan-2-onu- został skondensowany: a) z aryloksyacetotioamidami na odpowiednie 2-(aryloksymetylo (-4-) 2-dwualkilaminoacetylo) tiazole; b) z tioformamidem na odpowiednie niepodstawione w pozycji 2 pochodne tiazolu; c) z N-alkilo-tiomocznikami na odpowiednie N-mono-alkilo-2-amino-4-(2-dwualkilaminoacetylo) -tiazole.

402W 547.584:547.587.12.07 L1 — 8,52

Iu Chetti F., Canal F., Vercellone A. (Milano, Laboratorio Ricerche Farmitalia). **O budowie ubocznego produktu w syntezie kwasu p-amino-salicylowego.** „Sulla costituzione di un sottoprodotto della sintesi dell'acido p-amino-salicilico“. Gazz., chim. ital., t. 81, Nr 7, lip. 51, s. 609; B 5; 4 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Wykazano, że ubocznym produktem, powstającym podczas syntezy kwasu p-amino-salicylowego, jest kwas 4-amino-hydroksy-6-izoftalowy.

403W 542.943:547.826.1:547.828 L1 — 8,52

Dittmar H. F. K. (Salvador-Bahia, Brasilien): **O utlenianiu nikotyny na kwas nikotynowy.** „Zur Kenntnis der Oxydation des Nikotins zu Nikotinsäure“. Pharm. Zhalle, t. 90, Nr 1, stycz. 51, s. 7; B5; 7,5 str., 3 fot., 1 tabl., 13 poz. bibl. — Podczas utleniania nikotyny kwasem azotowym można w pewnych warunkach wydzielić związek, różniący się nie tylko zewnętrznie ale i chemicznie od kwasu nikotynowego. Substancję tę można oczyścić przez sublimację lub krystalizację. Ponieważ w związku tym wykryto obecność pierścienia pirydynowego, wysunięto przypuszczenie, iż mamy tu do czynienia z formą bezwodnikową kwasu nikotynowego.

404W 547.775/776.05 L1 — 8,52

Duquenois M. P. (Faculté de Pharmacie de Strasbourg). **Badania szeregu 5-pirazolonów.** „Recherches dans la série des pyrazolones-5“. Bull. Soc. Chim. Fr., Nr 5—6, maj—czerw. 50, s. 520; A 4; 0,2 str., 6 poz. bibl. Wspomniano o nowej metodzie otrzymywania kwasu antypiryno-karbonowego. Rozkład pochodnych antypiryny, podstawionych w pozycji 4- zachodzi łatwo, jednak nie jest to zjawisko ogólne. Rozkład prowadzi może do zmian pierścienia pirazolonowego (przejsięcie do pochodnych pirazolu 4 i 5), bądź w pewnych przypadkach do rozerwania tego pierścienia pod wpływem promieni ultrafioletowych.



## IX. APARATURA.

## IX. A. Aparatura laboratoryjna.

405W 542.2:546.49.05 L1 — 8,52

Lach A. I. (Kazachskij gosudarstwiennyj uniwersitet im. S. M. Kirowa): **Przyrząd do oczyszczania rtęci**. „Pribor dla oczistki rtuti“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 11, list. 50, s. 1405; B 5; 1 str., 1 rys.; 2 poz. bibl. — Opis przyrządu, pracującego na zasadzie przeciwprądu, składającego się z rozdzielacza z rtęcią, węzownicy płaskiej oraz naczynia z kwasem azotowym. Wydajność przyrządu 2—3 kg rtęci na godzinę.

406W 542.2:545.83.546.17.04 L1 — 8,52

Committee for the Standarization of Microchemical Apparatus, Division of Analytical Chemistry, A. C. S. **Zalecana specyfikacja aparatów mikrochemicznych. Azot mikro-metodą Kjeldahla**. „Recommended Specifications for microchemical apparatus. Micro-Kjeldahl nitrogen“. Anal. Chem., t. 23, Nr 3, marz. 51. 523; A 4, 6 str., 2 fot., 7 rys., 2 poz. bibl. — Podano szczegółową specyfikację oraz zwiariowanie aparatury do mikro-oznaczania azotu po mineralizacji próbki wg Kjeldahla.

