



# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (31) VIII

WRZESIEŃ 1952

Nr 9

## Mobilizujące wyniki narady chemików po VII Plenum KC PZPR\*)

B. Rumiński

Dyskusja potwierdziła w całej rozciągłości jednolitość poglądu resortu i załóg fabrycznych w ocenie trudności stojących przed przemysłem chemicznym, jednolitość poglądów na zadania, jakie nas czekają w najbliższym okresie.

Dyskusja potwierdziła, że trudności stojące przed przemysłem są do usunięcia, gdyż są one tej samej natury, na które wskazało VII Plenum i mogą być usunięte w drodze realizacji tych samych wytycznych, które dało VII Plenum i referat Tow. Bieruta.

W reasumcji chciałbym się skoncentrować na trzech tylko zagadnieniach, a mianowicie: bieżące zadania produkcji, dalsze lata Planu 6-letniego i organizacja kierownictwa.

### 1. Ujawniać rezerwy i nowe moce produkcyjne

Chcę się zatrzymać na zagadnieniach produkcji, a w szczególności na ujawnieniu rezerw i powiększaniu mocy produkcyjnych fabryk, bo na tym właściwie skoncentrowała się dyskusja. Na tym odcinku najważniejszą było inwencji i twórczego udziału naszych delegatów: inżynierów, przodowników pracy i kierowników fabryk.

Na te wielkie rezerwy mocy produkcyjnych wskazał Tow. Bierut na VII Plenum KC PZPR:

„...Jedną z poważnych przeszkód na drodze rozwoju naszego przemysłu jest niewłaściwe i niepełne wykorzystanie istniejących mocy produkcyjnych. Rzecz jasna, że po to, aby osiągnąć zadania Planu 6-letniego, musimy wybudować i wybudujemy wiele nowych potężnych zakładów przemysłowych, ale nie znaczy to bynajmniej, że istniejące w naszym przemyśle moce produkcyjne nie powinny być jak najpełniej i jak najracjonalniej wykorzystane. Tymczasem wielu naszych działaczy gospodarczych nie dba o właściwe wykorzystanie istniejących mocy produkcyjnych, nie dąży do podniesienia ich sprawności, nie przeprowadza niezbędnych rekonstrukcji i modernizacji, dopuszcza do tego, by wiele urządzeń i agregatów stawało się niezdatnymi, nie podnosiło poziomu technicznego przy eksploatacji istniejących. Można na to przytoczyć wiele przykładów.

Na te luzy wskazali eksperci radzieccy w 1950 r. przytaczając konkretne przypadki w kluczowych pozycjach naszego przemysłu: kwasie siarkowym i nawozach fosforowych, sodzie i azocie.

\*) Streszczenie przemówienie Ministra Przemysłu Chemicznego B. Rumińskiego na naradzie aktywu partyjno-gospodarczego w Krakowie w dniu 14 lipca 1952.

- 1) Eksperci udowodnili, że na fabrykach sody można zwiększyć wydajność destylacji i absorpcji o 20 ton sody na dobę, wydajność kolumn karbonizacyjnych o 5 ton/dobę, wydajność suszarni obrotowych o 20 ton/dobę
- 2) Eksperci udowodnili, że wszystkie fabryki superfosfatu mają zdolności produkcyjne znacznie większe niż planowane, co pozwala podnieść zdolność produkcyjną naszych fabryk superfosfatu o 50%.
- 3) Eksperci udowodnili, że w fabrykach azotowych istnieje możliwość znacznego, bo sięgającego od 30 do 40% zwiększenia wydajności NH<sub>3</sub>.

Trzeba powiedzieć, że w wyniku tych wskazań i mobilizacji przemysł chemiczny może się poszczycić, zwłaszcza w ostatnim okresie, wieloma osiągnięciami. Wskażę na kilka charakterystycznych osiągnięć z ostatnich tygodni:

1. W przemyśle barwników i półproduktów:
  - a) w fabryce „Rokita” — w wyniku opanowania produkcji bezwodnika kwasu octowego — uzyskano podwojenie produkcji;
  - b) w fabryce w Jaworznie — na skutek przejścia w produkcji azotoksu na proces ciągły — ma się uzyskać nie podwojenie, a ukilkunastokrotnienie produkcji na tej samej aparaturze;
2. w przemyśle włókien sztucznych: w fabryce w Chodakowie uzyskano powiększenie szybkości przędzenia o przeszło 20%, co pozwala w tym samym stosunku powiększyć produkcję;
3. w przemyśle farmaceutycznym: w fabryce w Krakowie otrzymano przed kilkunastu dniami pierwsze kilogramy chloromycetyny, której czystość i wydajność dorównuje produktom zagranicznym,
4. w przemyśle kwasu siarkowego: w fabrykach: w Toruniu i Gliwicach uzyskano znaczne podniesienie wydajności pracy pieców prażalnych od 30 do 40%;
5. w Dworach przed kilku dniami zakończono próby intensyfikacji generatora, które dały więcej o 1800 m<sup>3</sup> gazu/godzinę.

Te przykłady pokazują, że przemysł chemiczny dokonał w ostatnich tygodniach poważnych osiągnięć i że otwierają się przed nim nowe możliwości w zakresie zwiększenia sprawności aparatury i podniesienia wydajności procesów technologicznych.

Mamy jednak poważne zahamowania w rozwoju postępu technicznego w fabrykach. Są tego liczne przy-

klady. Zbyt wolno podnosimy potencjał produkcyjny intensyfikowanych fabryk kwasu siarkowego. Zbyt długo i niemrawo uruchamiamy nowe fabryki i oddziały przygotowane do ruchu. Nie uniknęły tego nawet tak dobrze przygotowane przodujące fabryki, jak Niedomice, Dwory i Wizów. Zbyt słabo przenosimy osiągnięcia przodujących zakładów do całego przemysłu, czego przykładem są dysproporcje w wynikach pracy fabryk o tej samej produkcji — rażące dysproporcje wydajności procesów, w zużyciu surowców itp.

Wreszcie trzeba powiedzieć, że mimo dużego postępu, ciągle jeszcze za mało i za słabo — za wolno uruchamiamy półtechniki nowych produkcji.

Co to wszystko oznacza?

To wszystko oznacza, że:

1. mimo poważnych osiągnięć nie panujemy jeszcze nad techniką wszystkich podstawowych procesów technologicznych (zwiększenie procesów i pełne wykorzystanie aparatury),
2. mimo poważnych osiągnięć nie kierujemy jeszcze w pełni i świadomie produkcją na podstawowych naszych zakładach i fabrykach (opanowanie remontów, usuwanie wąskich gardeł itp.).

Te wszystkie zaległości musimy w wyniku dzisiejszej narady wyrównać. W szczególności musimy zabezpieczyć terminowe uruchomienie nowych produkcji: fenolu i kwasu octowego, jak również rytmiczność produkcji na fabrykach sody, nawozów fosforowych, celulozy, jedwabiu i innych wyrobów, których plan w I półroczu został załamany.

W wyniku tej mobilizującej narady powinniśmy radykalnie zmienić sytuację na odcinku zapobiegania i usuwania awarii i strat, powinniśmy usprawnić służbę przeciwawaryjną oraz przelamać trudności na odcinku zużycia deficytowych surowców, co jest szczególnie palące w papierze i włóknie, w kwasie siarkowym i sodzie.

VII Plenum wskazało, że najpoważniejszym zadaniem przemysłu chemicznego w nadchodzącym okresie — okresie zacieśnienia spójni między miastem i wsią — jest produkcja nawozów sztucznych.

A zatem trzeba:

- a) zabezpieczyć zwiększoną moc produkcyjną amoniaku w Tarnowie, gwarantując w ten sposób wykonanie planu rocznego produkcji nawozów azotowych,
- b) ustabilizować planowaną produkcję Wizowa, który jest decydującym ogniwem w wykonaniu rocznego planu produkcji nawozów fosforowych.

Takie jest najbardziej konkretne i mobilizujące wskazanie dzisiejszej narady.

## II. Realizować szybciej nową socjalistyczną technikę

Ale to nie wystarczy. Na tle naszych osiągnięć i możliwości produkcyjnych, na tle zwłaszcza wystąpień tow. Słonia, tow. Woźniaka i innych, zarysowują się coraz wyraźniej dalsze perspektywy rozwoju przemysłu chemicznego, widać coraz jaśniej nowe, rewolucyjne zmiany w technologii procesów, które zadecydują o przedterminowym wykonaniu niektórych zadań Planu 6-letniego.

Jakże są te nowe zmiany, które coraz wyraźniej widać na horyzoncie naszych osiągnięć i możliwości?

Oto one:

- 1) Coraz wyraźniej widać, że na skutek powiązania osiągnięć radzieckich i naszych w dziedzinie zwiększenia wydajności naczyń do syntezy i generatorów można już dziś mówić o zwiększeniu w ciągu najbliższych 2 lat produkcji amoniaku o 20 — 30%.
- 2) Coraz wyraźniej widać, że na skutek przejścia w produkcji azotksu na procesy ciągłe istnieje realna możliwość osiągnięcia już w przyszłym roku 3 — 4-krotnego zwiększenia produkcji tego ważnego środka ochrony roślin.
- 3) Coraz wyraźniej widać, że na skutek usprawnienia procesów w piecach obrotowych należy się liczyć ze znacznym zwiększeniem w ciągu przyszłego roku produkcji supertomasyny, dwuchromianu itp.
- 4) Coraz wyraźniej widać, że na skutek ostatnich osiągnięć chemii w produkcji penicyliny i chloromycetyny można już w najbliższym okresie pokusić się o rozwiązanie pełnego wachlarza produkcyjnego pozostałych antybiotyków, jak streptomycyny, auromycetyny itp.
- 5) Coraz wyraźniej widać, że nawet na tak konserwatywnym odcinku produkcji jak celuloza i papier można otrzymać lepsze wyniki. Zapoczątkowane próby nad skróceniem gotowania celulozy mogą w oparciu o ostatnie wyniki radzieckie dać wzrost wydajności (wzrost o 10 — 15%), a co za tym idzie wydatny wzrost produkcji celulozy i papieru.
- 6) Zapoczątkowane prace nad usprawnieniem azeotropowej destylacji naftalenu dają realne podstawy do zwiększenia produkcji naftalenu o 20 — 30%

Jednym słowem narada zasygnalizowała, że w przemyśle chemicznym dokonują się głębokie i zasadnicze przemiany, które mogą dać w wyniku poważne efekty w dalszych latach i możliwość przedterminowego wykonania Planu 6-letniego.

Trzeba, aby na drodze do pełnej realizacji nowych zadań nie ustawał ani na chwilę zapał i sprawność w pracy naszych inżynierów i techników, majstrów i przodowników pracy, aby nowa socjalistyczna technika stała się hasłem, które mobilizuje do zaciętej i uporczywej walki na wszystkich fabrykach i zakładach, w instytucjach i laboratoriach.

Przykład takiego uporu i zaciętości pokazuje nam wiele fabryk, spośród których wyróżniają się Dwory i załoga oddziału benzyny syntetycznej w Dworach.

Osiągnięcia na odcinku opanowywania nowej, nieznanej i bardzo trudnej produkcji benzyny syntetycznej bez pomocy zagranicznych specjalistów są przykładem, jak zespół, opierając się na pracy kolektywnej inżynierów i robotników, pokonuje trudności, pobudza pomysłowość i wynalazczość w uporczywej walce o przyswojenie nowej techniki i technologii.

Szczegółowe opracowanie planu rozruchu oraz tematyki rozruchowej i doprowadzenie jej do miejsca pracy i załogi, systematyczne odbywanie porad technicznych i wytwórczych mobilizowały cały kolektyw do rozwiązywania trudnych zagadnień technicznych.

Kilka wynalazków, przeszło 50 poważnych pomysłów racjonalizatorskich pozwolą młodemu zespołowi inżynierów i techników i nowej młodej załodze wygrać

bój o zdobycie i opanowanie nowej technologii dla naszego przemysłu.

Na przestrzeni tylko jednego półrocza br. wydajność jednego reaktora wzrosła o 610 kg/dobę zbliżając się do wydajności osiągananej po wielu latach w przemyśle zagranicznym. Produkcja miesięczna na przestrzeni roku wzrosła przeszło dwukrotnie. Zużycie węgla zmniejszono o 4,34 do 2,12 osiągając projektowane wskaźniki i wyniki uzyskane przez przemysł niemiecki.

Wydajność pracy wzrasta stale osiągając wzrost o 58% dzięki stałej pracy nad szkoleniem i podnoszeniem kwalifikacji załogi. Nie ma pracownika w załodze, który nie ukończyłby kursu. Koszty własne produkcji w m-cu maju są niższe od zaplanowanych.

Te wyniki i również droga, na której zostały osiągnięte oraz dalsza uporczywa walka o nowe i lepsze wskaźniki techniczne wskazują, że nawet najbardziej trudne zadania Planu 6-letniego mogą być szybko opanowane.

### III. Podnosić organizację kierownictwa przemysłu

Co trzeba, żeby wykonać te zadania?

Żeby wykonać te wszystkie zadania, konieczne jest podniesienie organizacji i metod kierownictwa przemysłu.

Co to znaczy podnieść kierownictwo na wyższy poziom?

To znaczy:

- ugruntować zasadę gospodarności, szczególnie zaś podnieść odpowiedzialność kierownictwa przemysłu za całokształt działalności przedsiębiorstwa socjalistycznego,
- podnieść dyscyplinę pracy na zakładzie, tak by każdy pracownik wykonywał swoje obowiązki w sposób zgodny z obowiązującymi przepisami i poleceniami przełożonych,
- podnieść świadomość całego naszego aktywu i wszystkich załóg przemysłu chemicznego.

Zasada gospodarności wymaga, aby dyrektorzy zakładów i całe załogi fabryczne — wszyscy od góry do dołu — dbali o zabezpieczenie wykonania planu; dbali zarówno o wykonanie planów produkcji, jak i o wykorzystanie siły roboczej, o obniżenie kosztów produkcji, jak i o zapewnienie bezpieczeństwa i higieny pracy i wszystkich elementów planu techniczno-przemysłowo-finansowego.

Ta kardynalna zasada — zasada gospodarności nie jest jeszcze należycie doceniana, a czasem wręcz ignorowana na fabrykach. W rezultacie gospodarka narażona jest na wielomilionowe straty. Czy taki stan rzeczy byłby możliwy, gdyby kierownictwo fabryk było na poziomie i odpowiadało za produkcję, gdyby w zakładzie każdy wiedział, jaki jest plan produkcji, jakie są normy zużycia surowców i materiałów, jaka jest wydajność urządzeń, aparatów itp.

Czy taki stan byłby możliwy, gdyby na każdej fabryce kierownictwo podążało za rosnącymi zadaniami produkcji, za rosnącymi zadaniami przedsiębiorstw socjalistycznych?

Oczywiście, że nie. Jeżeli na fabryce gospodaruje dobry dyrektor, jeżeli rządzi prawdziwy gospodarz, takie fakty nie mogą mieć miejsca.

Dobry dyrektor powinien znać całą działalność swego zakładu. Jeżeli jest technikiem, powinien znać nie

tylko maszyny i urządzenia, ale i koszty własne. Jeżeli jest księgowym — nie tylko buchalterię, ale i zdolności produkcyjne. Dobry dyrektor musi widzieć wszystko i dbać o wszystko. Musi kontrolować co dzień i co godzinę wykonanie wszystkich planów przez cały zakład, przez każdy oddział, przez każdą brygadę, przez każdego robotnika.

I dlatego trzeba nam się bić o dobrych dyrektorów, o dobrych gospodarzy na fabrykach, którzy zapewnią ugruntowanie zasady gospodarności i podniosą dyscyplinę pracy na zakładzie.

Ale dlatego, żeby to wykonać, trzeba podnieść świadomość pracowników przemysłu chemicznego. To znaczy rozbudzić entuzjazm do wykonania tych wielkich zadań, jakie stoją dzisiaj przed nami.

Nie ulega wątpliwości, że w działalności gospodarczej zagadnienia polityczne muszą się wzajemnie przeplatać z gospodarczymi i odgrywają pierwszorzędną rolę. Dyrektorzy zakładów i działacze gospodarczy na fabrykach winni w swej pracy zawsze pamiętać, że ich obowiązuje:

- a) polityczne podejście do zagadnień,
- b) wiązanie zagadnień politycznych i gospodarczych tak, aby zasada jedności teorii z praktyką była zachowana,
- c) działanie partyjne w codziennej pracy zawsze i wszędzie.

Dzięki Partii możemy pokonywać wszelkie trudności. Partia spełnia wielką rolę kierowniczą, prowadząc do jednego celu działalność wszystkich organizacji, oddając tę działalność na usługi podstawowych interesów narodu polskiego, udzielając wszystkim organizacjom wskazań kierowniczych w zależności od zadań budownictwa socjalistycznego.

Zagadnienie Partii — jej siły i autorytetu — jest decydujące na wszystkich odcinkach naszego życia.

Partia w swoim czasie odpowiedziała na najbardziej dręczące nas pytania: od czego zacząć odbudowę kraju, jakimi środkami i po jakiej drodze. Bez Partii nikt nie ośmieliłby się postawić tak rewolucyjnych zadań jak Plan 6-letni. Partia dziś uczy nas i wyjaśnia, co to jest trzeci rok Planu 6-letniego, jak wyrównywać braki i przełamywać trudności, jak podnosić aktywność mas pracujących. Bez Partii niemożliwe byłoby tak wykonać i tak przekraczać plany.

Kiedy na historycznym Kongresie PZPR w r. 1948 kierownictwo Partii postawiło chemię po raz pierwszy w naszym kraju w rzędzie kluczowych gałęzi gospodarki — sporo jeszcze było w Polsce ludzi nie rozumiejących istoty tych postanowień.

Kiedy na V Plenum KC PZPR w parę lat później Tow. Minc mówił o chemii jako o drugim narodowym przemyśle Polski — niewielu już było takich, którzy by tego nie rozumieli. Chemia zdobyła sobie powszechne prawo obywatelstwa w Planie 6-letnim, a nasz przemysł — prawo do tytułu przodownika przemysłu.

Ale tym przodownikiem jeszcze nie jesteśmy. Nie jesteśmy jeszcze drugim narodowym przemysłem Polski, gdyż:

- a) chemia nie wykonała jeszcze przodujących zadań Planu 6-letniego w przebudowie gospodarki surowcowej kraju w oparciu o rodzimą bazę surowcową,
- b) chemia nie wykonała jeszcze przodujących zadań Planu 6-letniego w podniesieniu gospodarki rolnej i przebudowie wsi i pełnym umocnieniu spójni między wsią a miastem,

c) chemia nie wykonała jeszcze naszych nowych rosnących i podstawowych zadań w zakresie obronności kraju i wzmocnienia sił obozu pokoju i demokracji. Ale wiemy, że te zadania musimy wykonać i wykonać.

Dzisiejsza narada aktywu partyjnego i gospodarczego odbywa się w duchu ścisłego powiązania zadań gospodarczych i politycznych — zadań planu przemysłu chemicznego z VII Plenum.

W tym duchu odbywamy i kończymy naradę. Organizator Zjazdu — KC PZPR — dużo po tej naradzie od nas oczekuje, a przede wszystkim jednego, żeby wytyczne VII Plenum były dobrze wcielone w życie — przeniesione w teren i do fabryk przemysłu chemicznego.

Dla wzmocnienia naszej aktywności na wszystkich fabrykach i zakładach pracy. trzeba:

- a) razem z załogami fabryk konkretnie ujawnić wszelkie rezerwy i nowe moce produkcyjne,
- b) razem z załogami i personelem inżynieryjno-technicznym wprowadzać w szybkim tempie nową socjalistyczną technikę,

c) razem z załogami i kierownictwem fabryk podnieść gospodarność i organizację pracy zakładów,  
d) razem z aktywnym partyjnym i gospodarczym realizować szybciej i lepiej wskazania Partii i Rządu i przyspieszać nasz marsz do socjalizmu.

Tow. Bierut tak powiedział na zakończenie VII Plenum:

„...Każdy dzień i każda godzina przynosi nowe dowody naszej prężności, naszych rosnących, niewyczerpanych sił w budowaniu nowego życia i w usuwaniu niezmiernych krzywd, całej brzydoty i wykoślawienia, którymi obarczały nas wieki wyzysku feudalnego, a potem kapitalistycznego.

Z każdym dniem coraz mocniejszym blaskiem jaśnieje w naszym życiu to, co jest najpiękniejszą spuścizną naszych ojców i przodków, ich myśli i ich tęsknot.

A więc, towarzysze, wypełniając wskazania VII Plenum KC, idźmy do mas pracujących i nieśmy im zachętę do dalszej pracy, uczmy je i uczmy się sami przyswajając sobie wielkie wskazania i wytyczne nauki Lenina i Stalina, z wiarą, że utworzą nam niezawodnie drogę do zwycięstwa“.

## Nowe analogi strukturalne kwasu p-aminosalicylowego

Z. Ledóchowski, J. Czernik, L. Lechowski

W poszukiwaniu nowych analogów strukturalnych kwasu p-aminosalicylowego dokonano syntezy następujących nie opisanych w literaturze chemicznej związków: 6-chloro-3-tiokarbamino-anizolu, 6-chloro-3-karbamino-anizolu i 6-chloro-3-karbamino-fenolu.

Произведен синтез новых структурных аналогов пара-аминосалициловой кислоты: 6-хлоро-3-тиокарбаминоанизола, 6-хлоро-3-карбаминоанизола, 6-хлоро-3-карбаминофенола.

In course of the investigation to find new structural analogues of p-aminosalicylic acid the following compounds not yet described have been obtained: 6-chlor-3-thiocarbamidanisole, 6-chlor-3-carbamidanisole and 6-chlor-3-carbamidphenol.

W naszych próbach otrzymania nowych analogów strukturalnych kwasu p-aminosalicylowego, które mogłyby silniej działać tuberkulostatycznie aniżeli sam PAS, zajęliśmy się rozbudową grupy aminowej 6-chloro-3-amino anizolu i 6-chloro-3-aminofenolu. Rozbudowę grupy aminowej na grupę mocznikową i tiomocznikową przeprowadziliśmy przy pomocy metod ogólnie przyjętych przy otrzymywaniu tego rodzaju związków stosując jedynie wobec opornego przebiegu reakcji inne warunki.

**Synteza 6-chloro-3-tiokarbaminoanizolu.** 6-chloro-3-tiokarbaminoanizol otrzymaliśmy przez sprzęgnięcie chlorowodoru 6-chloro-3-aminoanizolu z rodankiem amonu w fazie ciekłej rodanku.

3 g chlorowodoru 6-chloro-3-aminoanizolu rozpuszczamy w 40 ml wody, dodajemy 6 g rodanku amonu rozpuszczonego w 10 ml wody i całość odparowujemy do sucha na łaźni wodnej. Suchą pozostałość ogrzewamy na łaźni olejowej w kolbie okrągłodennej zaopatrzony w chłodnicę zwrotną powietrzną i termometr. Mieszanina topi się w temperaturze 110°. Ogrze-

wamy dalej do 140° i utrzymujemy tę temperaturę w ciągu godziny. Na ściankach chłodnicy zbierają się krople oleistej substancji o przykrym zapachu gnijącej kapusty.

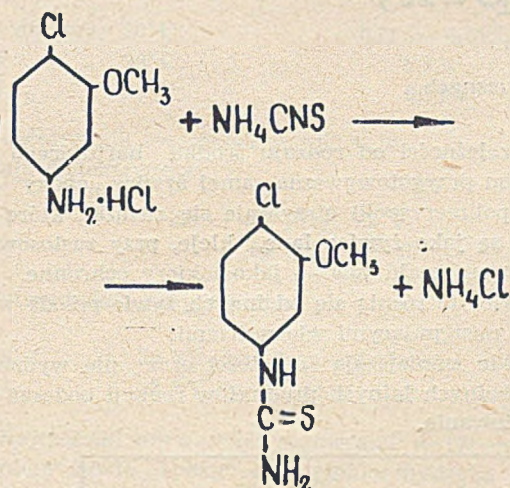
Po skończeniu ogrzewania zawartość kolby wlewamy do moździerzyka, w którym mieszanina po reakcyjna krzepnie. Rezcieramy ją i ekstrahujemy dwukrotnie eterem przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Pozostałość po odsączeniu suszymy i dwukrotnie wygotowujemy z wodą (za każdym razem dajemy 50 ml wody). Odsączamy i przesącz alkalizujemy ługiem sodowym. Wytrąca się niewielka ilość osadu.

Połączone osady krystalizujemy dwukrotnie z alkoholu. Otrzymujemy białą krystaliczną substancję o temp. topn. 206°.

Próby jakościowe oraz ilościowe oznaczenie azotu dało wynik odpowiadający związkowi o wzorze  $C_8H_9ON_2SCl$ .

Zawartość azotu: obliczona	12,9%
znaleziona	12,9%
„	12,8%

Reakcja zachodzi prawdopodobnie wg schematu:

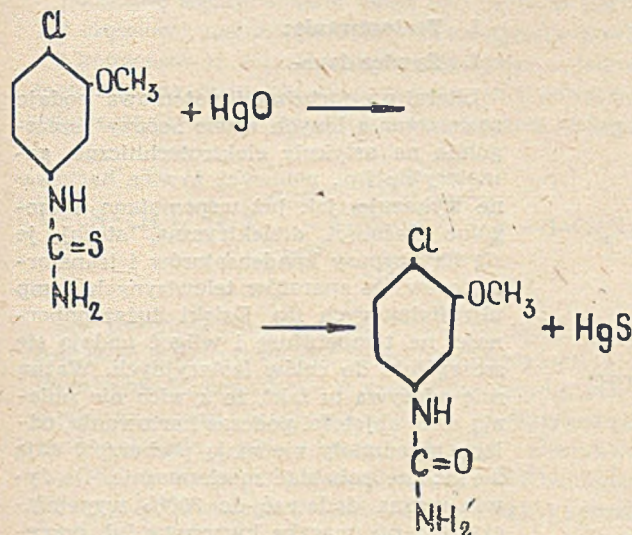


Próba otrzymania większych ilości 6-chloro-3-tiokarbaminoanizolu wg wyżej podanego sposobu dała następujące wyniki: z 15 g 6-chloro-3-aminoanizolu otrzymaliśmy 12 g produktu surowego. Krystalizacja dała 6,5 g związku o temp. topn. 206°.

6-chloro-3-tiokarbaminoanizol posłużył nam jako związek wyjściowy do otrzymania 6-chloro-3-karbaminofenolu.

#### Synteza 6-chloro-3-karbaminofenolu.

3 g 6-chloro-3-tiokarbaminoanizolu rozpuszczamy w 50 ml 96% alkoholu. Dodajemy 5 g tlenku rtęci i ogrzewamy 15 minut w temperaturze 60°. Wytrąca się czarny osad siarczku rtęci. Po odsączeniu (na gorąco) przesącz zagęszczany do 1/3 pierwotnej obję-



tości i pozostawiamy do krystalizacji. Otrzymany osad poddaliśmy ponownej krystalizacji z alkoholu, w wyniku której otrzymaliśmy 0,8 g białej krystal-

icznej substancji o temp. topn. 196,5°. Próby jakościowe oraz ilościowe oznaczenie azotu wykazały, że otrzymana substancja odpowiada wzorowi  $C_8H_9N_2O_2Cl$ .

Zawartość azotu: obliczona	14,0%
znaleziona	13,7
„	13,5

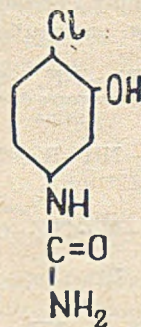
Reakcja zachodzi prawdopodobnie wg powyższego schematu.

Otrzymane związki są dobrze rozpuszczalne w alkoholu, słabo w wodzie, nieco lepiej w wodzie o odczynie kwaśnym.

#### Synteza 6-chloro-3-karbaminofenolu

2 g chlorowodoru 6-chloro-3-aminofenolu zmieszane z 6 g mocznika ogrzewaliśmy w łaźni olejowej w ciągu 90 minut utrzymując mieszaninę w temp. 115–120°. Już w temperaturze 105° mieszanina stopiła się i uzyskała konsystencję oleistej cieczy o zabarwieniu różowo-brązowym. Podwyższenie temperatury do 120°, wskazywane przez zanurzony w cieczy termometr, nie zmieniło zasadniczo jej wyglądu. Po zakończeniu ogrzewania zawartość kolby wyleliśmy na parownicę, gdzie skrzepla. Po dokładnym rozdrobieniu zmieszaliśmy ją z 50 ml wody w temperaturze 40°. Po 10 minutach wytrząsania odsączyliśmy osad, z którym powtórzyliśmy poprzednią operację. Po ponownym przesączeniu uzyskaliśmy produkt w postaci bardzo drobnych białych płatków o temp. topn. 173–178°. Po dwukrotnym przekrystalizowaniu z wody produkt ten przybrał postać jednolitych białych płatków o ostrej temperaturze topn. 179–180°. Z 2 g chlorowodoru 6-chloro-3-aminofenolu otrzymaliśmy 0,6 g produktu sprężgnięcia.

Badania identyfikacyjne oraz ilościowe oznaczenie azotu pozwala przypisać mu wzór:



Zawartość azotu: obliczona	15,0%
znaleziona	14,8%
„	14,9%

Związek jest substancją krystalizującą w postaci białych płatków o temp. topn. 179–180°, dobrze rozpuszczalny w alkoholu i w wodzie.

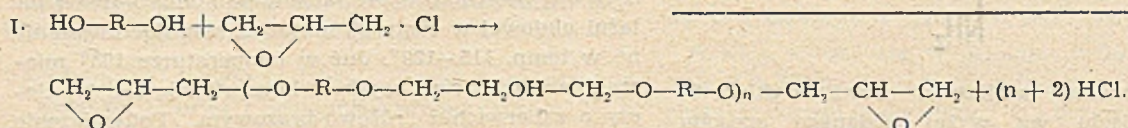
Badania biologiczne nad otrzymanymi związkami są w toku.

# Żywice Epoxy

L. Studzińska

Instytut Tworzyw Sztucznych.

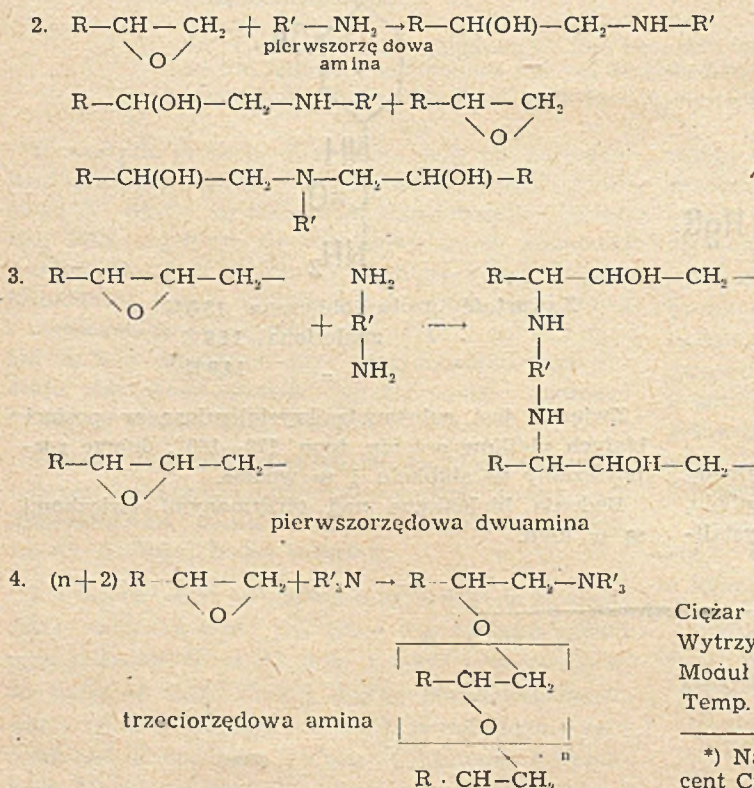
Pośród żywic sztucznych, jakie w ciągu ostatnich 7-miu lat pojawiły się na rynku, szczególne stanowisko dzięki swym nadzwyczajnym własnościom i wielorakim możliwościom zastosowania zajmują tzw. żywice „epoxy“. Z punktu widzenia chemicznego żywice „epoxy“ są zbudowane z liniowych łańcuchów, posiadających na końcach grupy „epi-oxy“. Powstają one przez działanie wielowodorotlenowych fenoli i alkoholi na epi - względnie dwuchlorohydryny. Np. z dwufenolem przebiega następująca reakcja:



Powstałe w ten sposób żywice są topliwe, należą więc do grupy tworzyw termoplastycznych. Przez dodatek jednak pewnych substancji dają się one hartować dając twarde, nierozpuszczalne i nie topiące się masy.

Środkami hartującymi mogą być nieorganiczne i organiczne zasady, bezwodniki kwasowe, metale i wiele innych (związki, które mogą wchodzić w reakcję z grupami epi-oxy względnie hydroksylowymi). Zmieniając rodzaj i ilości stosowanych środków hartujących można uzyskać tworzywa o żądanych własnościach. Ponadto żywice te dają się barwić zarówno organicznymi jak i nieorganicznymi barwnikami, jak również znoszą znaczny dodatek wypełniaczy.

Do hartowania stosuje się najczęściej pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe aminy i dwuaminy, które reagują z żywicami „epoxy“ wg następujących równań:



W zależności od rodzaju środka hartującego oraz sposobu przygotowywania samej żywicy „epoxy“ (stopień polimeryzacji) otrzymuje się związki, które używane są jako żywice lane, kleje, przy zastosowaniu zaś rozpuszczalników — jako lakiery ochronne.

Żywice te różnią się od innych żywic przede wszystkim następującymi własnościami:

1. Nie zmniejszają objętości oraz nie wydzielają żadnych lotnych produktów reakcji podczas hartowania.

2. Proces hartowania nie wymaga stosowania ciśnienia.

3. Odznaczają się nadzwyczajną przyczepnością do tworzyw, z którymi są w zetknięciu podczas hartowania.

4. Po zahartowaniu posiadają dobre własności mechaniczne i dużą odporność na czynniki chemiczne, jak kwasy, alkalia, rozpuszczalniki itp.

5. Posiadają znakomite własności dielektryczne.

Produkcja żywic „epoxy“ jest jeszcze dość ograniczona, jednakże w r. 1953 należy się liczyć ze wzrostem produkcji (1). Co do ceny żywice „epoxy“ wytrzymują konkurencję z innymi tworzywami sztucznymi.

## I. Zastosowania:

### 1. Żywice lane.

Literatura fachowa i patentowa podaje zastosowania lanych żywic „epoxy“ szczególnie na artykuły elektrotechniczne, galanterijne itp., ponieważ żywice hartowane wykazują, jak już wspomniano, szczególne własności dielektryczne, stosuje je się na korpusy kondensatorów i transformatorów, do aparatów telewizyjnych, lamp ultrafioletowych itp. Dzięki dużej odporności na temperaturę i wilgoć nadają się szczególnie do celów izolacyjnych. Ważną rolę odgrywa tu fakt, że żywica nie zmienia swej objętości podczas hartowania, odlane przedmioty nie mają pęcherzy i dają się dobrze roboczyć mechanicznie. Do żywic można dodawać do 300% wypełniaczy, jak np. mączka kwarcowa lub porcelanowa, co wpływa na znaczną obniżkę ceny (2).

Dla przykładu podajemy własności fizyczne i mechaniczne żywicy danej marki „Araldit“<sup>(\*)</sup>.

Ciężar właściwy	1,22 — 1,23
Wytrzymałość na zrywanie	5,5 — 6,5 kg/mm <sup>2</sup>
Moduł Younga	300 kg/mm <sup>2</sup>
Temp. mięknięcia (wg/Martensa)	110 — 120°C

<sup>(\*)</sup> Nazwa „Araldit“ — prawnie zastrzeżona. Producent Ciba (Bazylea).

Pochłanianie wody:

7 dni przy 20°C:	0,12 — 0,14%
30 „ „ 20°C:	0,3%
90 „ „ 20°C:	0,55%

Współczynnik rozszerzalności 60 x 10

Stała dielektryczna:

3,5 — 3,7 przy 22°C

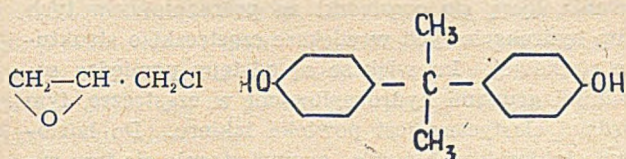
4,2 „ 104°C

Wytrzymałość na przebicie:

30 kV dla 1 mm grubości

5 kV „ 0,1 mm „

Najczęściej używanymi surowcami wyjściowymi do syntezy żywic „epoxy“ są: epichlorohydryna gliceryny i 4,4' — dwuhydroksydwufenyldwumetylometan (tzw. dian):

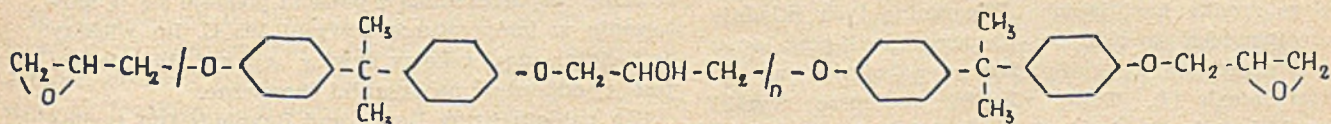


epichlorohydryna  
gliceryny

1,4 dwuhydroksy-dwufenylo-  
dwumetylometan

Kondensacja zachodzi pod wpływem ługu sodowego. Przez zmianę stosunków stechiometrycznych i czasu trwania kondensacji można otrzymać produkty o różnej konsystencji, jak miękkie, półstałe oraz twarde, kruche żywice o punkcie topnienia 150° i wyżej.

Pochodne tlenku etylenu mogą być użyte w postaci już częściowo spolimeryzowanej. Teoretycznie powinny kondensować 2 mole epichlorohydryny z jednym molem dianu, jednakże mogą jednocześnie powstawać wielkocząsteczkowe łańcuchy o następującej budowie:



Wg patentów f-my de Trey Frères (4) należy stosować jako katalizatory dla dalszej polimeryzacji i utwardzania nieorganiczne i organiczne zasady, jak aminy, zwłaszcza drugorzędowe (np. dwuetyloaminę, dwubutyloaminę, piperydynę) i ich sole. Hartowanie np. za pomocą pięciometylenodwutiokarbaminianu piperydyny przebiega w temp. 100° w ciągu 1 godziny. Otrzymana w ten sposób żywica barwy jasnożółtej jest twarda lecz nie krucha, odporna na światło i wodę oraz na temperaturę do 100°C. Ponadto daje się obrabiać mechanicznie.

Jednym ze szczególnych zastosowań tej żywicy jest wyrób protez dentystycznych. Żywica ta daje się bowiem odlewać i hartować w zwykłych wilgotnych formach gipsowych bez potrzeby stosowania wszelkich powłok izolacyjnych.

Jedną z takich typowych żywic „epoxy“ otrzymuje się np. przez reakcję 4 moli dianu z 5 molami epichlorohydryny w obecności 6,43 moli 10% ługu sodowego. Mieszanie tę ogrzewa się powoli do 100°C mieszając

i utrzymuje się przez 2 godz. w temperaturze 100 — 104°C. Po skończonej reakcji warstwę wodną się odziera, a żywicę przemywa się wielokrotnie gorącą wodą aż do reakcji obojętnej na lakmus, następnie żywicę się suszy w temperaturze ok. 150°C (5). Otrzymana w ten sposób żywica ma ciężar cząsteczkowy 1133, punkt mięknięcia 100°C (metodą rtęciową wg Durran'a).

## 2. Kleje

Żywice „epoxy“ nadają się do wyrobu klejów, za pomocą których można sklejać nieporowate tworzywa, np. szkło, porcelanę, metale. Sklejanie następuje bez stosowania nacisku. Kleje „epoxy“ różnią się od klejów wyrabianych z innych żywic tym, że nie wydzielają podczas hartowania żadnych lotnych produktów. Kleje te odznaczają się bardzo dużą przyczepnością i wytrzymałością na ścinanie.

Tę wielką przyczepność tłumaczy się obecnością wolnych grup hydroksylowych w żywicy.

Istnieje szereg klejów na podstawie żywic „epoxy“, przeważnie w postaci stałej w formie prętów, pastylek lub proszku. Zmielona żywica w tym wypadku jest zmieszana ze środkiem hartującym. Klej stosuje się jednak w postaci stopionej. Stopiony klej ma małą lepkość, tak że z łatwością wypełnia wszystkie nierówności zlepionych powierzchni. Temperatury hartowania różnych gatunków klejów „epoxy“ leżą w granicach od temperatury pokojowej do 200°C.

Jeżeli materiał klejony nie może być ogrzewany, stosuje się kleje „epoxy“ w zwykłej temperaturze w postaci roztworu. Rozpuszczalnik musi jednak przed stężeniem klejonych części całkowicie wyparować, aby uzyskać maksymalną wytrzymałość spoiny.

Jako surowce wyjściowe do produkcji żywic „epoxy“ używa się wg. patentu Ciba (Szwajcaria) (6) wielowodorotlenowych fenoli. Szczególnie nadają się wie-

lopierścieniowe fenole, a zwłaszcza takie, których pierścienie są połączone „mostkami“. Najczęściej stosuje się 4,4' — dwuhydroksydwufenylometan, 4,4' dwuhydroksydwufenylometylometan, a przede wszystkim (tak jak w żywicach lanych) 4,4' — dwuhydroksydwufenylo-dwumetylometan (dian). Mogą również być użyte wielopierścieniowe fenole, których pierścienie są połączone przez siarkę, jak np. 4,4' — dwuhydroksydwufenylosulfon.

Wielowodorotlenowe fenole (jak rezorcyna, hydrochinon itp.) również mogą mieć zastosowanie. Jak już o tym była mowa w poprzednim rozdziale, kondensuje się fenole z epichlorohydryną lub dwuchlorohydryną gliceryny. Najlepsze spoiwo otrzymuje się z żywicy dwumetylometanowej, tj. przygotowanej na dianie.

Ilość środków hartujących jest bardzo duża: bezwodniki wielokarboksyłowych kwasów (jak bezwodnik kwasu ftalowego, maleinowego), nieorganiczne i organiczne zasady (jak ług sodowy, dwufenyloguanidyna,

piperydyna, trójetanoloamina, piperazyna itp.). Cyjanamid oraz jego pochodne (jak dwucyjanodwumamid i melamina) mogą mieć też zastosowanie jako środki hartujące. Stosowane mogą być również wieloaminy, wielowodorotlenowe fenole, etery wielowodorotlenowych fenoli, chinony np. rezorcyna, eter dwumetylowy hydrochinonu i wiele innych. Często stosuje się mieszaninę różnych środków hartujących.

Do kleju można dodawać wypełniaczy (np. azbest, następnie barwniki, inne żywice, zmiękczacze itp.).

Ilości dodawanych środków hartujących w stosunku do żywicy „epoxy“ wahają się w dość szerokich granicach. W wypadku stosowania bezwodników kwasowych ilości te wynoszą przeważnie od 10 — 50% ilości użytej żywicy „epoxy“, zasad dodaje się na ogół mniej, wystarczy dodatek od 1 — 10%. Przy zastosowaniu innych środków hartujących, np. dwucyjanodwumidu dodatek w ilości 2 — 10% daje dobrą wytrzymałość kleju.

Do klejenia np. blachy aluminiowej używa się kleju składającego się ze 100 cz. żywicy dwumetylometanowej czyli dianowej i z 35 cz. bezwodnika ftalowego. Czas utwardzania tego kleju wynosi 20 min. w 200°C\*).

Kleje „epoxy“ znalazły zastosowanie do klejenia instrumentów lekarskich, gdyż są odporne na działanie temperatury sterylizacji i płynów odkażających.

Stosuje się je również w produkcji pomp wysoko- i próżniowych, w przemyśle elektrotechnicznym w konstrukcjach silników, prądnic, transformatorów, aparatów telewizyjnych, lamp rentgenowskich i w innych.

Przy pomocy żywic „epoxy“ można sklejać metale ze szkłem i porcelaną. Pod wpływem mechanicznych obciążeń następuje z reguły zniszczenie materiału klejonego tj. szkła i porcelany a nigdy spoiny. Do łączenia metali z tworzywami ceramicznymi używa się zawsze klejów utwardzalnych na zimno. Klej taki składa się z żywicy, która jest pochodną fenoli i zawiera przynajmniej 2 grupy etylenotlenkowe w cząsteczce z ciekłego, nielotnego rozpuszczalnika żywicy i z ciekłego środka hartującego. Mieszaniną tych składników powleka się sklejać powierzchnie i pozostawia pod naciskiem w temperaturze pokojowej aż do stwardnienia (7). Tutaj również najlepsze wyniki uzyskuje się z żywicą dwumetylometanową. Jako środki hartujące podaje literatura patentowa trójetylenocząteroaminę, etylenodwumaminę i inne ciekłe wieloaminy.

Utwardzaczy tych używa się w ilości 5—20% w stosunku do ilości żywicy „epoxy“. Jako rozpuszczalniki stosuje się przede wszystkim ciekłe estry wielokarboksylowych kwasów.

Kleje „epoxy“ utwardzalne na zimno dają spoinę o wytrzymałości na ścinanie przeważnie ponad 1 kg/mm<sup>2</sup>.

### 3. Powłoki ochronne

Podobnie jak w dziedzinie klejów żywice „epoxy“ znalazły nowe zastosowania, tak również na polu lakierów i powłok ochronnych umożliwiły dalszy postęp.

Lakiery oparte na żywicach „epoxy“ odznaczają się nadzwyczajną elastycznością, przyczepnością do metali (zwłaszcza metali lekkich), wielką twardością powłoki,

znaczoną odpornością na działanie czynników chemicznych, a więc własnościami, jakich żadne inne żywice nie posiadają jednocześnie.

Zastosowanie żywic „epoxy“ w lakiernictwie jest z tego względu bardzo wszechstronne. Lakiery te mogą być bezbarwne, ale można je barwić zarówno barwnikami organicznymi, jak i nieorganicznymi pigmentami. Są bez zapachu i smaku, odporne na kwasy, zasady, rozpuszczalniki i oleje (8). Nadają się z tego powodu szczególnie jako powłoki ochronne na blachę, zwłaszcza na puszki konserwowe, tuby aluminiowe oraz w przemyśle elektrotechnicznym.

Tak jak w wypadku mas lanych i klejów, również powłoki lakierowane muszą być hartowane. Z wzoru chemicznego cząsteczki żywicy „epoxy“ wynika, że składa się ona z reszt epichlorohydryny i dianu połączonych ze sobą w łańcuchach za pomocą wiązań eterowych, na końcach łańcucha znajdują się grupy epi-oxy. Grupy hydroksylowe występują w łańcuchu w regularnych odstępach. W czasie procesu hartowania łączą się cząsteczki za pośrednictwem tych grup hydroksylowych w większe cząsteczki o strukturze siatkowej. Im większe są odstępy pomiędzy sąsiednimi grupami hydroksylowymi w cząsteczce, tym bardziej elastyczna jest powłoka lakieru. Do hartowania lakierniczych żywic „epoxy“ stosuje się trzy rodzaje związków, jak innych żywic fenolowych i mocznikowych, nienasyconych kwasów tłuszczowych (zarówno schnących, półschnących jak i nieschnących), którymi estryfikuje się wolne grupy hydroksylowe żywicy „epoxy“ — i wreszcie amin. Lakiery hartowane innymi żywicami dają najlepsze powłoki odpowiadające najwyższemu wymaganiu.

#### a) Hartowanie innymi żywicami

Do hartowania stosuje się żywice fenoloformaldehydowe i mocznikowoformaldehydowe (9). Przeważnie używa się mieszaniny 70% żywicy „epoxy“ i 30% jednej z powyższych żywic w rozpuszczalniku. Po odparowaniu rozpuszczalnika z powłoki poddaje się ją hartowaniu w temperaturze powyżej 195°C. Im większy jest ciężar cząsteczkowy żywicy „epoxy“, tym lepsza jest jej odporność na czynniki chemiczne.

Wg patentu firmy Devoe and Reynolds (10) żywice „epoxy“ mogą wchodzić w reakcję z żywicami sulfonamido - aldehydowymi. Tego rodzaju lakier przedstawia roztwór 75% cz. żywicy dwumetylometanowej i 25 cz. żywicy p-toluenosulfonamidoformaldehydowej w metyloetyloketonie. Po ulotnieniu się rozpuszczalnika utwardzenie zachodzi pod wpływem 5% katalizatora aminowego. Żywica p-toluenosulfamidowoformaldehydowa może być zastąpiona przez żywicę p-tolueno-sulfamido-furfuralową.

Żywica dwumetylometanowa może natomiast być zastąpiona przez żywicę rezorcynową. Tego rodzaju mieszane żywice oprócz szerokiego zastosowania w lakierach mogą być użyte na masy lane i kleje.

#### b) Hartowanie nienasyconymi kwasami tłuszczowymi

Hartowanie żywic „epoxy“ nienasyconymi kwasami tłuszczowymi ma tę zaletę, że proces przebiega w trochę niższej temperaturze ok. 150°C w przeciągu 20 min.

Estryfikacja zachodzi bez żadnych trudności, najlepsze wyniki otrzymuje się pracując bez dostępu powietrza i odprowadzając powstającą w czasie reakcji wo-

\*) W ten sposób otrzymuje się wytrzymałość na ścinanie wynoszącą 2,4 kg/mm<sup>2</sup>.



dę w sposób ciągły przez zastosowanie czynnika azeotropującego, np. ksylenu. Odporność chemiczna tych estrów jest nieco niższa od żywic poprzedniego typu, przyczepność i elastyczność jest jednak tego samego rzędu.

Firma Devoe and Reynolds zajmuje się głównie produkcją tych estrów.

Do estryfikacji używa się przeważnie żywicę dwumetyloetanową (dianową). Np. 403 cz. żywicy dianowej estryfikuje się 312 cz. kwasu oleinowego z dodatkiem 8,8 cz. bezwodnika maleinowego w obecności ksylenu w 220 — 225° przez dwie godziny. Zamiast bezwodnika maleinowego można zastosować bezwodnik ftalowy, zaś kwas oleinowy można zastąpić kwasami tłuszczowymi oleju lnianego (11).

Poza tym można również przy pomocy kwasów z olejów rycynowego, sojowego, tungowego lub bawełnianego estryfikować wysokocząsteczkowe wielowodorotlenowe alkohole (12). Alkohole te otrzymuje się przez działanie epichlorohydryny na rezorcynę, hydrochinon, pirokatechinę i dian. Otrzymane z tych pochodnych żywice schną na powietrzu ze zwykłymi sykatywami w przeciągu 24 godzin i posiadają wspomniane na początku własności.

Bardzo dobre estry otrzymuje się z kwasów tłuszczowych z oleju talowego (13). Oczywiście można również stosować mieszaniny rozmaitych kwasów tłuszczowych.

Lakiery przyrządzone na tych estrach są wysokowartościowe pod względem swoich własności.

#### c) Hartowanie aminami

„Ciba“, jeden z producentów lakierów, zaleca hartowanie żywic „epoxy“ związkami zawierającymi azot. Do tego celu nadają się mieszaniny pochodnych cyjanamidu z zawierającymi zetyfikowane grupy metylolowe produktami kondensacji aldehydów.

W zależności od ilościowego składu środków hartujących otrzymuje się żywice lakiernicze o różnej podatności do hartowania. Żywicę „epoxy“ ogrzewa się wraz ze środkiem hartującym w odpowiednim rozpuszczalniku tak długo, aż roztwór osiągnie żądaną lepkość i przezroczystość. Własności otrzymanych w ten sposób żywic zależą głównie od rodzaju żywicy „epoxy“, rodzaju środka utwardzającego, a szczególnie od stosunku ilości użytego utwardzacza do ilości żywicy „epoxy“.

Np. żywicę dianową rozpuszcza się w mieszaninie cykloheksanolu, cykloheksanonu, o-dwuchlorobenzenu i toluenu. Jako utwardzacz służy roztwór dwucyjanodwuamidu i eteru sześciometylolomelaminobutylowego w butanolu. Otrzymany w ten sposób lakier zawiera 40% suchej substancji i w razie potrzeby może być rozcieńczony acetonem. Powłokę lakieru hartuje się w 100 — 200°C w ciągu 1—2 godz. Lakier jest bezbarwny i bez zapachu, odporny na kwasy, alkalia, oleje, gotującą się wodę — odznacza się przy tym wybitną twardością (14). Hartować można również mieszaniną dwucyjanodwuamidu z eterem metylolomocznikowobutylowym lub metylo-melamino-butylowym. Ten rodzaj lakierów nadaje się szczegól-

nie na powłoki ochronne, na blachę aluminiową, puszki konserwowe, tuby itp.

Według danych patentowych (15) hartuje się żywicę dianową alifatycznymi dwuaminami o wzorze  $C_nH_{2n}(NH_2)_2$ , gdzie  $n \geq 4$ . Aminę dodaje się w ilości 5 — 300% w stosunku do żywicy, temperatura hartowania 125° — 175°C. Np. lakier na żywicy dianowej z dodatkiem 6,5% dwuacetonodwuaminy hartuje się w 150°C w ciągu 30 min. Powłoka tego lakieru jest bezbarwna. Wytrzymuje działanie nawet 50%-go kwasu siarkowego.

#### d) Hartowanie kwasami i olejo-fenolami

Żywice „epoxy“ hartują się również pod wpływem kwasów dwuzasadowych.

Tak np. po dodaniu 8,3 — 10,9% kwasu szczawiowego do roztworu żywicy dianowej, rozpuszczalnej w metylo-etyloketonie, otrzymuje się doskonały lakier. Po ulotnieniu się rozpuszczalnika poddaje się powłokę hartowaniu w 150° w ciągu 30 minut.

Lakier ten jest odporny na działanie czynników atmosferycznych, a nawet opiera się działaniu 50% kwasu siarkowego i alkaliom. Utwardzacz może się składać również z mieszaniny kwasu szczawiowego i amin, np. z 8% kwasu szczawiowego i 4% dwumetylenotrójaminy (5).

Jako utwardzacze żywic „epoxy“ służyć mogą fenolo-oleje (16). Są to produkty kondensacji fenoli z estrami nienasyconych kwasów tłuszczowych (nienasycone oleje schnące) w obecności katalizatorów np. kwasu fosforowego. Np.: 306 cz. oleju Oiticica, 250 cz. fenolu i 5 cz. kwasu fosforowego ogrzewa się (mieszając) w ciągu 3,8 godz. w 186° — 200°C. Olej ten rozpuszcza się następnie z równą ilością żywicy dianowej w metyloetyloketonie i dodaje 5 cz. dwuetylenotrójaminy. Lakier hartuje się w ciągu 40 min. w 150°C. Lakier ten nie ustępuje pod względem własności innym lakierom opartym na żywicach „epoxy“.

#### 4. Zastosowanie żywic „epoxy“ jako stabilizatorów polichlororku winylu i innych chlorowanych związków

Stabilizujące własności żywic „epoxy“ można wytłumaczyć zdolnością przyłączania chlorowodoru przez grupy epi-oxo. Tak np. dodaje się 4% żywicy „epoxy“ w charakterze stabilizatora przy produkcji błon polichlorowinyloowych. Do chlorowanej gumy i innych mas chlorowinyloowych dodaje się żywicy „epoxy“ procentowo trochę więcej. Jako stabilizator podwyższa żywica „epoxy“ znacznie odporność błon winyloowych na działania światła i ciepła (17).

## II Możliwości produkcji w Polsce

Z poprzednich rozdziałów widać, jak wielostronne są zastosowania żywic „epoxy“. Ta nowa grupa żywic syntetycznych znajduje się jeszcze w początkowej fazie swego rozwoju i bez wątpliwości nie zostały jeszcze wyczerpane wszystkie możliwości ich zastosowania. Na podstawie tych żywic będzie można z pewnością otrzymać nowe tworzywa konstrukcyjne, które umożliwią rozwiązanie dotychczas nierozpracowanych problemów technicznych.

Pod względem bazy surowcowej do produkcji tych żywic nie będzie trudności, gdyż zaopatrzenie w fenol i aceton do produkcji dianu („Pustków“) nie budzi wątpliwości. Gorzej przedstawia się sytuacja w wypadku gliceryny, która jest konieczna do syntezy dwuchloro- względnie epichlorohydryny. Wziąwszy jednak pod uwagę nadzwyczajne własności tych nowych żywic nie powinniśmy się zniechęcać chwilowym jej brakiem.

Katalizatory, jak kwas szczawiowy, bezwodnik ftalowy, piperydyna i inne aminy są obecnie dostępne. Inne, jak dwucyjanodwuwamid, dwuetylo-amina, dwubutyloamina itp. będą również do dyspozycji jeszcze przed końcem realizacji Planu 6-letniego.

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

1. *Mod Plastics* 29 174 (1952)
2. E. Preiwerk, J. Charlton, *Mod. Plastics* 28, 85 (1950)
3. *Ind. Plastiques Modernes* 4, nr 3,6 (1952)
4. Szwajc. Pat. 236. 594 z 2.7.1945 de Trey Frères
5. Amer. Pat. 2, 500, 449 z 14.3.1950 Shell Development
6. Szwajc. Pat. 251, 647 z 1.9.1948 Ciba
7. Szwajc. Pat. 264, 818 z 1.2.1950 Ciba
8. G. H. Ott. *Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn.* 15, 23 (1949)
9. E. S. Narracott, *Ind. Chemist*, 27, 410 (wrzesień 1951)
10. Amer. Pat. 2. 494. 295 z 10.1.1950, Devoe and Reynolds
11. Amer. Pat. 2. 504. 518 z 18.4.1950 Devoe and Reynolds
12. Amer. Pat. 2. 456 408 z 14.12.1948 Devoe and Reynolds
13. Amer. Pat. 2. 493. z 3.1.1950 Devoe and Reynolds
14. Amer. Pat. 2. 458. 796 z 11.1.1949 Ciba
15. Amer. Pat. 2. 500. 600 z 14.3.1950 Shell Development
16. Amer. Pat. 2. 502. 145 z 28.3.1950 Devoe and Reynolds
17. E. S. Narracott. *British Plastics* 24, 341 (1951)

## Wpływ niektórych związków na szybkość rozpuszczania miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym

J. Dobrowolski

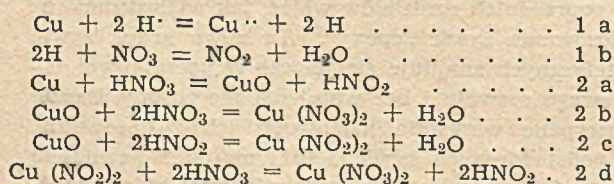
Zakład Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej

Badano wpływ wywierany przez niektóre substancje organiczne i nieorganiczne na rozpuszczalność miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym. Substancje utleniające wybitnie przyspieszają tę reakcję. W dalszym ciągu zbadano zachowanie się substancji koloidalnych, powierzchniowo czynnych (alkoholi, kwasów i amin organicznych) a także haloidków potasu. Wszystkie te związki (poza jodkiem potasu) okazały się inhibitorami reakcji rozpuszczania miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym.

Исследовано влияние некоторых органических и неорганических веществ на растворимость меди в разбавленной азотной кислоте. Окислительные вещества значительно ускоряют эту реакцию. С этой же точки зрения исследованы коллоидные растворы, поверхностно-активные вещества (спирты, кислоты, органические амины), а также мочевины, пиридин, хинолин и галогид-калий (за исключением иодистого калия). Все эти соединения оказались ингибиторами в реакции растворения меди в азотной разбавленной кислоте.

The influence of some organic and inorganic substances on the solubility of copper in dilute nitric acid has been investigated. Oxidising substances distinctly accelerate the reaction. Further experiments dealt with the influence of colloidal substances, of surface active compounds (alcohols, organic acids and amines) as well as urea, pyridine, chinoline and potassium halides. All these compounds excluding potassium iodide have been found to be good inhibitors of the reaction of copper solution in dilute nitric acid.

Według poglądów U. R. Evansa<sup>1)</sup> jak również M. Cennerszwera i W. Hellera<sup>2)</sup> reakcja roztwarzania miedzi w roztworach kwasu azotowego przebiega równocześnie w myśl następujących równań:



Na podstawie tych równań jak również badań Veleja<sup>3)</sup> wskazujących, że szybkość roztwarzania mie-

dzi w roztworze kwasu azotowego jest uzależniona od obecności kwasu azotowego, należy się spodziewać, że:

a. dodatek do roztworu kwasu azotowego substancji reagujących z kwasem azotowym winien hamować proces roztwarzania miedzi, b. substancje powodujące powstawanie kwasu azotowego winny przyspieszać omawianą reakcję.

Poza substancjami, które wchodzi w reakcje z kwasem azotowym, czy azotowym i w ten sposób wpływają na szybkość rozpuszczania miedzi w roztworze kwasu azotowego, również substancje, które będą adsorbowane na powierzchni miedzi, winny wpływać na

proces, ponieważ utrudniają one dostęp agresywnego ośrodka (roztworu kwasu azotowego) do powierzchni metalu.

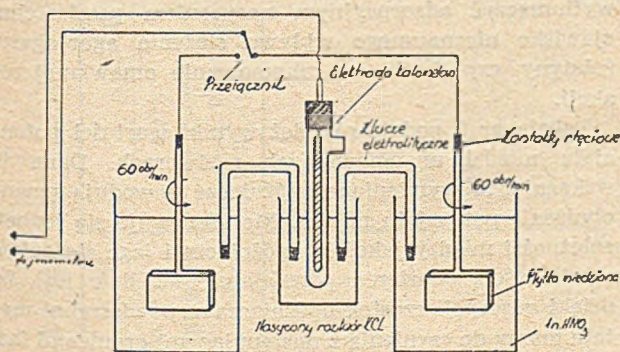
Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu pewnych grup substancji na szybkość rozpuszczania miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym. Drugim celem było stwierdzenie, czy dodatek substancji wpływających na szybkość rozpuszczania miedzi w roztworze kwasu azotowego powoduje zmiany wartości potencjału miedzi zanurzonej do roztworu kwasu azotowego.

#### Metoda pracy i aparatura

Do badań używano próbek blachy miedzianej (miedź elektrolityczna o zawartości Cu 99,9%) o przeciętnych wymiarach  $39 \times 23 \times 5$  mm. Przed pomiarem płytki czyszczono papierem ściernym nr 00, następnie filcem, odtłuszczano czterochlorkiem węgla, przepłukiwano alkoholem etylowym 95,6%, osuszano bibułą i wkładano na 1 godz. przed ważeniem do ekсыkatora. Po pięć płytek przygotowanych według sposobu wyżej omówionego zanurzono do 3 l 1 n ( $\pm 0,001$ ) roztworu kwasu azotowego (z ewentualnym dodatkiem substancji obcej) umieszczonego w naczyniu szklanym o pojemności 4 l. Temperatura roztworu w czasie pomiarów wahała się w granicach  $18-20^\circ\text{C}$ . W godzinnych odstępach czasu wyjmowano po jednej płytce. Płytkę zmywano wodą destylowaną, alkoholem, osuszano bibułą filtracyjną (w wypadku luźno przylegających nalotów usuwano nalot przy pomocy bibuły filtracyjnej) i również na 1 godz. przed ważeniem pozostawiano w ekсыkatorze. Płyn w naczyniu reakcyjnym mieszano mieszadłem szklanym (szybkość mieszadła — 60 obrotów na minutę).

Po 4 godzinach, w którym to okresie usunięto już 4 spośród 5 zanurzonych płytek, zatrzymywano mieszadło, a płytkę 5. pozostawiono na okres 24 godz. w roztworze. Po tym okresie płytkę wyjmowano i po odpowiednim opłukaniu i osuszeniu również ważono. Pomiaru dla każdego badanego płynu powtarzano przynajmniej dwukrotnie, przy czym osiągnęto zgodność w granicach  $\pm 5\%$ . Szybkość reakcji obliczano w  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{godz}$ . W tabelach podano średnią szybkość reakcji z 2 pomiarów.

Poza oznaczeniami szybkości reakcji badano również wpływ substancji dodawanych na wartości potencjału blachy miedzianej zanurzonej w 1 n roztworze kwasu azotowego. O wartości tego potencjału wnioskowano mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa: Cu/1 n roztw.  $\text{HNO}_3$ /nasyt. roztw.  $\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  wg rys. nr 1. Jako



rys. 1.

elektrodę miedzianą używano płytki z miedzi elektrolitycznej (oczyszczonej i odtłuszczonej jak powyżej) osadzonej na pręcie miedzianym. Pręt miedziany, miejsce osadzenia i krawędzi płytki pokrywano starannie parafiną. Płytkę wirowała w  $500 \text{ cm}^3$  1 n roztworu kwasu azotowego (z ewentualnym dodatkiem substancji obcej) z szybkością 60 obrotów na minutę. Odległość płytki miedzianej w stanie spoczynku od klucza elektrolitycznego wynosiła 3 cm. Zanurzenie płytki 2 cm pod powierzchnią cieczy. Temperatura w czasie pomiarów wynosiła  $18-20^\circ\text{C}$ . Do pomiarów siły elektromotorycznej badanego ogniwa użyto metody kompensacyjnej stosując jonometr Lautenschlägera. Elektrodę kalomelową (nasyconą) sprawdzono w  $18^\circ\text{C}$  przez porównanie z elektrodą wodorową normalną; potencjał jej względem elektrody wodorowej wynosił 0,254 V. Pomiaru wykonywano przy obracającej się elektrodzie miedzianej. Pomiaru dla każdego badanego płynu powtarzano przynajmniej dwukrotnie, przy czym osiągnęto zgodność w pomiarach  $\pm 1\%$ .

#### Wyniki i ich omówienie

W tabelach podano średnią wartość potencjału (z 2 pomiarów) w mV.

W tabeli 1 i na wykresie 1 przedstawiono wyniki pomiarów szybkości reakcji rozpuszczania miedzi w 1 n roztworze kwasu azotowego i 1 n roztworze kwasu azotowego z dodatkiem środków utleniających (nadmanganian potasu i dwuchromian potasu). Płytki miedziane zanurzone do 1 n roztworu kwasu azotowego z dodatkiem dwuchromianu potasu pokrywały się szybko (do 2 godz.) nalotem czerwonym, roztwór już po 2 godz. zmieniał zabarwienie na kolor zielony.

W wypadku stosowania nadmanganianu potasu płytki również pokrywały się czerwonym nalotem, a z roztworu wytrącał się osad tlenków manganu. Zestawione wyniki pomiarów na tabeli nr 1 i wykresie 1 wykazują, iż dodatek substancji utleniających wybitnie przyspiesza proces rozpuszczania miedzi w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego.

Związki typu utleniającego mogą wywierać trojaki wpływ na badaną reakcję: 1. utleniają tworzący się kwas azotowy, a tym samym hamują zasadniczą reakcję, 2. działają jako depolaryzatory i przez to przyspieszają proces rozpuszczania miedzi, 3. pasywują miedź, co powinno doprowadzić do zahamowania reakcji.

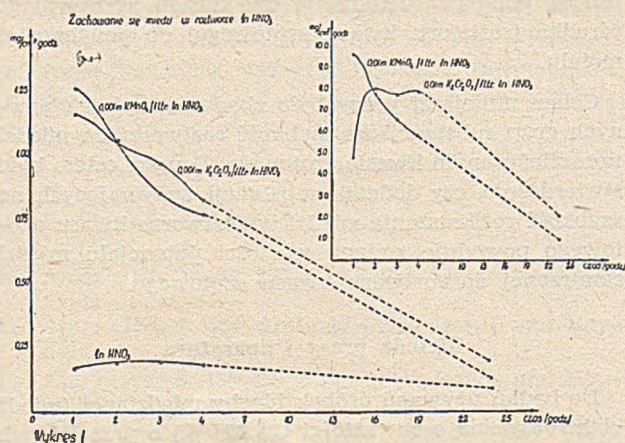
Dane zawarte w tabeli nr 1 i na wykresie 1 wskazują, iż dodatek substancji utleniających znacznie przyspiesza reakcję. Widocznie więc działanie depolaryzujące dwuchromianu potasu i nadmanganianu potasu jest większe niż ich wpływ pasywujący i stąd znaczne przyspieszenie procesu rozpuszczania miedzi. Przemawia to za poglądem Evansa<sup>1)</sup> o przebiegu reakcji między miedzią i kwasem azotowym równocześnie w myśl równań 1a, 1b oraz 2a, 2b, 2c i 2d.

Tabela nr 2 i wykres 2 podają wpływ substancji koloidalnych na szybkość rozpuszczania miedzi w 1 n roztworze kwasu azotowego. Analizując dane liczbowe i krzywe dochodzimy do wniosku, iż spośród badanych substancji dodatek żelatyny najwybitniej hamuje omawianą reakcję, a dodatek agar-agaru wpływa stosunkowo nieznacznie. Wpływ tych substancji jest w małym stopniu zależny od ich stężeń.

Zachowanie się miedzi w roztworze 1 n HNO<sub>3</sub>

Tabela 1

Czas w godz.	Roztwór 1 n HNO <sub>3</sub>		Roztwór 1 n HNO <sub>3</sub> z dodatkiem nadmanganianu potasu w ilościach		Roztwór 1 n HNO <sub>3</sub> z dodatkiem dwuchromianu potasu w ilościach:	
	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>
1/6		212				
1	0,1686	232	1,2531	9,6049	1,1565	4,7085
2	0,1846	235	1,0507	7,8614	1,0425	8,0129
3	0,1959	237	0,8431	6,5802	0,9656	7,7319
4	0,1816	235	0,7601	5,8416	0,8207	7,8899
24	0,0892	225	0,1331	1,0090	0,1988	2,0885



Mechanizm działania opóźniaczy (inhibitorów) typu koloidów organicznych przedstawiany jest w rozmaity sposób. Według jednego z poglądów<sup>3)</sup> związki organiczne o dużej drobnie tworzą na całej powierzchni metalu warstwę adsorpcyjną (a tym samym zatrzymują atak bez względu na jego charakter przez niedopuszczenie substancji rozpuszczającej do powierzchni metalu). Chappel, Roetheli, McCurthy<sup>4)</sup> stwierdzają, że opóźniaczami są dodatnio naładowane organiczne jony i koloidalne cząstki, które przenoszą się razem z wodorowymi jonami w katodowe przestrzenie lokalnych elementów i tworzą na nich warstwę zaadsorbowaną utrudniającą wydzielanie jonów wodorowych.

W. A. Kuzniecowa i Z. Joffa<sup>5)</sup> krytykują ten pogląd stwierdzając, że stężenie opóźniacza jest małe w porównaniu z koncentracją jonów wodorowych i wydzielanie opóźniacza na powierzchni metalu prądem ogniw lokalnych nie może mieć z tego powodu większego znaczenia. Teoria Chappela ignoruje siły adsorpcji, które to siły bezwzględnie muszą oddziaływać na zatrzymanie opóźniacza na powierzchni metalicznej.

Inni badacze stwierdzają, że substancje koloidalne mogą być koagulowane przez jony metali (przechodzące do roztworu), które tworzą się w miejscach anodowych badanego metalu i w ten sposób hamują procesy anodowe.

Machu<sup>6)</sup> twierdzi, że koloidy są adsorbowane na powierzchni metalu tworząc porowatą warstwę. Wskutek tej porowatości kwas ma utrudniony dostęp do metalu, a ewentualne odległości między miejscami anodowymi i katodowymi znacznie wzrastają. Cząstki koloidu będą adsorbowane na miejscach najbardziej aktywnych.

Uwzględniając powyższy pogląd na mechanizm działania opóźniaczy typu koloidów organicznych można wytłumaczyć adsorpcyjnym nasyceniem powierzchni zjawisko nieznacznego wpływu stężenia agar-agaru, żelatyny, czy skrobi na zahamowanie omawianej reakcji.

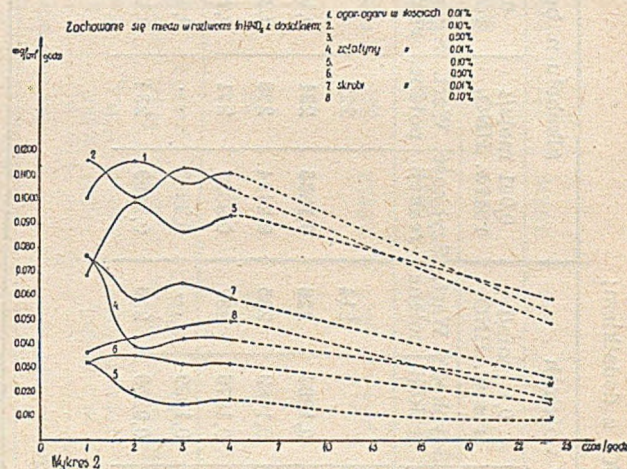
Tabela nr 2 podaje również wyniki wartości potencjału miedzi w omawianych roztworach. Dane te wskazują, iż wymienione opóźniacze powodują pewne obniżenie potencjału miedzi. Nie obserwuje się jednak zależności między jakością opóźniacza i jego stężeniem a wielkością obniżenia potencjału. Możliwe jest, że dzięki adsorpcji cząstek opóźniacza na powierzchni metalu mamy do czynienia z następującymi granicami faz: metal /substancja zaadsorbowana/ roztwór kwasu. Ponieważ substancja zaadsorbowana jest przenikliwa dla

Zachowanie się miedzi w roztworze 1 n HNO<sub>3</sub> z dodatkiem:

Czas w godz.	Agar — agaru w ilościach				Żelatyny w ilościach				Skrobi w ilościach					
	0,01%		0,1%		0,5%		0,01%		0,1%		0,001%		0,1%	
	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.
1/6	243		205		207		182		190		193		200	
1	0,1004	217	0,1164	209	0,0682	218	0,0322	187	0,0322	190	0,0763	190	0,0361	197
2	0,1155	214	0,1009	213	0,0993	228	0,0182	191	0,0357	163	0,0588	184	0,0426	193
3	0,1066	211	0,1133	211	0,0866	228	0,0146	194	0,0320	164	0,0652	177	0,0468	187
4	0,1112	—	0,1046	—	0,0933	—	0,0164	—	0,0315	165	0,0590	—	0,0495	—
24	0,0525	207	0,0480	205	0,0581	201	0,0089	200	0,0150	168	0,0266	188	0,0166	190

jonów, więc stwarza to warunki do pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa; siła ta jest jednak nieco inna aniżeli w wypadku metal /roztwór kwasu/ elektroda kalomelowa, ponieważ dochodzi skok potencjału metal /substancja zaadsorbowana i substancja zaadsorbowana/ roztwór kwasu.

Tabela nr 3 i wykres 3 podają zachowanie miedzi w roztworze 1 n kwasu azotowego z dodatkiem alkoholi jedno- i wielohydroksylowych o różnych długościach łańcucha. W tych wypadkach płytki miedziane pokrywają się ciemnym nalotem tlenku miedziowego.



Rozpatrując dane liczbowe i krzywe odnoszące się do wpływu alkoholu etylowego, n-propylowego i n-butyloвого na szybkość rozpuszczania miedzi w 1 n roztworze kwasu azotowego, stwierdzamy, iż dodatek alkoholu etylowego wywiera hamujący wpływ na szybkość rozpuszczania miedzi zmniejszając tę szybkość do ok. 1/3 wartości osiągalnej w czystym roztworze kwasu azotowego (wg tabeli 1 i wykresu 1). Wpływ ten praktycznie nie zależy od stężenia alkoholu etylowego w granicach stosowanych stężeń. Alkohol propylowy również nieco zmniejsza szybkość reakcji, lecz w stopniu słabszym aniżeli alkohol etylowy. Alkohol butylowy zwiększa szybkość reakcji.

Wyniki te nie są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, gdyż w oparciu o teorię Gibbsa<sup>7)</sup> o adsorpcji i napięciu powierzchniowym i poglądy Langmuira i Harkina na budowę cząstek powierzchniowo czynnych należało się spodziewać, iż w szeregu homologicznym alkoholi jednohydroksylowych wyższe człony szeregu będą hamowały reakcję w wyższym stopniu, aniżeli człony niższe. Nie jest jednak wykluczone, że w środowisku omawianym (zawierającym takie czynniki jak kwas azotowy, azotowy i jony miedziowe) mamy do czynienia z pewnymi reakcjami, które zachodzą między alkoholami a środowiskiem. Reakcje te mogą w jednych wypadkach powodować zużywanie kwasu azotowego i tym samym hamować zasadniczą reakcję, w innych natomiast kwas azotowy może być dodatkowo wytwarzany i tym samym proces rozpuszczania miedzi będzie przyspieszony. Nie należy więc wykluczać możliwości adsorpcji alkoholu na granicy faz metal /roztwór kwasu; wręcz przeciwnie — adsorpcja tego typu prawdopodobnie zachodzi, a większe stężenie alkoholu w pobliżu metalu umożliwia intensywniejszy przebieg ubocznych reakcji. Glikol etylenowy i gliceryna wpływają na szybkość rozpuszczania miedzi w roztworze kwasu azotowego podobnie jak alko-

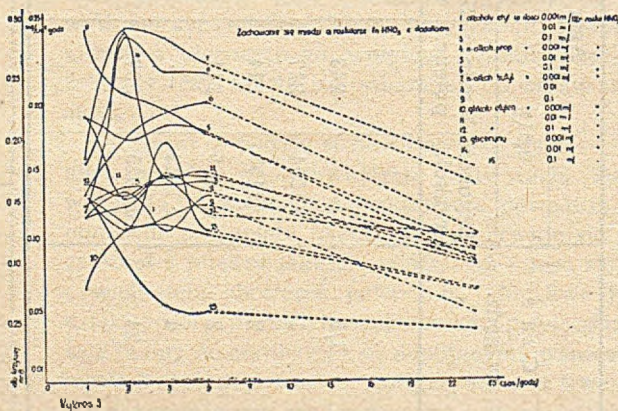
Zachowanie się miedzi w roztworze 1 n. HNO<sub>3</sub> z dodatkami;

Tabela 3

Czas w godz.	Alkoholu etylowego w ilościach						alkoholu n. propylowego w ilościach						alkoholu n. butylowego w ilościach							
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>			
	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.		
1/6	221	222	222	217	213	212	214	227	213	214	227	219	227	213	214	227	219	227	213	
1	0,1124	0,1284	0,1284	0,1207	0,1846	0,223	0,1284	0,1566	0,1847	0,1284	0,1566	0,2490	0,1566	0,1847	0,1284	0,1566	0,2490	0,1566	0,1847	0,1284
2	0,1319	0,1095	0,1095	0,1338	0,1683	—	0,1683	0,2494	0,2799	0,1683	0,2494	0,2069	0,2494	0,2799	0,1683	0,2494	0,2069	0,2494	0,2799	0,1683
3	0,1037	0,1134	0,1134	0,1356	0,1782	0,229	0,1876	0,2320	0,2546	0,1876	0,2320	0,1892	0,2320	0,2546	0,1876	0,2320	0,1892	0,2320	0,2546	0,1876
4	0,1271	—	0,1211	0,1378	—	—	0,1939	—	0,2537	—	—	—	—	0,2537	—	—	—	—	0,2537	—
24	0,0880	0,0454	0,0454	0,0812	0,0816	0,224	0,0996	0,1459	0,1635	0,0996	0,1459	0,0885	0,1459	0,1635	0,0996	0,1459	0,0885	0,1459	0,1635	0,0996

Czas w godz.	glikolu etylen. w ilościach						gliceryny w ilościach					
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	
	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.	Szybkość reakcji	Wart. potenc.
1/6	216	214	216	238	216	216	216	216	211	216	211	235
1	0,0643	0,1846	0,1846	0,1365	0,224	0,215	0,1365	0,1385	0,1164	0,1385	0,1285	221
2	0,1055	0,1257	0,1257	0,1277	0,231	0,214	0,1277	0,1054	0,2476	0,1054	0,0791	219
3	0,1066	0,1426	0,1426	0,1398	0,234	0,223	0,1398	0,1674	0,1412	0,1674	0,0521	212
4	0,1003	—	0,1419	—	—	—	—	0,1045	—	0,1045	—	—
24	0,0599	0,0930	0,0930	0,0999	0,227	0,217	0,0999	0,0626	0,0829	0,0626	0,0328	215

hol etylowy, przy czym stężenia w granicach badanych nie wywierają zasadniczego wpływu na szybkość reakcji. Dodatek alkoholi jednohydroksylowych wielo-



Zachowanie się miedzi w roztworze 1 n HNO<sub>3</sub> z dodatkiem

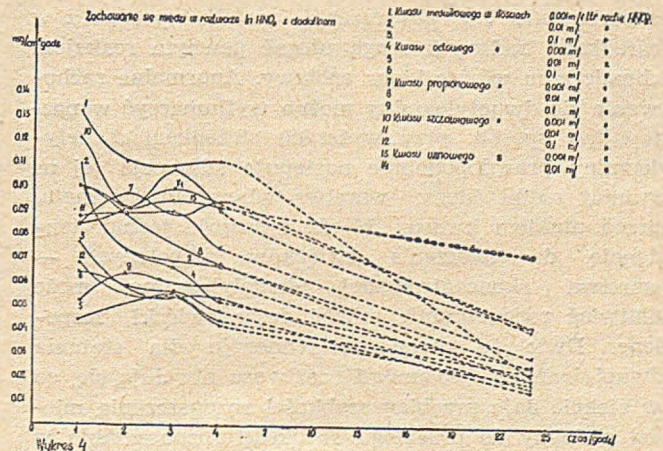
Tabela 4

Czas w godz.	kwasu mrówkowego w ilościach			kwasu octowego w ilościach			kwasu propionowego w ilościach		
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>
	Szybkość reakcji potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Wart. potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Wart. potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Wart. potenc.
1/6	213	232	216	211	197	229	221	210	211
1	0,1325	0,1085	0,0763	0,1004	0,0441	0,0642	0,0844	0,1004	0,0522
2	0,1108	0,0730	0,0588	0,0730	0,0507	0,0588	0,0974	0,0893	0,0649
3	0,1093	0,0693	0,0539	0,0667	0,0559	0,0565	0,0894	0,0760	0,0601
4	0,1117	0,0678	0,0538	0,0528	0,0447	0,0485	0,0945	0,0681	0,0590
24	0,0322	0,0252	0,0176	0,0268	0,0234	0,0160	0,0415	0,0206	0,0210

Czas w godz.	kwasu szczawiowego w ilościach			kwasu winowego w ilościach		
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>
	Szybkość reakcji potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Wart. potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Szybkość reakcji potenc.	Wart. potenc.
1/6	0	221	214	206	210	208
1	0,1206	0,0883	0,0683	0,1003	0,0843	0,0739
2	0,0913	0,0893	0,0547	0,0913	0,0912	0,0739
3	0,1077	0,0909	0,0546	0,0947	0,1001	0,0739
4	0,0905	0,0751	0,0424	0,0921	0,0933	0,0739
5	0,0432	0,0304	0,0191	0,0739	0,0424	0,0739

hydroksylowych do roztworu kwasu azotowego nie wpływa, praktycznie biorąc, na zmianę potencjału blachy miedzianej. Mimo tworzenia się na powierzchni



metal obfitego nalotu tlenków miedzi, zjawisko to nie zakłóca pomiarów potencjału, ponieważ warstwa tlenku jest porowata i luźno przylega do płytki miedzianej, a tym samym kontakt miedzi z kwasem nie jest utrudniony.

Jako dalszą partię związków, którym poświęcono badania, użyto kwasów tłuszczowych, a mianowicie: kwasu mrówkowego, octowego, propionowego oraz kwasów dwukarboksylowych, jak szczawiuowy i winowy. Odpowiednie dane zebrano w tabeli nr 4 i na wykresie 4.

Dodatek tych kwasów do roztworu kwasu azotowego powstrzymuje reakcję między miedzią a kwasem azotowym, przy czym najwyraźniejszy wpływ daje się zauważyć w wypadku kwasu octowego. Poza tym, w granicach stężeń 0,001 mola/l-0,1 mola/l roztworu 1 n kwasu azotowego, właściwości hamujące poszczególnych kwasów są tym większe im większe jest stężenie dodanego kwasu organicznego. Należy zwrócić uwagę, że kwasy te w obecności czynników utleniających działają na miedź; działanie to jednak jest nieznaczne w stosunku do działania kwasu azotowego. Można tym wytłumaczyć fakt, że wzrost stężenia poszczególnych kwasów organicznych nie powoduje proporcjonalnego działania na proces hamowania reakcji rozpuszczania miedzi w roztworze kwasu azotowego. Kwasy te wywołują lekkie obniżenie potencjału miedzi.

Dane dotyczące wpływu mocznika, dwuetyloaminy, aniliny, pirydyny i chinoliny na zachowanie się miedzi w roztworze kwasu azotowego zebrano w tabeli nr 5 i na wykresie 5.

Dodatek mocznika do roztworu kwasu azotowego hamuje proces rozpuszczania miedzi, przy czym większe ilości mocznika wpływają korzystnie na zwolnienie szybkości reakcji. Zależność ta nie jest ściśle związana ze wzrostem stężenia. Hamujący wpływ tłumaczy się niszczeniem kwasu azotowego przez mocznik, a więc niszczeniem czynnika, który powoduje przyspieszenie reakcji rozpuszczania miedzi<sup>9)</sup>.

Dodatek dwuetyloaminy powoduje dość dziwne zmiany, a mianowicie: przy stężeniu dwuetyloaminy 0,001 mola/l roztworu kwasu azotowego szybkość reakcji jest zwolniona, a przy wyższym stężeniu krzywa szybkości rozpuszczania miedzi jest pod względem swego charakteru podobna do krzywej rozpuszczania miedzi w czystym roztworze kwasu azotowego. Aminy winny ulegać dwójakiemu działaniu w warunkach doświadczenia i hamować proces reakcji dzięki temu, że są substancjami o grupach chemicznie czynnych i będą adsorbowane na powierzchni metalu i ponieważ w ośrodkach badanych mogą ulegać pewnym reakcjom chemicznym wiążąc kwas azotowy. Anormalne zachowanie się dwuetyloaminy można wytłumaczyć w następujący sposób: przy wyższych stężeniach dwuetyloaminy prawdopodobnie następuje adsorpcja jej na granicy metal/ciecz; warstwa winna chronić metal przed atakiem kwasu. Miedź wykazuje jednak tendencję do tworzenia związków zespolonych — warstwa skoncentrowanej dwuetyloaminy może ułatwiać rozpuszczenie miedzi dając związki zespolone. Dwie te przeciwne tendencje dla stężenia dwuetyloaminy 0,05 mola/l roztworu niwelują się, co w efekcie daje przebieg szybkości rozpuszczania miedzi podobny do przebiegu szybkości rozpuszczania w czystym roztworze kwasu azotowego.

Pirak i Wenzel<sup>10)</sup>, którzy badali zachowanie się żelaza w roztworze soli kuchennej, twierdzą, że aktywnymi opóźniaczami są połączenia heterocykliczne zawierające w pierścieniu azot lub siarkę. Znany jest również pogląd, że siła inhibująca jest zależna od wielkości cząsteczki. Badania nasze przeprowadzane z pirydyną i chinoliną zdają się potwierdzać ten pogląd — chinolina wyraźniej od pirydyny wpływa na zahamowanie badanej reakcji. W przypadku pirydyny obserwuje się, iż dopier przy wyższych stężeniach wpływ jej zaznacza się. Związki omawiane wywierają nieznaczny wpływ na wartość potencjału miedzi.

Jako ostatnie substancje wybrano do badań sole potasowe, a mianowicie: azotan, siarczan, cyjanek, chlorek, bromek i jodek potasu; wyniki pomiarów zestawiono w tabeli nr 6 i na wykresie 6.