407W 542.2:545.81/82 L1 — 8,52

Kostrikin Ju. M. (Wsiesojuznyj tieplotiechniczeskij institut): **O produkcji przyrządów i aparatury do analizy chemicznej. O konstrukcji fotokolorymetru radzieckiego**. „O proizvodstwie priborow i apparatury dla chimicheskowo analiza. O konstrukcji sowietskowo fotokolorimetri“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 10, paźdz. 50, s. 1246; B 5; 3 str., 8 poz. bibl. — Charakterystyczne cechy fotokolorymetri i zasadnicze wyznaczniki w konstrukcji fotokolorymetru typowego. Przegląd i krytyka fotokolorymetrów konstrukcji radzieckiej.

408W 539.262:536.5 L1 — 8,52

Kubo T., Akabori H.: **Nowy typ kamery rentgenowskiej do reakcji chemicznych, zachodzących w fazie stałej w wysokich temperaturach**. „A new type of high-temperature X-ray camera for chemical reactions in the solid state“. J. phys colloid. Chem., t. 54, Nr 8, list. 50, s. 1121; B 5; 10 str., 1 fot., 2 rys., 5 wykry., 2 tab., 14 poz. bibl. Kamera ogrzewana jest prądem elektrycznym, przepływającym przez drut platynowy o grubości 0,2 mm, który stanowi jednocześnie przytrzymanie dla badanej substancji. Rentgenogramy składają się z linii badanej substancji i platyny. Rozstępny linii dyfrakcyjnych platyny wzrastają z temperaturą i pozwalają na określenie temperatury platyny oraz próbki podczas pomiaru.

409W 542.23 L1 — 8,52

Michaeli I. (Daniel Sieff Research Inst., Weizmann Inst. of Science, Rehovoth). **Aparat do zasilania cieczą ze stałą szybkością**. „A constant liquid - feed apparatus“. Chem. a. Industry, Nr 7, luty 51, s. 123, A 4; 1 str., 1 rys., 5 poz. bibl. — Wkrapacz do prac laboratoryjnych (np. przy krekingu), dający możliwość wkrapiania cieczy z szybkością od 50 do 150 ml/h, z odchyleniem ok. 1%. Szybkość wpływu reguluje się zanurzeniem drucika, blokującego przekrój kapilary wkrapacza.

410W 536.581 L1 — 8,52

Darbishire O. B. **Łaźnia termostatyczna, pracująca poniżej temperatury pokojowej**. „Constant temperature bath operating below room temperature“. Analyst, t. 75, Nr 889, kwiec. 50, s. 223, B 5, 2 str., 1 rys. — Łaźnia termostatyczna, działająca w temperaturze około 20° C. Wykorzystano zimną wodę wodociągową,

podgrzewaną elektrycznie; automatyczna regulacja przy użyciu termometru kontaktowego lub termoregulatora toluenowego.

## IX. C. Aparatura fabryczna.

411W 66.067.32.004.14 L1 — 8,52

Grace H. P. (Du Pont Company, Wilmington, Delaware): **Wybór właściwego typu filtru**. „What type filter and why“. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, t. 47, Nr 10, paźdz. 51, s. 502; A 4; 6 str., 1 fot., 1 poz. bibl. — Szczegółowy przegląd typów urządzeń filtracyjnych. Dyskusja zalet i wad poszczególnych typów filtrów oraz omówienie ich zastosowania. Podstawowe kryteria, jakie należy uwzględnić przy wyborze typu filtru.

412W 66.067.3 L1 — 8,52

Smith E. G. (Equipment Development Co., Inc., Monclair, N. J.): **Filtry z tkanin**. „Fabric filter media“. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, t. 47, Nr 11, list. 51, s. 545; A4; 5 str., 3 fot., 4 rys. — Fizyczne własności filtrów z tkanin. Trudności napotymane w operacji filtrowania i ich przyczyny. Dyskusja nad określeniem podstawowych przyczyn wywołujących trudności filtrowania oraz nad metodami racjonalnego projektowania sprawnie pracujących urządzeń filtracyjnych. Przegląd nowych typów tkanin filtracyjnych.