Azotan i siarczan potasu hamują reakcję nie wpływając zasadniczo na zmianę potencjału miedzi. Fischer<sup>11)</sup> widzi przyczynę hamowania reakcji przez dodatek niektórych soli w adsorpcji kationu, ewentualnie anionu na powierzchni metalu; zaadsorbowany jon przeszkadza w zetknięciu metalu z kwasem, a tym samym hamuje reakcję.

Dla cyjanku potasu należy podkreślić, że mniejsze jego stężenia wpływają korzystnie na zwolnienie szybkości reakcji. Jeśli się uwzględni, że miedź tworzy związki zespolone, że związki te powstają tym łatwiej im większe jest stężenie cyjanku w roztworze, to zachowanie się miedzi w roztworze kwasu azotowego z dodatkiem cyjanku potasu można wytłumaczyć tworzeniem się związków zespolonych miedzi.

Spośród soli chlorowcowych potasu najwybitniej zwalnia reakcję bromek potasu; jodek potasu natomiast przyspiesza ten proces, a chlorek potasu zwalnia go umiarkowanie. W wypadku stosowania chlorku i bromku potasu płytki miedziane nie pokrywają się nalotem; w wypadku jodku potasu — pokrywają się białoszarym nalotem luźno przylegającym do metalu, który daje się z łatwością usunąć przy pomocy bibuły filtracyjnej. Chlorek potasu przy niższych stężeniach hamuje intensywniej badany proces aniżeli przy wyższych.

Widocznie przy wyższych stężeniach mamy do czynienia z wytwarzaniem jonów zespolonych miedzi, co powoduje wzrost jej rozpuszczalności. Dla bromku potasu intensywność hamowania reakcji nie zależy od stężenia bromku potasu (w badanych granicach stężeń).

Dodatek soli chlorowcowej wyraźnie wpływa na zmianę potencjału blachy miedzianej. Im większe przy tym jest stężenie soli, tym znaczniejsze obniżenie wartości potencjału, na co wyraźnie wskazuje wykres 7. Zdaje się to potwierdzać słuszność poglądu, iż w rozpatrywanych wypadkach powstają związki zespolone miedzi.

#### Wnioski

Na podstawie pomiarów dokonanych z substancjami utleniającymi dodawanymi do roztworu kwasu azotowego stwierdzono, iż substancje te w wybitny sposób przyspieszają proces rozpuszczania miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym. Fakt ten zdaje się przemawiać za poglądem, że proces roztwarzania miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym przebiega równo-



Tabela 5 Zachowanie się miedzi w roztworze 1 n HNO<sub>3</sub> z dodatkami:

Czas w godz.	mocznika w ilościach				dwuetyloaminy w ilościach				aniliny w ilościach						
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,05 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		
	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	
1/6	217	215	214	216	217	217	217	217	217	217	217	217	217	221	
1	0,1847	0,0521	0,0803	0,0963	0,1607	0,1607	0,1607	0,1607	0,1484	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,0281	244
2	0,1461	0,0548	0,0588	0,1298	0,2008	0,2008	0,2008	0,2008	0,0649	0,0811	0,0811	0,0811	0,0811	0,0304	—
3	0,1213	0,0621	0,0440	0,1384	0,1880	0,1880	0,1880	0,1880	0,0784	0,0759	0,0759	0,0759	0,0759	0,0532	—
4	0,1210	0,0722	—	0,1480	0,1875	—	0,1875	—	0,0753	0,0793	—	0,0793	—	0,0434	—
24	0,0617	0,0308	0,0187	0,0764	0,1089	0,1089	0,1089	0,1089	0,0335	0,0306	0,0306	0,0306	0,0306	0,0260	240

Czas w godz.	pirydyny w ilościach				chinoliny w ilościach					
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	
	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.
1/6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,1244	0,1966	0,1244	0,1244	0,0682	0,0682	0,0682	0,0682	0,0682	0,0682
2	0,1359	0,2007	0,1096	0,1096	0,0730	0,0730	0,0730	0,0730	0,0689	0,0689
3	0,1773	0,1867	0,0933	0,0933	0,0853	0,0853	0,0853	0,0853	0,0653	0,0653
4	0,1652	0,1739	0,0893	0,0893	0,1049	0,1049	0,1049	0,1049	0,0414	0,0414
24	0,0763	0,1189	0,0439	0,0439	0,0476	0,0476	0,0476	0,0476	0,0145	0,0145

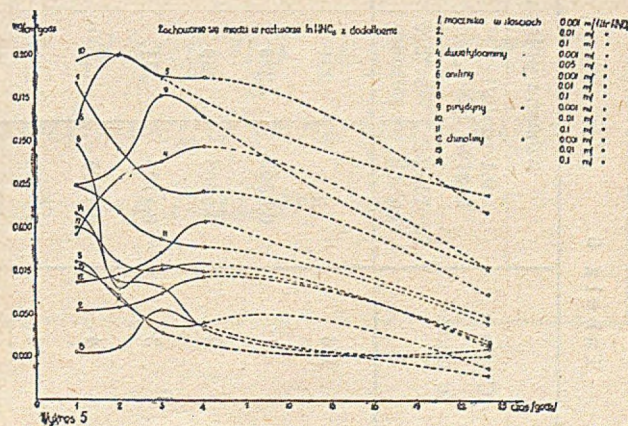


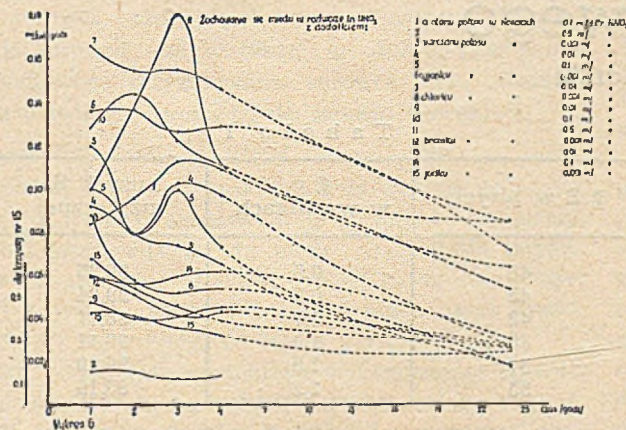
Tabela 6

Zachowanie się miedzi w roztworze 1 n HNO<sub>3</sub> z dodatkiem

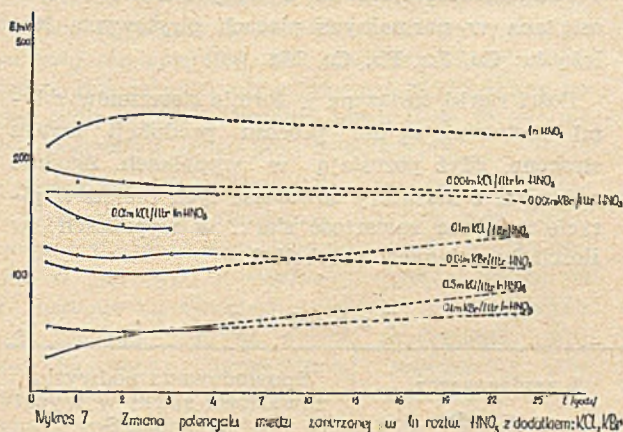
C z a s w godz.	azotanu potasu w ilościach			siarczanu potasu w ilościach						cyjanku potasu w ilościach			
	0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,5 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,05 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>	
	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.
1/6		231			211		207		199		212		212
1	0,0843	223	0,0158	0,1204	216	0,0924	211	0,1004	198	0,1366	214	0,1636	226
2	0,0965	229	0,0151	0,0791	214	0,0791	211	0,0791	198	0,1368	221	0,1542	232
3	0,1133	231	0,0122	0,0746	208	0,1039	210	0,1000	198	0,1266	—	0,1558	233
4	0,1095	—	0,0138	0,0659	—	0,0975	—	0,0737	—	0,1298	—	0,1461	—
24	0,0735	223	—	0,0273	209	0,0276	214	0,0176	209	0,0718	222	0,0845	226

C z a s w godz,	chlorku potasu w ilościach								bromku potasu w ilościach						jodku potasu w ilości
	0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,5 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,01 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,1 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>		0,001 mola/l roztw. HNO <sub>3</sub>
	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji	Wartość potenc.	Szybkość reakcji
1/6		193		167		113		30		173		126		56	
1	0,0883	181	0,0481	150	0,1285	107	0,1044	39	0,0601	—	0,0682	118	0,0601	52	0,4337
2	0,0587	181	0,0405	145	0,1440	—	0,1379	48	0,0512	172	0,0547	119	0,0567	53	0,4198
3	0,0523	179	0,0420	141	0,1226	—	0,1824	—	0,0426	172	0,0467	120	0,0600	54	0,3621
4	0,0548	—	0,0456	—	0,1196	108	0,1130	—	0,0437	172	0,0396	—	0,0619	56	0,3270
24	0,0180	175	0,0264	—	0,0532	137	0,0844	90	0,0175	167	0,0265	129	0,0306	71	0,2495

cznie z wydzielaniem wodoru i z przejściowym tworzeniem tlenku miedzi.



Substancje koloidalne hamują proces rozpuszczania miedzi i nieznacznie wpływają na potencjał miedzi zanurzonej w roztworze kwasu azotowego. Zjawiska te wskazują, iż substancje koloidalne są adsorbowane na powierzchni metalu i tworzą warstwę porowatą.



Zachowanie się substancji powierzchniowo czynnych, jak alkohole, kwasy organiczne, aminy, potwierdza przypuszczenie, iż tego rodzaju substancje są adsorbowane na powierzchni miedzi, a tym samym działają

zwalniająco na przebieg zasadniczej reakcji. Nie należy jednak pomijać faktu, iż niektóre z tych związków mogą ulegać ubocznym reakcjom, co zakłóca przebieg procesu.

Dodatek mocznika do roztworu kwasu azotowego hamuje proces rozpuszczania miedzi, ponieważ mocznik reaguje z kwasem azotowym i usuwa go z roztworu. Pirydyna i chinolina zwalniają szybkość rozpuszczania miedzi w rozcieńczonym kwasie azotowym, przy czym chinolina działa wybitniej, co pozostaje w związku z wielkością drobiny.

Sole potasowe wpływają ujemnie na szybkość reakcji rozpatrywanej. W szczególności związki potasu z chlorowcami (za wyjątkiem jodku) są dobrymi opóźniaczami (inhibitorami), o ile są stosowane w odpowiednim stężeniu. Powyżej pewnych stężeń następuje przyspieszenie reakcji; fakt ten łącznie ze zmianą potencjału miedzi spowodowaną dodatkiem halogenu można wytłumaczyć tworzeniem się związków zespolonych miedzi.

Kierownictwu Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej dziękuję za umożliwienie wykonania mi pracy. Ob. Ob. Prof. Prof. dr J. Kameckiemu, kier. Zakł. Chem. Fiz. A. G. H. w Krakowie i dr St. Mincowi kier. Zakł. Chem. Fiz. Politechniki Gdańskiej wyrażam serdeczne podziękowanie za cenne uwagi.

#### Literatura

1. U. R. Evans — Metallic Corrosion, Passivity and Protection — London, 1937
2. M. Centnerszwer, W. Heller — Roczniki Chemii 18, 425 (1938)
3. V. H. Veley — J. Soc. Chem. Ind. 8, 858 (1889)
4. Chappel, Roetheli, Mc Curthy — Ind. Eng. Chem. 20, 582 (1928)
5. W. A. Kuzniecowa, Z. Joffa — Ż. Fiz. Chim. 21, 201 (1947)
6. W. Machu — Korr. u. Metallschutz 13, 20 (1937)
7. B. Kamiński — Elementy Chemii Fizycznej — Warszawa, 1947
8. N. Palmaer — The Corrosion of Metals — Stockholm 1929
9. Pirak, Wenzel — Korr. u. Metallschutz 10, 29 (1934)
10. H. Fischer — Ztschr. Elektrochem. 49, 342 (1943)

*Inżynierowie i Technicy stają do wyborów  
w szeregach Frontu Narodowego pod hasłem  
walki o Pokój i Socjalizm*

# Normy zużycia w przemyśle kwasu siarkowego

A. Swinarski

Przemysł kwasu siarkowego, jeden z najdawniej opanowanych procesów technologicznych, jest najlepszą ilustracją postępu technicznego, jaki udało się zrealizować na skutek coraz ściślejszego powiązania praktyki przemysłowej z pracą naukowo-badawczą. Postęp techniczny, nie ograniczając się do poprawienia stopnia wykorzystania surowca i materiałów pomocniczych, uzewnętrznił się również wyraźnie w zwiększeniu wydajności produkcyjnej aparatury i związanej z tym znacznej obniżki kosztów wytwarzania.

Omawiając zagadnienie norm zużycia w przemyśle kwasu siarkowego nie można tego tematu rozwinąć oddzielnie od całokształtu postępu technicznego tego przemysłu i nie można ograniczyć się tylko do zagadnienia zużycia surowców.

Stopień wykorzystania surowców siarkonośnych jest niewątpliwie jedną z podstawowych norm zużycia. Normy tej jednak nie można omawiać w oderwaniu od decydującego czynnika, jakim jest jakość i gatunek surowca.

Jakość głównego surowca siarkonośnego — pirytu zależy od:

a) Procentowej zawartości siarki w piryście. Im zawartość ta jest wyższa, tym łatwiejsze jest pełne wykorzystanie siarki. Zmniejszająca się zawartość siarki w piryście powoduje automatycznie powiększenie się ilości wypałów przypadających na jednostkę siarki. Z tego powodu przy porównaniu dwóch rodzajów pirytu, jednego o zawartości np. 48%S., drugiego o zawartości 38%S., (nawet w wypadku otrzymania równej zawartości siarki w wypałkach np. 1%S.), otrzymamy gorsze wykorzystanie przy piryście uboższym w siarkę. Wykorzystanie to dla pirytu o 48%S wyniesie 98,46%, natomiast dla pirytu o 38%S — tylko 97,98%. W rzeczywistości przy użyciu niskoprocentowych pirytów, wskutek niskiej temperatury panującej w piecu, procentowa zawartość siarki w wypałkach jest wyższa niż przy użyciu pirytów bogatych w siarkę. Powoduje to dalsze pogorszenie się wydajności produkcyjnej. Dlatego błędne jest często obecnie stosowane przeliczanie norm zużycia surowca jedynie w oparciu o jego procentową zawartość siarki, bez uwzględnienia zmniejszającego się stopnia wykorzystania surowca w wypadku przejścia na surowiec niżej procentowy.

Wydajność prażenia, czyli stosunek ilości siarki wydobytej z surowca w formie  $SO_2$  do ilości siarki całkowitej zawartej w surowcu, nazywa się uzyskiem siarki użytecznej.

Opierając się na danych z praktyki, przyjąc można górne granice uzysku siarki użytecznej w zależności od zawartości siarki w piryście przytoczone w tabeli 1.

Tabela 1

% S w piryście	% S w wypałkach	uzysk S użytecznej
48	0,5	99,26
45	0,6	99,04
42	0,7	98,77
40	1,0	98,11
37	1,5	96,90
35	2,2	95,10

b) Drugim ważnym warunkiem dobrej wydajności surowca jest możliwie mała zawartość zanieczyszczeń szkodliwych dla procesu prażenia. Do szkodliwych zanieczyszczeń pirytu zaliczamy te metale, które w czasie procesu prażenia tworzą siarczany o temperaturze rozkładu wyższej niż temperatura osiągnięta w normalnych piecach pirytowych. Należą tu: Cu, Zn, Pb, Ca, Mg.

Ilości siarki, związane w formie siarczanów z tymi metalami, są dla procesu produkcji kwasu stracone, gdyż pozostają w wypałkach. Zgodnie z danymi z literatury zawartość tych metali w piryście zwiększa zawartość siarki w wypałkach w ilościach podanych w tabeli 2.

Tabela 2

% zanieczyszcz. w piryście	Spowodowana podwyżka zawartości siarki w wypałkach o % S
1 % Cu	0,5
1 % Zn	0,5
1 % Pb	0,15
1 % CaO	0,57
1 % MgO	0,80

c) Trzecim ważnym warunkiem dobrej wydajności surowcowej procesu jest utrzymanie odpowiedniej granulacji surowca. Na ogół w literaturze fachowej wpływ ziarnistości pirytu na wydajność procesu prażenia nie jest dostatecznie podkreślany. Jedynie Malin zwraca uwagę na ważność tego zagadnienia, podając w szeregu tabel wpływ granulacji pirytu na wysokość uzysku siarki użytecznej. Tabela 3 pozwala sprawdzić wpływ granulacji pirytu na zawartość siarki w wypałkach.

Tabela 3

Granulacja pirytu i wypałów w mm	Procentowość danej granulacji w wypałkach	% S w danej granulacji wypałów
3	63,20	0,9
3 — 5	9,72	1,72
5 — 7	7,00	4,12
7 — 10	5,00	6,18
powyżej 10	15,08	9,70

Jak wynika z powyższego, ustalenie normy zużycia pirytu nie może być mechaniczne, lecz musi uwzględniać szereg czynników częściowo związanych z jakością surowca. Osiągnięcie wysokiej normy wykorzystania surowca zależy także w dużym stopniu od prawidłowego przygotowania surowca do prażenia i odpowiedniego prowadzenia samego procesu.

Przeliczmy teraz, w jakim stopniu uzysk siarki użytecznej czyli wydajność prażenia wpływa na uzysk siarki w kwasie siarkowym w stosunku do siarki ogólnej wprowadzonej do pieca w formie pirytu. Uzysk w stosunku do siarki ogólnej równa się iloczynowi z uzysku siarki użytecznej przez uzysk siarki w kwasie w stosunku do siarki użytecznej.

Jeżeli górną granicę dobrego wykorzystania surowca w przeliczeniu na produkt gotowy należy przyjąć 98,5% zawartości siarki całkowitej. Łatwo można wyliczyć, że osiągnięcie tej granicy możliwe jest tylko przy pirycie o zawartości powyżej 40% S przyjmując minimalne straty w wypalkach.

Przy pirytach niskoprocentowych lub zawierających znacznie większe ilości szkodliwych zanieczyszczeń górna granica wydajności obniża się nawet do 93%. Malin podaje, że uzysk od siarki ogólnej w metodzie nitrozowej nie powinien być mniejszy od 95%, a w metodzie kontaktowej nie niższy niż 84,2% licząc na siarkę ogólną. Przy obliczaniu norm dane te przyjmując należy oczywiście tylko jako orientacyjne.

Z normą zużycia surowca ściśle łączy się zagadnienie wykorzystania aparatury. Na tym polu ZSRR poszczycić się może największymi w świecie sukcesami. W wyniku intensyfikacji pieców osiągnięto tam spalanie na zwykłych piecach mechanicznych rzędu 250 kg. pirytu z m<sup>2</sup> powierzchni prażalnej na dobę. Przeniesienie doświadczeń radzieckich na nasze fabryki pozwoliło już w chwili obecnej podnieść normę obciążenia pieców do 150 kg/m<sup>2</sup>/24 g. Zwrócić trzeba jednak uwagę na pomijaną często zasadę. — Podniesienie wydajności aparatury prażalnej nie może w żadnym wypadku wpływać na gorsze wyniki wykorzystania surowca. Obniżka kosztów obsługi ani zwiększenie dziennej produkcji nie zrównoważą nigdy szkód poniesionych przez gorsze wykorzystanie surowca, zwłaszcza surowca importowanego. Przyjęcie normy 150 kg pirytu na m<sup>2</sup> powierzchni prażalnej pieców i na dobę odnosi się do pirytu 45%. Także i tutaj przy prażeniu surowca niżej procentowego nie wolno dokonywać automatycznych przeliczeń. Wziąć trzeba pod uwagę, że przy prażeniu pirytów niskoprocentowych masa pirytu odpowiada masie pirytów wysokoprocentowych, a temperatura reakcji jest niższa.

W systemie nitrozowym ważną pozycję kosztów produkcji stanowi zużycie tlenków azotu. Toteż norma zużycia kwasu azotowego jest obok normy wykorzystania surowca najważniejszą w produkcji kwasu metodą nitrozową. Przyjęto się mniemanie, że zużycie kwasu azotowego na wyrównanie strat produkcyjnych tlenków azotu zależne jest od intensywności produkcji. Mniemanie to jest tylko częściowo słuszne. Zestawiając cyfry produkcyjne wielu fabryk, a zwłaszcza nowoczesnych, wysoko zintensyfikowanych systemów wieżowych można stwierdzić, że zwiększone zużycie kwasu azotowego polega w znacznym stopniu

na powiększeniu ogólnej ilości tlenków azotu w obiegu. Obliczając procent nieuniknionych strat, spowodowanych nieszczelnością aparatury w stosunku do całkowitego obiegu, przekonać się możemy, że pozorna zwyżka zużycia kwasu azotowego w systemach zintensyfikowanych w porównaniu do systemów o średniej wydajności jest niemal proporcjonalna do zwiększonego obrotu i ogólnej ilości tlenków azotu w systemie.

Przy obecnym opanowaniu teoretycznych zasad procesu nitrozowego, przy zachowaniu wszystkich parametrów produkcyjnych i równomiernej produkcji ciągłej, zużycie kwasu azotowego w przeliczeniu na kwas 100% nie powinno przekroczyć 10 kg na tonę wyprodukowanego kwasu siarkowego 100%. Dla systemów wysoko zintensyfikowanych o bardzo dużym obrocie tlenków azotu norma ta mogłaby ulec zwyżce do -15 kg. Nieodzownym warunkiem osiągnięcia tej normy jest nienaganny stan aparatury, jej wystarczająca objętość, a przede wszystkim — utrzymywanie ścisłych warunków reżimu technologicznego.

Metoda kontaktowa produkcji kwasu siarkowego posiada swoje specyficzne normy o dużym znaczeniu dla ostatecznego wyniku produkcji.

Do najważniejszych norm tej produkcji zaliczyć należy: stopień konwersji SO<sub>2</sub> na SO<sub>3</sub> oraz związaną z tym normę wydajności systemu w kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100% z kg masy kontaktowej na dobę.

Malin podaje, że stopień konwersji nie powinien być mniejszy niż 96%. Powyższą normę przyjmując należy jako dolną dopuszczalną granicę, gdyż doświadczenia naszych fabryk wykazały, że osiągnięcie wyższej konwersji leży całkowicie w granicach możliwości.

Norma ta związana jest ściśle z ilością kwasu otrzymanego z kg masy kontaktowej. Im ilość ta jest wyższa, tym konwersja jest gorsza. Należy przyjąć jako zasadę, że podnoszenie wydajności z kg masy kontaktowej tylko wówczas jest osiągnięciem pozytywnym, gdy nie wiąże się z pogorszeniem stopnia konwersji. Normę w granicach 4 kg kwasu z 1 kg masy na dobę można osiągnąć, jeżeli wszystkie parametry, których wymaga konwersja, będą dotrzymane. Do nich należą w pierwszym rzędzie odpowiedni skład gazów, utrzymanie wąskiego zakresu temperatur oraz odpowiedni stan masy kontaktowej.

W procesie kontaktowym trzeba również zwrócić baczną uwagę na dwie dodatkowe normy, a mianowicie: na straty w wieżach oczyszczających i na stopień absorpcji. Pierwsza norma (o ile mi wiadomo) nie jest jeszcze dostatecznie opracowana doświadczalnie.

Jako dopuszczalne przyjmuje się w wieżach oczyszczających straty sięgające 8%.

Sądzą, że przez dokładne badania wpływu stężenia kwasu na stopień rozpuszczalności SO<sub>2</sub> można będzie określić doświadczalnie ścisłe granice stężeń dla wież suszących i oczyszczających, aby tą drogą zmniejszyć dotychczasowe straty w tej fazie produkcji.

Stopień absorpcji nie powinien być niższy niż 99%. Osiągnięcie tej normy ma duże znaczenie dla ostatecznej wydajności systemu.

Jest to wyłącznie sprawa ścisłego przestrzegania reżimu technologicznego, pod warunkiem oczywiście dostosowania aparatury do natężenia produkcji.

Stosowanie dostatecznej gęstości zraszania i odpowiedniego stężenia kwasu absorbującego, dobre wy-

pełnienie wień, to warunki łatwe do realizacji i wystarczające dla osiągnięcia pożądaných wyników.

Szczegółowa analiza dotychczasowych osiągnięć naszego przemysłu wykracza poza ramy artykułu. Ograniczymy się więc do kilku fragmentarycznych przykładów.

Najistotniejszą normą decydującą o całej produkcji jest niewątpliwie uzysk w stosunku do siarki ogólnej.

W przekroju wyników uzyskanych przez nasze fabryki kwasu siarkowego zorientować się możemy, że dalecy jeszcze jesteśmy od szczytowych osiągnięć państw wysoko uprzemysłowionych.

W prażalni pirytu główną przyczyną nieosiągnięcia dobrej normy zużycia surowca jest nieciągłość pracy pieców.

W pewnych wypadkach nieosiągnięcie norm zużycia krajów przodujących przypisać trzeba źle zrozumianej akcji intensyfikacji pracy prażalni. Nie można bowiem intensyfikować pracy wyłącznie przez zwiększenie obciążenia pieców z pominięciem sprawy równie ważnej — jednoczesnego utrzymania dobrej wydajności siarki użytecznej. Dla przykładu podaję tutaj najbardziej jaskrawy przypadek wadliwego przeprowadzenia tej akcji.

Zadanie brzmiało: podnieść wydajność prażalni z 100 kg pirytu/dobę/m<sup>2</sup> powierzchni prażalnej pieców do przynajmniej 150 kg/dobę/m<sup>2</sup>.

Przy pierwotnym obciążeniu prażalni otrzymywano wypałki w granicach 2,75% S, przy surowcu wyjściowym 42% S. Uzysk siarki użytecznej wynosił więc 96,07%. Po zwiększeniu obciążenia do wysokości wymaganej w zadaniu zawartość siarki w wypałkach wyniosła 15,12% S. Uzysk siarki użytecznej spadł do 64%. Na pozór zadanie zostało wykonane i prażalnia uzyskała przepisowe obciążenie. W rzeczywistości jednak, w pierwszym wypadku przed intensyfikacją, prażąc 50 t. na dobę wyprodukowano w gazach 20.175 kg. S, natomiast w drugim wypadku po intensyfikacji prażąc 75 t. pirytu uzyskano w gazach 20.160 kg. S. Rzeczywisty więc efekt wyrażał się stratą 25 ton pirytu na dobę.

Stało się to skutkiem nienależytego przygotowania aparatury do zmiany obciążenia.

Dalszą przyczyną uniemożliwiającą osiągnięcie w naszych fabrykach wysokiej normy wydajności jest niedostateczna kontrola granulacji surowca wsadowego. Tylko niewiele fabryk poświęciło należną uwagę temu ważnemu zagadnieniu. Niewysoki koszt inwestycji związany z montażem racjonalnie pracującej sortowni na pewno wielokrotnie się zamortyzuje nawet w ciągu jednego roku dzięki lepszemu wykorzystaniu surowca.

W metodzie nitrozowej poważną bolączką naszych fabryk stanowi zbyt duże zużycie kwasu azotowego. Główną przyczynę tego stanu widzę w niedostatecznym opoznaniu wiadomości teoretycznych i praktycznych o procesie nitrozowym przez personel techniczny i obsługę zakładów produkcyjnych. Usunięcie drobnych nieraz braków aparatury utrudniających regularną pracę systemu leży w możliwościach realizacji każdego zakładu, jeżeli znane są przyczyny powodujące rozbieżność między wynikami produkcyjnymi a przepisaną normą zużycia kwasu azotowego.

Słusznie twierdzi się, że norma zużycia kwasu azotowego jest miernikiem wiadomości fachowych kierownictwa.

Weźmy przykład ze Związku Radzieckiego, gdzie ostatnio dzięki wzmożonej kontroli przebiegu produkcji średnie zużycie kwasu azotowego w wysoko zintensyfikowanych systemach wiozowych z 15 kg 100% HNO<sub>3</sub> na 1 t 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obniżono do 12 kg.

W fabrykach pracujących metodą kontaktową duże znaczenie posiada norma przerobu na 1 kg masy kontaktowej. I tutaj nie osiągnęliśmy jeszcze wyników w pełni zadowalających ze względu na niedostateczne uzbrojenie zakładów w aparaturę pomiarową.

Tylko szczegółowa i wnikliwa kontrola procesu kontaktowego, precyzyjna kontrola temperatur węzła kontaktowego pozwoli na zbliżenie się do osiąganych w skali światowej norm obciążenia na 1 kg masy kontaktowej.

Byłoby wskazane, aby fabryki opracowały na podstawie istniejących norm wnikliwą analizę przyczyn nieosiągnięcia szczytowych norm zużycia i obciążenia. Na tej podstawie powinien być opracowany harmonogram prac zmierzających do usunięcia tych niedociągnięć.

W roku bieżącym utworzone zostało Centralne Laboratorium Badawcze Kwasu Siarkowego. Plan pracy tej jednostki przewiduje badania nad modernizacją i poprawieniem wyników produkcyjnych w fabrykach kwasu siarkowego.

W zrozumieniu ważności zagadnienia szkolenia kadr technicznych naszego przemysłu szczególny nacisk położono na akcję dokształcania zawodowego. Na polecenie Centralnego Zarządu naszego przemysłu organizuje się w okresach co 4 — 6 tygodni seminaria szkoleniowe dla wszystkich pracowników technicznych przemysłu kwasu siarkowego, gdzie kolejno omawia się poszczególne etapy produkcji.

Program seminariów obejmuje szczegóły reżimu technologicznego, kontroli produkcji, omówienie aparatury i zachodzących w niej reakcji chemicznych w nowoczesnym ich ujęciu. Uczestników seminariów obowiązuje przygotowanie pewnych zadań teoretycznych i praktycznych.

Tak ujęta akcja pozwala nie tylko na uzupełnienie i podniesienie poziomu wiedzy zawodowej, ale i zmusza do zapoznania się z nowymi zdobyczami w teorii i w technologii procesu. Ukończenie z wynikiem pozytywnym cyklu tych seminariów będzie niezbędnym warunkiem do objęcia odpowiedzialnego stanowiska w produkcji lub dziale kontroli.

Dobrze zorganizowana kontrola laboratoryjna produkcji, umiętność korzystania z wyników przedstawianych przez laboratorium ruchowe, to także jeden z warunków uzyskania dobrych wyników produkcyjnych. Toteż CLB opracowało wzorcowy opis urządzeń i pracy laboratorium ruchowego i wykonało chronometraż analiz kontrolnych, a także opracowało i wprowadziło do laboratoriów fabrycznych szereg nowych oznaczeń analitycznych — szybkich, dostępowanych do wymagań kontroli produkcji.

Inny dział prac badawczych prowadzonych przez CLB, a również związany z wyżej omawianą sprawą norm, to opracowanie wpływu poszczególnych parametrów na przebieg procesu produkcyjnego. Otrzymane dane liczbowe pozwalają na dalsze pogłębienie

wiadomości teoretycznych o przebiegu procesu i na dokładniejsze opracowanie reżimu technologicznego.

Przemysł kwasu siarkowego ma ważne zadanie do spełnienia w realizacji Planu 6-letniego, ma też w tym okresie dużo zaległości z dawniejszych okresów

do odrobienia. W oparciu o pomoc Związku Radzieckiego, kraju o najwyższym poziomie technologicznym tego przemysłu, kroczymy zdecydowanie do wykonania swych zadań produkcyjnych nie tylko pod względem ilości, ale i jakości produktu oraz poziomu procesów technologicznych.

## Nowoczesne metody rozdzielania płynnych mieszanin

K. Tuszyński

Rozdzielanie mieszanin, których składniki różnią się znacznie własnościami fizykochemicznymi, nie przedstawia specjalnych trudności. Takie procesy jak destylacja, rektyfikacja, absorpcja lub adsorpcja są ogólnie znane i stosowane, a postęp daje się tu zauważyć jedynie w metodach obliczeń lub też w pewnych modyfikacjach aparatury.

Jeżeli natomiast chodzi o rozdzielanie mieszanin składników o zbliżonych własnościach lub też takich, których zwykłymi metodami nie opłacało się rozdzielać, to postęp w tej dziedzinie jest bardzo duży.

Podstawowe wiadomości z tej dziedziny można znaleźć w cytowanej w spisie literatury pracy prof. W. Świętosławskiego. Ze względu jednak na charakter powyższej książki, która jest podręcznikiem akademickim, pominięto cały dział procesów rozdzielania opartych na zjawisku dyfuzji. Dlatego też artykuł ten, przypominając pewne modyfikacje podstawowych procesów destylacji i rektyfikacji oraz omawiając stosowane słownictwo, podaje również nowe metody rozdzielania mieszanin stosowane nawet do rozdzielania izotopów.

Metody te posiadają już swoje teorie, równania umożliwiają obliczenie procesu, a na tej podstawie jest możliwe racjonalne projektowanie aparatury. Artykuł niniejszy podaje encyklopedyczne wiadomości dotyczące tych procesów, jeżeli natomiast chodzi o stronę teoretyczną lub też dokładniejsze wiadomości aparaturowo-techniczne, odsyłamy czytelnika do podanej częściowo literatury, która była główną podstawą niniejszej pracy.

### Słownictwo

Przed przystąpieniem do omówienia procesów rozdzielania należy ustalić stosowane słownictwo.

Dla przykładu weźmy zwykłą rektyfikację mieszaniny dwuskładnikowej, (nie tworzącej azeotropu), która prowadzona jest w kolumnie z półkami. Jest to typowy proces zachodzący stopniami: każdym stopniem rozdziału jest pojedyncza półka kolumny, na której zachodzi zetknięcie się obu faz, a następnie ich rozdział — każda faza przechodzi dalej inną drogą, mianowicie faza gazowa na półkę wyższą, a faza ciepla na niższą. W ten sposób skład gazu od półki do półki zmienia się skokami; w sposób ciągły skład ten zmienia się tylko tam, gdzie styka się z cieczą, a więc na samej półce. Identyczne rozumowanie można przeprowadzić dla cieczy.

Jeżeli weźmiemy kolumnę z wypełnieniem, to mamy proces różniczkowy, gdyż obie fazy są w cią-

głym zetknięciu na całej wysokości kolumny, w związku z czym skład gazu (lub cieczy) jest inny na każdym poziomie.

Układem kaskadowym nazwiemy zestaw pojedynczych stopni rozdziału. Np. kolumna półkowa jest kaskadowym zestawieniem pojedynczych stopni rozdziału, którymi są półki. Zestaw kaskadowy czy też kolumna różniczkowa dają produkty: lekki wzbogacony w składnik niżej wrzący lub też mający mniejszy ciężar cząsteczkowy i ciężki wzbogacony w składnik wyżej wrzący lub o większym ciężarze cząsteczkowym.

Ta część kaskady, która znajduje się między miejscem zasilania a miejscem odbioru produktu lekkiego, nazywa się częścią wzbogacającą, natomiast część między miejscem zasilania a miejscem odbioru produktu ciężkiego nazywa się częścią odpędową.

Każdy ze stopni wchodzących w skład kaskady daje dwa strumienie: górny wzbogacony w składnik lekki oraz dolny wzbogacony w składnik ciężki.

Wszystkie te określenia są niezbędne, jeżeli chcemy znaleźć wspólną terminologię dla procesów tak znanych, jak normalna rektyfikacja i tak mało znanych, jak np. dyfuzja termiczna.

Innych pojęć (jak współczynnik rozdziału, stopień wzbogacenia, minimalna ilość stopni, strumień netto, minimalny strumień międzystopniowy) omawiać nie będziemy, gdyż do dalszych rozważań nie są one niezbędne.

### Podział metod

Omawiane dalej metody rozdziału można podzielić na trzy grupy:

- a) modyfikację ogólnie znanych procesów (destylacja ekstrakcyjna, rektyfikacja azeotropowa, destylacja molekularna),
- b) metody chemiczne (wymiana w fazie ciekłej i gazowej),
- c) procesy dyfuzyjne (dyfuzja termiczna, gazowa, masowa, z wypieraniem, wirówka gazowa).

Grupa pierwsza należy do procesów częściowo odwracalnych (w sensie termodynamicznym); oznacza to, że nie wszystkie etapy procesu są proporcjonalnie odwracalne. Dla przykładu weźmy proces destylacji ekstrakcyjnej: proces jest potencjalnie odwracalny na poszczególnych stopniach kolumny, natomiast moment wprowadzania do kolumny ekstrahenta jest procesem nieodwracalnym.

Takie procesy jak rektyfikacja należą do procesów potencjalnie odwracalnych, to znaczy takich, w któ-

rych praca rozdziału może być teoretycznie zmniejszona do wielkości niezbędnej termodynamicznie do przeprowadzenia rozdziału. Wielkość taka nie zależy od współczynnika wzbogacenia, tylko od entropii i entalpii wchodzącego surowca i otrzymanych produktów.

Procesy drugiej grupy (obejmujące wymianę chemiczną) należą do procesów częściowo odwracalnych, odwracalna jest bowiem tylko sama reakcja zachodząca w kolumnie.

Procesy trzeciej grupy należą wszystkie do procesów nieodwracalnych, to znaczy takich, w których każdy stopień rozdziału zużywa nieodzyskiwaną nadwyżkę energii. Procesy te są bardzo kosztowne i stosuje się je tam, gdzie wszelkie inne metody rozdzielania zawodzą lub też są kosztowniejsze i trudniejsze do przeprowadzenia. Typowym przykładem zastosowania takich procesów jest rozdzielanie izotopów.

Procesy ostatniej grupy tym się różnią od procesów dwóch pierwszych grup, że decydującym czynnikiem powodującym rozdział jest szybkość dyfuzji, podczas gdy w tamtych procesach dyfuzja zachodzi również (czasami odgrywa nawet dużą rolę), jednak nie jest procesem decydującym o rozdzieleniu.

Po tym krótkim wstępie przystępujemy do omówienia poszczególnych procesów.

### Destylacja ekstrakcyjna

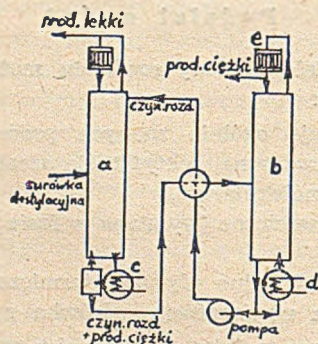
Proces ten stosuje się do tych mieszanin, których składniki różnią się nieznacznie temperaturą wrzenia lub też tworzą mieszaninę wrzącą w jednej temperaturze.

#### Zasada

Dodanie do mieszaniny selektywnego rozpuszczalnika wpływa na względną lotność składników, z tym że wpływ ten jest większy na jeden ze składników. Proces ten można uważać za kombinację zwykłej destylacji i absorpcji.

#### Aparatura

Schemat jednej ze stosowanych aparatów wyjaśnia sposób prowadzenia procesu (rys. 1). Aparatura obej-



rys 1

muje dwie kolumny: destylacyjną (a) i odpędową (b). Kolumna destylacyjna działa w sposób następujący: dolny podgrzewacz (c) zamienia ciecz na parę idącą ku górze, natomiast rozpuszczalnik zawrócony z kolumny odpędowej i część skroplonego produktu lekkiego (zawrócona jako flegma) spływają ku dołowi. W kolumnie produkt lekki przechodzi do fazy gazo-

wej, produkt ciężki z rozpuszczalnikiem tworzą fazę ciekłą. Jako rozpuszczalnik stosuje się ciecz o niższej lotności niż składniki mieszaniny. Kolumna odpędowa działa w sposób podobny do kolumny destylacyjnej: podgrzewacz (d) zapewnia powstawanie fazy gazowej, skraplacz (e) zapewnia obecność fazy ciekłej.

#### Teoria procesu

Istnieją równania ujmujące takie wielkości, jak współczynnik rozdzielania lub też inne składniki bilansu materiałowego lecz do tej pory nie ma prostego równania obejmującego minimalne zużycie energii cieplnej. Istnieje ścisły związek pomiędzy optymalnym zużyciem ciepła a ilością stosowanego rozpuszczalnika na jednostkę czasu. Ponieważ jednak do ogólnego bilansu cieplnego wchodzi też ciepło zużyte w kolumnie odpędowej, które jest również funkcją stosowanego rozpuszczalnika, proces ten jest dostatecznie skomplikowany, tym bardziej że w grę wchodzi ciecz rzeczywista a nie idealna.

Proces destylacji ekstrakcyjnej jest procesem częściowo odwracalnym.

#### Zastosowanie

Destylację ekstrakcyjną stosuje się na skalę fabryczną. Typowe przykłady: rozdzielanie mieszanin butadienu, butylenu i butanu przy zastosowaniu acetonu lub furfurołu jako selektywnego rozpuszczalnika; oddzielanie toluenu od niearomatycznych węglowodorów z zastosowaniem fenolu.

### Rektyfikacja azeotropowa

Proces ten opiera się na tej samej zasadzie, co destylacja ekstrakcyjna, z tą jednak różnicą, że czynnik rozdzielczy tworzy z jednym lub kilkoma składnikami jeden lub kilka azeotropów wpływając w ten sposób na zmianę ich lotności. Rektyfikacja azeotropowa może być prowadzona zarówno w sposób ciągły jak okresowy. W jednym przypadku czynnik rozdzielczy zostaje wprowadzony w sposób ciągły w górze kolumny, w drugim przypadku — jednorazowo wraz z rozdzielaną mieszaniną do kotła rektyfikacyjnego.

#### Zastosowanie

Jako przykład można podać rozdzielanie węglowodorów parafinowych i aromatycznych o zbliżonej lotności przy pomocy alkoholu metylowego. Alkohol tworzy z parafinami jeden szereg azeotropów, a ze związkami aromatycznymi — drugi, różniące się o tyle temperaturami wrzenia, że można je rozdzielić drogą normalnej rektyfikacji na odpowiednie frakcje. Alkohol metylowy wymywa się z nich wodą.

#### Wkład nauki polskiej

W ostatnich latach największą ilość prac pogłębiających nasze wiadomości o teorii azeotropii, a w szczególności o azeotropach wieloskładnikowych, mamy do zawdzięczenia prof. W. Świętosławskiemu i jego szkole (K. Zięborak i inni). Odpowiednie komunikaty i prace były ogłaszane w Rocznikach Chemii, Przemysłu Chemicznego i w Pracach Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

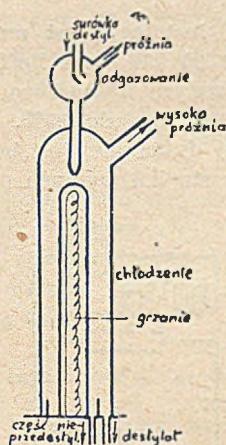


### Destylacja molekularna

Jest to destylacja prowadzona pod tak wysoką próżnią, że dalsze jej zmniejszanie nie wpływa na wydajność aparatu (0,01 do 0,0001 mm Hg). Odległość od miejsca ogrzewanego do miejsca, w którym następuje kondensacja, jest mniejsza niż wynosi swobodna droga cząsteczki w danych warunkach. Tak pracujący aparat ma wydajność 0,4—0,6 (wydajność liczona jako ułamek skroplonych i przedestylowanych cząsteczek z cząsteczek odparowanych; w normalnym aparacie destylacyjnym współczynnik ten wynosi 0,001—0,0001).

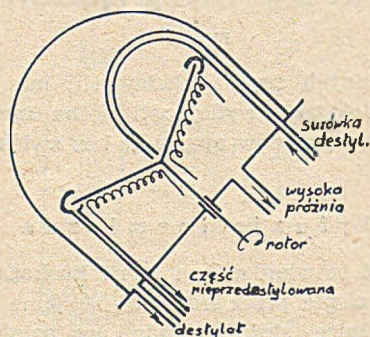
#### Aparatura

Pierwszym aparatem stosowanym na skalę fabryczną była kolumna o spływającej warstwie cieczy (rys. 2). Zasadę działania aparatu wyjaśnia rysunek; część aparatu nad kolumną służy do odgazowania cieczy destylowanej.



rys. 2

Obecnie stosuje się ogólnie aparaty wirowe (jeden z typów — rys. 3). Średnica ich dochodzi do 1 m. Destylowana ciecz rozpościera się ciekłą warstwą na wirującej tarczy ogrzewanej od spodu. Nieodparowana część surowki destylacyjnej wychodzi przez rurę prowadzącą z rynny zbiorczej umieszczonej nieruchomo na krańcach wirującej tarczy.



rys. 3

wana część surowki destylacyjnej wychodzi przez rurę prowadzącą z rynny zbiorczej umieszczonej nieruchomo na krańcach wirującej tarczy.

#### Zastosowanie

Ciecz jest wystawiona na działanie podwyższonej temperatury przez bardzo krótki przeciąg czasu, dzięki czemu unika się rozkładu związków czułych na wpływy termiczne. Wysoka wydajność destylacji wskazuje na korzystny przebieg procesu; tylko sto-

sunkowo mała część odparowanych cząsteczek wraca ponownie do miejsca nagrzanego, reszta skrapla się i chłodzi. Z tych powodów proces destylacji molekularnej stosuje się do takich związków organicznych jak: estry witaminy A, witaminy E, wysokowrzące związki syntetyczne, kwasy tłuszczowe itp. (przerób w 1947 r. — około 2500 ton).

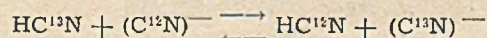
### Wymiana chemiczna

#### Zasada

Proces polega na przebiegającej w fazie gazowej lub ciekłej reakcji wymiany izotopów pomiędzy daną substancją a substancją wprowadzoną.

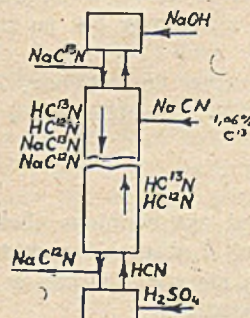
#### Wymiana w fazie ciekłej

Reakcja zachodzi pomiędzy rozpuszczonym gazem a zjonizowanym roztworem według równania:



Proces otrzymywania izotopu węgla  $\text{C}^{13}$  tą metodą prowadzono na skalę handlową w firmie Kodak. Jak to wynika ze schematu aparatury (rys. 4), jest to proces zbliżony do procesu destylacji i absorpcji.

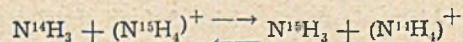
W warunkach prowadzenia procesu równowaga reakcji sprzyja przechodzeniu  $\text{C}^{13}$  do fazy gazowej.



rys. 4

W kolumnie spotykają się w przeciwnym kierunku roztwór cyjanowodoru i cyjananku sodu z cyjanowodorem gazowym. Faza gazowa zostaje zaabsorbowana w górnym naczyniu przez roztwór wodorotlenku sodu, a powstały roztwór cyjananku sodu częściowo odebrany jako produkt wzbogacony w izotop  $\text{C}^{13}$ , a częściowo zawrócony jako flegma. Gazowy cyjanowodor powstawał przez działanie kwasem siarkowym na spływający ku dołowi roztwór cyjananku sodu. Surowiec do reakcji wprowadzany do kolumny — był to roztwór cyjananku sodu.

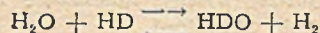
Do tego typu procesów stosuje się najczęściej kaskadowy zestaw kolumn. Jako przykład można podać proces otrzymywania izotopu  $\text{N}^{15}$  według reakcji:



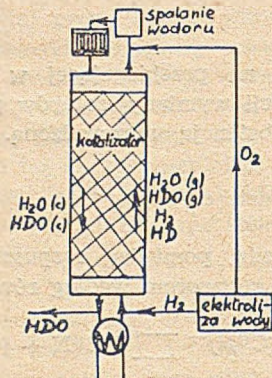
W warunkach prowadzenia reakcji izotop  $\text{N}^{15}$  wzbogaca fazę ciekłą, to znaczy reakcja przebiega od strony prawej ku lewej. Proces zachodzi pomiędzy roztworem wodorotlenku amonu i azotanu amonu a amoniakiem gazowym. Na tej drodze można zwiększyć zawartość izotopu  $\text{N}^{15}$  z 0,38% do 70%.

### Wymiana w fazie gazowej

W okresie wojennym jedną z metod otrzymywania deuteru była katalizowana wymiana chemiczna w fazie gazowej według równania:



Przypuszczalny schemat stosowanej aparatury podaje rys. 5. Para wodna i wodór pochodzący z elek-



rys. 5

trofizy wody przechodziły ku górze poprzez warstwę katalizatora, gdzie następowała reakcja przechodzenia deuteru do wody. Faza gazowa stykała się ze spływającą ku dołowi wodą. Woda ta powstawała częściowo przez skroplenie, a częściowo w górze kolumny; wodór wychodzący góra z kolumny był po zmieszaniu z tlenem (z elektrolizy wody) spalany, a otrzymana woda skroplona i zawrócona do kolumny. Zużycie wodoru wynosiło 3.500 moli na 1 mol ciężkiej wody.

### Teoria

Na pierwszy rzut oka wymiana chemiczna jest podobna do destylacji i absorpcji wskutek przeciwnarodowego zetknięcia się par z cieczą w kolumnie, jednak różnice są zasadnicze:

- 1) rozdział zachodzi wskutek wymiany chemicznej przebiegającej w jednej fazie, a nie wskutek dążności do uzyskania równowagi między parą a cieczą,
- 2) rozdział zależy od stałej równowagi chemicznej a nie od lotności względnej składników,
- 3) szybkość wymiany jest w ostatnim przypadku zależna, poza procesami dyfuzyjnymi, również od szybkości osiągnięcia równowagi reakcji wymiany, którą należy katalizować.

### Dyfuzja gazowa

Proces ten jest znany od 1829 r. (Graham), a polega na dyfuzji gazów poprzez przeponę.

#### Zasada.

Proces opiera się na zjawisku dyfuzji (ściślej efuzji) gazowej poprzez małe otwory do zbiornika o niższym ciśnieniu, przy czym przechodzący gaz wzbogaca się w składnik lekki.

#### Aparatura.

Rysunek 6 podaje uproszczoną aparaturę Hertza (1932 r.) do rozdzielania izotopów neonu na skalę la-

boratoryjną. Składa się ona z aparatów dyfuzyjnych połączonych kaskadowo. Gaz efundujący przez przeponę przechodzi po sprężeniu i ochłodzeniu do następnej jednostki. Gaz, który pozostał po drugiej stronie przepony, przechodzi ku dołowi kaskady. Strumienie górne każdego stopnia są sprężane, strumienie dolne — nie.

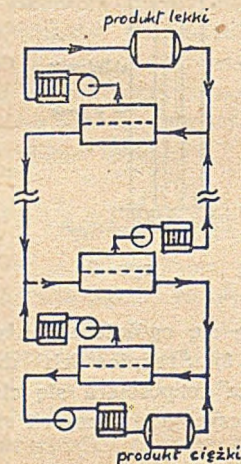
### Zastosowanie

Jedynym znaczniejszym zastosowaniem dyfuzji gazowej był rozdział izotopów uranu:  $\text{U}^{235}$  od  $\text{U}^{238}$ . Dyfuzji poddawano gazowy fluorek uranu —  $\text{UF}_6$ . Aparatura stosowana różniła się od aparatury Hertza tym, że:

- 1) strumienie dolne poszczególnych jednostek były również sprężane i chłodzone,
- 2) aparatura była ciągła, a więc posiadała część wzbogacającą i odpędową.

Miarą wielkości instalacji jest moc dostarczanej elektryczności: 238.000 kW oraz ilość 4.000 jednostek dyfuzyjnych połączonych kaskadowo, potrzebnych do otrzymania  $\text{U}^{235}$  F<sub>6</sub> o czystości 99%.

Zestaw aparatury dyfuzyjnej jest bardzo skomplikowany, gdyż każdy stopień wymaga oddzielnej pompy,



rys. 6

dyfuzora i innych części składowych; ma jednak tę zaletę, że zwiększenie wydajności można uzyskać przez powiększenie wymiarów aparatów bez zwiększania ich ilości.

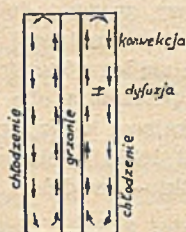
### Dyfuzja termiczna

Proces jest potwierdzeniem teorii Enskog (1911 r.), że przepływ ciepła przez środowisko płynne musi spowodować różnicę stężeń składników pomiędzy jego ciepłą a zimną częścią.

#### Zasada i aparatura

Proces ten przestał być ciekawostką laboratoryjną (o opracowanej zresztą teorii) w momencie zbudowania termicznej kolumny dyfuzyjnej wielostopniowej i przeciwnarodowej (rys. 7). Wskutek tego, że ściana wewnętrzna jest ogrzewana a zewnętrzna chłodzona, ustala się promieniście pewien gradient temperatury. Jednocześnie powstają prądy konwekcyjne: bliżej środka — ku górze, bliżej ściany zewnętrznej — ku dołowi. Pomiędzy dwoma przeciwnie skie-

rowanymi strumieniami, dzięki gradientowi temperatur, rozpoczyna się dyfuzja lekkiego składnika ku



rys. 7

ścianie ogrzewanej. Mała odległość pomiędzy ścianami zapewnia odpowiednią szybkość procesu.

#### Zastosowanie

Przeprowadzono liczne doświadczenia. Uzyskano zupełny rozdział izotopów neonu, kryptonu i chloru (HCl) oraz wielu innych. W kolumnie takiej przeprowadzono również rozdział azotu od etylenu, które posiadają ten sam ciężar cząsteczkowy lecz różne temperatury wrzenia. Na skalę techniczną stosowano ten proces do stężenia  $U^{235}$  oraz do oddzielania helu od neonu.

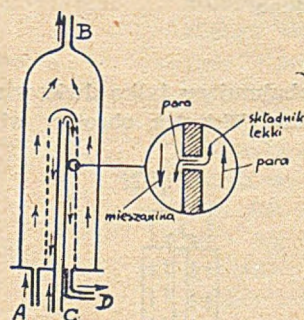
Kolumny do dyfuzji termicznej zestawia się często w układ kaskadowy, czasami kombinowany z jednoczesnym układem równoległych połączeń kilku kolumn na jednym stopniu przy zmniejszeniu ich ilości w kierunku ku dołowi kaskady.

#### Dyfuzja masowa — atmoliza

Nazwa nadana przez Maiera, który pierwszy zastosował ten proces do oddzielenia wodoru od azotu i dwutlenku siarki od powietrza.

#### Zasada

Aparatura obejmująca jeden stopień rozdziału składa się z dwóch koncentrycznych cylindrów: wewnętrzny jest ekranem dyfuzyjnym zawierającym otwory (rys. 8). Przez przewód A wchodzi czynnik roz-



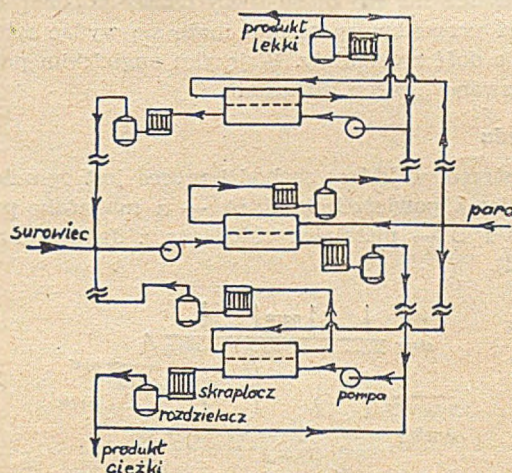
rys. 8

dzielnicy (np. para wodna), przechodzi ku górze i wychodzi przez przewód B. Mieszaninę rozdzielaną wprowadza się w C; w ten sposób uzyskuje się z dwóch stron ekranu przeciwną dyfuzję rozdzielanej mieszaniny i czynnika rozdzielczego. Przez otwory ekranu następuje jednocześnie przeciwną dyfuzję: czynnik rozdzielczy dyfunduje do wnętrza, a w kierunku przeciwnym dyfunduje lekki składnik mieszaniny. W rezultacie przez przewód B wychodzi para wodna wzbogacona w składnik lekki, przez przewód D — czynnik rozdzielczy ze składnikiem ciężkim. Składni-

ki mieszaniny oddzielamy od składnika rozdzielczego przez jego wykroplenie lub w inny sposób.

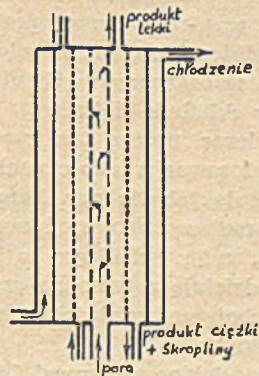
#### Aparatura

Aparatura pracuje pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym. Prób pod ciśnieniem podwyższonym nie prowadzono ze względu na trudność precyzyjnej regulacji różnicy ciśnień pomiędzy obiema stronami ekranu. Jako ekran stosowano płytę z otworami o średnicy  $1/64''$ , siatkę metalową, porowate płytki ze spiekane metalu — ogólnie biorąc otwory nie muszą być tak drobne, jak w przypadku przepony w dyfuzji gazowej.



rys. 9

Czynnik rozdzielczy powinien być selektywny, musi posiadać wysoki współczynnik dyfuzji w stosunku do rozdzielanej mieszaniny i musi być łatwo oddzielany od składników mieszaniny. Np. przy oddzielaniu wodoru od azotu dobre wyniki daje para wodna (łatwo oddzielić przez skroplenie), a w przypadku rozdzielania łatwo skraplających się par (woda — alkohol etylowy) dobrym czynnikiem rozdzielczym będzie powietrze.



rys. 10

Przy małych różnicach współczynników dyfuzji składników mieszaniny, stosujemy zestaw kaskadowy (rys. 9) lub też kolumny (rys. 10). Różnica pomiędzy kolumną a aparatem jednostopniowym (rys. 8) jest następująca: czynnik rozdzielczy wprowadza się na całej wysokości kolumny zamiast w jednym punkcie, a skrapla się go również na całej wysokości, a nie w oddzielnym urządzeniu poza aparatem.

#### Zastosowanie

Prace doświadczalne obejmują szeroki zakres rozdzielanych mieszanin. Poza wymienionymi proces ten

nadaje się np. do wydzielania wodoru z jego mieszanin z węglowodorami.

Atmoliza posiada wyższość nad dyfuzją gazową, gdyż:

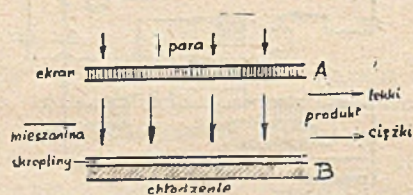
- 1) można ją prowadzić pod różnymi ciśnieniami,
- 2) proces nie wymaga zastosowania przesłon o bardzo drobnych otworach,
- 3) nie wymaga pomp o wysokim stopniu sprężania. Ujemną stroną atmolizy jest zanieczyszczenie mieszaniny wprowadzonym składnikiem rozdzielczym.

### Dyfuzja z wypieraniem

Proces ten nie ma do tej pory nazwy polskiej, dlatego też proponowany termin może się wydać sztuczny i nie dość zrozumiały. W języku angielskim proces ten nazwano „sweep diffusion“.

#### Zasada

Przestrzeń, w której zachodzi proces jest ograniczona dwiema powierzchniami: A — z materiału porowatego i B — metalowa chłodzona z drugiej strony (rys. 11).



rys. 11

Mieszaninę wprowadza się między obie powierzchnie w kierunku równoległym, natomiast łatwo kondensująca się para wchodzi przez materiał porowaty. Otrzymujemy dwa prądy skrzyżowane: para przecina strumień mieszaniny rozdzielanych składników i kondensuje się na płaszczyźnie B. Zachodzi jednocześnie proces dyfuzji składników względem pary: składnik lekki lepiej dyfundujący w parze zaczyna przesuwać się w kierunku płaszczyzny A i wzbogacać znajdującą się tam mieszaninę, natomiast składnik ciężki gorzej dyfundujący jest wypierany przez parę w kierunku płaszczyzny B. Odbierając dwa strumienie produktów otrzymamy jeden wzbogacony w składnik lekki, drugi wzbogacony w składnik ciężki.

Teoretycznie biorąc proces ten można prowadzić nie tylko przy zastosowaniu jako czynnika rozdzielczego łatwo kondensujących się par. Zamiast płaszczyzny chłodzonej B można zastosować absorbent, adsorbent lub też substancję wchodzącą w reakcję chemiczną (oczywiście działającą tylko na czynnik rozdzielczy, natomiast obojętne względem składników rozdzielanej mieszaniny).

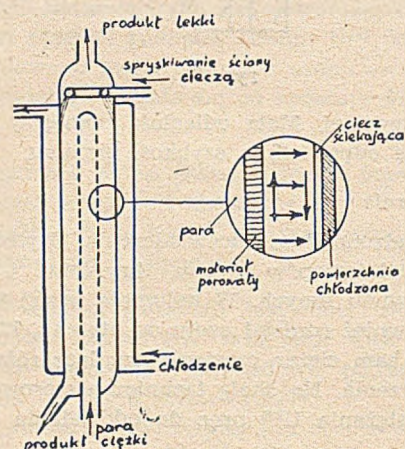
Mieszanina rozdzielana nie musi być jednorodna; proces dyfuzji z wypieraniem można zastosować do aerozoli (np. dymów).

#### Aparatura

Jeden stopień rozdziału jest nieopłacalny, a osiągnięty rozdział składników mały. Celem jego zwiększenia stosuje się układ kaskadowy, bądź też przez zastosowanie dwóch przeciwnych strumieni gazów w różnych odległościach od powierzchni kondensacyjnej otrzymuje się proces różniczkowy (kolumna).

Opracowano szereg typów kolumn chwilowo na skalę laboratoryjną. Ogólną zasadą działania jest pokrycie płaszczyzny kondensacyjnej ściekającą warstwą

tej samej zimnej cieczy, której pary stosujemy jako czynnik rozdzielczy. Ściekająca ciecz powoduje ruch przylegającej warstwy gazowej do dołu, natomiast znajdujący się bliżej wewnętrznej powierzchni porowatej gaz przesuwa się ku górze (rys 12). Pary czynnika rozdzielczego przecinają oba strumienie i kondensują się w ściekającej cieczy powodując rozdział mieszaniny: produkt lekki odbieramy w górze kolumny, produkt ciężki — w dole.



rys. 12

Przeprowadzono próby nad wyodrębnieniem wodoru z mieszaniny z gazem ziemnym oraz nad oczyszczeniem powietrza z dymu. Próby z rozdzieleniem powietrza na składniki dały gorsze wyniki.

#### Zastosowanie.

Proces wydaje się opłacalny tam, gdzie mamy duże ilości odpadkowej pary wodnej. Aparatura jest mało kosztowna, jednak ze względu na termodynamiczną nieodwracalność procesu wymaga ona dużego zużycia energii.

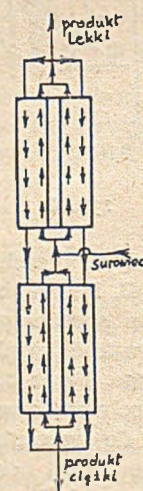
Sam proces niedawno opublikowany nie znalazł jeszcze przypuszczalnie zastosowania na skalę techniczną.

#### Przeciwny strumień wirówka gazowa

Proces został opracowany przez badacza radzieckiego Ju. B. Charitona.

#### Zasada

Rysunek 13 obejmujący tylko dwie wirówki wyjaśnia pracę aparatu. Wskutek obrotów wirówki nastę-



rys. 13

puje dyfuzja wymuszona składnika cięższego ku ścianie zewnętrznej, podczas gdy przy ścianie wewnętrz-

nej mieszanina wzbogaca się w składnik lżejszy. Wynika z tego, że w przypadku zatrzymania wirówek układ dojdzie do równowagi pierwotnej. Pomimo to jednak rozdział ma większość własności procesu nieodwrotnego. Przedstawiona na rysunku wirówka górna działa jako część wzbogacająca, dolna — jako odpędowa.

Dla orientacji podajemy wymiary wirówki, które wynoszą:  $\varnothing$  3 cm, wysokość 30 cm, 63.000 obrotów na minutę. Wkład pracy jest dwójaki:

- a) przepływ gazów w dół i ku górze,
- b) obroty wirówek.

#### Zastosowanie

Zastosowanie tego procesu jest ograniczone wskutek bardzo małej pojemności pojedynczej wirówki. Wydaje się jednak, że może on znaleźć zastosowanie w przypadku rozdzielania ciężkich izotopów na małą skalę lub też rozdzielania ciężkich gazów np. kryptonu i ksenonu. Proces ma duże możliwości rozwojowe zależne od postępu techniki budowy łożysk zmniejszających tarcie, a więc i zużycie energii.

#### Porównanie metod dyfuzyjnych

Dla łatwiejszego porównania przeprowadzono dla wymienionych metod dyfuzyjnych pewne obliczenia oparte na równaniach wyprowadzonych z teorii procesów.

Celem wyprodukowania 100 gramów  $C^{13}$  na dobę o czystości 90% i wydajności 50% z normalnej mieszaniny izotopów (zawierającej 1,06%  $C^{13}$ ) aparatury do poszczególnych procesów powinnyby mieć następujące dane charakterystyczne:

wymiana chemiczna	— 1000 stopni połączonych kaskadowo — przy zużyciu 2000 kg NaOH i 3000 kg $H_2SO_4$ na dobę,
dyfuzja gazowa	— 345 stopni połączonych kaskadowo przy mocy instalacji 149 kW,
dyfuzja termiczna	— powierzchnia ogrzewana kolumn 26080 m <sup>2</sup> , zużycie energii 7560 kW,
dyfuzja masowa	— przy użyciu jako czynnika rozdzielczego pary wodnej: powierzchnia ekranu 4000 m <sup>2</sup> , zużycie czynnika rozdzielczego 4,9 kg/sek, energia 1468 kW, przy użyciu jako czynnika rozdzielczego czterochloru węgla: powierzchnia ekranu 4700 m <sup>2</sup> , zużycie czynnika rozdzielczego 13,8 kg/sek, energia 246 kW,
dyfuzja z wypieraniem	— powierzchnia porowata 1390 m <sup>2</sup> , odległość powierzchni A od B (rys. 11) 0,5 cm, zużycie pary wodnej 37500 kg/godz.
wirówka gazowa	— 19000 wirówek połączonych kaskadowo, brak danych co do zużycia energii.

Z tego zestawienia można się łatwo zorientować co do kosztowności procesów nieodwrotnych jakimi są

metody dyfuzyjne. Wydaje się, że procesy te są najlepszym przykładem dla potwierdzenia słuszności słów prof. W. Świętosławskiego: „Zdarza się też coraz to częściej, że metoda teoretycznie słuszna choć zostaje początkowo uznana za zbyt kosztowną, staje się jednak opłacalną po jakimś czasie. Poza tym metody zbyt kosztowne, gdy chodzi o rozdzielanie mieszanin przerabianych w wielkich masach na produkty mało cenne, mogą być przydatne wówczas, gdy się rozdziela substancje cenne przerabiane w stosunkowo niewielkich ilościach”.

#### Zakończenie

Wszystkie procesy nieodwrotne oparte tylko na zjawiskach dyfuzyjnych stosuje się jedynie w tych przypadkach, w których inne metody potencjalnie lub częściowo odwrotne nie dają wyników.

Metody dyfuzyjne znalazły najlepsze i najszerze zastosowanie przy rozdzielaniu izotopów, również i w tak specjalnych przypadkach jak wyodrębnianie lekkich gazów (wodór i hel) z mieszanin. Tłumaczy się to faktem, że destylacja w takich przypadkach wymaga uprzedniego skroplenia w tak niskiej temperaturze, a absorpcja tak wysokich ciśnień, że dyfuzja gazowa lub masowa staje się opłacalna.

Wybór metody dyfuzyjnej zależy od wielu czynników. Gdy skala rozdziału (wielkość produkcji) jest mała, należy stosować dyfuzję termiczną lub wirówkę gazową, gdy produkcja jest większa — wyższą mają metody dyfuzji gazowej lub masowej. W przypadku gazów lekkich lepsze wyniki uzyskuje się przez dyfuzję termiczną, w przypadku gazów ciężkich — na wirówce.

Dyfuzja gazowa ma tę wyższość nad dyfuzją termiczną, że wymaga dużo mniej energii, jednak ma również te wady, że wymaga zmniejszonych ciśnień i stanowi typowy proces stopniowy, podczas gdy kolumna termiczna jest oparta na procesie różniczkowym.

Ogólnie biorąc, procesy dyfuzyjne mają ograniczone zastosowanie. Dobrze jest jednak zdawać sobie sprawę z postępów techniki ostatniego 15-lecia, tym bardziej że na tle nowych metod inne i głębsze nasświetlenie uzyskują typowe metody rozdziału stosowane w przemyśle chemicznym.

#### Literatura

1. Benedict M. — Chem. Eng. Progress, 43, 41 (1947)
2. Benedict M., Baas A. — Chem. Eng. Progress 47, 1, 111 (1951)
3. Chariton Ju. B. — Żurn. tiechn. fiz. 7, 1476 (1937)
4. Cichelli M. T., Weatherford W. D., Bowman J. R. — Chem. Eng. Progress, 47, 63, 123 (1951)
5. Dahlig W. — Wiadomości Chemiczne, 5, 239 (1951)
6. Hertz G. — Zeit. f. Phys. 79, 108 (1932)
7. Kasatkina A. G., Osnownyje processy i aparaty chemiczeskoj technologii, Goschimizdat (1950)
8. Perry J. H. — Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill (1950)
9. Świętosławski W., Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, Państw. Zakł. Wyd. Szkoln., Warszawa, (1950)
10. Złotowski I., Izotopy trwałe i promieniotwórcze w nauce i technice, „Chemia i technika“ tom X, pod red. W. Świętosławskiego i in. Centr. Zarz. Przem. Chem., Warszawa, (1949)
11. Zaworonkow N. M., Aerow M. E., Fiziceskaja chimija razdelenija smiesiej, Sbornik 1, Destillacija i riekifikacija, Izdat. Inostr. Lit., (1949).

# Porównanie wyników destylacji produktów benzolowych na aparatach rozmaitych typów

T. Czech

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Oznaczenie przebiegu destylacji jest najczęściej stosowanym sposobem ustalania stopnia czystości badanego produktu ciekłego stanowiąc tym samym kontrolę procesu technologicznego.

Jak wiadomo, przebieg destylacji zależy nie tylko od składu badanego produktu, lecz także od aparatury destylacyjnej i sposobu prowadzenia destylacji. Badanie tego samego produktu na rozmaitych aparatach prowadzi do wyników rozbieżnych. Kontrola jakości produktu przez oznaczanie przebiegu destylacji jest celowa tylko wówczas, jeśli dostawca i odbiorca stosują jednakowe aparaty i metody badania. Istnieje szereg rozmaitych aparatów i metod destylacji dostosowanych do specyficznych warunków różnych przemysłów i odmiennych wymagań co do własności badanych produktów.

W przemyśle koksochemicznym przyjęto tzw. destylację normalną wg Kraemera-Spilkera. W odróżnieniu od innych metod, odbywa się ona w kolbie miedzianej (nie szklanej) przy użyciu znormalizowanego deflegmatora jednokulkowego nie spotykanego w innych metodach.

Stosowana od dawna przez cały przemysł koksochemiczny w Polsce jednolita aparatura i metodyka pracy zostały uwzględnione w projekcie PN odnośnie destylacji normalnej produktów węglpochodnych. Wymagania szczegółowe dla tych produktów przystosowano oczywiście do wyników uzyskiwanych na używanej przez nas aparaturze.

W ZSRR obowiązuje metoda GOST różniąca się od naszej tylko stosowaniem kolby szklanej połączonej z deflegmatorem przy pomocy szlif. Kształty i rozmiary aparatury są takie same jak w oryginalnej metodzie Kraemera-Spilkera.

Celem niniejszej pracy było porównanie wyżej wymienionych metod destylacji w zastosowaniu do typowych produktów benzolowych. W szczególności chciano przekonać się, czy wprowadzenie metody GOST jest możliwe bez zmiany szczegółowych warunków technicznych i odpowiedniego przystosowania urządzeń produkcyjnych.

Zbadano przebieg destylacji czterech produktów (benzenu czystego, benzolu motorowego, toluenu czystego i ksyleny czystego\*) w trzech różnych aparatach, a mianowicie.

a) Kraemera-Spilkera z kolbą miedzianą z ogrzewaniem gazowym,

b) Kraemera-Spilkera w modyfikacji GOST (z kolbą szklaną) z ogrzewaniem gazowym,

c) Englera z ogrzewaniem gazowym.

Każde oznaczenie (wykonywane przy pomocy termometru nastawialnego) powtarzano czterokrotnie. Rozbieżności wyników dla tego samego produktu i tej samej aparatury były znikome, co świadczy o poprawnym wykonaniu oznaczeń. Średnie z każdej serii oznaczeń zebrano w załączonej tabeli 1.

Tablica 1.

	Aparatura Kraemera-Spilkera		Aparatura Englera
	z kolbą miedz.	w/g GOST	
1. Benzen czysty			
Początek wrzenia	80,20	80,50	79,90
5% destyluje do temp.	80,40	80,70	80,30
90% " " "	80,55	80,80	80,60
95% " " "	80,68	80,90	80,65
Różnica temp. od początku wrzenia do 95% destylatu	0,48	0,40	0,75
2. Benzol motorowy			
Początek wrzenia	79,5	80,1	79,5
5% destyluje do temp.	80,5	80,7	80,4
90% " " "	86,5	86,6	87,2
95% " " "	95,0	95,2	95,0
Różnica temp. od początku wrzenia do 95% destylatu	15,0	15,1	15,5
3. Toluen czysty			
Początek wrzenia	109,50	109,65	109,20
5% destyluje do temp.	109,60	109,80	109,40
90% " " "	109,90	110,00	109,80
95% " " "	110,20	110,30	110,00
Różnica temp. od początku wrzenia do 95% destylatu	0,70	0,65	0,80
4. Ksylen czysty			
Początek wrzenia	134,9	135,3	134,6
5% destyluje do temp.	135,7	135,7	135,2
90% " " "	138,4	138,7	138,1
95% " " "	139,4	139,8	139,2
Różnica temp. od początku wrzenia do 95% destylatu	4,5	4,5	4,6

Wynika z niej, że:

1. Destylacja tego samego produktu przy zastosowaniu różnych metod daje odmienne rezultaty.
2. Stwierdzone różnice dotyczą zarówno temperatur (tj. ich wysokości) jak i przebiegu destylacji (tj. interwałów między temperaturami).
3. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu rozmaitych metod nie wykazują żadnej regularnej zależności pozwalającej na ich wzajemne przeliczenie.

\*) Określenie „czyste“ oznacza w tym przypadku nie substancje chemicznie czyste, lecz (zgodnie z nomenklaturą projektów PN) produkty techniczne zawierające nieco homologów w granicach dozwolonych normami.

4. Jakkolwiek różnice zachodzące przy stosowaniu aparatów Kraemera-Spilker, GOST i Englera są przeważnie niewielkie, tym niemniej są one niedopuszczalne ze względu na ostre wymagania norm i wykluczają równoległe stosowanie dowolnej aparatury.

Projekt PN dla benzolu czystego stawia np. następujące wymagania odnośnie destylacji:

początek wrzenia . . . . . nie mniej 79,5°C  
95% destylatu powinno przechodzić nie wyżej 80,6°C z zastrzeżeniem, aby 95% destylatu przechodziło w granicach najwyżej 0,8°C. Z powyższego wynika, że benzen czysty użyty do opisanych doświadczeń:

- niemał całkowicie odpowiada wymaganiom (z wyjątkiem drobnego przekroczenia temperatury przewidzianej dla 95%) przy badaniach metodą Kraemera-Spilker i metodą Englera, mimo wyraźnej różnicy początku wrzenia i interwału temperatur, natomiast
- okazuje się zupełnie nieodpowiedni przy badaniu metodą GOST, (mimo, że w tym przypadku interwał jest najmniejszy), gdyż nawet 5% destylatu przechodzi powyżej temperatury dopuszczalnej dla 95%.

5. Wprowadzenie metody GOST winno być poprzedzone wykonaniem odpowiednich prób w zakładach dla przystosowania aparatury produkcyjnej do wytwarzania artykułów o nieco odmiennych własnościach niż dotychczas. Konieczna będzie również zmiana warunków technicznych odbioru. Ponadto sprawdzono działanie otrzymanego ostatnio z importu aparatu Englera ogrzewanego elektrycznie. Przekonano się, że w aparacie tym temperatura początku wrzenia jest taka sama lub tylko nieco niższa niż w wymienionych uprzednio urządzeniach Englera i Kraemera-Spilker ogrzewanych w sposób znormalizowany palnikiem gazowym. Następnie jednak po przejściu kilkunastu procent destylatu zaznacza się bardzo szybki wzrost temperatury. Różnica między temperaturą początku wrzenia a temperaturą przejścia 95% destylatu jest w tych aparatach niezwykle wielka, a mianowicie rzędu 50°C dla benzenu, 40°C dla toluenu i 25°C dla ksylenu. Z porównania z wynikami destylacji w urządzeniach znormalizowanych (gdzie omawiana różnica dla benzenu i toluenu była mniejsza od

0,8°C, a dla ksylenu była rzędu 4,5°C) widać, że destylacja w aparacie Englera ogrzewanym elektrycznie daje wyniki najzupełniej fałszywe.

Przyczyną błędu w tym przypadku nie jest zmiana rodzaju energii grzewczej lecz niewłaściwa budowa grzejnika elektrycznego. Kolba znormalizowanego aparatu Englera ogrzewana jest płomieniem palnika gazowego wyłącznie od spodu i to na powierzchni ograniczonej otworem płytki azbestowej, którą przykryta jest osłona palnika. Pozostała część kolby destylacyjnej wraz z szyjką i rurką boczną znajduje się w odpowiedniej osłonie blaszanej stanowiącej przedłużenie osłony palnika. Wspomniana płytka azbestowa rozdzielająca obie osłony chroni tę część kolby od bezpośredniego ogrzewania gorącymi spalinami. Natomiast grzejnik elektryczny obejmuje całą bańkę kolby destylacyjnej i łączy się wprost z osłoną blaszaną bez przegrody azbestowej. W tych warunkach kolba grzana jest ze wszystkich stron, a wydostające się z pieca gorące powietrze powoduje przegrzanie par zawartych w szyjce kolby.

Dla porównania powtórzyliśmy destylację benzenu w tej samej aparaturze ogrzewanej elektrycznie, lecz zestawiając ją w sposób odmienny, aby uzyskać warunki pracy zbliżone do znormalizowanych. Grzejnik elektryczny nakryto płytką azbestową, zaś kolbę destylacyjną umieszczono w otworze płytki, na której ustawiono osłonę kolby. Zamiast osłony należącej do zestawu aparatury ogrzewanej elektrycznie (a która była zbyt niska ze względu na odmienne położenie kolby) użyto osłony stosowanej w aparaturze Englera ogrzewanej palnikiem gazowym.

Przekonano się, że zestawiona w ten sposób aparatura ogrzewana elektrycznie działa tak samo, jak aparatura ogrzewana gazem. Stwierdzono następnie, że ogrzewanie elektryczne można w taki sam sposób zastosować do aparatury Kraemera-Spilker bez żadnego wpływu na wyniki oznaczenia. Przy sposobności potwierdzono poprzednią obserwację, że przebieg destylacji benzenu w aparaturze Englera różni się od przebiegu destylacji w aparaturze Kraemera-Spilker (z kolbą miedzianą) nieco niższą temperaturą początku wrzenia i nieco większą rozpiętością między temperaturami granicznymi (tj. temperaturą początku wrzenia i temperaturą przejścia 95% destylatu).

Zestawienie wniosków tej serii prób wykazano na tablicy 2.

Tablica 2  
w °C

	Aparatura Englera			Aparatura Kraemera-Spilker	
	w układzie oryginalnym	w ukł. zmodyf. z płytką azbestową	ogrzewanie palnikiem gazowym	ogrzewana elektrycznie (z płytką azbestową)	ogrzewana palnikiem gazowym
Początek wrzenia	78,2	78,2	78,2	79,0	79,0
5% destyl. do temp.	79,0	78,5	79,0	79,0	79,0
90% " " "	112,0	79,0	79,1	79,5	79,5
95% " " "	128,0	79,2	79,3	79,7	79,7
Różnica temperatur od początku wrzenia do 95% destylatu	49,8	1,0	1,1	0,7	0,7

# Problem systematyki pomiarów i badań tworzyw sztucznych

A. Dobraczyński

Z perspektywy ostatniego dwunastolecia można śmiało stwierdzić, że w dziedzinie tworzyw sztucznych zaszły dwa fakty o wielkiej doniosłości. Pierwszym z nich jest fakt, że tworzywa sztuczne przestały być materiałem służącym tylko do produkcji przedmiotów, których cechy wytrzymałości były sprawami drugorzędnymi, ale weszły z pełnym „równouprawnieniem” jako wytrzymałościowy materiał konstrukcyjny do wszystkich dziedzin techniki. Drugim niezaprzecalnym faktem stało się to, że wiedza praktyczna, dotycząca umiejętności wytwarzania tworzyw jako też ich stosowania, wyprzedziła znacznie wiedzę teoretyczną o samych tworzywach sztucznych jako takich. Najlepszym tego dowodem jest zasadniczy brak naukowych metod badań tworzyw przy jednocześnie istniejącej ogromnej ilości badań praktycznych, przeznaczonych dla celów przemysłowych, a opartych przeważnie na bardzo przypadkowej i często prymitywnej metodzie. Czy zatem istniejący stan rzeczy nie spowoduje nieoczekiwanych niespodzianek, trudno dzisiaj osądzić bez rozpatrzenia stanowiska czynników zainteresowanych.

Badania, a stąd wynikające oceny własności fizycznych tworzyw sztucznych, bardzo trudno jest sklasyfikować wg pewnej z góry ustalonej systematyki. Najogólniej można podzielić je na:

a) badania naukowe oraz na b) badania praktyczne dla celów przemysłowych. Te ostatnie mogą mieć podstawy naukowe lub całkiem przypadkowe, techniczne. Podział ten, chociaż całkowicie wyczerpujący, nie daje zbyt jasnego poglądu na całość zagadnienia i dlatego łatwiej należałoby ten problem rozpatrzyć z punktu widzenia jego zadań na przyszłość, a mianowicie:

- a) badania dla celów konstrukcyjnych
- b) badania dla celów kontrolnych
- c) badania dla celów klasyfikacyjnych
- d) badania dla celów technologicznych.

Podział ten obejmuje również podane poprzednio badania zarówno naukowe jak praktyczne dla celów przemysłowych i obrazuje jednocześnie zakres przeznaczeń ujmując: w grupie a badania i pomiary fizyczne i chemiczne (w których dominują badania wytrzymałościowe i elektryczne, w grupie b pomiary kontrolne samego tworzywa, tworzywa w wyrobie oraz samego wyrobu (co właściwie należy jeszcze do punktu a) w grupie c znajdują się pomiary wytrzymałościowe i elektryczne dla zakwalifikowania badanego tworzywa do odpowiedniej grupy klasyfikacji użytkowej oraz w grupie d pomiary i badania o charakterze fizyczno-technologicznym przeprowadzane dla oznaczenia różnych właściwości przetwórczych tworzywa.

Cały ten podział ujmuje ogromną ilość znormalizowanych i nieznormalizowanych metod badań, zarówno różniących się pod względem ich przedmiotu, jak i sposobu przeprowadzenia. Przeglądając badania opracowane i zalecane przez różne systemy normali-

zacyjne (GOST, A.S.T.M., B.S., D.I.N., N.F., P.N., itd.), nie trudno skonstatować, że powstały one doraźnie wobec konieczności zaspokojenia wymagań przemysłowych. Nie widać w ich układzie systematyki (wyjątek stanowią tutaj ostatnie opracowania B.S.) i trudno jest zdecydować dla kogo są przeznaczone.

Wyjaśnimy to wyraźniej na przykładzie tłoczyw termoutwardzalnych. Przyjęto oznaczać cechy wytrzymałościowe na próbkach specjalnie prasowanych danego tłoczywa w postaci odpowiednich kształtek (np. beleczyki, kształtki wiśsełkowe itp.). Warunki prasowania są dosyć specjalne ze względu na nietypowe dla wyrobów grubości próbek i ich proste geometryczne kształty.

Ponieważ jakość tworzywa w wyrobie jest zarówno funkcją składu tworzywa, jak jego przetwórstwa, próbka wyprasowana na kształtkę próbną nie daje obrazu własności tegoż tworzywa w wyrobie.

Tymczasem cały szereg warunków techniczno-odbiorczych zaleca przeprowadzanie badań na tego typu kształtkach, które zwykle z racji swej wielkości nie mogą być wycinane z wyrobów gotowych. Jasne jest, że tego rodzaju badania mogą być tylko kontrolą samego tłoczywa, a nie tworzywa w wyrobie. Wiemy z praktyki, że nierówna temperatura formy, nierówna szybkość ogrzewania i kształty przedmiotu prasowanego dają bardzo nierówną wytrzymałość różnych części wyprasowanego przedmiotu.

Oczywiście, że z takich danych, poza zupełnie orientacyjnym doborom samego tworzywa, nie może wyłącznie korzystać konstruktor.

Drugim mankamentem wielu obecnie używanych metod jest ich niedoskonałość z punktu widzenia merytorycznego. Takie np. metody jak oznaczanie wytrzymałości cieplnej Martensa, Vicata, a nawet udarności w przeliczeniu na jednostkę przekroju, mają zupełnie przypadkowy charakter o znaczeniu czysto umownym. Jeżeli dodamy, że te same cechy są badane wg różnych normalizacji przy takich różnych parametrach fizycznych, jak wymiary, czas i temperatura, otrzymamy obraz tych trudności, które napotykać można przy korzystaniu z materiałów będących do dyspozycji.

Kwestia porównywalności pomiarów lub przejścia na jedną znormalizowaną metodę jest sprawą bardzo trudną. Jeżeli podamy dla przykładu, że metod pomiarów twardości tworzyw sztucznych istnieje dzisiaj około piętnastu, to zrozumiemy, z jakimi trudnościami muszą walczyć pracownicy wszelkich Komisji Unifikacyjnych. Trudna jest również sprawa aparatury badawczej, której stawia się stale nowe zadania rozszerzając zakresy badań przez wprowadzanie nowych parametrów fizycznych dyktowanych przez życie (np. niskie temperatury, różne wilgotności, różne szybkości itp.).

Cały szereg badań posiada zasadnicze usterki. Wystarczy podać metodę Martensa stosowaną nieraz do



tworzyw termoplastycznych, co ze względu na zjawisko pełzania i płynięcia na zimno jest zupełnie fałszywe. Naprężenie od zginania w beleczce próbnej wynoszące 50 kg/cm<sup>2</sup> jest dostatecznie duże, aby wywołać np. w octanie celulozy odkształcenie bez udziału temperatury, a tylko pod wpływem czasu.

Niektóre z wyników badań są całkowicie nieprzełiczalne na jednostki C.G.S. i stanowią tylko miary względne porównawcze.

Duże znaczenie ma wielkość próbek, od której w dużej mierze zależy wynik. Wyraźnym przykładem obu ostatnio podanych usterek pomiarowych jest próba udarności. Poza różnorodnością metod (Charpy i Izod) istnieje wielka trudność przy porównywaniu wyników: obu metod między sobą i wyników jednej i tej samej metody, ale przy różnych parametrach fizycznych (wymiały, szybkości, siły). Niemożliwe jest także zupełnie ściśle porównywanie wyników w układzie metrycznym z układem anglosaskim (np. w przypadku udarności kg/cm<sup>2</sup> i funtocal/cal<sup>2</sup>).

Ten krótki przegląd obecnego stanu przesądza konieczność uporządkowania całości zagadnienia. Jest to sprawa tym ważniejsza, że wiąże się ściśle z koniecznością normalizacji, której domaga się przemysł. Nie jest zatem obojętne, jakie metody obierze się jako znormalizowane.