413W 66.067.5 L1 — 8,52

Maloney J. O. (University of Kansas, Lawrence, Kan.): **Odwirowywanie**. „Centrifugation“. Indust. Engng. Chem., t. 43, Nr 1, stycz. 51, s. 55; A 4; 3 str., 2 fot., 2 tabl., 82 poz. bibl. — Postępy w dziedzinie budowy i zastosowania wirówek w latach 1949 — 1950. Nowe konstrukcje wirówek (przeważnie o działaniu ciągłym) dotyczą głównie przemysłów spożywczych, przetwórczo-tłuszczowego i farmaceutycznego.

414W 621.67:668.12 L1 — 8,52

Kesper J. E.: **Nowa samoczynnie zasysająca pompa wirowa: do olejów, tłuszczów, kwasów i ługów**. „Neue selbstensaugende Drehkolbenpumpe für Öle, Fette, Säuren und Laugen“ Seifen-Öle-Fette-Wachse, t. 77, Nr 15, lip. 51, s. 354; A 4, 0,5 str., 2 rys. — Pompa nadaje się również do zasilania kotłów ze względu na dużą zdolność zasysania i wysokie ciśnienie końcowe. Nadaje się do cieczy zimnych i gorących, rzadkich i gęstych, zawierających lub nie zawierających powietrza lub gazów. Zalety konstrukcji: zbyteczny nurtnik, równy bieg, mniejsza konieczność dozoru, niewielka ilość potrzebnego miejsca i niewielki ciężar aparatu.

415W 621.18:662.92.668.1 L1 — 8,52

Backhausen J. (Wittlich, Frier): **Odparowanie i oszczędność paliwa w pracy kotła**. „Verdampfung und Brennstoffeinsparung im Kesselbetrieb“. Seifen-Öle-Wachse, t. 77, Nr 9, kw. 51, s. 190; A4; 2 str., 3 rys. — Szkie instalacji podgrzewacza gazami spalinowymi z ekshaustorem. Urządzenie to („ekonomizer z ciągiem, spowodowanym przez ssanie“) pozwala na lepsze wyzyskanie kotła.

416W 66.048.54:66.049 L1 — 8,52

Badger W. L. (Ann Arbor, Mich.) Lindsay R. A. (The Dow Chemical Co., Midland, Mich.) **Odparowywanie**. „Evaporation“ Industr. Engn. Chem., t. 43, Nr 1, stycz. 51, s. 75; A4 3,5 str., 1 fot., 48 poz. bibl. — Postępy techniki odparowywania za lata 1949 — 50 były niewielkie; dotyczą głównie wrzenia i odparowywania w cienkiej warstwie cieczy i związanej z tym aparatury. Szereg publikacji podaje charakterystykę pracy wyparek w przem. celulozowym (ługi posulfitowe), farmaceutycznym i spożywcym.



# Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

St. Jabłoński, S. Skupiński, Z. Walewska. **Szybkie metody analizy jakościowej stali i iztopów. Analiza kroplowa** Warszawa, 1951, PWT, str. 156 format A5.

Nie wiele ukazało się dotąd książek naukowych z dziedziny analizy chemicznej w języku polskim. Wydawnictwa dotychczasowe mają przeważnie charakter ogólny i są poświęcone głównie klasycznym metodom analizy. W ostatnich dziesiątkach lat osiągnięto duży postęp w metodyce analitycznej; powstały i rozwinęły się nowe metody badania. Brak odpowiednich monografii uniemożliwia zapoznanie się z tymi metodami polskiemu chemikowi w ojczystym języku.

Toteż z zadowoleniem należy przyjąć ukazanie się książki o analizie kroplowej w zastosowaniu do stopów. Analiza kroplowa wypracowana głównie przez F. Feigla i N. Tananajewa, zalicza się do metod mikroanalitycznych. Ze względu na swą szybkość i ekonomiczność zasługuje na jak najszersze spopularyzowanie, co wiąże się z aktualnym obecnie dążeniem do modernizacji metod analitycznych w przemyśle.