Sytuacja jest tym trudniejsza, że należy w miarę możliwości unikać tworzenia nowych metod, ponieważ będzie to wprowadzało jeszcze większy chaos przez powiększanie liczby badań. Należy zatem w pierwszym rzędzie operować znanymi i rozpowszechnionymi metodami analizując jedynie słuszność ich stosowania oraz łącząc je w zależności od przeznaczenia w określone grupy.

Z zadowoleniem należy stwierdzić fakt, że w ciągu ostatnich lat osiągnięto pozytywne wyniki pod względem doboru racjonalnej systematyki pomiarowej. Stwierdzono przede wszystkim konieczność ustalenia wspólnego języka i klasyfikacji (GOST 5752—51, B.S., prace I.S.O./TC 61 i PKN) oraz stwierdzono, że badania i pomiary powinny iść w trzech zasadniczych kierunkach:

- Badania zależności zachodzących między strukturą tworzywa a jego własnościami.
- Badania racjonalnego stosowania tworzyw na podstawie wyników szczegółowych badań.
- Doświadczalnego porównywania różnych tworzyw za pomocą znormalizowanych metod.

Układ ten jest wyczerpujący i zgadza się z podziałem, który podano na początku artykułu, a więc tym bardziej precyzuje on aktualny kierunek badań naukowych, naukowo-praktycznych i czysto praktycznych.

Aby więc zrealizować wytyczne wyżej podanych argumentów, należałoby przede wszystkim ułożyć podział metod powszechnie używanych obecnie w zależności od ich przeznaczenia.

Mianowicie:

- Metody badań surowców i półproduktów związane z normami surowców.
- Oznaczanie lub sprawdzanie typu tworzyw termoutwardzalnych.
- Oznaczanie lub sprawdzanie typu tworzyw termoplastycznych w stanie gotowym do ostatecznej przeróbki.

- Metody badań tworzyw termoutwardzalnych w wyrobach
- Metody badań tworzyw termoplastycznych w wyrobach.
- Metody badań wyrobów gotowych.
- Metody badań dla oznaczeń: fizykochemicznych, specjalnych konstrukcyjnych lub specjalnych technologicznych.

Grupa a nie wymaga specjalnego omówienia: zawiera ona metody identyfikacji jakości surowców lub niektórych półproduktów (np. fenol, mączka drzewna, typy plastyfikatorów itp).

Grupa badań b i c powinna składać się z kilku pomiarów wielkości fizycznych, wytrzymałościowych i elektrycznych wykonanych na kształtkach próbnych, które należy formować w jak najbardziej znormalizowanych warunkach. W Polsce dla tworzyw termoutwardzalnych metody te są ustalone projektami norm, a mianowicie PN/C—02002 „Podział na typy“, który opiera swą klasyfikację na wielkościach charakteryzujących właściwości próbek, wyprasowanych z badanych materiałów zgodnie z przepisami normy PN/C—4451. Dla tworzyw termoplastycznych nie ma dotychczas ustalonych badań klasyfikacyjno-kontrolnych w ścisłym tego słowa znaczeniu. Sugerować można by analogicznie do tworzyw termoutwardzalnych następujące oznaczenia: a) wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, b) oznaczenie twardości w temperaturze + 20°C i — 20°C oraz c) zmodyfikowaną próbę Vicat'a dla oznaczenia temperatury mięknięcia (modyfikacja powinna iść w kierunku zmniejszenia obciążenia naciskowego, które dla klasycznej metody wynosi 5 kG/mm<sup>2</sup>).

Ponieważ formowanie próbek tworzyw termoplastycznych odbywa się nie tylko przez prasowanie ale także przez wtrysk, kalendrowanie lub wytłaczanie, należałoby zrewidować wielkość kształtek próbnych, która wzięta z przykładu tworzyw termoutwardzalnych okazuje się zbyt duża. Mało bowiem laboratoriów mogłoby rozporządzać wtryskami o wydajności ponad 20 g.

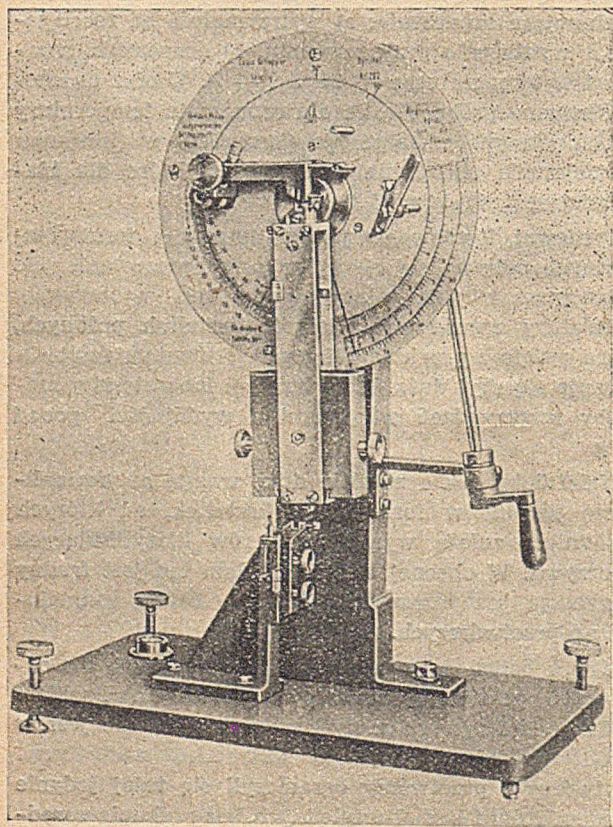
Należałoby także zwrócić dużą uwagę na normalizację warunków formowania kształtek, od których zasadniczo zależą wyniki pomiarów klasyfikujących tworzywa. W obecnej chwili problem ten jest trudny i wymaga przeprowadzenia szeregu badań technologiczno-przetwórczych.

Grupa badań d i e ma zasadnicze znaczenie dla odbiorcy i przetwórcy tworzyw sztucznych. Problem badania tworzyw sztucznych w wyrobach nie jest w zasadzie trudny, ale przede wszystkim zaniedbany. Wytwórcy i przetwórcy ograniczyli się tutaj jedynie do pomiarów i badań względnych bez szukania zasadniczej zależności z wynikami badań grupy b i c.

Badanie tworzyw w wyrobach gotowych ma na celu sprawdzenie jakości produktu przy odbiorze nawet w przypadku nieznanomości jakości półproduktu (proszku, granulek itp), oraz zezwala przede wszystkim na kontrolę poprawności samego przetwórstwa. Przeanalizujemy przykład z życia. Pewna prasownia prasuje pudła aparatów telefonicznych, których największa grubość nie przekracza 4 do 5 mm. Nie ma tutaj mowy o wycięciu beleczki próbnej, która wg obecnych norm musiałaby mieć wymiały 10 × 15 × 120

mm. (PN, GOST, D.I.N. itp),  $1/2" \times 1/2" \times 5"$  (A.S.T. M.; B. B.) lub  $15 \times 15 \times 120$  mm (V.S.M. i N.F.). Co ma zatem robić kontrola prasowni w przypadku: a. jeżeli zna właściwości tłoczywa podane przez wytwórcą i b. jeżeli nie zna własności fizyczno-wytrzymałościowych przerabianego półproduktu? W pierwszym przypadku wyprasowanie znormalizowanych kształtek próbnych z posiadanego tłoczywa mija się z celem badania, a wycięcie odpowiednich belezek ze skrzynki aparatu telefonicznego jest niemożliwe. W drugim przypadku, jeżeli prasownia wyprasuje kształtki próbne i zbada je, to otrzyma jedynie wyniki właściwości tłoczywa przerabianego. W dalszym ciągu prasownia nie będzie wiedziała, czy dobrze prasuje skrzynki i tylko reklamacje odbiorców lub zupełnie prymitywne porównawcze badania kontroli mogą sygnalizować pogarszanie się lub polepszanie produkcji.

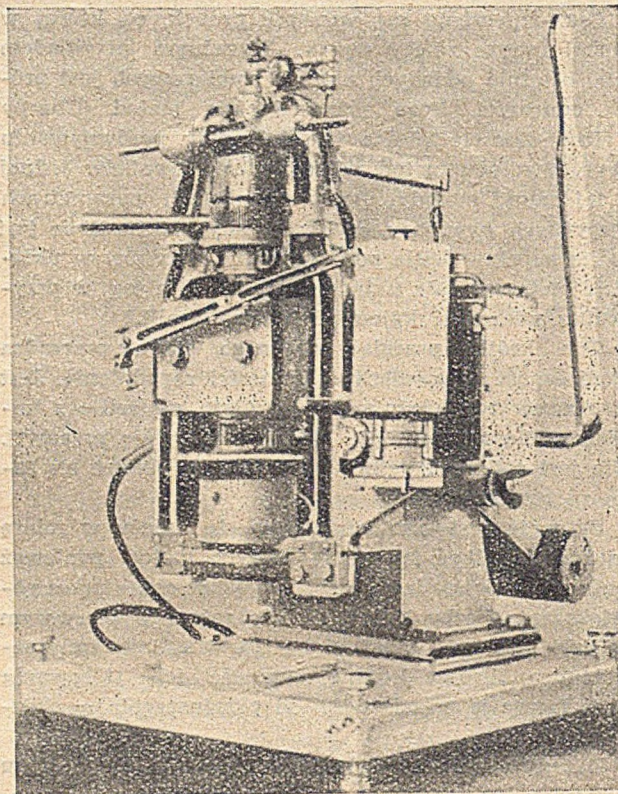
W celu zapobieżenia tym trudnościom należy wytyścić takie badania, które można by przeprowadzić na samym wyrobie lub na małych próbkach wyciętych z niego. Oczywiście rozrzut błędów przy zmniejszającej się wielkości próbki jest coraz większy, czemu jednak można zaradzić zwiększeniem ilości badanych próbek.



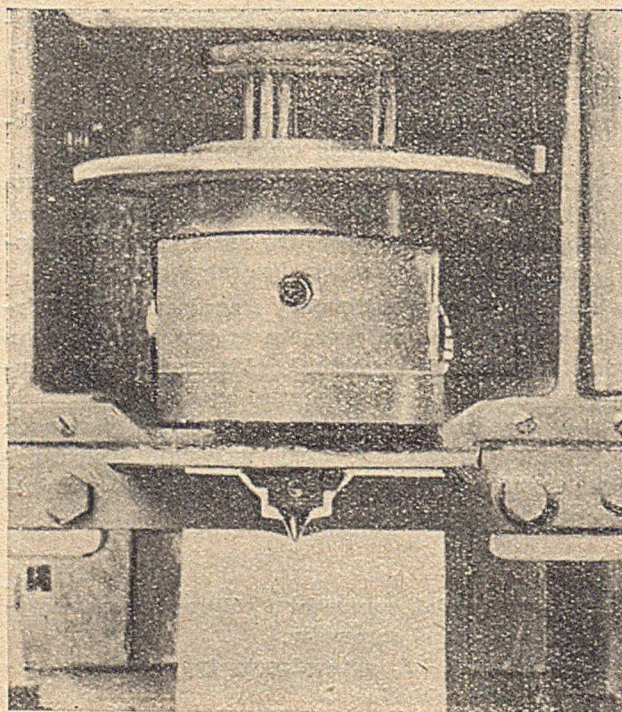
Rys. 1. „Aparat „Dyngstat“

Ze znanych urządzeń i aparatów pozwalających na wykonywanie pomiarów na małych próbkach najbardziej zasługują na uwagę: przyrząd „Dyngstat“ konstrukcji Schoba, Nitsche i Salewsky'ego (rys. 1) oraz aparat Schmidt-Bisterfeda (rys. 2 i rys. 3) lub Stolling-Bisterfeda. Pierwszy z tych aparatów służy do oznaczania udarności i wytrzymałości na zginanie próbek o wymiarach  $10 \times 15 \times 4,5$  mm. Próbkę ta-

kie mogą być wycięte z większości rynkowych produktów prasowanych. Stosunek między udarnością wg „Dyngstatu“ a udarnością przeprowadzaną na próbkach dla tłoczyw ( $10 \times 15 \times 120$  mm) może być przeprowadzona laboratoryjnie po ustaleniu zależności udarności w funkcji zmiennej grubości przy łamaniu metodą Izoda. Wytyczne odnośnie tej metody zostały podane w 1949 r. przez B. S. 1333.



Rys. 2. Aparat Schmidt-Bisterfeld



Rys. 3. Ogrzewana głowica wraz ze stożkiem aparatu Schmidt-Bisterfeda

Metoda badania aparatem Bisterfelda polega na wciskaniu gorącego stożka w tworzywo w określonym czasie i temperaturze. Głębokość wciśnięcia i kształt krzywej (wykreślonej przez przyrząd a podającej głębokość penetracji od czasu) może nam dosyć dokładnie określić jakość tworzywa w stanie badanym. Dla tworzyw termoutwardzalnych aparat Bisterfelda może nam określić stopień utwardzenia, natomiast dla tworzyw termoplastycznych odporność ich na podwyższone temperatury. Przyrząd ten nie jest jeszcze produkowany seryjnie, ale przeszedł już szereg badań laboratoryjnych, w których wykazał pełną przydatność dla wyżej opisanych celów.

Z pozostałych badań grupa f nie wymaga interpretacji. Sposoby badania wyrobów gotowych mogą częściowo zastąpić grupy d i e, ale tylko pod warunkiem, że przedmiot gotowy jest sprawdzony doświadczalnie z punktu widzenia konstrukcyjnego.

W grupie g rozróżniamy trzy podgrupy, a mianowicie: 1. pomiary fizyko-mechaniczne, które pozwolą wyciągnąć wnioski dotyczące własności fizykochemicznych, 2. specjalne badania mechaniczne przeprowadzane celem lepszego poznania stanu konsystencyjnego tworzywa powodującego np. pełzanie, płynięcie na zimno, relaksację, odbojność itp., wreszcie 3. badania technologiczne półproduktów dla oznaczenia

ich przerabialności i parametrów przetwórczych (np. płynność wg Raschiga-Krahla, czas znamionowy utwardzania, objętość pozorna tłoczywa, skurcz pierwotny i wtórny itp). Grupa tych badań jest bardzo duża i wymagałaby specjalnego omówienia.

Na zakończenie należy wspomnieć, że sprawa systematyki pomiarów związana jest z normalizacją (a ta ostatnia z powszechnie używaną i dostępną aparaturą). W warunkach istnienia dużej ilości metod i aparatów należy unikać zbyt pochopnego tworzenia czegoś nowego. W oparciu o doświadczenia i głębszą analizę naukową należy dobrać najracjonalniejszy zespół metod, który uczyniłby zadość naglącym potrzebom przemysłu tworzyw sztucznych.

#### Literatura

1. G. Izraelit — Mechaniczskie ispytania reziny i kauuczuka — Goschimizdat — Moskwa 1949.
2. Sprawozdanie z obrad I.S.O. — T.C.61.
3. GOST, A.S.T.M., B.S., D.I.N., P.N., N.F.; V.S.M.
4. Alfrey T. — Mechanical Behaviour of High Polymers — Pittman 1948
5. BIOS — Fk No 433.
6. Pik I. Sz. — Pressowocznyje i podielocznyje materialy — Goschimizdat — Moskwa 1951.

## Jak prowadzić inwestycje, by zapewnić terminowe oddawanie ich do ruchu

C. Żaleński

Działalność inwestycyjna winna mieć przebieg planowy, a co najważniejsze — winna zabezpieczyć warunki dla wykonania planu produkcyjnego danej jednostki przemysłowej, który stanowi zarazem wyliczek ogólnopaństwowego planu zapotrzebowania. Etapy i zakres działalności inwestycyjnej zdolnej spełnić wymagania planu produkcyjnego ustala odpowiedni plan inwestycyjny.

O działalności inwestycyjnej stanowią: a. plan inwestycyjny, b. wykonawstwo inwestycyjne. Obydwa zagadnienia wymagają oddzielnego omówienia.

Plan inwestycyjny musi spełniać szereg warunków. Przede wszystkim winien być realny. Jakkolwiek plan inwestycyjny należy dostosować do wymagań planu produkcyjnego i bezwzględnie jego zadaniem jest znalezienie rozwiązań zabezpieczających wymagania produkcji, to jednak nie wolno dopuszczać do pewnego uspienia uwagi przed przeszkodami nieusuwalnymi. Ważnym warunkiem planu jest jeszcze jego dostatecznie wczesne ustalenie. Wykonawstwo inwestycyjne angażuje szereg komórek i gałęzi gospodarki narodowej i państwowej, działalność których nie jest również bezplanowa. Plan inwestycyjny winien być zatem opracowany i ustalony na tyle wcześnie, aby była możliwość włączenia zapotrzebowań inwestora do planów działalności angażowanych przez niego czynników.

Metoda opracowania planu inwestycyjnego może być dwojaka, w zależności od przyjęcia różnych

punktów wyjściowych. Punktami tymi mogą być: a. rozpoczęcie działalności inwestycyjnej lub b. ukończenie tej działalności i osiągnięcia planowanego efektu.

Zarówno w pierwszym jak i w drugim przypadku plan stanowi niejako zestawienie mających nastąpić po sobie (w niektórych wypadkach zalegających się) etapów działalności. Różną jednak w obu przypadkach jest sytuacja służby inwestycyjnej.

Przyjęcie za punkt wyjściowy okresu początku działalności inwestycyjnej dopuszcza do pewnego stopnia możliwość „wygodnego” planowania, przy czym ustalony planem inwestycyjnym termin oddania obiektu inwestycyjnego do eksploatacji stanowi wytyczną dla ustalania planów produkcyjnych (eksploatacji).

Wręcz odwrotną jest sytuacja w przypadku drugim. Przyjmując jako punkt wyjściowy termin ukończenia budowy obiektu i oddania go do eksploatacji, planista w swej pracy cofa się niejako wstecz i ustala termin rozpoczęcia działalności inwestycyjnej, której plan w tym wypadku wyraźnie podporządkowuje się wymogom planu produkcji.

Jeżeli z opracowanego dla drugiego przypadku harmonogramu działalności nie wynika termin jej rozpoczęcia wcześniej od terminu, w jakim opracowano plan, sytuacja służby inwestycyjnej jest w obydwu wypadkach jednakowa. Trudności rozpoczynają się z chwilą stwierdzenia, że harmonogram dostosowa-

wany do żadanego terminu ukończenia budowy i oparty na normalnych czasokresach dla dostaw oraz planach zdolności przerobowych komórek wykonawstwa (przy zachowaniu przepisów o trybie zlecenia) wykazuje, że działalność inwestycyjna winna być rozpoczęta w terminie, który już minął. Jeżeli założony termin budowy jest wiążący, staje przed planistą problem takiego wymanewrowania stojącym do dyspozycji czasokresem, aby przy zwiększonym wprawdzie zakresie równoczesności czynności wykonawstwa, osiągnięcie efektu w zaplanowanym terminie nabrało cech możliwości. Jasną jest rzeczą, że planista w tej sytuacji musi posiadać duże doświadczenie, znajomość warunków zaopatrzenia, możliwości wykonawstwa, możliwości werbunku kadr i lokalnych warunków mieszkaniowych i socjalnych, wreszcie znajomość technologii właściwych robót budowlano-montażowych. Konstruowany w tych warunkach plan wykonawstwa, z natury rzeczy bardzo napięty, winien jednak depuszczać możliwości pewnych przesunięć wewnętrznych, aby zbyt daleko posunięta sztywność nie stała się przyczyną uniemożliwienia osiągnięcia zaplanowanego efektu na skutek nieprzewidzianych komplikacji na pewnych odcinkach planowego wykonawstwa.

Realizacja planów ustalonych dostatecznie wcześniej nie powinna zasadniczo w gospodarce planowej stanowić dla służby nadzoru i wykonawstwa inwestycyjnego problemu. Działalność służby nadzoru ogranicza się w takim przypadku do zgłoszenia w przepisany trybie odpowiednich zapotrzebowań, zleceń, zawarcia potrzebnych umów i wreszcie udziału w kontroli nad prawidłowym wypełnianiem zobowiązań dostawców czy wykonawców, względnie subwykonawców. Rola służby nadzoru inwestycyjnego w tym wypadku jest w dużym stopniu raczej bierna.

Do bardziej aktywnej działalności zmuszone są komórki właściwego wykonawstwa, a więc dostawy, przedsiębiorstwa, względnie inne grupy budowlano-montażowe, a w pierwszym rzędzie biura projektowo-konstrukcyjne. Jest to stan prawidłowy wynikający z obowiązujących przepisów, wszelkie zakłócenia są tu z reguły spowodowane przez zleceniobiorców i stanowią dla inwestora podstawę roszczeń o niedotrzymanie umowy.

Zgola inaczej przedstawia się sprawa z planem spóźnionym. Napięty z reguły harmonogram zmusza zarówno służbę nadzoru, jak i wykonawstwa inwestycyjnego do intensywnej mobilizacji sił i środków. Rozwinięcie jak najdalej posuniętej aktywności, bojowa postawa i czujność służby nadzoru decydują o powodzeniu realizacji planu. Ciężar aktywizacji spada tu przede wszystkim na inwestora, a wykonawców dotyka jedynie pośrednio. Wynika to z obowiązujących przepisów, które regulują tryb postępowania w warunkach normalnych, nie zobowiązują natomiast wykonawców do udziału w kłopotach inwestora w przypadkach wyjątkowych. Rozmiary i tempo realizacji Planu 6-letniego stawiają jednak bardzo często służbę inwestycyjną w takiej właśnie wyjątkowej sytuacji. Sposoby i metody zorganizowania wykonawstwa w sposób zapewniający terminową realizację planu napiętego wymagają szerszego omówienia.

Zakładając istnienie zorganizowanej służby nadzoru inwestycyjnego, zastanówmy się, jakie kroki i w jakiej kolejności winny być podjęte po ustaleniu planu inwestycyjnego. Zadania pierwszej pilności stanowią będą: a. zabezpieczenie dokumentacji technicznej, b. zabezpieczenie odpowiednich dostaw, c. zabezpieczenie wykonawstwa robót.

Akcja inwestora polegać będzie w pierwszym rzędzie na podjęciu starań o włączenie potrzeb inwestora w plany produkcyjne zaangażowanych zespołów. Trzeba poza tym zdobyć taką pozycję w planach tych zespołów, aby terminy wykonania zadowalały wymagania harmonogramu inwestycyjnego. Nie jest to łatwe, jeżeli przepisowe terminy zgłaszania zapotrzebowań czy porozumień wstępnych nie mogą być zachowane, a uzyskanie odpowiedniego rozmieszczenia w czasie według wymagań inwestora napotyka na duże trudności. Walka z biurokratyzmem to poważny warunek powodzenia akcji. Służba nadzoru inwestycyjnego nie może poprzestać na załatwieniu przepisanych formalnych wymogów i czekać biernie na wyniki. Musi z miejsca rozwinąć intensywną akcję interwencyjną, nawiązać i utrzymać z wykonawcami bezpośredni i stały kontakt przez swoich przedstawicieli, czuwać nad prawidłowym postępowaniem realizacji zobowiązań. Nie wolno wykonawcy pozostawić samemu sobie, gdyż stwarza to pozory nieważności sprawy spychanej na szary koniec koniecznością załatwiania spraw odpowiednio pilnowanych i inwigilowanych przez inwestorów. Bierność i wygodne oczekiwania madejścia ustalonych terminów mszczą się niemiłym zaskoczeniem obu stron, inwestora — wiadomością spóźnioną, że zlecenie nie będzie w porę wykonane, zaś wykonawcy — konsekwencjami zaniedbania umówionego terminu. Jedno i drugie wprowadza zamieszanie i chaos w planach wykonawstwa i w planowej gospodarce zasadniczo miejsca mieć nie powinno. Jak jednak powiedziano już poprzednio, rozmiary i tempo realizacji Planu 6-letniego uzasadniają dość często konieczność pewnych przesunięć w harmonogramach wykonawców. Usprawiedliwia to formalnie wykonawców, jednak nie zadowala inwestora, który w razie rozwinięcia większej czujności winien był w porę wszcząć odpowiednie kroki zabezpieczające jego pozycje.

Akcja interwencyjna ze strony inwestora nie może się jednak ograniczać wyłącznie do narzucania wykonawcy pewnych zobowiązań i ich egzekwowania. Zainteresowany inwestor winien włączyć swój aparat interwencyjny do współpracy z wykonawcą. Pole do tak pojętej akcji interwencyjnej otwiera się na każdym odcinku działalności inwestycyjnej.

Wzajemne następstwo poszczególnych wycinków działalności inwestycyjnej mającej doprowadzić w wyniku do wybudowania i uruchomienia obiektu nowego przedstawiono na wykresie. Normalny przebieg w wypadku dość wcześniej ustalonego planu nie wykazuje zaniebień w wykonawstwie. Prace następują po sobie nie powodując spiętrzenia. Zgola odmiennie wygląda sprawa w wypadku konieczności zastosowania pewnej intensyfikacji tempa wykonawstwa. Jak widać z wykresu, zarówno poszczególne etapy prac nad dokumentacją jak wykonawstwo zachodzą w czasie na siebie. Inwestor nie może sobie pozwolić na spokojne



5. Oprzeć wykonawstwo na najszerszej pojętej współpracy i wzajemnej pomocy inwestora i wykonawców.
6. Postawić udział czynnika społecznego w akcji na należytych poziomach.
7. Przestrzegać stosowania nowoczesnych metod organizacji pracy i stosować w pełni pomysły racjonalizatorskie.

Jasną jest rzeczą, że wzajemne ustosunkowanie się i waga poszczególnych zagadnień w różnych warunkach będzie rozmaita. Odpowiednia koordynacja z warunkami miejscowymi i powodzenie akcji inwestycyjnej zależy jest w poważnej mierze od stopnia zainteresowania czynnika społecznego i kwalifikacji służby inwestycyjnej, co należy brać bardzo poważnie w rachubę.

## Przemysł chemiczny Korei

H. Hermanowski

Znaczenie Korei dla monopolii międzynarodowych nie ogranicza się jedynie do aspektów natury militarnej. Korea sama w sobie ma dla nich ogromne znaczenie gospodarcze. Korea to kraj rozporządzający ogromnymi bogactwami naturalnymi. Korea posiada poważnie rozwinięty przemysł, zwłaszcza przemysł chemiczny. Potencjał produkcyjny tego przemysłu jest tak duży, że pokrywa w zupełności zapotrzebowanie kraju na najważniejsze chemikalia, a ponadto jest w stanie zabezpieczyć w dużym stopniu potrzeby gospodarki narodowej co najmniej sąsiedniej Mandżurii.

W ten sposób przemysł chemiczny Korei uniezależnia nie tylko własny kraj, ale częściowo i Chiny Ludowe od monopolii amerykańskich i od przejętych przez nie koncernów japońskich.

Bogactwa naturalne Korei są ogromne i różnorodne. Ze znanych zasobów tego rodzaju wymienić trzeba: złoto, żelazo, węgiel kamienny, srebro, miedź, wolfram, grafit, ołów, cynk, nikiel, molibden, mangan.

Zasoby rudy żelaznej sięgają 1,7 miliarda ton, węgla — 2 miliarda (w tym 1,3 mld antracytu), magnezytu 3,7 mld. t.

Z surowców mających znaczenie dla przemysłu chemicznego na uwagę zasługują: pokłady apatytów (szacowane na 100 milionów ton, o zawartości 23—40%  $P_2O_5$ ), pokłady fosforytów, rudy zawierające 59% żelaza, 30% siarki i 2½% niklu (w okręgu Kankyo w północno-wschodniej części kraju), rudy cynku (20%) szacowane na 1—2 milionów ton (w okręgu Kogendo), a ponadto liczne i bogate pokłady rud rtęci, grafitu, kamienia alunowego, szpatu rzeczno, barytu, magnezytu.

Poza tym wymienić należy bogaty drzewostan (zwłaszcza na północy kraju), ogromne możliwości wykorzystania spadku wód do produkcji energii elektrycznej oraz innych zastosowań, duże nadwyżki produkcji rolnej, zwłaszcza soi, kartofli, ogromne bogactwa rybne w otaczających Koreę morzach, które poza wyżywieniem ludności, dostarczają przemysłowi cennych tłuszczów.

Stan zaludnienia Korei sięga 30 milionów, a obszar jej obejmuje 221 tys. km<sup>2</sup>. Prastara kultura mieszkańców, wyjątkowa pracowitość, wrodzona inteligencja,

duży nadmiar rąk roboczych — wszystko to tworzy nader sprzyjające warunki do rozwoju przemysłu w tym kraju.

Korea w ciągu prawie pół wieku była pod panowaniem Japonii, stanowiła dla niej rynek zbytu i obiekt eksploatacji. Dopiero w okresie międzywojennym zwróciła Japonia uwagę na naturalne możliwości gospodarcze Korei i, z myślą o przyszłych podbojach, przystąpiła do rozbudowy miejscowego przemysłu. Koncerny japońskie zaczynają tworzyć przedsiębiorstwa „siostrzane“ na Korei. Jednym z czynników zachęcających kapitał japoński do tego był wzgląd na „tańszą siłę roboczą“.

Znany jest powszechnie fakt bezprzykładnego wycisku w przemyśle robotnika japońskiego. Robotnik koreański był jeszcze „tańszy“. Pracował 10—13 godzin, otrzymywał płace o połowę niższe od robotnika japońskiego i zajmował przy tym najbardziej podrzędne stanowiska. Kobiety i dzieci, wynagradzane najgorzej, stanowiły ok. 40% stanu zatrudnienia w przemyśle koreańskim.

Najazd japoński na Chiny pociągnął za sobą wyjątkowo szybki rozwój przemysłu w Korei. W okresie od r. 1932 do r. 1945 wytwórczość przemysłowa Korei wzrosła 15-krotnie. Liczba robotników w r. 1945 sięgała 2,1 milj. W tym czasie (r. 1944) osiągnięto wydobycie: węgla — 8 milj. t, rudy żelaznej — 6,3 milj. t, wyprodukowano surowki 1 milj. t, stali — 300 tys. t, wyrobów walcowanych — 125 tys. t, cynku — 37 tys. t, miedzi — 30 tys. t, ołowiu — 20 tys. t.

Przemysł chemiczny nie pozostaje bynajmniej w tyle. Powstają liczne duże zakłady. Zdolność produkcyjna jednej z największych fabryk nawozów sztucznych (Chosen Chisso Hiryo K.K.) osiąga w r. 1937 w nawozach azotowych 430 tys. t. rocznie przewyższając zużycie krajowe (350 tys. t). Szczególnie forsowana jest produkcja siarczanu amonu (ok. 400 tys. t/r.), która także przekracza już w tym czasie potrzeby krajowe. Rozbudowa przemysłu azotowego posuwa się mimo to dalej, w r. 1937 powstaje w Ryutcho nowa fabryka siarczanu amonu (Ube Chisso K.K.) o zdolności produkcyjnej 100 tys. t/r. Nadwyżki produkcyjne eksportowane są do Japonii, Mandżurii, Formozy.

Wspomniana już fabryka nawozów azotowych (Chosen Chisso Hiryo) prowadzi również produkcję

innych produktów nieorganicznych, tak np. w sodzie żrącej jej zdolność produkcyjna sięga 20 tys. t/r., chlorku amonu 20 tys. t/r. Wacłarz produkcyjny tej fabryki obejmuje również wyroby organiczne, produkcja metanolu wynosi 1300 t/r., alkoholu butylowego ok. 5 tys. t/r.

Fabryka materiałów kruszących w Kaishu (Chosen Kaggaku K.K.) obok dużej produkcji materiałów wybuchowych (ok. 10 tys. t/r.), która oparta jest na tanim prądzie z elektrowni wodnej i tłuszczach rybich, wytwarza ok. 5 tys. t/r. saletry amonowej. Fabryka tejże firmy w Junsen produkuje nawozów moczniowych i wapniowych ok. 30 tys. t/r. Uderza przy tym nieproporcjonalność produkcji siarczanu amonu (400 tys. t.) do innych nawozów sztucznych; ogólna produkcja superfosfatu wynosi (w r. 1943) zaledwie 40 tys. t., cyanamidu wapnia 32 tys. t/r., pokrywając nieznaczną część zapotrzebowania krajowego. Wskazuje to na to, że interes kraju, potrzeby gospodarki narodowej nie były tu brane pod uwagę.

Istnieje również poważny przemysł organiczny. Fabryka w Shingishu (Chosen Musui Shusei K.K.) w północno-wschodniej granicy kraju produkuje w r. 1936 ok. 720 tys. hl. czystego spirytusu, przerabiając w tym celu ok. 60 tys. t. drzewa odpadkowego metodą hydrolizy. Ponadto produkuje się ok. 500 tys. hl. spirytusu gorzelnego z kartofli. Spirytus ten przeznaczony był głównie do mieszanek materiałów pędnych. Brak zasobów ropy krajowej mają wyrównać paliwa syntetyczne. Przy kopalni węgla w Agochi (Chosen Schitan Kogyo K.K.) powstaje w r. 1937 wytwórnia paliw płynnych z węgla o zdolności produkcyjnej 500 tys. hl., z perspektywą rozbudowy do 2 milj. hl. Produkcja obejmie ponadto kwas krezylowy.

Produkcja celulozy wynosi w r. 1937 — 28 tys. t. wykazując znów poważną dysproporcję w stosunku do innych, choćby tu tylko pobieżnie wymienionych produkcji.

Wspomnieć wreszcie wypada o fabryce wełny sztucznej z kazeiny w Hongu, produkcji magneziu, gazów technicznych.

Największym i najbardziej nowoczesnym przedsiębiorstwem przemysłu chemicznego Korei jest kombinat chemiczny w Konan (wschodnia część północnej Korei). Kombinac ten jest największym na Wschodzie, jednym z największych na świecie. W skład jego wchodzi 3 główne zakłady: nawozowy, materiałów kruszących i chemiczny. Posiada własną elektrownię wodną, pokrywającą zapotrzebowanie kombinatu, które sięga 400.000 K.W. Poza produkcją chemiczną kombinat ten obejmuje hutę metali kolorowych, wytwarzającą ołów, cynk, miedź, aluminium (4 tys. t.), magnezium, klinkier magnezowy, syntetyczne drogie kamienie. Budowę kombinatu rozpoczęto w r. 1926, zakończono w r. 1933.

Wacłarz produkcyjny zakładów jest ogromny. Obejmuje on związki azotowe, siarczan amonu, kwas

siarkowy, kwas fosforowy, sodę, sadzę, elektrody węglowe, mydła itd. Potencjał produkcyjny kombinatu określa jego wytwórczość kwasu siarkowego — 470 tys. t., siarczanu amonu — 500 tys. t.

Metoda produkcji oparta jest na aparaturze wysokiego ciśnienia (powyżej 500 atm), źródłem wodoru jest elektroliza wody. Wyposażenie techniczne charakteryzuje posiadanie 10.000 wanien do elektrolizy wody, 18 kompresorów amoniakalnych, po 1500 HP. Stan zatrudnienia obejmuje 15.000 robotników. Podstawowa produkcja, nawozy azotowe, prawie w 50% była eksportowana (Mandżuria, Japonia, Formoza)

Produkcja w r. 1944 obejmowała następujące główne wyroby (w tys. t.):

kwas siarkowy	— 470,0
nawóz mieszany (fosforowo-azotowy)	— 120,0
siarczan amonu	— 500,0
amoniak	— 130,0
kwas azotowy (40 Bé)	— 3,5
kwas azotowy 98%	— 2,6
azotan amonu	— 6,0
karbid	— 180,0
azotniak	— 58,0
aceton	— 0,9
sadza acetylenowa	— 3,2
izo-oktany	— 18,0
masy plastyczne	— 0,7
kwas siarkowy kontakt.	— 10,0
elektrody węglowe	— 8,4
kwas fosforowy	— 5,0
superfosfat	— 39,0
salmiak	— 10,0
soda kalcyn.	— 10,0
soda krystaliczna	— 13,0
chlorowodór	— 12,0
kwas solny	— 10,0
wapno chlorowane	— 22,0
tłuszcz utwardz.	— 23,0
gliceryna	— 2,0
kwasy tłuszczowe	— 32,0
mydło	— 18,0

Kombinat przemysłu chemicznego w Konan, jak widać z powyższego, reprezentuje taki potencjał produkcyjny, jakiego nie posiada szereg krajów znanych nam bliżej i powszechnie uznawanych za uprzemysłowione. Nie jest to jednak jedyne przedsiębiorstwo przemysłu chemicznego Korei. Wymieniliśmy powyżej szereg innych, zapewne jeszcze więcej pominieliśmy z braku materiałów.

Północna Korea — Koreańska Republika Ludowo-Demokratyczna — obejmuje ok. 120. km<sup>2</sup> i liczy ok. 12 milionów ludności. Na tym terenie skupiona jest większa część przemysłu koreańskiego, zwłaszcza przemysłu ciężkiego. W przemyśle chemicznym na tę część kraju przypada 95,7% produkcji ogólnokrajowej.

Południowa część Korei jest słabiej uprzemysłowiona, koncentruje się tam głównie przemysł lekki.

Po wyzwoleniu Północnej Korei przez Armię Radziecką w roku 1945 przemysł wielki i średni, stanowiący w 95% własność koncernów japońskich, został znacjonalizowany. Znajdował się on jednak w stanie opłakanym, gdyż na 1034 przedsiębiorstw 1015 zostało przez cofające się wojska japońskie zniszczone lub poważnie uszkodzone. Jednak już w początku 1947 r. dzięki bohaterskim wysiłkom robotników i pomocy Związku Radzieckiego uruchomiono 840 najważniejszych przedsiębiorstw.

Uruchomienie przemysłu chemicznego nie było sprawą łatwą. Kierownictwo i wszelkie odpowiedzialniejsze stanowiska obsadzone były prawie wyłącznie przez Japończyków. Po ich usunięciu powstała luka trudna do wyrównania. Wyłoniły się również trudności gospodarcze. Z jednej strony brak niektórych podstawowych surowców, jak piryty, których wydobycie w kraju pokrywało zaledwie 50% zapotrzebowania przemysłu, sól, sprowadzana poprzednio z zagranicy, ropa również importowana. Zbyt niektórych wyrobów napotykał także na przeszkody, gdyż w niektórych dziedzinach produkcja, jak wspomniano wyżej, przekraczała potrzeby krajowe. Związek Radziecki udzielił pomocy przysyłając swych fachowców, którzy umożliwili uruchomienie zakładów, wyszkolenie w krótkim czasie nowych kadr kierowniczych i przekazali kierownictwo w ich ręce. Związek Radziecki ułatwił również dostawę surowców i wspólnie z Chinami Ludowymi — zorganizowanie zbytu. Związek Radziec-

ki dostarczył też potrzebnych maszyn i urządzeń. Stworzone zostały w ten sposób warunki do przestawienia i rozbudowy przemysłu w kierunku, który zapewniał wspólny rozwój gospodarczy kraju.

Opracowany został pierwszy plan gospodarczy — plan dwuletni obejmujący r. 1949 i 1950. Produkcja przemysłowa wykazała w r. 1949 wskaźnik 371 w stosunku do r. 1946 (= 100), a w r. 1950 przekroczyła ten poziom prawie pięciokrotnie. Wydajność pracy w przemyśle wzrosła w stosunku do r. 1946 — w r. 1947 do 170%, w r. 1948 do 235,8%, w r. 1949 do 293,4%.

Wartość majątku, przejętego przez amerykańskie władze okupacyjne wynosiła ok. 2 miliardów dolarów. W przemyśle południowo-koreańskim nastąpił zastój. Wydobycie węgla spadło z 3,2 milj. t. w roku 1944 do 500 tys. t. w r. 1947, pokrywając zaledwie 43,8% zapotrzebowania krajowego. Liczba czynnych przedsiębiorstw przemysłowych spadła w r. 1949 do 36% stanu z r. 1943. Liczba bezrobotnych wyniosła w r. 1949 z górą 3 milj.

Polityka władz okupacyjnych zmierza wyraźnie do przekształcenia Południowej Korei na bazę surowcową i rynek zbytu przemysłu amerykańskiego.

Jaskrawym przykładem tej polityki jest import w roku 1948 do Południowej Korei ok. 400 tys. t. nawozów sztucznych z USA. Kraj posiadający ogromny przemysł nawozowy zmuszony jest do zakupów za oceanem. Znamienne jest przy tym, że importowane nowozy okazały się w większości niezdatne do użytku i zbyt drogie dla robotnika koreańskiego.

---

---

*Korzystając z technicznej literatury radzieckiej  
przyczyniasz się do rozwoju postępu technicznego  
i przyspieszenia realizacji Planu 6-letniego.*

---

---



# BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO – BADAWCZYCH MPCHEM

## Badania nad utlenianiem buforowanym

CZ. I

## Synteza p-nitroacetofenonu i p-sulfamidoacetofenonu

J. Wolf

Zakład Syntezy II I. F.

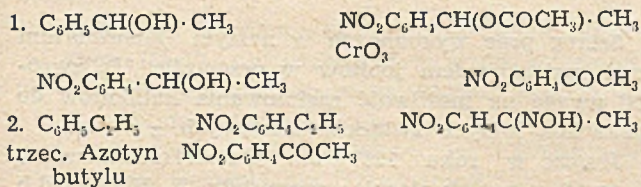
547. 572. 1 — 175. 07 : 615. 778

Przeprowadzono syntezę p-nitroacetofenonu i p-nitroetyloacetofenonu przez utlenianie p-nitroetylobenzenu, względnie p-sulfamidoetylobenzenu nadmanganianem potasu w środowisku wodnym lub acetonowo-wodnym w obecności azotanu magnezu działającego jako bufor.

Произведен синтез пара-нитроацетофенона и п-нитроэтилоацетофенона окислением пара-нитроэтилобензола (или пара-сульфоамидоэтилобензола) перманганатом калия так в водной как и ацетоноводной среде в присутствии нитрата магния в качестве буфера.

A synthesis of p-nitroacetophenone and p-nitroethyl acetophenone by oxidation of p-nitroethylbenzene or p-sulphamid ethylbenzene with potassium permanganate in water or acetone-water medium in presence of magnesium nitrate (as buffer agent) has been worked out.

W Instytucie Farmaceutycznym wynikło zagadnienie opracowania możliwie prostej i ekonomicznej syntezy p-nitroacetofenonu<sup>1)</sup>. W literaturze opisano metodę polegającą na kondensacji magnezowej pochodnej estru malonowego z chlorkiem p-nitrobenzoilu. Metoda ta w skali laboratoryjnej daje dobre wydajności, jest jednak kosztowna i niewygodna ze względu na reakcję egzotermiczną trudną do oparowania w większej skali. Inne metody podawane w literaturze dają małe wydajności (21% wzg. 15%)<sup>2)</sup>:



Prócz tego opracowano metodę otrzymywania p-nitroacetofenonu<sup>4)</sup> polegającą na utlenianiu p-nitroetylobenzenu powietrzem w obecności katalizatorów.

Metoda ta daje niski procent konwersji, małą wydajność i wymaga destylacji frakcjonowanej w stosunkowo wysokiej próżni.

Etylobenzen wydawał się najłatwiej dostępnym surowcem. Nitrowanie przebiega łatwo i daje z dobrą wydajnością (95%) mieszaninę o- i p-nitroetylobenzenu, które dają się bez trudu rozdzielić za pomocą destylacji frakcjonowanej pod ciśnieniem ca 20–40 mm Hg. p-Nitroetylobenzen poddano utlenianiu nadmanganianem potasu w środowisku wodnym w obecności azotanu magnezu działającego jako bufor. W podobny sposób C. Weygand i współpracownicy<sup>5)</sup> przeprowadzili syntezę p-dwuacetylo-

benzenu z acetyloetylobenzenu, a R. Riemschneider<sup>6)</sup> otrzymał między innymi acetofenon z etylobenzenu.

Otrzymano czysty p-nitroacetofenon z dobrą wydajnością. W ciągu dalszych prac okazało się, że reakcja ta posiada szersze zastosowanie. Tak np. z p-sulfamidoetylobenzenu otrzymano z dobrą wydajnością nie opisany dotychczas w literaturze p-sulfamidoacetofenon przeprowadzając utlenianie w środowisku acetonowo-wodnym w obecności azotanu magnezu.

Badania nad dalszym zastosowaniem tej reakcji są w toku.