Omawiana książka ujmuje zagadnienie raczej od strony praktycznej, napisana jest zwięźle i przystępnie. Po ogólnej wprowadzającej części wstępnej scharakteryzowano reakcje pewnych odczynników organicznych z określonymi metalami wchodzącymi w skład stopów. Dalej podano ujęte schematycznie przepisy robocze wykrywania poszczególnych składników w stalach, stopach kolorowych i lekkich. Wreszcie przytoczono na kilku stronach opis mechanicznego sposobu identyfikacji stali za pomocą pomiaru

twierdności. Cennym uzupełnieniem książki są załączone na końcu tablice (w/g Polskich Norm) warunków składu chemicznego i własności mechanicznych różnych typów stali oraz stopów glinu, miedzi i magnezu.

Nie wydaje się słuszne, aby w książkach o charakterze specjalnym jak omawiana podawać takie podstawowe pojęcia z chemii ogólnej, jak wartościowość, dysocjacja elektrolityczna itp. Można mieć przy tym zastrzeżenia co do przyjętego sposobu podawania przebiegu pewnych reakcji na podstawie teorii elektronowej.

Niezbyt starannemu przygotowaniu do druku zawdzięcza książka zapewne szereg błędów czy nieścisłości. Podano np., że krzem wydzielony w postaci elementarnej ze stopu reaguje przy ogrzaniu z kwasem fluorowodorowym, co nie odpowiada rzeczywistości. Również trudno się zgodzić, że tenże krzem rozpuszcza się w roztworze węglanu sodu, bowiem wiadomo, że krzem reaguje z sodą, lecz tylko podczas stapiania.

Zgodnie z wytycznymi PKN odnośnie nomenklatury poprawne są wyrażenia: jon chlorkowy, żelazocyjanowy, nie zaś — chlorowy, żelazocyjanowy, jak podają autorzy. Wytknięte uszterki nie zmniejszają jednak pożytecznej roli, jaką książka winna spełnić w dziedzinie spopularyzowania metody kroplowej w naszym przemyśle.

Z. M.

W zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego (Gmach Chemii U.W., ul. Pasteura 1) w I i II semestrze b. roku akademickiego czynne będzie katedratorium polarograficzne, na którym omawiane będą wybrane tematy, dotyczące zastosowań metody polarograficznej w przemysłowych laboratoriach analitycznych.

Przewidziane są następujące referaty:

- 1) 3.12.52 — Mgr A. Szulce-Krzemińska. Oznaczanie śladów siarczanów w lodowatym kwasie octowym.
- 2) 17.12.52 — Mgr J. Witwicki — Polarograficzne oznaczanie kadmu w odpadkach hutniczych.
- 3) 14. 1.53 — Mgr E. Weroński — Polarograficzna analiza technicznego produktu chlorowania benzenu.
- 4) 26. 1.53 — Mgr St. Rubel — Polarograficzna analiza stopów wzorcowych.
- 5) 18. 2.53 — Mgr E. Rakowska — Polarograficzna analiza ziół solnych na zawartość bromu i jodu.
- 6) 11. 3.53 — Mgr J. Kornacki — Polarometryczna metoda miareczkowania w laboratoriach przemysłowych.

Zebrania odbywać się będą w sali 141 (parter) Zakładu Chemii Nieorganicznej w środy o godz. 17-ej.

## Errata do nr 10 „Przemysłu Chemicznego” w art. J. Ingłota

„Na str. 461, pierwsza szp. w. 18 od dołu powinno być: „Na podstawie przeprowadzonych w Anglii prób.....”



## PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TEC.

polecają książki z chemii wydane w 1951 i 1952 r.