### Część doświadczalna

#### p-Nitroacetofenon

W kolbie Witta na 500 ml zaopatrzonej w mieszałko termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się roztwór 50 g azotanu magnezu sześciowodnego w 200 ml wody i 15 g p-nitroetylobenzenu<sup>3)</sup>. Do tej mieszaniny ogrzanej do 60°C dodaje się przy intensywnym mieszananiu 25 g dobrze sproszkowanego nadmanganianu potasu. Następną porcją nadmanganianu należy dodać dopiero po odbarwieniu się poprzedniej. Po dodaniu całej ilości nadmanganianu miesza się jeszcze przez dwie godziny, utrzymując przez cały czas trwania reakcji temperaturę ok. 60°. Oziębioną mieszaninę odsącza się i ekstrahuje dwutlenek manganu zawierający keton za pomocą 350 ml eteru. Otrzymany roztwór suszy się bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowuje rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszy się w ekspa-

torze próżniowym. Otrzymano 6,95 g jasnożółtych igieł o p. t. 78–80°. Produkt ten z p-nitroacetofenem czerpianym według metod podanych w literaturze wykazał depresję.

#### p-Sulfamidoacetofenon.

Użyto 137 g p-sulfamidoetylobenzenu, 372 g azotanu magnezu sześciowodnego i 1900 g 50% roztworu acetonu wodnego (aceton destylowany z nadmanganianu potasu), 186 g dobrze sproszkowanego nadmanganianu potasu. Utleniano, jak poprzednio, utrzymując temperaturę 60°. Gorący roztwór odsączono. Po oziębieniu wykrystalizował keton w postaci igieł. Otrzymano 54 g ketonu o temp. top. 176–178°. Z ługów można otrzymać dalsze ilości ketonu i oddzielić

je od nieprzereagowanego substratu przez krystalizację z alkoholu.

obl. C 48,24 % H 4,52 % N 7 %  
znal. C 48,11 % H 4,61 % N 7,2 %

#### Literatura

1. L. Long i współpr. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2473 (1949)
2. H. G. Walker, C. R. Hauser *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 386 (1946)
3. A. K. Ford-Moore, H. N. Rydon *J. Chem. Soc.* (1946), 679
4. Emerson, Heyd *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 706 (1947)
5. C. Weygand — *Organisch-chemische Experimentierkunst* Wyd. II 1948
6. R. Riemschneider *Gazz. Chim. Ital.* **77**, 607 (1947)

# Prosta metoda jonitowa usuwania zanieczyszczeń z wody destylowanej dla celów farmaceutycznych

Z. Błaszowska i J. Kucharski

541.123.59:663.634

Opracowano metodę otrzymywania dobrej farmakopelnej wody destylowanej dla celów przemysłowych za pomocą sorbento-kationitu „Escarbo“ z wody destylowanej zanieczyszczonej związkami amonowymi i innymi substancjami lotnymi zapachowymi.

Описан метод получения высококачественной дистиллированной воды для промышленных (фармацевтических) целей катионито-сорбентом „Эскарбо“, исходя из дистиллированной весьма загрязненной воды соединениями аммония и другими летучими скверно пахучими веществами.

A simple method of obtaining distilled water of good quality for pharmaceutical industry from highly impure distilled water containing ammonium compounds and other bad smelling volatile substances with the aid of cation exchanger „Escarbo“ has been worked out.

#### Wstęp

Zawartość drobnych ilości amoniaku w zwykłej laboratoryjnej wodzie destylowanej staje się często sprawą kłopotliwą i zmusza do zastosowania mniej czy więcej skomplikowanej metody w celu usunięcia wspomnianego zanieczyszczenia.

W przemyśle (w szczególności w przemyśle farmaceutycznym) sprawa ta przedstawia się o wiele poważniej, ponieważ metody stosowane w laboratoriach są na ogół trudne, a nieraz i niemożliwe do zastosowania w fabryce.

Zawartości związków azotowych obecnych czasem w wodzie destylowanej, a dochodzące, jak w naszym przypadku, do kilkunastu miligramów  $N_{NH_4}/l$  przechodzą jako składniki lotne podczas destylacji z wody surowej, często bardzo zanieczyszczonej. Taka woda destylowana charakteryzuje się przeważnie wyraźnie wyczuwalnym, nieprzyjemnym zapachem.

Praca niniejsza ma na celu podanie prostej i ekonomicznej metody oczyszczania przede wszystkim takiej bardziej zanieczyszczonej wody destylowanej.

#### Część teoretyczna

Szereg prac wykonanych w naszym laboratorium nad zastosowaniem jonitów w przemyśle<sup>1,2,3</sup>), zwrócił uwagę na możliwość zastosowania kationitów do usuwania lotnych związków azotowych z wody.

Jeszcze w roku 1937 Ju. Orchinnikowa<sup>4</sup>) usuwała amoniak stosując permutyty. F. Nachod<sup>5</sup>) w części traktującej o oczyszczaniu wody za pomocą jonitów wspomina o usuwaniu amoniaku z wody poświęcając temu zagadnieniu (ogólnie zresztą przedstawionemu) niezbyt wiele miejsca. Buswell i Sutter<sup>6</sup>) usuwali amoniak na węglu sulfonowanym dochodząc od zawartości ok. 2,7 mg/l do 0,12 mg  $NH_4/l$ . Joos<sup>7</sup>) przepuszczał przez żywicę wodorową kondensaty o zawartości 50–100 mg  $NH_4/l$  i redukował zawartość amoniaku do zera. M. Reignieur<sup>8</sup>) dowodzi, że związki organiczne z amoniakiem są trwałe i dają się usuwać jedynie na wymiennicach wodorowych.

Wreszcie W. P. Mielezko i A. A. Mazo<sup>9</sup>) stwierdzają, że zwykła woda destylowana zawiera zawsze więcej związków amonowych niż surowa z powodu uwalniania się amoniaku albuminoidowego podczas gotowania i stosując również kationit wodo-

rowy. Osiągają oni jednak w rezultacie wodę o podwyższonej kwasowości.

Praca Mielezki i Mazo prowadzona prawie równocześnie \*) z naszą dotyczy właściwie oczyszczania wody destylowanej o bardzo małej zawartości amoniaku (0,13 mg/l).

Przy opracowaniu naszej metody braliśmy pod uwagę nie tylko zdolność wymienną jonitów oraz charakter jego grup funkcyjnych, ale (z uwagi na obecność w wodzie aromatycznych substancji organicznych) również i jego zdolność sorpcyjną. Należało się spodziewać, że optymalne własności powinien wykazywać wymienniczk kationowy typu sorbentjonit <sup>10,11</sup>. Taki typ wymienniczk reprezentują na ogół węgle sulfonowane, toteż do badań naszych zastosowaliśmy kationit krajowy „Escarbo“ <sup>12</sup>.

### Część doświadczalna

#### A. Opis metody i aparatura

Zasada metody polega na prowadzeniu procesu sposobem dynamicznym przy zastosowaniu dwóch kolumn wypełnionych kationitem „Escarbo“ zestawionych szeregowo.

Pierwsza kolumna zawiera kationit obsadzony jonami H<sup>+</sup> (Esc<sup>H</sup>), druga — jonami Na<sup>+</sup> (Esc<sup>Na</sup>).

Kolumna „wodorowa“ umożliwia skuteczną wymianę jonów amonowych na wodorowe oraz sorpcję ewentualnych związków aminowych, zaś kolumna „sodowa“ pełni rolę buforowej oraz neutralizuje kwaśny wyciek z kolumny pierwszej. Zastosowanie tej drugiej kolumny jako buforowej zabezpiecza na wypadek nieskontrolowanego „przebiecia“ kolumny wodorowej przed przechodzeniem do wycieku wody niedostatecznie oczyszczonej. Taki zestaw aparatury okazał się celowy. Do badań zastosowano początkowo małe kolumnienki szklane w postaci biuret 10-mililitrowych (ilość Esc. ok. 10 g), później większe kolumny szklane długości ok. 120 cm i  $\phi$  ok. 3,5 cm (ilość Esc. ok. 100 g), połączone w sposób przelewowy ze zbiornikami wody i odbieralnikiem (rys. 1).

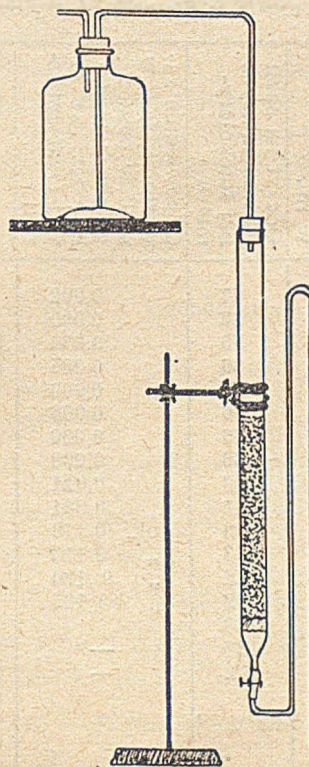
Zagadnienie sprowadzało się zasadniczo do określenia:

- zdolności wymiennie-sorpcyjnej kationitu „Escarbo“ (Esc<sup>H</sup>) na pochłanianie azotu amonowo-aminowego oznaczanego w wycieku metodą fotokolorymetryczną <sup>13</sup>,
- zachowania się kationitu podczas kilkakrotnego procesu oczyszczania i regeneracji,
- stopnia oczyszczania wody w wycieku z obu kolumn.

Ponieważ przedmiotem naszych badań była woda o stosunkowo dużym zanieczyszczeniu lotnymi związkami amonowo-aminowymi (do 14 mg/l N<sub>NH<sub>4</sub></sub>) i o dość intensywnym charakterystycznym zapachu, dlatego w celu otrzymania wody destylowanej o możliwie wysokiej czystości zastosowano jeszcze dodatkowe operacje. Mianowicie przed oczyszczeniem na kolumnach jonitowych przepuszczano przez wodę silny strumień filtrowanego przez watę powietrza w celu usunięcia lotnych na zimno substancji zapachowych, zaś po oczyszczeniu na jonitach zastosowano dodatkową destylację.

#### B. Oczyszczanie wody na kolumnach kationitowych

W badaniach stosowano szybkość przepływu 4—6 cm/min. Kationit Escarbo przesiewano przez sita biorąc do wypełnienia kolumn ziarna o średnicy  $\geq 0,4$  mm,



Rys. 1 Schemat aparatury laboratoryjnej.

a to w celu umożliwienia łatwej regulacji szybkości przepływu oraz uniknięcia zablokowania kolumny drobniejszym ziarnem. Pomiary wstępne przeprowadzono na wodzie destylowanej, sztucznie zanieczyszczonej amoniakiem (ok. 9 mg/l.) przepuszczając ją przez kolumnę „wodorową„ (Esc<sup>H</sup>) i badając wyciek na zawartość N<sub>NH<sub>4</sub></sub> w celu zorientowania się w stopniu pochłaniania amoniaku.

Wyciek z kolumny wodorowej wykazywał stosunkowo znaczne obniżenie pH (4,0—4,2). Przerzucanie tego wycieku w dalszym ciągu przez kolumnę sodową podwyższało ponownie wartość pH do 6,2—6,5.

Dalsze badania w takich samych warunkach doświadczalnych prowadzono już na wodzie przedestylowanej z wód naturalnych silnie zanieczyszczonej substancjami lotnymi typu amonowo-aminowego i amoniakiem. Tablica 1 i rys. 2 charakteryzują wspomniany proces wymiany i sorpcji przeprowadzony w jednym ze wstępnych badań w naszych kolumnach z wodą destylowaną o zawartości ok. 3,5 mg N<sub>NH<sub>4</sub></sub>.

Wyniki podane w tablicy 1, a wyraźniej — krzywa wykresu pozwalają na określenie roboczej zdolności wymiennej złoża (odcinek A—B na wykresie).

Tablica 2 zestawia ilości wody przepuszczanej w trzech kolejnych seriach przez kolumnę wodorową (100 g Esc<sup>H</sup>, wysokość złoża 50 cm,  $\phi$  2,3 cm), średnie zawartości N<sub>NH<sub>4</sub></sub> w wodzie nieoczyszczonej

\*) Praca opublikowana po ukończeniu przez nas prac eksperymentalnych.

w poszczególnych seriach oraz wynikające z poprzednich rubryk ilości azotu usuniętego z wody.

T a b l i c a 1

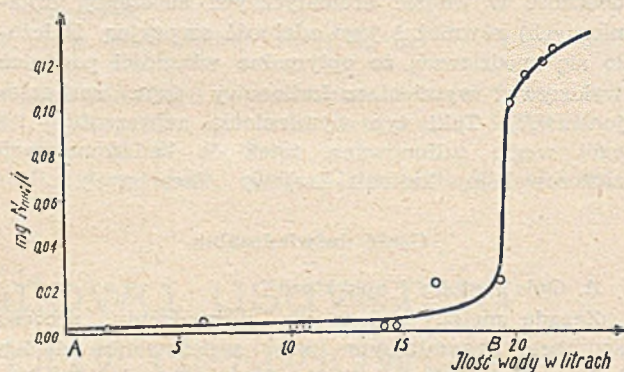
Wyniki badań uzyskanych z zanieczyszczoną (3,5 mg  $N_{NH_4}/l$ ) wodą destylowaną

Nr kol. prób	Całkowita ilość wody bad. przetrzonej przez kolumnę Esc <sup>II</sup> w ml.	Odczyt na skali galwanometrycznej fotokolorymetru	Odpowiednie wartości $N_{NH_4}$ w mg/l w poszcz. próbkach wycieku (odczyt z krzywej logarytmicznej)	Uwagi
15	1850	37	0,002	Próbkę badano po kilku godz. przerwie
22	2640	36	0,000	
34	4080	55	0,034	
51	6120	39	0,005	
84	10080	36	0,000	
85	10200	36	0,000	
118	14160	36	0,000	
119	14280	36	0,000	
136	16680	48	0,021	
164	19680	48	0,021	
166	19920	80	ok. 0,110	Zawartości azotu amonowego nie dały się z wykresu odczytać, ponieważ leżały już poza skalą (logarytm). wykresu.
172	20640	83	„ 0,118	
179	21480	86	„ 0,120	
182	21840	92	„ 0,125	
197	23640	118	—	
206	24720	127	—	
223	26760	152	—	

W poszczególnych seriach pomiarów oczyszczoną wodę odbierano frakcjami aż do uzyskania „przeskoków“, tzn. do stwierdzenia wzrostu zawartości  $N_{NH_4}/l$  w wycieku powyżej 0,05 mg  $N_{NH_4}$ , po czym przystępowano do regeneracji złoża i płukania.

Regeneracja złoża: Kolumnę „wodorową“ po stwierdzonym wyczerpaniu regenerowano ok. 10%-owym kwasem solnym przy szybkości przepływu ok. 2—3 cm/min. Podane obliczenie ilustruje przykładowo zużycie kwasu w stosunku do ilości oczyszczanej wody.

Zakładamy, że przez 1 kg wymiennicza będzie można przepuścić 2,8 m<sup>3</sup> wody o zawartości 3,6 mg  $N_{NH_4}/l$ . (Tablica 2, seria Nr 3), co w rezultacie poz-



Rys. 2. Krzywa procesu jonitacji

woli na usunięcie 10,08 g  $N_{NH_4}$ . Ilość stężonego HCl potrzebna do zregenerowania złoża w przeliczeniu na 1 m<sup>3</sup> wody badanej nawet przy 10-krotnym nadmiarze będzie wynosiła wówczas:

$$\frac{36,5 \cdot 10,08 \cdot 10}{14 \cdot 2,8 \cdot 0,36} = 260 \text{ g stęż. HCl/m}^3 \text{ wody}$$

Kolumna „sodowa“ powinna być regenerowana roztworem (10%) chlorku sodowego.

Do regeneracji należy także stosować kilkakrotnie (3—5) nadmiar solanki.

#### Destylacja po kolumnach kationitowych

Oczyszczanie na kolumnach kationitowych w zależności od rodzaju używanego medium może powo-

T a b l i c a 2

Zestawienie ilości przepuszczonej wody i usuniętych związków azotowych

Nr serii	Ilość wody przepuszczonej w litrach	Średnia zawartość $N_{NH_4}$ w wodzie nieoczyszczonej w mg/l	Ilość $N_{NH_4}$ usuniętego z wody w gramach		Obliczona zdolność wymienna w mval/g Esc <sup>II</sup>	U w a g i
			Przez kolumn. 100 Esc <sup>II</sup>	Przez 1 kg Esc <sup>I</sup>		
1	260	6,0	1,560	15,60	1,11	Wymiennicze Esc <sup>II</sup> nowy, świeżo zregenerowany
2	280	3,9	1,093	10,93	0,78	Wymiennicze po drugiej regeneracji złoża
3	280	3,6	1,008	10,08	0,72	Wymiennicze po trzeciej regeneracji złoża

Widoczny w tablicy 2 spadek zdolności wymiennej złoża, szczególnie duży po pierwszej regeneracji, jest zjawiskiem, które zaobserwowano również w przypadkach wymiany innych kationitów. Tu występuje ono bardzo wyraźnie, z czym należy się liczyć przy projektowaniu kolumny i jej kontroli.

dować zanieczyszczenie wycieku wylugowanymi z jonitów składnikami (dostrzegalnymi tylko po kilkakrotnym zażyciu). Dlatego wodę po kolumnach poddawaliśmy powtórnej destylacji, co (jak wynika z naszych doświadczeń) może być nawet wystarczające, szczególnie w pracowniach i przemyśle farmaceutycznym do otrzymania wody „redestylowanej“.

## Zestawienie wyników

1. Opracowano metodę jonitacyjno-destylacyjną oczyszczania wody destylowanej zawierającej zanieczyszczenia lotnych i zapachowych związków amonowo-aminowych w celu otrzymania wody odpowiedniej dla potrzeb farmaceutycznych, ewentualnie nawet iniekcyjnych.

Zasada metody polega na przepuszczeniu wody przez kolumnę z kationitem obsadzonym jonami wodorowymi ( $Kt^H$ ) następnie, w celu zneutralizowania wydzielonych kwasów, przez kationitową kolumnę sodową ( $Kt^{Na}$ ), która ponadto spełnia rolę buforowej chroniącej od skutków ewentualnego przedwczesnego „przeskoku“ kolumny „wodorowej“. Wodę oczyszczoną na kolumnach kationitowych poddaje się powtórnej destylacji otrzymując w ten sposób dobrą wodę „redestylowaną“.

2. Jako kationit zastosowano węgiel sulfonowany produkcji polskiej — „Escarbo“, który jako typowy sorbento-jonit posiada zarówno zdolności sorpcyjne, jak i jonowymienne.
3. Badania farmakopealne oczyszczonej wody potwierdziły całkowitą zgodność z wymaganiami Farmakopei<sup>15)</sup>, badania biologiczne wykazały możliwość zastosowania oczyszczonej powyższym sposobem wody bezpośrednio do celów iniekcyjnych\*).

Zestawienie najważniejszych z uzyskanych wyników charakterystycznych dla stopnia oczyszczania wody zawiera tablica 3.

T a b l i c a 3

Cechy charakteryst.	Woda dest. nieoczyszcz.	Woda destyl. oczyszczona
Związki azotowe	do 14 mg $N_{NH_4}/l$	<0,05 mg $N_{NH_4}/l$ .
Przewodnictwo wł. (jednej z prób)	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
pH	6,0—6,5	6,2—6,4
Zapach charakt. nieprzyjemny	2—7z**), bardzo wyraźny	<1z**, prawie niewyczuwalny szczątkowy

Sucha pozostałość w granicach norm farmakopealnych

\*) W tej ostatniej sprawie powinni się raczej wypowiedzieć farmaceuci czy biologowie.

\*\*\*) Zapach oznaczano wg skali zapachów (—10), z — oznacza zbadanie w temp. pokojowej (na zimno).

## Zastosowanie metody

Pracę wykonano dla pewnego specjalnego przypadku. Niemniej jednak można się spotkać często w naszym przemyśle farmaceutycznym z koniecznością usuwania z wody destylowanej zanieczyszczeń takich, jak związki amonowe. Metoda ta może nawet znaleźć zastosowanie w kotłowniach przy usuwaniu podobnych zanieczyszczeń z kondensatów, gdyż nadmiar amoniaku może powodować korozję urządzeń miedzianych, czy stopów z miedzią.

## Literatura

1. Błaszowska Z. i Kucharski J. — Przem. Chem. (30) 7, 41 (1951).
2. Błaszowska Z. i Tatur H. — Przem. Chem. (29) 6, 423 (1950).
3. Tatur H. — Przem. Chem. (30) 7, 627 (1951).
4. Orchinnikowa Ju. — Ž. Prikl. Chim. 10, 287 (1937).
5. Nachod F. Ion Exchange, New York, 1949.
6. Buswell A. B. i Sutter M. — Ind. Eng. Chem. 31, 704 (1939).
7. Joos C. E. — Power Plant Eng. 49, 122 (1945).
8. Reignier M. — La techn. de l'Eau 3, 17 (1949).
9. Mielezko W. P. i Mazo A. A. — Gigiena i Sanitaria 53 (1952).
10. Świętosławski W. — Przem. Chem. (29) 6, 41, (1950).
11. Błaszowska Z. i Tatur H. Przem. Chem. (30) 7, 491 (1951).
12. Jurkiewicz J. i Zieliński H. Prace Głównego Inst. Górnictwa, Kom. nr 94.
13. Kucharski J. — Przem. Chem. (30) 7, 234 (1951).
14. Lange B. — Kolorimetrische Analyse, Berlin 1944.
15. Farmakopea Polska, Wyd. II Warszawa 1937 str. 144. The Pharmacopea of United States of America 1950, str. 663.

Zarząd Główny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce przypomina, że Stowarzyszenie nasze stoi na ostatnim miejscu pod względem inkasa składek i wzywa Kolegów do spieszego regulowania zaległości i bieżącego płacenia składek.

# O mieszkankach benzenowo-benzynowych używanych do odwadniania spirytusu

K. Zięborak i K. Lebecka

663.551.2:541.123.6.017.3:542.48

Podano wyniki analizy mieszanek benzenowo-benzynowych pobranych z instalacji do odwadniania spirytusu metodą azeotropową. W mieszkankach do odwadniania pozostają jedynie składniki benzyny o temperaturach wrzenia niższych od 100°C. Tym samym potwierdzono wyniki uzyskane w poprzednich badaniach, mianowicie, że proces odwadniania opiera się na tworzeniu serii azeotropów czteroskładnikowych.

Приведены результаты физико-химического анализа бензола-бензиновых смесей взятых из технической дистилляционной установки для дегидратации спирта азеотропным методом. В таких смесях находятся только те компоненты бензина, точка кипения которых ниже 100° С. Это подтверждает результаты предыдущих исследований выясняющих, что дегидратация основана на образовании четырех-компонентных азеотропов.

The problem of dehydration of ethanol by azeotropic distillation is discussed. The results of a physicochemical analysis of mixtures of benzene and gasoline collected from separators of industrial dehydration stills are given. Only components of gasoline boiling below 100°C have been found in these mixtures. Thus the results obtained in former investigation have been confirmed. The dehydration is based on the formation of series of quaternary azeotropes.

Niedawno W. Świętosławski (1) i jeden z autorów niniejszego artykułu stwierdzili, że etanol, benzen, woda i nasycone parafiny tworzą azeotropy czteroskładnikowe. Wyjaśniono (2), że azeotropy czteroskładnikowe, powstające z wymienionych wyżej składników, odgrywają istotną rolę w procesie odwadniania spirytusu stosowaną w Polsce metodą azeotropową. Metoda ta, jak wiadomo, stanowi jeden z wariantów metody opracowanej przez H. Guinot (5). W cytowanej pracy (2) opisano przebieg azeotropowego odwadniania 94% rektyfikatu w sposób periodyczny za pomocą mieszanek benzenowo-benzynowych, pobranych z ruchu fabrycznego, jak również mieszanek świeżo sporządzonych. Poczynione obserwacje wskazywały, że w mieszkankach fabrycznych pozostają tylko te składniki benzyny (wrzące poniżej 100°C), które tworzą czteroskładnikowe azeotropy z benzenem, etanolem i wodą.

Obecnie należało stwierdzić, jakie frakcje węglowodorów (tzw. benzyny wąskofrakcyjnej 96/103°) i w jakich ilościach pozostają w mieszkankach do odwadniania spirytusu, które przez dłuższy czas znajdowały się w obiegu w instalacjach fabrycznych. W tym celu pobrano próbki mieszaniny azeotropowej z rozdzielaczy azeotropu instalacji odwadniających z 3 próbek. Próbki te przepłukano siedmiokrotnie wodą w celu oddzielenia alkoholu jak również aldehydu octowego. Węglowodory stanowiły ca 75% objętościowych poszczególnych próbek. Współczynniki załamania światła mieszanek węglowodorów po wypłukaniu alkoholu były następujące:

Pochodzenie próbki      Współcz. załamania światła  $n_D^{20}$

Rozdzielacz C <sub>3</sub>	1,4726
Rozdzielacz C <sub>4</sub>	1,4708
Rozdzielacz C <sub>1</sub>	1,4803

Jak wynika z przytoczonych liczb, poszczególne próbki różniły się nieco od siebie. Przyczyną tego był fakt,

iż do sporządzania mieszanek w poszczególnych instalacjach brano benzen i benzynę w różnych proporcjach.

Następnie 1000g porcje poszczególnych próbek poddano starannej rektyfikacji na kolumnie rektyfikacyjnej o sprawności ca 20 pólki teoretycznych. Kolumna ta była podobna do opisanych w poprzedniej pracy (2), lecz posiadała cokolwiek mniejszą warstwę wypełnienia. Rektyfikację prowadzono przy odcieku 10:1 stosując dla kontroli zmian ciśnienia ebuliometr barometryczny. Oznaczano współczynniki załamania światła poszczególnych frakcji. Ostatnie frakcje wypędzono z kolumny za pomocą wody i oznaczono ich granice wrzenia za pomocą kolbki englerowskiej. Temperatury kondensacji podano w przeliczeniu na 760 mm Hg. w tabelicy 1.

Przeprowadzone doświadczenia przekonały nas, że mieszkanki benzenowo-benzynowe nie zawierają składników o temperaturach wrzenia wyższych od 100°C. W pierwszych dwóch frakcjach znajdowała się jeszcze niewielka ilość aldehydu octowego, który pozostał po-

T a b l i c a 1

Doświadczenie 1 — mieszkanka z rozdzielacza C <sub>3</sub>						
Nr frakcji	% wagowe destylatu	Temperatura kondensacji °C	Współczynnik załam. światła $n_D^{20}$			
0	—	73,03	—			
1	3,58	79,60	1,4776			
2	3,04	79,80	1,4841			
od 3	70,60	do 80,17	po 1,4843			
do 22						
23				3,29	80,20	1,4819
24				3,85	80,25	1,4810
25				3,63	80,46	1,4786
26				3,02	85,87	1,4650
27				2,53	96,02	1,4074
28				2,71	97,29	1,3938
29				1,99	98,94	1,3940
Razem				99,19		

Doświadczenie 2 — mieszanek z rozdzielacza C<sub>4</sub>

Nr frakcji	% wagowe destylatu	Temperatura kondensacji °C	Współczynnik załam. światła 20 n <sub>D</sub>
0	—	73,49	—
1	2,71	79,62	1,4770
2	3,12	79,79	1,4825
od 3 do 22	64,10	80,03	po 1,4834
23	2,79	80,05	1,4816
24	3,18	80,06	1,4814
25	3,27	80,07	1,4804
26	2,64	81,07	1,4800
27	3,52	80,23	1,4778
28	4,17	81,64	1,4703
29	0,98	90,79	1,4342
30	2,73	95,82	1,3975
31	3,08	97,20	1,3912
32	0,87	97,61	1,3913
33	2,08	98,91	1,3929
Razem	99,24		

Dodawanie acetonu przerywano, gdy zaczął destylować czysty aceton bez węglowodorów. Wówczas odpędzono resztę acetonu, aż do momentu gdy temperatura kondensacji gwałtownie wzrosła do temperatury wrzenia benzenu. Przerywano destylację i oznaczano współczynnik załamania światła pozostałości w kolbie. Przekonaliśmy się, że w kolejnych doświadczeniach w kolbie pozostawał benzen nie zawierający więcej niż 1% węglowodorów niearomatycznych.

Odpowiednie porcje węglowodorów niearomatycznych, oddzielone od benzenu za pomocą destylacji zwykłej i azeotropowej, połączono ze sobą. Pomiar współczynników załamania światła wskazywał, że pozostało w nich około 5–6% benzenu. Węglowodory te poddano z kolei rektyfikacji na mniejszej kolumnie rektyfikacyjnej. Rektyfikacji poddano również samą benzyne wąskofrakcyjną używaną do sporządzania mieszanek. Wyniki poszczególnych rektyfikacji zestawiono w tabelicy 2.

T a b l i c a 2

Doświadczenie 3 — mieszanek z rozdzielacza C <sub>1</sub>			
Nr frakcji	% wagowe frakcji	Temperatura kondensacji °C	Współczynnika załam. światła 20 n <sub>D</sub>
0	—	79,12	—
1	3,37	79,81	1,4878
2	3,34	79,85	1,4887
od 3 do 22	67,12	80,11	1,4890
23	3,13	80,20	1,4886
24	3,34	80,24	1,4881
25	3,46	80,28	1,4870
26	3,51	80,38	1,4860
27	3,18	80,72	1,4834
28	2,10	90,80	1,4632
29	3,01	97,85	1,4021
30	0,76	98,34	1,3963
31	2,38	99,53	1,3998
Razem	99,20		

Ilość frakcji w % wagowych				
Temp kondensacji °C	Benzyna wąskofrac.	Mieszan. rozzd. C 3	Mieszan. rozzd. C 4	Mieszan. rozzd. C 1
do 90°C	—	13,5	13,0	22,5
90—92	1,0	13,1	17,2	3,7
92—95	4,5	33,2	27,8	14,3
95—96	7,2	12,0	17,0	10,5
96—97	4,8	8,9	7,5	12,5
97—98	7,5	10,4	7,1	14,0
98—99	12,5	3,2	6,2	11,2
99—100	15,5	0	0	8,5
100—101	29,0	0	0	0
101—102	6,4	0	0	0
102—103	2,1	0	0	0
103—105	2,7	0	0	0
105—110	4,4	0	0	0
Razem	96,7	95,3	95,8	97,2

plukaniu mieszanek wodą. Następnie destylowały się azeotropowo i zeotropowo składniki benzyny z benzenem w temperaturze niemal równej temperaturze wrzenia benzenu. Ostatnie frakcje, (sądząc ze współczynników załamania światła) były wyłącznie mieszaniną węglowodorów parafinowych i naftenowych. W ten sposób oddzieliśmy znaczną część najwyższych wrzących składników benzyny od benzenu dzięki temu, że stosunek benzenu do odpowiednich węglowodorów niearomatycznych jest w dwuskładnikowych azeotropach inny niż w azeotropach czteroskładnikowych.

Pozostałe jeszcze w benzenie węglowodory niearomatyczne oddzieliśmy za pomocą rektyfikacji azeotropowej z acetonem. Aceton tworzy azeotropy dwuskładnikowe z węglowodorami niearomatycznymi wrzącymi poniżej 94–95°C, a nie tworzy azeotropu z benzenem. Proces ten, jak wiadomo, można wyzyskać do oczyszczania benzenu (3). Wszystkie frakcje oprócz ostatnich zebrane w poprzednich rektyfikacjach zlanano do kolby kolumny rektyfikacyjnej. Dodawano aceton porcjami do kolumny w miarę tego, jak oddestylowywały azeotropy acetonu z węglowodorami niearomatycznymi w temperaturze poniżej 56,1°C. Węglowodory wydzielano z acetonu za pomocą wody.

Frakcje do 90°C wystąpiły podczas rektyfikacji na skutek obecności benzenu, przy tym zawartość benzenu w węglowodorach niearomatycznych wydzielonych z mieszanek w rozdzielaczu C<sub>1</sub> była największa. W mieszanke tej było też stosunkowo najwięcej węglowodorów o temperaturach wrzenia zbliżonych do 100°C, które tworzą z benzenem zeotropy prawie styczne. Można to tłumaczyć tym, że do sporządzania mieszanek benzen-benzyna brano w rozdzielaczu C<sub>1</sub> więcej benzenu niż w rozdzielaczu C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub>. Na skutek tego do rozdzielacza azeotropu dostała się część składników benzyny, która destyluje zeotropowo z benzenem.

Wnioski: 1. Przeprowadzone doświadczenia potwierdzają, że wszystkie węglowodory zawarte w benzynie wąskofrakcyjnej używanej do sporządzania mieszanek odwadniających wrzące powyżej 100°C przechodzą do spirytusu. Stanowi to prawie połowę benzyny wąskofrakcyjnej używanej do odwadniania spirytusu i dostarcza poważnych argumentów przemawiających za zmodyfikowaniem dotychczasowego sposobu przygotowywania benzyny wąskofrakcyjnej. Mogłoby to być dokonane np. według jednego ze

sposobów opisanych ostatnio (4) w Przemysle Chemicznym.

2. Dzięki temu, że do odwodnionego spirytusu przechodzą wyżej wrzące węglowodory, które nie tworzą azeotropów czteroskładnikowych z etanolem, wodą i benzenem, mieszanka „uszlachetnia się” sama w procesie produkcyjnym. Fakt ten nie stoi jednak w sprzeczności z celowością zmiany sposobu przygotowania benzyny wąskofrakcyjnej: wprost przeciwnie, wskazuje on na potrzebę tej zmiany.

3. Zmiana proporcji benzenu do benzyny w mieszance stosowanej do odwadniania (w kierunku zwiększenia ilości benzenu) umożliwiła porywanie do rozdzielaczy azeotropu tych składników benzyny, które z benzenem destylują już zeotropowo.

4. Jeszcze jeden wniosek może być wyciągnięty z niniejszych badań w związku z podanym przez W. Świętosławskiego (6) systemem klasyfikacyjnym

azeotropów i zeotropów. Górne granice temperatur wrzenia węglowodorów nasyconych, (które tworzą jeszcze azeotropy dwuskładnikowe z benzenem) i tych węglowodorów, które tworzą jeszcze azeotropy czteroskładnikowe z benzenem, etanolem i wodą, są prawie jednakowe. Jest to zgodne z założeniami wspomnianego systemu klasyfikacyjnego.

#### Literatura

1. W. Świętosławski, K. Zięborak, Roczniki Chem., 25, 88. 92 (1951); K. Zięborak, Roczniki Chem., 25, 94, 388 (1951)
2. K. Zięborak, Prace G. I. Ch. P. 1951, zeszyt 1.
3. J. R. Anderson, Pat. U. S. 2576092 z dn. 27.11.1951; I. Griswold, R. Bowden Ind. Ing. Chem., 38, 509 (1946).
4. W. Świętosławski, K. Zięborak, T. Gruberski, Przem. Chem. (30) 7 633 (1951)
5. H. Guinot, Fr. P. 29112 z 6.6.1924.
6. W. Świętosławski, Przem. Chem., (30) 7 363 (1951)

## ZE ŚWIATA

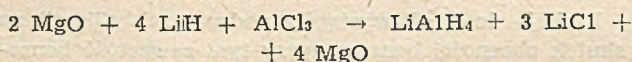
### WODOREK LITOWO-GLINOWY I JEGO ZASTOSOWANIE W CHEMII ORGANICZNEJ

Wg E. W. Roginskaja, Usp. Chimii 21,3 (1952)

Nowy uniwersalny środek redukujący  $\text{LiAlH}_4$  (z grupy odczynników, w których wodór działa in statu nascendi) został otrzymany po raz pierwszy z dobrą wydajnością w r. 1946 z wodorku litu (łatwo dostępnego przez działanie wodoru na stopiony Li) w reakcji następującej:



W r. 1949 wypracowano metodę stosowaną obecnie w technice. Przez ogrzewanie tlenku litu z magnezem i wodorem do  $900^\circ \text{C}$  otrzymuje się mieszaninę wodorku litu i tlenku magnezu, która rozkłada się pod działaniem  $\text{AlCl}_3$  w roztworze eterowym:



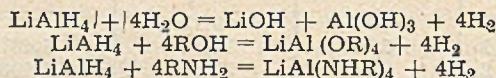
$\text{LiAlH}_4$  otrzymuje się w postaci białej substancji stałej i nie ulega zmianie na powietrzu w temperaturze pokojowej. Powyżej  $125^\circ \text{C}$  ulega rozkładowi na glin i wodorek litu, wobec czego reakcje z wodorkiem litowo-glinowym należy przeprowadzać w temperaturach poniżej  $100^\circ \text{C}$ .

$\text{LiAlH}_4$  najlepiej rozpuszcza się w eterze, ale jest również rozpuszczalny w czterohydrofuranie, eterze dwubutylovym, dioksanie i rozpuszczalnikach pokrewnych.

Dzięki swej rozpuszczalności może być stosowany do redukcji związków organicznych. Główną jednak jego zaletę stanowi w tym wypadku fakt, że redukuje selektywnie prawie wszystkie wiązania podwójne węgla z innymi pierwiastkami (jak  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  itp.), a nie narusza (z wyjątkiem bardzo nielicznych przypadków) podwójnego wiązania  $\text{C}=\text{C}$ .

Reakcje zachodzą przeważnie w temperaturze pokojowej przy normalnym ciśnieniu i bez produktów ubocznych. Przy redukcji związków optycznie czynnych  $\text{LiAlH}_4$  nie narusza asymetrii optycznej tych związków. Ze względu na dużą zawartość wodoru w cząsteczkach  $\text{LiAlH}_4$  zużycie tego odczynnika jest niewielkie.

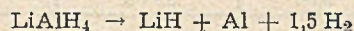
Pod wpływem związków zawierających aktywny wodór, jak woda, alkohole, aminy,  $\text{LiAlH}_4$  rozkłada się:



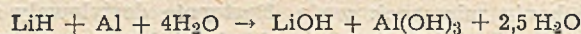
Z wodą reakcja przebiega ilościowo, co pozwala wykorzystać ją do celów analitycznych.

Zarówno charakter wiązań w  $\text{LiAlH}_4$  jak mechanizm jego działania redukującego i budowa powstających związków kompleksowych nie są jeszcze dostatecznie wyjaśnione.

Do celów analitycznych można także wykorzystać rozkład wodorku litowo-glinowego przy ogrzewaniu:



i w dalszym ciągu pod wpływem wody:



Gwarancję pełnego rozkładu daje podgrzanie do  $250^\circ \text{C}$ .

Przy zastosowaniu  $\text{LiAlH}_4$  można łatwo otrzymać wodorki pierwiastków I, II, III, IV i V grupy periodycznego układu Mendielejewa w temperaturze pokojowej i o niezwykle wysokim stopniu czystości. Dzięki jego zastosowaniu otrzymano po raz pierwszy nieznanne dotąd wodorki cynku i berylu. Otrzymano również tą metodą z dwutlenku deuteru wodorek deuteru w temperaturze  $0^\circ \text{C}$  — inne metody otrzymywania były bardzo skomplikowane i nie dawały tak czystego produktu (99%).

W chemii organicznej znalazł wodorek litowo-glinowy bardzo szerokie zastosowanie jako skuteczny selektywny środek redukujący. Normalny sposób przeprowadzania reakcji za pomocą tego odczynnika polega na stosowaniu roztworu eterowego i prowadzeniu reakcji w kolbie z trzema szybkami zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i wkraplacz. Aparaturę należy zabezpieczyć przed dostępem wilgoci. W rezultacie reakcji otrzymuje się złożony związek kompleksowy, który następnie ulega rozkładowi przez hydrolizę, jak w reakcji Grignarda, a produkt jest wydzielany z roztworu eterowego. Jeśli substancja zredukowana jest źle rozpuszczalna w eterze, umieszcza się ją w porowatym ekstraktorze między kolbą reak-



cyjną a chłodnicą zwrótną tak, aby kondensujący się eter wymywał ją stopniowo do kolby reakcyjnej. Jeden mol  $\text{LiAlH}_4$  daje 8 atomów wodoru, z których cztery pochodzą od wodorku, a cztery powstają skutkiem hydrolizy.

Za pomocą  $\text{LiAlH}_4$  można otrzymywać alkohole z aldehydów, ketonów, estrów i chlorków kwasów organicznych, bezwodników kwasowych oraz wolnych kwasów karbonowych. Odnosi się to zarówno do związków alifatycznych jak aromatycznych. W pewnym etapie powstają złożone alkohole, które przez hydrolizę przechodzą w odpowiednie alkohole. Udało się w ten sposób otrzymać wiele alkoholi, które były trudno dostępne przy pomocy innych metod (np. alkohole karotenowe). Jedynym kwasem, którego nie udało się zredukować przy pomocy wodorku litowo-glinowego, jest kwas trójfenylooctowy (należy tu używać drogi pośredniej poprzez chlorobezwodnik kwasu).

Chlorowcopochodne węglowodorów można łatwo przeprowadzić za pomocą  $\text{LiAlH}_4$  w odpowiednie węglowodory. Najłatwiej jodki, potem bromki, chlorki, a najtrudniej — fluorki. Pochodne pienszorzędowe redukują się łatwiej niż drugorzędowe, a te łatwiej niż trzeciorzędowe.

Przeprowadzanie aminokwasów w aminy o tej samej ilości atomów węgla w cząsteczce nie dawało się przeprowadzić przy pomocy dawniej stosowanych metod, albo wymagało bardzo trudnych warunków przeprowadzania reakcji. Dzięki zastosowaniu  $\text{LiAlH}_4$  jest to dziś zupełnie nieskomplikowane. Redukcja p-oksyoformanilidu do N-metylo-p-aminofenolu otworzyła drogę do syntezy drugorzędnych amin tłuszczowo-aromatycznych z anilidów (w roztworze czterohydrofuranu z 92% wydajnością). Otrzymywano również aminoalkohole z estrów aminokwasów, przy czym uniknięto racemizacji form optycznie czynnych, która zwykle zachodziła przy innych metodach redukcji.

Aminokwasy i ich estry pod wpływem  $\text{LiAlH}_4$  przechodzą łatwo w aminoalkohole, a oksymy i nitrozwiązki — w odpowiednie aminy. Redukowano również czwartorzędowe aromatyczne sole amonowe. Np. sole zasad chinolinowych i izochinolinowych redukowano do uwodornionych pochodnych chinoliny i izochinoliny. Z łatwo dostępnymi cyklicznymi laktamami otrzymywano polimetylenoiminy. Ostatnio przez działanie wodorku litowo-glinowego na laktamy otrzymano aminoaldehydy.

W zupełnie specjalnych zmienionych warunkach i przy znacznie wyższej temperaturze udało się przeprowadzić uwodornienie antracenu i fenantrenu za pomocą  $\text{LiAlH}_4$ .

Przy redukcji związków organicznych zawierających siarkę zauważono różnice w zachowaniu związków alifatycznych i aromatycznych. Estry fenolowe kwasów sulfonowych dają np. merkaptany bez zmiany grupy fenolowej, a estry alkoholi pierwszo- i drugorzędowych redukowane są do węglowodoru i sulfo-kwasu.

Dwa mole  $\text{LiAlH}_4$  redukują ilościowo 1 mol  $\text{CO}_2$  do aldehydu mrówkowego.

Podkreślić należy znaczenie, jakie zdobył sobie wodorek litowo-glinowy w pracach nad ustalaniem budowy różnych substancji organicznych występujących w przyrodzie, a także przy syntezie witaminy A oraz substancji pokrewnych hormonom płciowym.

Wodorek litowo-glinowy umożliwił otrzymanie fenantrenu, w którego składzie występuje węgiel znaczący  $\text{C}^{14}$ . Otrzymano także  $\text{LiAlH}_4$  z deuterem i trytem na miejscu jednego z atomów wodoru, co dało możliwość wprowadzania izotopów wodoru do różnych związków organicznych.

Przeprowadzono badania porównawcze własności  $\text{LiAlH}_4$  z własnościami odczynnika Grignarda ( $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ) z punktu widzenia ich zastosowania w analizie do oznaczania aktywnego wodoru w związkach organicznych i wyniki licznych prób wykazały, że przewaga jest po stronie  $\text{LiAlH}_4$ .

Przy pomocy wodorku litowo-glinowego wypracowano metodę oznaczania zawartości wody w cieczach organicznych, mikroanalityczną metodę oznaczania grup funkcjonalnych w związkach organicznych, a także metodę elektrometrycznego miareczkowania alkoholi.

#### OTRZYMYWANIE BEZWODNIKA FTALOWEGO PRZEZ UTLENIANIE OLEJÓW ZE SMÓŁY WĘGLOWEJ

J. Shelmerdine, F. Poppe i D. MacNeil, *Chem. Ind.* (1952), 216

Jak wiadomo, zarówno z naftalenu jak metylonafaltenów, antracenu, fenantrenu i innych węglowodorów ze smoły węglowej można otrzymywać bezwodnik ftalowy w fazie gazowej nad pięciotlenkiem wanadu jako katalizatorem. Ze względu na obecny deficyt bezwodnika ftalowego (powodowany głównie brakiem naftalenu) zwrócono się do badań nad utlenianiem frakcji smoły węglowej zawierającej olej naftalenowy.

W omawianym wypadku olej zawierał 48,8% naftalenu i 10,5% jednometylonafaltenu, a po wymyciu kwasów i zasad smołowych — 54% naftalenu i 10,7% jednometylonafaltenu. Olej wprowadzano kroplami przed strefą ogrzewaną reaktora przez osłonięty przewód zasilający. Reaktor stanowił U-rurkę ze stali nierdzewnej zanurzoną w kąpieli stopionego eutektyku  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ . Stosowano opisany w BIOS Final Report Nr 1597 katalizator: pięciotlenek wanadu — siarczan potasu — krzemionka. Po 30 godzinach ciągłej pracy reaktora nie spostrzeżono zmian w katalizatorze. Najwyższa optymalna temperatura na katalizatorze wynosiła 380—420° C; powyżej tego zakresu temperatur obserwowano pewne zmiany wydajności, inne parametry pozostawały bez zmian.

Okazało się, że przy stosowaniu wymytego oleju naftalenowego wydajność bezwodnika ftalowego osiągała 117,5% w przeliczeniu na naftalen zawarty w oleju, podczas gdy przy otrzymywaniu tego produktu z czystego naftalenu ci sami badacze osiągnęli 92,1% wydajności. Wynika stąd, że przez bezpośrednie utlenianie oleju naftalenowego otrzymuje się więcej bezwodnika ftalowego niż przez utlenianie ekstrahowanego z niego naftalenu.

Możliwości ekonomiczne tego procesu wydają się bardzo obiecujące i autorzy uważają za słuszne kontynuowanie badań w tym kierunku.

#### WYŁOŻENIA Z FOLII WINIDUROWEJ JAKO OCHRONA ANTYKOROZYJNA

E. Gebauer., *Chem. Techn.*, 4 187 (1952)

Stosowanie folii z chlorków poliwinylowych jest ograniczone przez wzgląd na temperaturę i zachodzące reakcje chemiczne. W wypadku takich trudności można odnieść się do literatury lub specjalistów w tej dziedzinie.

Gdy chodzi natomiast o ograniczone możliwości stosowania takich folii z powodu wrażliwości tychże na dyfuzję — są to sprawy na ogół mniej znane.

Bardzo znamienne dla niewyjaśnionych trudności stosowania folii poliwinylowej jest jej zachowanie w stosunku do ciśnienia dyfuzyjnego cząstek płynu względnie gazu.

Trudności zaopatrzeniowe stali i innych metali i jednocześnie możliwość wyłożenia niewielkim nakładem materiału folią plastyczną różne pod względem formy geometrycznej konstrukcje, przemawiają za tym tworzywem.

Wrażliwość na dyfuzję powłoki poliwinylowej związana jest ze słabszym powiązaniem pojedynczych drobin. Można to wyjaśnić za pomocą następującego doświadczenia. Gdy na blaszce żelaznej umieścimy folię, na niej zaś rurkę z uszczelką napełniczną kwasem solnym, to po paru dniach wystąpi na powierzchni czerwono-rdzawa plama wielkości przekroju rurki. Przy zastosowaniu w tych samych warunkach powłoki dokładnie naklejonej na żelazo plama w tym samym czasie jeszcze nie wystąpi.

Doświadczenie to nasuwało dawniej przypuszczenia, że psucia się wykładzin foliowych należy się doszukiwać w niedociągnięciach jej obróbki. Należy jednak raczej twierdzić, że dyfuzję przyspiesza niewystarczająca w niektórych miejscach przyczepność wykładzin.

Wiemy, że w każdym wyłożeniu takie miejsca są nieuniknione.

Poza tym należy również wziąć pod uwagę niejednorodność samego materiału, który w tym wypadku ma znaczenie już przy grubości folii od 0,8 — 1 mm. Również te niedociągnięcia materiałowe przynajmniej pod względem jakościowym są nieuniknione.

Na ciśnienie dyfuzyjne ma również wpływ temperatura, co dotyczy zarówno czynnika agresywnego, jak samego tworzywa, w którym następuje wtedy jeszcze większe rozluźnienie wiązań międzycząsteczkowych. Przekroczenie temperatury mięknięcia może zatem spowodować stopniowe wzmocnienie się dyfuzji. Stwierdzono na podstawie doświadczeń, że takie wyłożenia w naczyniach do roztworów bielących okazały się nietrwałe nawet przy krótkookresowych skokach temperatury o 20°C. Przy przestawieniu urządzeń na równomierną temperaturę te same powłoki mogły przetrwać lata. Istota zjawisk dyfuzji wskazuje na to, że mogą tu mieć wpływ również siły napięcia wewnętrznego, które działają na wiązania międzycząsteczkowe. Wyłożenia, które poddano obróbce w zbyt niskiej temperaturze, są na to specjalnie narażone.

Skutki oddziaływania dyfuzji na wykładziny z folii możemy wyjaśnić na następującym przykładzie. Jeśli

weźmiemy żelazny zbiornik wyłożony folią chlorowinylową i napełniony kwasem solnym, to z chwilą zetknięcia się żelaza z kwasem następuje reakcja, wydziela się przy tym wodór, który wznosi folię tworząc pęcherz. Napływa następnie świeży kwas i proces postępuje dalej do momentu przerwania się pęcherza. Wtedy kwas już bezpośrednio przegryza ściankę żelazną zbiornika. Gdy ścianka ta zostaje nadgryziona, zanim pęcherz w folii pęknie, pozornie jeszcze nieuszkodzony zbiornik pozbawiony podpory żelaznej nie wytrzyma napoju cieczy i pęka. W takim wypadku jest skuteczne dodatkowe kwasoodporne obmurowanie z zastosowaniem nawet cienkiego podkładu jakiegokolwiek ścisłego materiału, jak guma, metal lub tworzywo sztuczne

Obmurowanie takie poza tym nie dopuszcza do tworzenia się pęcherzy w wyłożeniu foliowym, następuje wyrównanie ciśnienia dyfuzyjnego i przeciwcisnienia, świeży kwas nie napływa i reakcja przy ściance żelaznej ustaje.

Zjawisko potwierdzone zostało doświadczeniem z dużymi zbiornikami dla gorącego roztworu kwasu siarkowego, które planowano na 10-letni okres czasu użycia. Po 5 latach usunięto miejscami obmurowanie i przekonano się, że wewnątrz powłoki powstały małe pęcherze (widocznie na skutek wysokiego ciśnienia) które były wypełnione produktami korozji. Dalsza dyfuzja już nie miała miejsca.

W jakich przypadkach należy stosować takie ochronne obmurowania? — Na podstawie dokonanych doświadczeń stwierdzić można, że wykładziny z samej tylko folii nie mogą być stosowane w wypadkach, gdy produktami korozyjnymi są gazy, np. wodór. To samo dotyczy soli, w których siła rozsadzająca rosnących kryształów przewyższa opór folii.

Badania obejmujące cały szereg materiałów powinny się stać zadaniem najbliższej przyszłości. Badania te wyjaśniłyby szereg dotychczasowych trudności, które hamowały w wielu wypadkach postęp techniczny kosztownym częstokroć brakiem doświadczeń.

## KRONIKA

### NAGRODY PRYZNANE CHEMIKOM W DNIU 22 LIPCA 1952

Za osiągnięcia w dziedzinie nauki i postępu technicznego nagrody w dniu 22 lipca br. otrzymali następujący chemicy i pracownicy przemysłu chemicznego:

#### Nagroda I stopnia

Dr inż. **Tadeusz Laskowski** i mgr inż. **Dionizy Korol** — za opracowanie metody otrzymywania węgla specjalnie czystych jako surowca do produkcji elektrod i za opracowanie produkcji pirytów z węgla (nagroda zespołowa).

#### Nagroda II stopnia

Mgr **Zygmunt Gmaj** — za opracowanie i uruchomienie na skalę techniczną produkcji leków sulfamidowych dotychczas w Polsce nie produkowanych.

Prof. dr **Bohdan Kamiński** — za osiągnięcia w dziedzinie zastosowania metody elektrometrycznej w analizie adsorpcyjnej.

Dr **Jan Kovats** — za opracowanie metody fabrykacji cytrynianu wapnia z melasy na drodze fermentacyjnej oraz uruchomienie produkcji na skalę techniczną.

Dr inż. **Witold Mazgaj** i mgr **Józef Kwiecień** — za wprowadzenie do produkcji precipitatu, nowego wysokowartościowego nawozu fosforowego bez użycia kwasu siarkowego (nagroda zespołowa).

Mgr inż. **Aleksander Pilo** — za pionierską działalność w dziedzinie opracowywania i przenoszenia nowych metod produkcyjnych z placówki badawczej do zakładów.

Prof. dr **Tadeusz Urbański** — za pracę nad syntezą preparatów przeciwgruźliczych i wielu innych środków lekarskich.

Dr inż. **Fritz Wadehn** i st. asystent laboratorium **Władysław Pawelec** — za uruchomienie produkcji nowego środka przeciwreumatycznego ACTH (nagroda zespołowa).

#### Nagroda III stopnia

Mgr inż. **Jan Liwowski**, dr **Atanazy Boryniec**, inż. **Stanisław Ostroch**, kierownik zmiany produkcyjnej **Józef Mędrak**, mistrz ślusarski **Zygmunt Jankowski** i mistrz ołowiarski **Władysław Olczak** — za wprowadzenie do produkcji jedwabiu wiskozowego zamiast importowanej bawełny do produkcji kordów do opon samochodowych i transporterów (nagroda zespołowa).

Inż. **Julian Kulka** za opracowanie procesu technologicznego i uruchomienie produkcji przerobu żywicy poliacetoluzowej.

Dr inż. **Kazimierz Okoń** — za prace nad otrzymywaniem garbników syntetycznych.

Prof. dr **Ignacy Reifer** — za prace w dziedzinie mikroanalizy pierwiastków mineralnych w roślinach.

Mgr inż. **Aleksander Reinheros**, mgr **Antoni Świerczyński**, mgr **Zbigniew Pazola**, kierownik Sekcji Doświadczalnej **Bogusław Stafaniak** i st. laborant **Alfons Hossa** — za opracowanie metody i uruchomienie pro-

dukcji doświadczalnej koncentratu witaminy C z owoców dzikiej róży (nagroda zespołowa).

Inż. Jerzy Smoleński, mgr Jerzy Wolf i inż. Zbigniew Groll — za uruchomienie produkcji chloromycetyny (nagroda zespołowa).

Inż. Zbigniew Szczypiński — za przystosowanie dokumentacji radzieckiej do istniejącej aparatury i otrzymanie w skali przemysłowej nowego produktu z dziedziny technologii organicznej.

Mgr inż. Juliusz Wilk, mgr inż. Natalia Planeta, asyst. obróbki cieplnej Jerzy Pietowski i mgr inż. Stanisław Jabłoński — za opracowanie receptury krajowych soli hartowniczych, technologii ich produkcji oraz wprowadzenie tych soli do przemysłu (nagroda zespołowa).

#### NARADA AKTYWU PARTYJNO-GOSPODARCZEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W lipcu br. odbyła się w Krakowie z udziałem ministra B. Rumińskiego narada aktywów partyjno-gospodarczego przemysłu chemicznego. Podczas obrad stwierdzono, że w wysuniętym przez VII Plenum KC PZPR zagadnieniu pogłębiania spójni między miastem a wsią wielki przemysł chemiczny zajmie jedną z kluczowych pozycji. Przebudowa wsi nie jest możliwa bez nowoczesnego potężnego przemysłu chemicznego.

Poważne osiągnięcia, jakie ma już za sobą nasz przemysł w realizacji zadań wytyczonych w Planie 6-letnim, nie powinny przesłaniać trudności i niedomagań, które są jeszcze do przezwyciężenia. Na naradzie stwierdzono, że pokonanie tych trudności stanowi w chwili obecnej jedno z najważniejszych zadań pracowników przemysłu chemicznego.

Istnieje cały szereg rezerw produkcyjnych i niewykorzystanych możliwości zwiększenia produkcji zwłaszcza w zakładach kwasu siarkowego, nawozów fosforowych i azotowych, w produkcji sody itp. Wykorzystanie tych rezerw i możliwości jest również ważnym zadaniem, które stoi przed aktywem gospodarczym przemysłu chemicznego.

W przebiegu obrad zwrócono uwagę na zagadnienie szkolenia kadr oraz podkreślono, że wiele trudności w realizacji planów produkcyjnych w przemyśle chemicznym uwarunkowane jest niedostatecznie szybkim tempem mechanizacji oraz opóźnionym wprowadzaniem i opanowywaniem nowej techniki. Wiele uwagi na konferencji poświęcono sprawie konieczności podniesienia poziomu pracy polityczno - uświadamiającej wśród załóg fabrycznych oraz zmiany stylu pracy kierownictwa zakładów.

Analiza możliwości zwiększenia produkcji na podstawie nowej techniki przeprowadzona podczas narady aktywów partyjno - gospodarczego przemysłu chemicznego wykazała, że można będzie podnieść w ciągu najbliższych lat w stosunku do wytycznych Planu 6-letniego produkcję nawozów azotowych, azototu oraz supertomasyny. Na tle osiągnięć przemysłu farmaceutycznego, a w szczególności produkcji penicyliny, stwierdzono możliwość poprawy zaopatrzenia wsi w leki i podniesienia zdrowotności ludności wiejskiej. Zresztą możliwości rozszerzenia produkcji istnieją również w całym szeregu innych gałęzi przemysłu chemicznego.

#### KONFERENCJA ROBOCZA DYREKTORÓW I INSPEKTORÓW BEZPIECZEŃSTWA I OCHRONY PRACY CENTRALNYCH ZARZĄDÓW I INSTYTUTÓW

W dniu 10 lipca br. odbyła się we Wrocławiu konferencja robocza dyrektorów i inspektorów bezpieczeństwa i ochrony pracy organizowana przez SITPChem i MPChem.

Po referacie inż. Żabickiego inspektora BHP w CZPB i P. i odczytaniu sprawozdań inspektorów BHP

centralnych zarządów i instytutów, nastąpiła dyskusja nad sprawozdaniami. W dalszym ciągu obrad omówiono statystykę wypadków i sposób im zapobiegania oraz projekt zarządzenia ministra o organizacji służby BHP w resorcie, a także plany pracy na r. 1953. Dyskusja i ustalenie wniosków zakończyły pierwszy dzień konferencji. Drugi dzień pracy narady wypełniło zwiedzanie zakładu, ośrodka zdrowia i stacji BHP, omówienie spostrzeżeń z wizytacji zakładu oraz podsumowanie wyników konferencji.

We wnioskach z konferencji zwrócono uwagę na następujące braki: zbyt słabą współpracę z lekarzami i niedostateczną opiekę sanitarną, brak wykwalifikowanych inspektorów, szkodliwą fluktuację na stanowiskach tych inspektorów, niedostateczną ilość tematów racjonalizatorskich z tej dziedziny, pewne braki urzędów (np. osłon zabezpieczających), lekceważenie przez dyrekcje zakładów zagadnienia bezpieczeństwa.

Wnioski wysuwają postulaty zwiększenia składu personalnego w komórce BHP w MPChem, zainteresowania tym zagadnieniem szerszych rzesz inżynierów i techników za pośrednictwem chemicznej prasy technicznej i wypracowania instrukcji i wskazówek dla inspektorów BHP, personelu inżynieryjno - technicznego i robotników. Dalsze wnioski dotyczą podniesienia jakości wyrobu odzieży ochronnej, a szczególnie butów gumowych, konieczności wyszkolenia analityków do badania szkodliwości powietrza oraz wprowadzenia współzawodnictwa w dziedzinie BHP w Klubach R. i T. a także w Kołach SIPChem.

#### OSIĄGNIĘCIA RUCHU WYNAŁAZCZEGO W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM ZA II KWARTAŁ I I PÓLROCZE R. 1952.

Zestawienie na str. 428 wykazuje, że ruch wynalazczości pracowniczej postępuje w sposób progresywny.

W II kwartale wpłynęło projektów opracowanych przez robotników indywidualnie 791, a przez brygady robotniczo-inżynierskie — 112. Ogólna ilość projektów wyniosła, 1569, tj. o 174 więcej niż w I kwartale rb. i o 635 więcej niż w II kwartale r. 1951.

Przyjęto do wykorzystania w ciągu kwartału 903 projekty, a odrzucono 390, co stanowi 69% projektów realnych.

Przewidywane oszczędności z przyjętych do realizacji projektów wyrażają się sumą zł 29 523 666. —, co daje przeciętną wartość projektu 32 672.—zł.

Przewidywane wynagrodzenia twórców wynoszą w sumie 491 704 zł, prócz tego za przyspieszenie realizacji wypłacono 11 920 zł i za pomoc techniczną przy opracowywaniu projektów 28 368.—zł.

Jak wynika z analizy tabeli, zakłady napotykały na trudności przy opracowywaniu projektów i ich realizacji, dowodem czego jest wzrost ilości projektów „znajdujących się w rozpatrywaniu“. 1258 projektów niezakończonych stanowi wskaźnik zaległości 2,4 (powinien wynosić 1,5, czyli dopuszczalna ilość projektów niezakończonych powinna być 786). Należy tu podkreślić, że zakłady w małym stopniu korzystają z części funduszy wynalazczości przeznaczonych na pomoc techniczną i premie za przyspieszenie realizacji projektów.

Analiza poszczególnych wskaźników w produkcyjnych Centralnych Zarządach przedstawia się następująco:

ZESTAWIENIE OSIĄGNIĘĆ RUCHU WYNAŁAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ  
w Przemysle Chemicznym za II kwartał i podsumowanie I półrocza 1952 r.

	Projekty zgłoszone przez				Utrzym. projekty pośrednie	Ogółem	Pozostało niezalatw. z I kwart.	Przyjęto do wyko- rzystania	Odrzucono	Znajduje się w rozpatr.	Przewidywane korzyści ekono- miczne wynika- jące z zast. projekt w zł.
	robo- tników	innych prac	brygady robot. inż	zespoły prac							
CZP Nieorganicznego	45	29	10	4	—	83	53	62	14	65	621.101,5
CZP Kwasu Siark.	39	17	—	7	—	63	33	28	7	61	5.552.591
CZP Farmaceutycznego	26	47	15	10	6	104	79	73	26	83	2.316.586,7
CZP Barwn. i Półfabr.	48	18	5	16	9	96	70	50	22 <sup>7</sup>	90	680.008,—
CZP Syntezy Chem.	144	38	21	51	13	267	129	141	49	201	2.808.883,—
CZP Gumowego	100	52	9	24	5	190	163	94	76	183	675.619,—
CZP Wł. Sztucznych	63	51	9	37	14	174	178	98	62	185	1.179.116,—
CZP Papierniczego	198	58	21	47	15	331	127	220	94	147	5.847.612,—
CZP Bud. Zakł. Chem.	223	13	5	4	1	46	13	30	14	13	551.580,—
ZP Farb. i Lakierów	28	17	9	4	2	60	13	21	5	44	2.368.650,—
ZP Gazów Tech.	15	11	1	—	2	29	23	18	8	25	43.785,—
Inne CZ Przem. Chem.	62	29	7	19	1	118	122	65	13	161	6.384.142,5
Ogółem w II kwartale	791	375	112	223	68	1.569	564	903	390	1258	29.529.666,—
Ogółem w I kwartale	692	427	27	222	30	1.395	714	620	384	1063	17.782.794,—
I półrocze ogółem w resorcie	1483	799	139	445	98	2.964	—	1523	774	2321	47.312.460,—

## Wskaźnik umasowienia

Zarząd Przemysłu Farb i Lakierów	— 6
Zarząd Przemysłu Gazów Techn.	— 10
C.Z. Przem. Syntezy Chemicznej	— 11,6
C.Z. Przem. Farmaceutycznego	— 12

Najgorszy wskaźnik = 23 uzyskał Centralny Zarząd Przemysłu Włókien Sztucznych przy 174 projektach zgłoszonych.

W % projektów realnych najlepsze wyniki uzyskały:

Zarząd Przemysłu Gazów Technicznych	— 86%
C.Z. Przem. Nieorganicznego	— 81%
C.Z. Przem. Syntezy Chemicznej	— 74%
C.Z. Przem. Farmaceutycznego	— 70,2%
C.Z. Przem. Papierniczego	— 70%
Ogółem w resorcie uzyskano w I kwartale br.	69% — 62%

Średnio procent projektów realnych za I półrocze wynosi 65,5% przy planowanym wskaźniku 65%.

Ogółem uzyskano oszczędności:	
w kwartale sprawozdawczym	29.529.666 zł
w I kwartale br.	17.782.794 zł.

Ogółem w I półroczu 47.312.460 zł.

Wykonanie planu oszczędności za I półrocze wynosi 119% i przewyższa oszczędności uzyskane w I półroczu roku ubiegłego o 35.515 tys. zł.

Pod względem zaległości najgorzej stan się przedstawia:

w C.Z. Przem. Nieorganicznego	— 3,9
C.Z. Przem. Włókien Sztucznych	— 3,7
Zarządzie Przem. Gazów Techn.	— 3
C.Z. Przem. Barwn. i Półfabryk.	— 2,8

Na podwyższenie tego wskaźnika mają w pewnej mierze wpływ zorganizowane „konkursy na najlepszy projekt racjonalizatorski“, stwierdzić jednak należy, że 472 projekty przewyższają dopuszczalny wskaźnik zaległości i stanowią niedopuszczalne opóźnienia w załatwieniu.

Trzeci kwartał należy postawić pod hasłem likwidacji zaległości i szybkiego załatwienia projektów, gdyż dalszy wzrost ilości projektów niezalatwionych grozi zahamowaniem nowych zgłoszeń.

## WYMIANA DOŚWIADCZEŃ

1. Sposób czyszczenia płócien pras filtracyjnych stosowanych przy produkcji saletry wapniowej.

Płótna pras filtracyjnych stosowanych do produkcji saletry wapniowej czyszczone parą wodną. — Para była doprowadzona pod ciśnieniem 2,5 atm. do wnętrza ram sitowych i przechodziła przez pory płócien oczyszczając je z osadu. Powodowała jednak często wytrącanie na płótnach kamienia kotłowego, przez co płótna niszczyły się szybko.

Obecnie zamiast pary doprowadza się do sit sprężone powietrze, które przedmuchiując płótna spełnia rolę pary, nie osadza kamienia, nie niszczy więc płótna filtrującego przedłużając okres używalności.

Usprawnienia dokonał Pękola Dominik Z.P.A. im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.

2. Sposób wytwarzania i regeneracji masy do pochłaniaczy masek przeciwoamoniakalnych.

Używane pochłaniacze do masek przeciwoamoniakalnych były pochodzenia zagranicznego. Masa w pochłaniaczach uległa szybkiemu zużyciu, a próby jej regeneracji nie dawały pozytywnych wyników.

Obecnie opracowano sposób wytwarzania i regeneracji masy do pochłaniaczy.

100 g. węgla aktywowanego o granulacji 1—2 mm. zalewa się roztworem 32 g. siarczanu cynku w 50 ml. wody destylowanej i suszy w temperaturze 105—120°C. — Tak przygotowaną masą napełnia się pochłaniacz. W celu regeneracji masy przemycywa się wodą aż do zaniku reakcji na jony SO<sub>4</sub>, suszy, a następnie zadaje roztworem siarczanu cynku i także suszy w temperaturze jak wyżej.

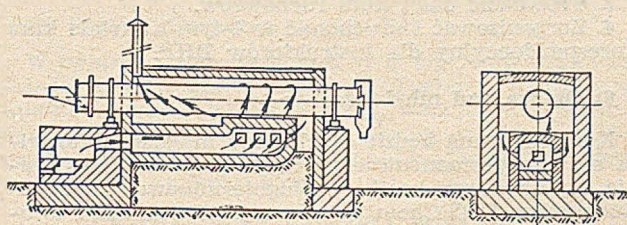
Usprawnień dokonali Dr Józef Sanlewicz — szef produkcji i Stanisław Proszkiewicz — laborant Zakładów Sodowych w Małwach.

3. Ulepszenie paleniska suszarni węgla wapnia — udoskonalenie techniczne.

Palenisko suszarni obrotowej do suszenia węgla wapnia było wykonywane w ten sposób, że gazy spalinowe wraz z płomieniem wychodziły wprost na wirołę suszarni w jednym miejscu, przez

co wirola po krótkim czasie przepalała się, a temperatura gazów nie była w pełni wykorzystana.

Wprowadzone udoskonalenie techniczne polega na wykonaniu paleniska (pokazanego na rysunku), w którym gazy spalinowe w końcowej części komory paleniskowej wchodzi przez otwory pod wirolą i okrążają je.



Udoskonalenie to przedłuża żywotność wirol i umożliwia lepsze wykorzystanie temperatury gazów, co w rezultacie przynosi oszczędności węgla.

Udoskonalenia dokonał inż. Bramecki — kier. warsztatów Zakł. Sod. w Krakowie.

4. Sposób wyzyskania odpadkowego kwasu siarkowego do produkcji siarczanu — udoskonalenie techniczne.

Opady kwasu siarkowego (powstające przy przemycaniu surowego benzolu kwasem siarkowym) można w myśl udoskonalenia wyzyskać po regeneracji do produkcji siarczanu amonu. Zanieczyszczenia (w postaci smolistych związków organicznych) zostają wydzielone po zagotowaniu rozcieńczonego kwasu odpadkowego w zbiorniku z węzownicą parową.

Wypływają one na powierzchnię i są usuwane czerpakiem. Na dnie zbiera się zregenerowany kwas siarkowy, który spuszcza się przez zawór. — Użycie do produkcji siarczanu amonu odpadkowego kwasu siarkowego nie obniża jakości ani nie zmienia białego wyglądu siarczanu amonu. Udoskonalenia dokonał inż. Laskowski i Mikołaj Łucki — technik w zakł. kokschem. „Bol. Chrobry“.

5. Przeciwrzeczny turbinowy

Dotychczasowe przeciwrzeczne oleje turbinowe są drogie i nie zabezpieczają w dostatecznym stopniu od rdzy.

Obecnie stwierdzono, że jeżeli dodać do smaru turbinowego nawet niewielką ilość kwasów tłuszczowych, utlenionych kwasów tłuszczowych albo ich soli, to staje się on przeciwrzeczny. Takimi kwasami tłuszczowymi są np. kwas oleju rycynowego, kwas stearowy, a odpowiednimi solami np. sole magnezu. — Wypróbowano ten sposób przy instalacji kotłów parowych o wysokim ciśnieniu w Fabryce Wyróbów Żelaznych i Metalowych im. Macieja Rokocznego (Węgry) i stwierdzono, że rdzewienie nie występowało zupełnie.

Usprawnienia dokonał Stefan Pallay, pracownik Węgierskiego Instytutu Badań Olejów Mineralnych i Gazu Ziarnego.

6. Receptura na atrament do umieszczania napisów na metalach

Receptura na atrament do wytrawiania napisów na żelazie, stali, cynku, miedzi i niektórych stopach jest następująca: 25 g kwasu selenowego rozpuścić w 200 cm<sup>3</sup> wody dodając 50 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego stężonego oraz 25 g siarczanu miedzi. Roztwór rozcieńcza się wodą do 1 litra. Dla głębokiego trawienia bierze się podwójne ilości składników i rozcieńcza wodą do objętości 1 litra.

Atrament taki dotychczas nie był produkowany w kraju.

Twórcą receptury jest Mgr. Szadkowski, kier. działu Instytutu Metaloznawstwa i Obróbki.

#### METODA INŻ. KOWALOWA W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

W roku bieżącym przed pracownikami przemysłu chemicznego stają nowe zadania w zakresie poprawienia wskaźników produkcji, tj. podniesienia jako-

ści, obniżenia zużycia surowca, podniesienia wydajności pracy, lepszego wykorzystania narzędzi, walka ze stratami i marnotrawstwem. Realizacja tych zadań zależy przede wszystkim od zdecydowanego rozwoju współzawodnictwa socjalistycznego, od zastosowania przodujących metod pracy, nowoczesnej technologii oraz od wszystkich czynników organizacji pracy.

Zastosowanie metody inż. Kowalowa nie jest przejściowym etapem, ale musi stać się codzienną systematyczną pracą, na którą składają się następujące czynniki:

a. Wszelkierne i głębokie badanie faktycznego stanu organizacji i wydajności pracy we wszystkich jej operacjach i częściach składowych.

b. Uogólnianie doświadczeń na zasadzie materiału zaczerpniętego z danych naukowo - technicznych, wskaźników na różnych etapach pracy poszczególnych brygad robotniczych oraz metodą porównywania ich z konkretnymi danymi naukowo - technicznymi i ze wskaźnikami z innych oddziałów i innych zakładów przemysłowych o analogicznym charakterze.

c. Rozpracowywanie zadań w celu polepszenia organizacji pracy zarówno na podstawie analizy materiału zaczerpniętego z danych naukowo - technicznych, jak i z myśli twórczej i inicjatywy poszczególnych pracowników - przodowników i inżynierów. Uwzględnienie wszelkich możliwych środków zmierzających do realizacji zamierzonych zadań.

d. Stała kontrola realizacji zamierzeń w określonych terminach, sprawdzanie rezultatów, dalsze badania poziomu technicznego w celu dalszego doskonalenia.

Na każdym z etapów wstępnych powinna być prowadzona szeroko zakrojona praca uświadamiająca, która by gwarantowała możliwie najaktywniejszy udział w niej całego zespołu roboczego na danym odcinku produkcyjnym.

Za podstawę zobowiązań socjalistycznych należy przyjąć dokładnie opracowane i ulepszone naukowo-techniczne wskaźniki pracy na danym odcinku.

W poszczególnych działach brygady złożone z wysoko wykwalifikowanych pracowników inżynierijno-technicznych pracują nad kompleksowym podniesieniem organizacji produkcji. Skład osobowy brygad wytypowany przez przedstawicieli poszczególnych oddziałów zakładu zatwierdza Komisja Metodyczna zakładu. W razie potrzeby przeprowadzania wspólnych narad, obserwacji, badań nawiązuje się kontakty z pracownikami odpowiednich oddziałów i części zakładu oraz z pracownikami placówek naukowo-badawczych.

Kierownik brygady zaraz po jej zatwierdzeniu sporządza plan pracy z uwzględnieniem jej działów i zagadnień, które brygada ma wypełnić, a następnie wyznacza każdemu członkowi brygady indywidualnie lub też brygadzie ogólnie pewien zakres pracy.

Członkowie brygady w miarę opanowywania poszczególnych zagadnień rozpracowują wnioski i projekty z pracownikami oddziałów na naradach technicznych, na zebraniach zmianowych, a w szczególności ważnych przypadkach z członkami Komisji Metodycznej.

Podjęcie wykonania przyjętego zobowiązania winno nastąpić na skutek zarządzenia dyrektora zakładu. Zarządzenie takie zawiera terminy podjętego zobowiązania, nazwiska osób odpowiedzialnych za jego wykonanie i kierowników odpowiednich oddziałów zakładu. Do obowiązków tych ostatnich należy systematyczna kontrola nad realizacją danego zadania.

Wszyscy członkowie brygady, która rozpracowała pewne zagadnienie, powinni pilnować przebiegu pracy i walczyć o terminowe jej wykonanie.

Przed pracownikami inżynierijno - technicznymi przemysłu chemicznego stoją poważne i odpowiedzialne zadania: surowe przestrzeganie dyscypliny technologicznej, ścisła kontrola jej zachowania, a jednocześnie opracowywanie lepszych metod prowadzenia procesów technologicznych i praca nad poprawą osiąganych rezultatów.

Przy rozwiązywaniu tych zadań należy pamiętać, że zatwierdzony reżim technologiczny jest prawem i niedopuszczalne są żadne uchybienia w tym zakresie.

Oczywiście przy rozwiązywaniu wszelkich zagadnień nieodzowna jest współpraca z pracownikami placówek naukowo - badawczych, do których należy rozwiązywanie pewnych problemów i zapewnienie zakładom pomocy w opracowywaniu i wprowadzaniu nowoczesnych metod prowadzenia procesu technologicznego.

#### WYTYCZNE DZIAŁALNOŚCI ZARZĄDU GŁÓWNEGO STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE NA ROK 1952.

Opierając się na analizie działalności Stowarzyszenia w roku 1951 i I półroczu 1952 r., mając na uwadze nowe zadania, jakie stają wobec inteligencji technicznej Polski, a w szczególności wobec chemików zrzeszonych w naszym Stowarzyszeniu, w powiązaniu z VI Plenum KC PZPR Zjazd ustala następujące wytyczne działalności SITPChem. na rok 1952:

##### Zadania ogólne:

- 1) Nawiazanie jeszcze ścisłej współpracy z Partią, Resortem i Związkiem Zawodowym Pracowników Przemysłu Chemicznego.
- 2) Za naczelne kierunki pracy SITPChem przyjąć:
  - a) zagadnienie postępu technicznego w przemyśle chemicznym,
  - b) podnoszenie poziomu kwalifikacji zawodowych członków.
- 3) Objęcie aktywną pracą stowarzyszeniową jak największej ilości członków SITPChem.
- 4) Organizacja Kół Zakładowych.
- 5) Opieka nad młodzieżą.

##### Zadania szczegółowe:

###### 1) Akcja werbunkowa:

Akcję należy prowadzić w dwu kierunkach: 1. — werbowanie nowych członków zwłaszcza wśród młodzieży kończącej szkoły i majstrów fabrycznych. Planujemy osiągnąć cyfrę 4.800 członków, 2. — wciąganie do prac w Stowarzyszeniu coraz szerszej masy członków naszych aby stworzyć mocny aktyw SITPChem, co najmniej 1.800 członków licząc w tym i tych, którzy podejmują zobowiązania w imieniu SIT.

###### 2) Ilość oddziałów:

Zarząd Główny przewiduje przemianować 3 Koła na Oddziały: w Lublinie, Gdańsku i w Radomiu.

###### 3) Koła Zakładowe:

Planuje się zorganizować 24 Koła Zakładowe.

###### 4) Narady naukowo-techniczne:

W roku 1952 w 2-gim półroczu przewiduje się zorganizowanie 2 konferencji naukowo-technicznych:

1) „Tworzywa sztabczne“ — obejmując również materiały zastępcze, stosowane w innych przemysłach pokrewnych i w chemicznym przemyśle.

2) „Susznictwo w przemyśle chemicznym i pokrewnych“.

Oprócz wyżej wymienionych projektuje się zorganizowanie również przynajmniej 3 narad sprawozdawczych i organizacyjnych na temat nowych metod produkcji, jak np. metoda inż. Kowalowa. Narady te będą organizowane wspólnie ze Zw. Zawod. Pr. Przem. Chem. i Resortem.

###### 5) Kursy: krótkoterminowe i długoterminowe:

###### Krótkoterminowe:

Zarząd Główny i Zarządy Oddziałów zorganizują 4 kursy krótkoterminowe obejmujące doszkalanie fachowe i doszkalanie w dziedzinie postępu techn.

###### Długoterminowe:

1. Zakończyć 1-szy turnus kursu przygotowawczego korespondencyjnego do egzaminu na stopień inżyniera.
2. Zorganizować i uruchomić w końcu 3-go kwartału lub na początku 4-go kwartału 2-gi turnus tych kursów wraz z konsultacjami.
3. Prowadzić dalej kurs ruchowców.
4. Zorganizować i uruchomić w 4-tym kwartale kurs korespondencyjny dla instruktorów BHP.

###### 6) Opieka nad młodzieżą:

Kontynuowana będzie opieka nad młodzieżą. Rozwija się ona permanentnie przez propagandę zapisywania się na kursy krótko i długoterminowe, organizowane przez SITPChem, branie czynnego udziału w ośrodkach konsultacyjnych tych kursów; organizowanie odczytów, wieczorów dyskusyjnych i pogadek popularnych omawiających zagadnienia procesów technologicznych danego zakładu pracy. Należy tu również różnorodną pomoc młodym racjonalizatorom itp.

###### 7) Propaganda prenumeraty czasopism fachowych:

Zarz. Gł. i Zarz. Oddz. będą dążyć do takiej propagandy, aby każdy nasz członek prenumerował jedno z naszych czasopism, tj. albo „Przemysł Chemiczny“ albo „Chemika“. Należy zachęcać naszych członków do ścisłej współpracy z Redakcjami.

###### 8) Sekcje fachowe:

Zarząd Główny będzie dążyć do zorganizowania sekcji fachowych: farmaceutycznej, garbarskiej, nieorganicznej, organicznej i gumowej.

###### 9) Komisje:

###### a) Komisja Postępu Technicznego:

Zadaniem podstawowym tej Komisji jest realizacja zadań postawionych przed naszym Stowarzyszeniem przez VI Plenum KC PZPR, tj. włączenie inżynierów i techników w jednolity front realizacji Planu 6-letniego. Pracę Komisji Postępu Technicznego należy zgrupować wokół węzłowych zagadnień resortu. Komisja Postępu Technicznego przy SITPChem będzie w dalszym ciągu prowadzić prace w poszczególnych sekcjach, jak: wynalazczości pracowniczej, podejmowania zobowiązań, działu aparatury pomiarowej, metody inż. Kowalowa, nowych metod, produkcji, ustalania norm surowcowych, oszczędności materiałów, zużytkowania odpadków, współzawodnictwa, organizacji brygad inżyniersko-robotniczych, współpracy z sekcjami fachowymi.

###### b) Komisja Technicznej Ochrony Pracy:

Komisja ta planuje organizowanie odczytów i wieczorów dyskusyjnych na temat bezpieczeństwa pracy, opracowanie szczegółowego programu korespondencyjnego kursu dla instruktorów BHP, opracowywanie wniosków na temat bezpieczeństwa pracy w zakładach i przysyłanie ich wraz z realnym projektem wykonania do MPCChem i CIOP, współpraca z MPCChem i CIOP, opracowanie referatów na MPPR z dziedziny BHP.

###### c) Komisja do uprawnień na stopień inżyniera:

Komisja rozpatrzy wszystkie praktyki tych członków, którzy ukończą korespondencyjny kurs przygotowawczy na stopień inżyniera (I turnus), jak również i podania złożone przez innych członków. Komisja projektuje złożyć do NOT wniosek o uwzględnienia w ustawie studiów 2-letnich na Politechnice i traktowanie ich tak jak kandydatów ze stopniem technika.

###### d) Komisja Szkoleniowo-Odczytowa:

Komisja opracuje i skoryguje wszystkie programy kursów, pomoże w ustaleniu i skoordynowaniu tema-

tów odczytów i wieczorów dyskusyjnych łącznie z referentem odczyt.-szkol., będzie pomagała przy organizowaniu szkół chemicznych przez MPChem i MSW.

e) **Komisja Regulaminowo-Statutowa** — będzie miała za zadanie opracowanie regulaminów dla Zarządu Głównego, Oddziałów i Kół SITPChem, Komisji i Sekcji, przeanalizowanie poprawek do projektów statutowych NOT i Stowarzyszeń Technicznych.

#### 10) Sprawy finansowe — składki:

W związku z tym, że niemal 70% wpływów stanowią składki członkowskie, a ich nieściągnięcie spowoduje załamanie finansowej, a w konsekwencji i techniczno-naukowej działalności Stowarzyszenia — Zarządy Oddziałów dołożą wszelkich starań, aby ściąganie składek osiągnęło co najmniej 85%.

### KOMUNIKAT KOMISJI POSTĘPU TECHNICZNEGO SITPCHEM

Komisja Postępu Technicznego SITPChem nawiązując do Komunikatu nr. 3 z 22.3 rb. apeluje tą drogą do Koleżanek i Kolegów, aby wszyscy bez wyjątku, każdy na swoim odcinku, przyczyniali się do spopularyzowania zagadnień aparatury pomiarowej.

Większość naszych fabryk chemicznych pochodząca z okresu przedwojennego, a w dużej mierze i z przed pierwszej wojny nie posiada w ogóle lub też tylko w małym stopniu aparaty pomiarowe.

Wszelkie przekroczenia normalnego zużycia spowodowane np. pęknięciem rurociągu czy wstawieniem dodatkowych grzejników elektrycznych na jakimś oddziale obciążają równomiernie konta wszystkich oddziałów, fałszując w ten sposób całkowicie obraz rzeczywistych kosztów własnych.

Na skutek braku rejestrujących termometrów i automatycznych regulatorów temperatury ponosimy duże straty przy reakcjach wymagających utrzymania wąskich granic temperatur, gdyż temperatura idzie nieraz w niepożądanym kierunku. Brak odpowiednich aparatów rejestrujących nie pozwala nam odróżnić dobrego robotnika prowadzącego reakcję uważnie i równomiernie (np. równy przepływ, równomierne temperatury) i wynagradzamy go tak samo, jak pracownika niesumiennego.

Szerokie stosowanie aparatów pomiarowych rejestrujących i sterujących pozwoli na przeniesienie szeregu ludzi do innych działów, umożliwi dokładniejsze dotrzymanie parametrów reakcji, pozwoli na szybsze wykonywanie analiz (np. automatyczne analizatory gazów), a kierownictwu ruchu da dokładny obraz rzeczywistej pracy aparatury przez całą dobę i będzie podstawą do szybkiej ingerencji w razie rozpoczynającego się rozregulowania aparatury.

Kierownicy ruchu oddziałów i mistrzowie muszą wiedzieć, ile naprawdę każdego surowca zużywają, a do tego muszą mieć aparaty pomiarowe, w pierwszym rzędzie wagi i przepływomierze o ile możliwości rejestrujące.

Komisja PT korzystając z gościnnych łamów prasy technicznej będzie zamieszczać krótkie komunikaty o aktualnych możliwościach aparatów pomiarowych wraz z podaniem zwięzłej charakterystyki i terminu dostawy. Członkowie SITPChem powinni, każdy w swoim zakresie, stać się propagatorami i prokursorami tego zagadnienia, wskazując na konkretnych przykładach możliwości poprawy wydajności czy jakości produktu.

## KRONIKA ZAGRANICZNA

Plan za rok 1951 w przemyśle chemicznym NRD wykonany został w 106,2%. Wykonanie planu w poszczególnych branżach w procentach w stosunku do roku 1950 przedstawia się następująco:

sole potasowe	105,5	soda kalcynowana	117,8
kwasy siarkowe	120,8	benzyna	118,4
węgiel sodowy	122,8	cement	117,4

Ze względu na deficyt ołowiu w NRD uruchomiono tam ostatnio próbną produkcję pigmentów rdzochronnych opartych na związkach o mniejszej zawartości ołowiu. Materiałem wyjściowym jest chlorek lub azotan ołowiu, który przez działanie roztworu cyjanamidu wapnia zostaje przeprowadzony w cyjanamid ołowiu. Procentowej zawartości w wysokości 90,6 ołowiu w minii odpowiada 87,3% ołowiu w cyjanamidzie. Jeszcze w r. 1952 ma być uruchomiona produkcja tych pigmentów na wielką skalę w Ohrdruff i Piesteritz. Dalszym krokiem w kierunku zaoszczędzenia ołowiu jest podjęcie planu produkcji farb suchych na podstawie tlenków żelaza. Produkcja taka została uruchomiona w roku bieżącym w Nerchau-Sachsen.

Na podstawie procesu wytwarzania kwasu siarkowego z siarczanu magnezu pracują już w NRD Zakłady w Oranienburgu i Coswig/Anhalt; w końcu pierwszego półrocza roku bieżącego miało być ukończone przedstawianie produkcji na ten proces w dwóch dalszych fabrykach (Heinrichhall i Weissig).

Jak donosi „Die Wirtschaft“, w NRD powstaje wielka koksownia dla produkcji koksu hutniczego z wę-

gla brunatnego wg metody opracowanej przez dr Rammlera i dr Bilkenrotha.

W r. 1953 Zakłady Chemiczne VEB Finowtal w NRD mają podjąć produkcję trójacetyllocelulozy. Wielka instalacja o wydajności 2000 t rocznie będzie uruchomiana stopniowo w dwunastu sekcjach budowy w okresie do r. 1955. Już w roku bieżącym rozpoczęto próbną produkcję na skalę półtechniczną. Trójacetylloceluloza stanowi poszukiwany produkt przy fabrykacji niepalnych filmów oraz ważny surowiec dla przemysłu lakierów i elektrotechniki.

W lutym br. Niemiecka Akademia Nauk Przyrodniczych „Leopoldina“ obchodziła 300-lecie swego istnienia. W uroczystości, która miała miejsce w gmachu uniwersytetu w Halle, brali udział naukowcy z NRD, Niemiec Zachodnich, delegacje radzieckiej, polskiej, węgierskiej i rumuńskiej Akademii Nauk oraz przedstawiciele rządu NRD. Akademia została założona po wojnie trzydziestoletniej przez 4 lekarzy w Schweinfurt. Od r. 1878 siedzibą Akademii stało się Halle. Do najznakomitszych jej współpracowników należeli: Humboldt, Goethe, Virchow, Liebig, Oscar Vogt, E. Abderhalden i wielu innych.

Produkcja przemysłowa w Bułgarii wzrosła w r. 1951 w stosunku do r. 1950 w sposób następujący: produkcja mydła o 50,8%, szkła okiennego — o 41,4%, cementu — o 5,9%, surowki żelaznej — o 73,6%, rudy miedzianej — o 58,4%, rudy żelaznej — o 60%, produkcja energii elektrycznej — o 27,4%.

Wypracowano nową metodę produkcji kortizonu, środka antyartretycznego. Metoda ta jest o wiele prostsza od dotychczas stosowanego otrzymywania z żółci wołowej. Polega ona na procesie fermentacji analogicznym do stosowanego przy otrzymywaniu antybiotyków. Zasadą metody jest szczep pleśni *Rhizopus* z rodziny *Mucoracea* oraz hormon żeński progesteron łatwo dostępny syntetycznie ze źródeł roślinnych (soja) i zwierzęcych (cholesterol). Jednocześnie prowadzone są kliniczne próby stosowania kortizonu wspólnie z innymi lekami.

\* \* \*

Duży postęp stanowi zastosowanie ultradźwięków do usuwania pyłów metalowych oraz resztek olejów z zagłębień detali obrabiarek elektrycznych (specjalnie szlifierek). Dotychczas przeprowadzano to ręcznie, co było procesem bardzo kosztownym i długotrwałym. W obecnie stosowanej metodzie części obrabiarek wkłada się do roztworu, w którym wytwarzane są fale ultradźwiękowe przenikające do najdrobniejszych szczelin i usuwające wszelkie zanieczyszczenia. Proces ten ma dawać obniżenie kosztu oczyszczania o 58% i lepszy efekt niż dotychczas stosowane metody.

\* \* \*

Przy stałym stosowaniu DDT przeciw muchom, zaobserwowano, że część owadów uodparnia się przeciw temu insektycydowi. Posługując się w badaniach promieniotwórczymi izotopami bromu stwierdzono, że immunizowane muchy tak samo przyjmują DDT jak muchy po raz pierwszy poddane jego działaniu. Jednakże analiza chromatograficzna wykazała, że w organizmie owadów uodpornionych ca połowa przyjętego DDT przekształca się w ciągu 24 godzin w nieszkodliwe pochodne etylenu. Przekształcenie to zachodzi prawdopodobnie pod wpływem enzymów. Dalsze badania są w toku.

\* \* \*

Morfina została wyizolowana z opium już w r. 1905, a jakkolwiek skomplikowana jej budowa znana jest już od r. 1925, wszelkie próby syntezy tego alkaloidu dotychczas zawodziły. Dopiero w ostatnich miesiącach udało się badaczom przeprowadzić syntezę tego alkaloidu wychodząc z kwasu beta-naftolosulfonowego. Jest to jednak prawdziwa synteza akademicka, gdyż proces zachodzi w ca 30 stopniach pośrednich, jest nadzwyczaj długotrwały i kosztowny i w swym obecnym stadium nie nadaje się do praktycznego stosowania.

\* \* \*

Od dawna już prowadzono badania, w jaki sposób na karmienie zwierząt domowych (zwłaszcza trzody chlewnej) wpływa dodawanie do paszy antybiotyków.

Obecnie okazało się, że równie dobre, a nawet lepsze rezultaty otrzymuje się stosując do tego celu niejonowe substancje powierzchniowo-czynne. Antybiotyki dawały na razie szybki przyrost wagi zwierząt, potem jednak waga ta utrzymywała się nadal na poziomie. Przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych otrzymywano powolny wzrost wagi, która od pewnego momentu zaczyna szybko wzrastać i przybytek na wadze trwa nadal. Chemiczne wyjaśnienie tego zjawiska sprowadza się prawdopodobnie do łatwiejszej asymilacji pokarmu przez trzodę skutkiem obniżenia jego napięcia powierzchniowego.

\* \* \*

Fosforany znajdują obecnie coraz szersze zastosowanie, zwłaszcza w przemyśle spożywczym i jako detergenty. Czysty kwas fosforowy stosowany jest w medycynie oraz jako środek zakwaszający w napojach chłodzących. Techniczny kwas — przy wytrawianiu stali oraz do usuwania rdzy i uodporniania na jej działanie. W piekarnictwie stosuje się kwaśny fosforan wapnia, a także kwaśny pyrofosforan sodu jako proszek do pieczenia. Ortofosforany dwu- i trójsodowe służą jako detergenty oraz do ulepszania wody zasila-jącej kotły, zwłaszcza przy instalacjach pracujących pod wysokim ciśnieniem. Specjalnie cenne własności jako detergenty posiadają pyrofosforan czterosodowy i metafosforan sodu. Stanowią one inhibitory dla węglanu wapnia. Z tego względu syntetyczne detergenty stosuje się często wraz z metafosforanami, które wzmagają ich własności i usuwają wszelkie pozostałości soli wapniowych.

\* \* \*

Wyprodukowano nowe tworzywo nieorganiczne tworzące powłoki. Podstawę jego stanowi łańcuch polimetafosforanów: P—O—P—O—P. Polimery tego typu o prostych łańcuchach były znane już dawniej, lecz dawały one z metalami alkalicznymi powłoki kruche podobne do szkła. Rozumowano, że przez użycie kationów mniej silnie wiążących udałoby się otrzymać powłoki bardziej elastyczne i wytrzymałe. Przypuszczenie okazało się słuszne. Powłoki otrzymane z polimetafosforanu czterometyloamonowego były giętkie, lecz raczej lepkie i higroskopijne. Udało się jednak naprawić te własności przez zastosowanie kationów mieszanych, zwłaszcza zawierających magnez obok grup organicznych. Przy stosowaniu kationów organicznych o dużych cząsteczkach otrzymane polimery nabierają własności wosków i stają się nierozpuszczalne w wodzie. Brak jeszcze dokładnych danych co do całokształtu własności omawianych tworzyw i nie wiadomo, czy będą one posiadały techniczne walory. Ciekawe jest to, że mamy tu przykład nowej serii nieorganicznych związków wielkocząsteczkowych, które w przyszłości okażą się może tak uniwersalne, jak silikony.

---

*Młodzi technicy, nauczyciele, naukowcy!*

*Upowszechniajcie zdobyte nauki,  
wychowujcie młodzież w duchu socjalizmu*

---



# PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OSRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK III

WARSZAWA, WRZESIEŃ 1952

NR 6

## I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

- 240W 547.551:541.138.2 L1 — 6,52
- Chomutow N. Je., Gorbaczew S.W. (Chimiko-technologiczeskij institut im. D. I. Miendielejewa, Moskwa). **Zjawiska autokatalityczne w procesach elektrochemicznego utleniania aniliny.** „Awtokataliticeskije jawlenja w procesach elektrochimiceskowo oksislenja anilina”. Z. fiz. Chim., Moskwa, mies., t. 24, nr 5, wrzes. 50, s. 1101; B5; 4 str., 6 wyk. — Badano kinetykę elektrochemicznego utleniania aniliny w roztworach wodnych: a) przy stałej gęstości prądu, b) przy stałym potencjale anody. Reakcja ta przebiega przy potencjale anody niższym, niż potencjał wydzielania tlenu. Wykazano autokatalityczny charakter reakcji.
- 241G 537.561 L1 — 6,52
- Nief G. (Commissariat à l'Énergie Atomique): **Wyznaczanie potencjałów jonizacji za pomocą spektrografii masowej.** „Determination de potentials d'ionisation par spectrographie de masse”. J. Chim. phys. biol. Paris, mies., t. 48, nr 7—8, lip. — sierp. 51, s. 333, A4, 2,5 str., 1 rys., 1 wyk., 1 tab., 3 popz. bibl. — Metoda wyznaczania potencjałów jonizacji gazów, dająca wyniki z dokładnością od 0,1 do 0,15 woltów. Precyzyjną metodą uzyskano dzięki zastosowaniu metodyki porównawczej. Wyznaczono potencjały pierwszych stopni jonizacji dla: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, NO.
- 242W 541.138.2:669.3:669.1:669.71 L1 — 6,52
- Wozdwiżenskij G. S., Walajew A. Sz., Grieczuchina T. N.: **Utlenianie anodowe metalu odkształconego.** „Anodnoje oksislenje tiekturirowanowo metalla”. Z. fiz. chim., Moskwa, mies., t. 25, nr 1, 51, s. 87; B5, 5 str., 4 fot., 5 tab., 8 poz. bibl. — Przy technologicznym procesie anodowego utleniania metali zwracano przede wszystkim uwagę, że na szczelność i jakość ochronnych błonek wpływają takie czynniki, jak temperatura, warunki prądowe i skład elektrolitu. Nie doceniano natomiast wpływu odkształcenia samej powierzchni metalu — jego tekstury. Podczas utleniania anodowego, występuje na powierzchni elektrodokryształizacja. Dalsze badania przeprowadzono na metalach o powierzchniach odkształconych w różny sposób. Do prób używano aluminium, duraluminium, miedzi i żelaza. Elektropolowanie wpływa korzystnie na jakość błonki ochronnej.
- 243W 669.537 L1 — 6,52
- Kudriawcew N. T., Nikiforowa A. A.: **Rozmieszczenie metalu na powierzchni katody w elektrolitach cynkowych.** „Raspriedielenje metalla na katodnoj powierchnosti w cynkatnych elektrolitach”. Z. prikl. Chim., Moskwa - Leningrad, mies., t. 22, nr 4, kwiec. 49, s. 367; B5; 9 str., 1 fot., 7 wyk., 4 tab., 4 poz. bibl. — Zbadano równomierność rozmieszczenia metalu na powierzchni katody w elektrolitach zawierających cynkany z dodatkiem cyny w zależności od stężenia Zn<sup>2+</sup> i OH<sup>-</sup>, a także temperatury i gęstości prądu. Podano sposób oznaczania równomierności pokrycia. Zwiększenie stężenia Zn<sup>2+</sup> i temperatury zmniejsza, zaś zwiększenie stężenia OH<sup>-</sup> i gęstości prądu zwiększa zdolność rozpraszającą elektrolitu.
- 244W 541.24:542.64:547 L1 — 6,52
- Spandau H. (Anorganisch — chemisches Institut der T. H. Braunschweig): **Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego połączeń organicznych metodą dializy.** „Teilchengewichtesbestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode”. Angew. Chem., Berlin, dwutyg., t. 63, nr 2, styc. 51, s. 41; A4; 2,5 str. — Na podstawie teoretycznych rozważań wykazano, że metoda dializy może służyć do oznaczania ciężaru cząsteczkowego organicznych nieelektrolitów, rozpuszczonych w organicznych rozpuszczalnikach i w wodzie.
- 245G 541.135.5 L1 — 6,52
- Bagchi S. N.: **Metoda obliczania potencjału bezwzględnego pojedynczej elektrody.** „A method for calculating absolute single electrode potential”. J. Indian. Chem. Soc., Calcutta, mies., t. 27, nr 4, kwiec. 50, B5; 3,5 str., 2 tab., 1 poz. bibl. — Nowa metoda obliczania potencjału bezwzględnego elektrody z danych termochemicznych. Wyliczono potencjały czterech typowych elektrod, a następnie z tych danych i z potencjałów względnych odnośnych elektrod — potencjał bezwzględny elektrody wodorowej. Wyniki są zgodne. Potencjał elektrody wodorowej oblicza autor na 4,12 V.
- 246W 541.128.4:542.952.6:547.361.2-11.03 L1 — 6,52
- Bartlett P. D., Kwart H. (The Converse Memorial Laboratory of Harvard University, Cambridge, Mass.). **Badania dylatometryczne nad zachowaniem się substancji zwalniających i wstrzymujących reakcję polimeryzacji ciekłego octanu winylu. I.** „Dilatometric studies of the behaviour of some inhibitors and retarders in the polymerization of liquid vinyl acetate. I”. J. Am. Chem. Soc., Washington, mies., t. 72, nr 3, marz 50, s. 1051; B5; 3,5 str., 1 rys., 10 wyk., 2 tab., 25 poz. bibl. — Określono za pomocą dylatometru wpływ szeregu inhibitorów na kinetykę polimeryzacji octanu winylu w 45°C. Jako inhibitory stosowano jod i związki organiczne, głównie nitrozwiazki. Podano matematyczne ujęcie kinetyki procesów opóźnianych przez inhibitory.
- 247W 545.84:662.753.2 L1 — 6,52
- Clerc R. J., Kincannon C. B., Wier T. P., Jr. (Research Laboratory, Shell Oil Company, Houston, Tex.): **Chromatograficzna analiza węglowodorów w oleju gazowym. Badanie techniki postępowania.** „Chromatographic analysis of gas oils for hydrocarbon types. Examination of techniques”. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, nr 7, lip. 50, s. 864; A4; 3,5 str., 4 wyk., 4 tab. 14 poz. bibl. — Opracowano chromatograficzną metodę badania oleju gazowego. Głównym celem pracy jest oznaczanie ilości jedno- dwu- i trójpierścieniowych węglowodorów aromatycznych obok węglowodorów alifatycznych. Największy nacisk położono na sposób „wywoływania” kolumny.

## II. CHEMIA NIEORGANICZNA

248W 541.123:546.215 L1 — 6,52

Makarow S. Z., Czamowa W. N.: **Badania układów ze stężonym nadtlenkiem wodoru. Komunikat 1. Układ Ba<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O.** „Izuczenje sistiem s koncentrirowannoj pieriekisju wodoroda. Soobszczenje 1. Si-

## Chemia Nieorganiczna

stemia  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Izw. Akad. Nauk. SSSR. Otd. chim. Nauk. Moskwa - Leningrad, 2-mies., nr 3, maj - czerw. 51, s. 255; B5; 6 str., 3 wykr., 3 tab., 5 poz. bibl. — Określono dokładny skład i granice istnienia stabilnych faz stałych w układzie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , w temperaturze  $0^\circ, 10^\circ$  i  $20^\circ\text{C}$ . Stwierdzono silny efekt odwadniający około 1%-ych roztworów  $\text{H}_2\text{O}_2$  na  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Stwierdzono istnienie układów  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

249W 661.935 L1 — 6,52

Bliss H., Dodge B. F. (Yale University, New Haven, Connecticut): Produkcja tlenu. Analiza termodynamiczna procesów opartych na destylacji powietrza w niskich temperaturach. Cz. II. „Oxygen manufacture. Thermodynamic analyses of processes depending on low temperature distillation of air; part II“. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 45, nr 2, luty 49, s. 129; A4; 10 str., 15 rys., 3 tab., 29 poz. bibl. — Omówiono i przedyskutowano szereg metod rektyfikacji powietrza. Podano liczne schematy stosowanych aparatów.

250W L1 — 6,52  
539.169:546.22.02:546.224-31.04:546.226.131.04

Muxart R. Badania mechanizmu kilku reakcji chemicznych za pomocą siarki radioaktywnej. „Étude du mécanisme de quelques réactions chimiques à l'aide du radiosoufre“. C. r., Paris, tyg., t. 231, nr 25, grud. 50, s. 1489; A4, 2 str., 4 tab., 1 poz. bibl. — Badano reakcję działania  $\text{SOCl}_2$  na dwuchlorek siarki. Wykazano za pomocą radioaktywnego izotopu siarki, że między  $\text{SO}_2$  i  $\text{SOCl}_2$  z jednej strony i  $\text{SO}_2$  i  $\text{SCl}_2$  z drugiej — nie ma wymiany siarki. Istnieje ona natomiast między  $\text{SOCl}_2$  i  $\text{SCl}_2$ .

251W 541.127:546.766.32:03 L1 — 6,52

Bogdanow G. A.: Nowe materiały do teorii przejściowych produktów w jednorodnej katalizie. III Kinetyka rozpadu  $\text{K}_2\text{CrO}_8$  i nowe nadchromiany. „Nowyje materijaly k teorii promieżutocznych produktow w gomogiennom katalizie, III. Kinietika raspada  $\text{K}_2\text{CrO}_8$  i nowyje pierchromaty“. Ž. fiz. Chim., Moskwa, mies. t. 25, nr 1, styc. 51, s. 61; B5; 9 str., 6 wykr., — Badano kinetykę rozpadu  $\text{K}_2\text{CrO}_8$  w rozmaitych warunkach pH, temperatury i rozcieńczenia. Na podstawie otrzymanych danych wysunięto hipotezę o powstawaniu nowych, nadtlenowych połączeń chromu, których analiza wskazywała, że są to związki o wzorze  $\text{K}_2\text{CrO}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Otrzymano nadchromiany ciemnofioletowego koloru, krystaliczne, nietrwałe na powietrzu i w wodzie.

252W 541.123.31:541.8:546.321/331.61:546.431.61 L1 — 6,52

Talipow Sz. T., Chadiejew W. A. (Katedra analitycznej chemii Środkoazjatyckiej Gosudarstwiennogo uniwers., Taszkient). Analiza fizyko-chemiczna potrójnych układów wodnych, składających się z fluoroków metali ziem alkalicznych i fluoroków metali alkalicznych. „Fiziko-chimiceskij analiz trojnych wodnych sistiem, sostojaszczich iz ftoridow szcelocznoziemielnich metalfow i ftoridow szcelocznych metalfow“. Ž. obszcz. chim., Moskwa i Leningrad, mies., t. 20, nr 5, maj 50, s. 774; B5; 8 str., 1 rys. 5 wykr., 2 tab., 9 poz. bibl. — Badano stan równowagi układów  $\text{BaF}_2 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{BaF}_2 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$  przy  $25^\circ$ . Stwierdzono, że sole podwójne i roztwory stałe w układach tych nie powstają. Wykazano możliwość wyliczenia rozpuszczalności  $\text{BaF}_2$  w roztworach  $\text{KF}$  i  $\text{NaF}$  w oparciu i teoretyczny wzór Debay'a i Hückla.

253W 662.61:546.26 L1 — 6,52

Beathe F. W.: O mechanizmie reakcji spalania węgla pod ciśnieniem atmosferycznym. „Über den Reaktionsmechanismus der Kohlenverbrennung bei Atmo-

sphärendruck“. Z. Elektrochemie, Weinheim, period., t. 55, Nr 7, paźdz. 51, s. 655; A4; 2,5 str., 4 wykr., 2 tab., 10 poz. bibl. — Badano spalanie węgla przy dużych i małych prędkościach przepływu powietrza oraz pod zmniejszonym ciśnieniem. W spalinach oprócz nadmiaru tlenu znajduje się głównie  $\text{CO}$ . Wnioskuje się, że pod ciśnieniem atmosferycznym tworzy się pierwotnie  $\text{CO}$ .

254W 541.8:546.171.09:546.74-36 L1 — 6,52

Paris E. Rozpuszczalność wodorotlenku niklu w amoniaku. Powstawanie zasadowych połączeń kompleksowych między nikiem i amoniakiem. „Solubilité de l'hydroxyde de nickel dans l'ammoniaque et mise en évidence de complexes bases ammoniaque — nickel“. C. r., Paris, tyg., t. 232, nr 9, lut. 51, s. 840; A4; 1,5 str., 3 poz. bibl. — Opisano metodę otrzymywania czystego wodorotlenku niklu oraz sposób oznaczania jego rozpuszczalności w amoniaku o stęż. 0,6n — 10n. Wykazano istnienie zasady amoniowej dla stężeń poniżej 3 n względem  $\text{NH}_3$ .

255W 546.26-1:546.32-1 L1 — 6,52

Herold A. Działanie potasu na grafit. „Action du potassium sur le graphite“. C. r., Paris tyg., t. 232, nr 9, lut. 51, s. 838; A4; 1,5 str., 1 wykr., 4 poz. bibl. — Stwierdzono, że ciekły potas silnie reaguje z grafitem. Powstają przy tym połączenia o składzie:  $\text{C}_8\text{K}$ ;  $\text{C}_{24}\text{K}$ ;  $\text{C}_{40}\text{K}$ . Podano sposób przeprowadzenia doświadczenia, w wyniku którego powstają wymienione związki.

## III. CHEMIA ORGANICZNA

256W 547.514.2.07:541.632 L1 — 6,52

Kopierina A. W., Nazarowa L. M., Kazanskij B. A. (Instytut organicznej chemii Akademii Nauk SSSR): O 1,3-dwumetylo-cyklopentanie. „Ob 1,3-dimielilciklopientanie“. Ž. obszcz. Chim., Moskwa - Leningrad, mies., t. 20, nr 8, sier. 50, s. 1498; B5; 5 str., 2 tab., 14 poz. bibl. — Wskazano dogodną drogę syntezy 1,3-dwumetylocyklopentanu oraz podkreślono możliwość istnienia jego stereoizomerów.

257W 542.941:546.34.623.11.09:547.223.2./3. L1 — 6,52

Wessely F., Swoboda W. (II Chemisches Laboratorium der Universität Wien). O otrzymywaniu czystych amin 2-go i 3-ciorzędowych. „Zur Darstellung reiner sekundärer und tertiärer Amine“. Mh. Chem., Wien, mies., t. 82, nr 4, sier. 51, s. 621; B5; 6 str., 3 tab., 17 poz. bibl. — Metodą redukcji wodorkiem glinowo-litowym podstawionych amidów otrzymano cały szereg czystych amin drugo i trzeciorzędowych. Należy unikać w tych związkach innych grup, które mogłyby również redukować wodorek glinowo-litowy.

258W 542.951:547.2:547.292-231.09 L1 — 6,52

Royals E.E., Hendry C. M. (Emery University, Georgia). Acylowanie olefin I. Acetylowanie cykloheksanu. „The acylation of olefins I. acetylation of cyclohexene“. J. org. Chem., Baltimore, dwumies., t. 15, nr 6, list. 50, s. 1147; B5; 7,5 str., 1 tab., 25 poz. bibl. — Zbadano parametry reakcji acetylowania cykloheksenu za pomocą chlorku acetylu i bezwodnika kwasu octowego wobec różnych katalizatorów do reakcji Friedla-Craftsa. Najlepszą wydajność 54% i najczystszy 1-acetylocykloheksen otrzymano w reakcji pomiędzy cykloheksenem a chlorkiem cynawym, w temp.  $25-35^\circ$ , przy czasie trwania reakcji od  $\frac{1}{2}$  do 1 godz. Omówiono pokrótce mechanizm reakcji i reakcje uboczne.

259W L1 — 6,52  
542.951.1:546.471.31.09:547.562.547.572.1-261.07

Burton H., Prail P. E., G. (University of London). Reakcje acylowania katalizowane przez mocne kwasy.

Chemia Organiczna

**Część V. Mieszanki chlorku cynku i chlorku acetylu lub bezwodnika octowego jako źródła jonów acetylowych.** „Acylation reactions catalysed by strong acid. Part V. Mixtures of zinc chloride and acetyl chloride or acetic anhydride as sources of acetylum ions“. J. chem. Soc., London, mies., marz. 51, s. 726, B5; 3,5 str., 7 poz. bibl. — Stwierdzono na szeregu przykładów, że obecność chlorku cynku wpływa bardzo korzystnie na acetylowanie anizolu. Otrzymano p-metoksyacetofenon z b. dobrą wydajnością. Podano mechanizm działania katalizatora.

## IV. CHEMIA ANALITYCZNA

260W 543.8:545.83:662.6 L1 — 6,52

Spooner C. E. (Central Laboratory, National Coal Board, Manchester) **Mikrometody stosowane do materiałów przemysłowych w przemyśle węglowym** „Micro-methods applied to industrial materials in the coal industry“. Mikrochemie, Wien, t. 36/37, 2 Hälfte 51, s. 1106; B5; 8 str., 1 rys. 1 wykr., 3 poz. bibl. — Omówiono zalety mikrometod, uwzględniając oznaczanie popiołu, wilgoci, części lotnych, węgla, wodoru i siarki, wspomniano o analizie popiołu i analizie gazowej. Podkreślono znaczenie odpowiedniego pobrania i przygotowania próbki.

261W 542.61:545.81 L1 — 6,52

Szczerbow D. P. (Centralnaja laboratorija kazachskowo geologiczeskowo upravlenija). **Barwne nasycenie zabarwienia roztworów w kolorimetrii.** „Cwiełowoje nasyczenie okraski rastworow pri kolorimetrirowaniji“. Zawod. Łab., Moskwa, mies., t. 16, nr 9, sierp. 50, s. 1; B5; 3,5 str., 6 wykr., 9 poz. bibl. — Stwierdzono, że poza rzeczywistymi odchyleniami od „proporcjonalności kolorymetrycznej“ (prawo Lamberta-Beerera) istnieje odchylenie pozorne, nazwane „barwnym nasyceniem zabarwienia“, zależne nie od stanu roztworu, lecz od warunków pomiaru (grubość warstwy, nieodpowiedni spektralny skład źródła światła). Naruszenie proporcjonalnej zależności  $E = f(c)$ , wywołane „barwnym nasyceniem zabarwienia“ występuje zwykle przy zbliżeniu zaciemnienia do  $E \approx 1,0$ . Zmianą długości fali źródła światła lub zmniejszeniem grubości badanej warstwy można osłabić to zjawisko i rozszerzyć granicę proporcjonalności między  $E$  i  $c$ .

262G 545.215:546.332.64:546.392.26:547.584 L1 — 6,52

Dupuis T., Duval C. (Laboratoire de Chimie B. Sorbonne): **O trwałości w wysokich temperaturach trzech substancji podstawowych w acydymetrii.** „Sur la stabilité thermique de trois étalons pour l'acidimétrie“. Chim. anal. Paris, mies., t. 33, nr 6, czerw. 51, s. 189, A4; 1 str., 1 wykr. — Na termowadze Chevenarda ustalono, że: 1) zwilżony  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  osiąga stałość ciężaru już w  $80^\circ$ , a początek rozkładu następuje w  $980^\circ$ ; 2) ciężar suchych: kwaśnego ftalanu potasu i siarczanu amonu nie ulega zmianom podczas ogrzewania do  $170^\circ$  i  $210^\circ$ . Zalecaną zazwyczaj temp. suszenia  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  można podnieść.

263W 543.842:545.38:66.092.4 L1 — 6,52

Hale C. H., Hale M. N. (Esso Laboratories, Baton Rouge, La): **Węgiel na katalizatorach do krakowania. Oznaczanie przez spalanie i konduktometrię.** „Carbon on cracking catalyst. Determination by combustion and conductometry“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 23, nr 5, maj 51, s. 724; A4, 2,5 str., 1 rys., 3 wykr., 1 tab., 5 poz. bibl. — Stwierdzono szerokie wahania w szybkości spalania koksu, osadzonego na katalizatorach. Opracowana metoda pozwala na obserwowanie procesu spalania i dobór najlepszych warunków spalania dla poszczególnych katalizatorów. Wyniki oznaczania są zgodne z wynikami metody wagowej. Podano schemat naczynka do pomiarów konduktometrycznych.

264W 545.12:546.56.04:547.298.42 L1 — 6,52

Flaschka H., Jakobljevich H. (Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz): **Zastosowanie tioacetanidu w analizie ilościowej IV. Oznaczenie miedzi.** „Die Verwendung von Thioacetamid in der „quantitativen“ Analyse. IV. Die Bestimmung von Kupfer“. Anal. chim. Acta, Amsterdam, t. 4, nr 5, paźdz. 50, s. 482; B5; 4 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Dobre wyniki daje strącanie miedzi tioacetamidem zarówno w kwaśnym jak i amoniakalnym środowisku. Błąd  $\pm 0,3\%$  przy zawartościach 0,015—0,31.

265W 545.24:547.2.09 L1 — 6,52

Ingols R. S., Murray P. E. (State Engineering Experiment Station, Atlanta, Ga). **Hydrolyza mocznika do strącania szczawianu wapnia.** „Urea hydrolysis for precipitating calcium oxalate“. Anal. Chem. Chem., Easton, Pa. mies., t. 21, nr 4, kw. 49, s. 525, A4, 2 str., 1 fot., 2 tab., 3 poz. bibl. — Modyfikacja metody szczawianowej. Do zakwaszonego roztworu zawierającego już wapń i szczawian amonu, dodaje się suchego mocznika i roztwór ogrzewa. Hydrolicyzujący mocznik powoduje zmianę pH do wartości wymaganej dla strącenia szczawianu wapniowego. Czas ogrzewania około 15 minut. Wytrącający się osad ma ładnie uformowane i duże kryształy, tak że można go od razu suszyć, co zmniejsza czas oznaczenia miareczkowego z 90 do 40—50 minut, a równocześnie wytrącający się osad jest mniej zanieczyszczony solami magnezu i glinu, niż przy metodzie alkalizowania amoniakiem.

266W 545.81:546.621 L1 — 6,52

Szemiakin F. M. i Barskaja S. I. **Kolorymetryczne oznaczenie małych ilości glinu w stalach, w metalicznym chromie i w kobalcie.** „Kolorimetriczeskoe opredelenije małych kolicestw aluminija w stalach, metaliczeskom chromie i kobalcie“. Zaw. Łab., Moskwa, mies., t. 16, nr 3, marzec 50, s. 278, B5; 2,5 str., 1 wykr., 2 tab., 1 poz. bibl. — Metoda kolorymetrycznego oznaczania Al w obecności Cr, Ni, Mn, Mg, Cu i Fe przy użyciu „czystego błękitu dwumianowego FFG“ i przy zastosowaniu sposobu maksymalnego rozcieńczenia. Czułość reakcji  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{g Al/ml}$ .

267W 543.7:546.22 L1 — 6,52

Libina R. J., Miller A. D. i Musakin P. (Leningradskij Technologiczeskij Institut). **Przyspieszona metoda oznaczania wolnej siarki.** „Uskorieńnyj metod opredelenija swobodnoj siery“. Zaw. Łab., Moskwa, mies., t. 16, nr 3, marz. 50, s. 259, B5; 3,5 str., 1 rys., 2 tabl., 7 poz. bibl. — Metoda trwająca 7 do 10 min. pozwala oznaczyć S w obecności  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2$  z dokładnością  $\pm 0,7\%$ . Oznaczanie przeprowadza się analogicznie do oznaczenia wilgotności substancji przez odpędzenie S w rurce szklanej.

## V. CHEMIA BIOLOGICZNA

268W 577.15:576.8.097:615.37 L1 — 6,52

Sadasivan V. (Haffkine Institute, Bombay, India). **Badania biochemiczne Penicillium chrysogenum Q-176. I. Aktywność fosfotazy i rola cynku w tworzeniu penicyliny.** „Biochemical studies on Penicillium chrysogenum Q-176 I. Phosphatase activity and the role of zinc in the production of penicillin“. Arch. Biochem., New York, 2-mies., t. 28, nr 1, wrzes. 50, s. 100; B5; 11 str., 5 rys., 4 tab., 7 poz. bibl. — Przeprowadzono badania fosfotazy u Penicillium chrysogenum Q-176, szczepu najbardziej wydajnego pod względem tworzenia penicyliny i teraz prawie wyłącznie stosowanego w przemyśle. Fosfotazę, enzym działający najlepiej w odczynie obojętnym, hamował cyjanek przy stęż. 0,002 n i wapń w stęż. 0,001 n. Hamowaniu można zapobiec przez dodanie siarczanu cynku w stęż. od 0,002 n do 0,004 n. Stwierdzono, że cynk ma wyraźny wpływ na działanie enzymu i że

## Chemia Biologiczna

enzym jest prawdopodobnie kompleksem, zawierającym cynk. Enzym ten jest ważny w metabolizmie pleśni, głównie w trzeciej i ostatniej fazie wzrostu.

269W 547.587.12.024:591.083/.084:615.724.8 L1 — 6,52

Freire S. A., Rist N., Grumbach F.: Czynność tuberkulostatyczna para-aminosalicylanu fenylu (FR<sub>7</sub>) in vitro i u myszy. „Sur l'activité tuberculostatique du para-aminosalicylate du phényle (FR<sub>7</sub>) in vitro et chez la souris”. C. r. Paris, tyg., t. 251, nr 19, list. 50, s. 1004; A4, 2 str., 1 tab., 2 poz. bibl. — W dalszym ciągu badań nad bakteriostatycznym działaniem para-aminosalicylanu fenylu (opisanych w tym samym piśmie t. 231, 1950, str. 728) podano wyniki doświadczeń bardziej szczegółowo określających jego czynność in vitro i in vivo. Stwierdzono, że 1 mg FR<sub>7</sub> w roztworze jest przynajmniej tak czynny, jak 1 mg streptomycyny i jak 10 mg P.A.S.

270W L1 — 6,52

547.587.12.024.09:576.851.21:591.83/.84:615.724.8

Freire S. A.: Czynność tuberkulostatyczna para-aminosalicylanu fenylu (FR<sub>7</sub>) na bakterie gruźlicy in vitro i na gruźlicę myszy. „Activité tuberculostatique du para-aminosalicylate de phényle (FR<sub>7</sub>) sur le bacille tuberculeux in vitro et sur la tuberculose de la souris”. C. r. Paris, tyg., t. 231, nr 15, 9 paźdz. 50, s. 728; A4, 1 str., 1 poz. bibl. — Opisano doświadczenia, które wykazały zarówno in vitro jak in vivo, że para-aminosalicylan fenylu posiada silniejsze działanie bakteriostatyczne w stosunku do bakterii gruźlicy, niż para-aminosalicylan sodu lub streptomycyna.

271W 577.16.B12:591.084 L1 — 6,52

Lecoq R., Chauchard P., Mazoué H.: Badania niektórych własności czynnika antyanemicznego (kobaminy), nazywanego ogólnie witaminą B<sub>12</sub>. „Étude de quelques propriétés du facteur antianémique (cobamine), communément désigné sous le nom de vitamine B<sub>12</sub>”. C. r. Paris, tyg., t. 230, nr 13, 27 marz. 50, s. 1315; A4, 2 str., 4 poz. bibl. — Przeprowadzono i opisano badania nad fizjologicznymi własnościami kobaminy. Do doświadczeń używano szczurów i królików. Stwierdzono, że kobamina, znana pod nazwą witaminy B<sub>12</sub>, jest witaminą, ale nie należy zupełnie ściśle do grupy B. Pod względem działania fizjologicznego zbliżona jest do kwasu foliowego.

272W 576.8.007:615.37:576.852.15 L1 — 6,52

Brockmann H., Henkel W. (Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen): Pikromycyna, antybiotyk o gorzkim smaku, otrzymany z actinomyces

(antybiotyki z actinomyces, VI. spraw). „Pikromycin, ein bitter schmeckendes Antibiotikum aus Actinomyceten (Antibiotica aus Actinomyceten, VI. Mitteil)”. Chem. Ber., Heidelberg, mies., t. 84, nr 3, marz. 51, s. 284, A5, 4,5 str., 7 poz. bibl. — Z pewnego gatunku streptomycetes izolowano antybiotyk o smaku gorzkim, dla którego ustalono wzór sumaryczny C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>O<sub>7</sub>N. Działając alkaliami otrzymano produkt degradacji o wzorze C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, nie zawierający azotu. Pikromycyna wykazuje działanie bakteriostatyczne względem staphylococcus aureus.

273W

542.943:546.155-33.09:547.535.2:547.995.07 L1 — 6,52

Macciotta E. (Nuoro, Laboratorio Chimico Provinciale). Produkty utlenienia adrenaliny. I. „Prodotti di ossidazione dell'adrenalina”. Gazz. chim. ital., Roma, mies., t. 81, nr 6, czerw. 51, s. 485, B5; 6,5 str., 14 poz. bibl. — Stwierdzono, że adrenalina, utleniana kwasem jodowym przechodzi w jodo-okso-adrenochrom. Ten związek, poddany redukcji tworzy N-metylo-2-jodo-3,5,6-trój-oksindol. Związek ten, w środowisku alkalicznym, pod wpływem tlenu, wydziela jod; jednocześnie odbywa się kondensacja dwóch cząsteczek, grupa enolowa przechodzi w ketonową, grupy fenolowe przechodzą w chinonowe, tworząc w ten sposób melaninę.

274W

547.781.5:615.525:616.5 L1 — 6,52

Zetler G. (Pharmakologisches Institut der Universität Kiel). Profilaktyczny wpływ preparatów antyhistaminowych przy lokalnym odmrożeniu. „Über die prophylaktische Beeinflussung der lokalen Erfrierung durch Antihistaminica”. Naturwissenschaften, Berlin, dwu tyg., t. 38, nr 12, czerw. 51, s. 286, A4; 1 str., 1 tab., 12 poz. bibl. — Stwierdzono, że lokalne odmrożenia odbijają się w całym organizmie przez wzmoczone tworzenie się histaminy. Podawanie (wstrzykiwanie) preparatów antyhistaminowych łagodzi bóle odmrożenia. Preparaty podawano przed odmrożeniem, próby prowadzono na uchu króliczym.

275W

541.18:547.559.4:581.192.2 L1 — 6,52

Jewtuszenko W. A. (Centralna Wodoruslewaja Naucznoissledowatielskaja Laboratorija WNIRO, g. Archangielsk). O związkach magnezu z kwasem alginowym „O sojedinenijach alginowej kisloty s magnijem”. Kołloid Z., Moskwa, dwumies., t. 13, nr 2, marz. — kw. 50, s. 105, B5; 5 str., 6 poz. bibl. — Zależnie od warunków reakcji otrzymano alginiany magnezu o różnej zawartości metalu. Przy wprowadzeniu innych kationów jednowartościowych powstają związki dające z wodą roztwory koloidalne. Wprowadzenie innych anionów powoduje, że magnez łączy się z kwasem alginowym tylko jedną wartościowością.

Niniejszy Przegląd Bibliograficzny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. Cena karty dokumentacyjnej wynosi w prenumeracie 10 groszy. CIDNT wykonuje (za zwrotom kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem bibliograficznym jak kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

## WAŻNE DLA ZAKŁADÓW PRZEMYSŁOWYCH, URZĘDÓW, INSTYTUTÓW, BIUR PROJEKTOWYCH, UCZELNI TECHNICZNYCH

Zwracamy uwagę na możliwości zaopatrzenia bibliotek naukowo-technicznych oraz całego personelu w książki techniczne przez wprowadzenie na terenie Zakładu kolportażu zakładowego.

### Główne zasady kolportażu zakładowego

1. Wybrany przez Radę Miejscową kandydat na kolportera, zgłasza się do najbliższej księgarni „Domu Książki“ -- składa opinię o sobie Rady Miejscowej — zawiera umowę kolportarską — uzyskuje bliższe informacje.
2. Kolporter zakładowy pobiera z księgarni książki o wartości łącznej do 1.000 zł — sprzedaje je na terenie swego zakładu oraz rozlicza się raz w miesiącu z księgarnią.

Za swoją pracę kolporter otrzymuje 10% prowizji od ogólnego obrotu. Zastosowanie kolportażu zakładowego zapewni stałą i sprawną dostawę książki technicznej.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

---

## Komunikat SIT Przemysłu Chemicznego w Polsce w sprawie Kursu Korespondencyjnego dla Kolegów zatrudnionych w ruchu.

Kurs Korespondencyjny dla członków Stowarzyszenia pracujących w ruchu jest w pełnym biegu. Od maja wysyłane są w początkach każdego miesiąca skrypty, z których dotychczas dostarczono uczestnikom cztery tomy. Całkowity Kurs obejmuje:

Technikę Pomiarów Ruchowych	1 tom
Gospodarkę Ciepłą	3 tomy
Gospodarkę Wodną	2 tomy
Urządzenia Wentylacyjne	1 tom
Matematyka Stosowana	1 tom

Znacznie rozszerzona w stosunku do pierwotnych zamierzeń objętość skryptu wynosi ponad 1000 stron powielonego maszynopisu. Na treść skryptu składają się prace poszczególnych fachowców przygotowane specjalnie dla naszego Kursu.

Skrypt jest wysyłany w postaci oprawnych tomów, które po przerobieniu Kursu stanowią mogą cenne uzupełnienie biblioteki technicznej każdego uczestnika.

Ogólny koszt Kursu wyniesie zł 240. — Koszt ten rozłożyliśmy na 6 równych rat miesięcznych przy dostarczaniu pierwszych części skryptu — następne części dostarczane będą z doliczeniem jedynie kosztów wysyłki.

Chcąc umożliwić większym rzeszom Kolegów wzięcie udziału w Kursie, rozszerzyliśmy zasięg uczestników i dalsze zgłoszenia przyjmowane są pod adresem: Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ — Warszawa, Mysia 3 lub SIT Przemysłu Chemicznego w Polsce, Zarząd Główny — Warszawa, Czackiego 3/5.

Biblioteka Cukrownika

- Kittel Z.: Wyżymanie i suszenie wysłdków, 1952, str. 50, zł 16.—  
Lękawski J.: Ogrzewanie i odparowywanie soków w cukrowni, 1951, str. 112, zł 6.50.  
Nowakowski B.: Odbiór buraków i wydobywanie soków, 1951, str. 136, zł 8.20.  
Peretiatkowicz E.: Burak cukrowy, jego składowanie i przechowywanie, 1950, str. 37, zł 3.—  
Pomarański A.: Chemiczne oczyszczanie soków, 1951, str. 86, zł 5.50.  
Zaleski J.: Suszenie, pakowanie i magazynowanie cukru białego, 1951, str. 94, zł 5.50.

Przemysł cukrowniczy

- Claasen H.: Krystalizacja cukru i tworzenie się melasy, tłum. z niem. A. Barzykowski, 1950, str. 188, zł 35.—  
Claasen H.: Fabrykacja cukru ze szczególnym uwzględnieniem strony praktycznej, tłum. z niem. T. Pietrzykowski i I. Dąbrowski, 1952, str. 383, zł 40.—  
Gołwin P. W.: Technologia cukrownictwa, tłum. z ros. T. Śliwiński, 1952, str. 385, zł 70.—  
Przepisy kontroli fabrykacji w cukrowniach i rafineriach (Instytut Cukrownictwa — praca zbiorowa), wyd. II, 1951, str. 229, zł 24.50.  
Silin P.: Praca aparatów dyfuzyjnych, tłum. z ros. J. Lewon, 1950, str. 65, zł 14.—

Biblioteka Planu Sześcioletniego

- Bartoszewicz S.: Materiały budowlane w Planie sześcioletnim, 1951, str. 71, zł 5.50.  
Borejko I.: Hutnictwo w Planie sześcioletnim, 1952, str. 75, zł 6.—  
Bryjak F., Zacharzewski B.: Metalurgia proszków w Planie sześcioletnim