- Amiantow N.: Chemia i technologia półproduktów i barwników, tłum. z ros. M. Drozdewicz i W. Żółkiewski, 1951, str. 316, zł 26.—
- Brodski A.: Chemia fizyczna, tłum. z ros. W. Tomassi, tom II — Termodynamika chemiczna, część I — 1951, str. 115, zł 8.—, część 2 1951, str. 132, zł 8.—, część III — Roztwory, 1952, str. 218, zł 26.—
- Holleman A., Richter F.: Chemia organiczna, tłum. z niem. W. Polaczkowa, tom I, 1952, str. 376, zł 35.—, tom II, 1952, str. 355, zł 35.—
- Holtorp W.: Pigmenty z tlenków żelaza, 1952, str. 62, zł 3.50
- Jabłoński St., Skupiński S., Walewska Z.: Szybkie metody analizy jakościowej stali i stopów (Analiza kropłowa), 1951, str. 154, zł 28.50
- Kacprzak F.: Rozpuszczalniki i ich zastosowanie, 1951, str. 176, zł 21.—
- Kataliza i katalizatory, praca zbiorowa, 1952, str. 373, zł 59.—
- Karrer P.: Chemia organiczna, tom I, część I — Związki o funkcji jednowartościowej, tłum. zbiorowe z niem. 1951, str. 205, zł 20.—
- Klonowski Z.: Nowoczesne metody technologii lakierów. 1951, str. 212, zł 15.—
- Korenman I.: Ilościowa mikroanaliza chemiczna, tłum. z ros. Z. Losian, 1952, str. 372, zł 49.—
- Küster F.: Logarytmiczne tablice analityczne, tłum. z niem. Z. Januszkiewicz i W. Riedl, 1952, str. 254, zł 34.— (w oprawie)
- Lehmann G.: Pomiarы stężenia jonów wodorowych, tłum. z niem. Z. B. 1951, str. 191, zł 18.50
- Macierewicz Z.: Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań, 1951, str. 125, zł 30.—
- Mazur M.: Suszenie podczerwienią w przemyśle chemicznym, 1951, str. 44, zł 5.—
- Modrzejewski B.: Pomiarы PH, 1952, str. 265, zł 41.—
- Oleczakowski Wł., Fiedził Zdz.: Woda w zakładach przemysłowych, 1952, str. 258, zł 35.—
- Pajewski K.: Technologia i technika malarsko-lakiernicza, tom I — Barwidła, 1951, str. 224, zł 20.—, tom II — Połkasty, lakiery i inne surowce lakiernicze, 1952, str. 187, zł 25.—, tom III — Lakiernictwo, 1952, str. 198, zł 27.—
- Pfischinger E.: Praktyczne wskazówki dla obsługi suszarni sodowych, 1952, str. 38, zł 5.—
- Porejko St., Chudzyński S.: Zarys chemii i technologii tworzyw sztucznych, 1951, str. 376, zł 75.—
- Riedl R.: Urządzenia i ruch gazowni, tłum. z czeskiego L. Obidowicz i J. Czaplacką, 1952, str. 588, zł 80.—
- Smałowski M., Foryst J.: Korozja metali i jej skutki, 1951, str. 37, zł 1.50
- Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, tom II, wyd. II, 1952, str. 370, zł 51.—
- Szenker R.: Ważniejsze zadania technika ruchu odziału wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego, 1952, str. 166, zł 18.—
- Syrzyński Z., Pfeffer A.: Instrukcja prowadzenia fabryki kwasu siarkowego systemem wieżowym, 1951, str. 80, zł 25.—
- Technologia kwasu siarkowego, tom I — Prażalnia (praca zbiorowa), 1951, str. 272, zł 80.—
- Zawadzki J.: Technologia chemiczna nieorganiczna, część I, wyd. II 1951, str. 418, zł 80.—, część II, 1952, str. 619, zł 67.—

BIBLIOTEKA PLANU SZESZCIOLETNIEGO  
z 1952 r.

- Borejdo I.: Hutnictwo w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 75, zł 6.—
- Gehrsam L.: Komunikacja lotnicza w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 72, zł 6.—
- Golański H.: Wyższe szkolnictwo techniczne w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 107, zł 12.—
- Lutosławski J.: Odlewnictwo w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 134, zł 10.—
- Łaskow J.: Energetyka w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 145, zł 12.—
- Muszyński Z.: Wynalazczość pracownicza w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 42, zł 3.—
- Niektóre kierunki rozwoju techniki w Planie Sześcioletnim, praca zbiorowa pod red. I. Burczytny, 1952, str. 194, zł 12.—
- Osmycki A.: Łączność w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 75, zł 5.—
- Riedel T.: Drogi wodne w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 67, zł 6.—
- Topolski T.: Budownictwo przemysłowe w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 93, zł 8.—
- Tybor I.: Przemysł włókienniczy w Planie Sześcioletnim, 1952, str. 144, zł 11.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki.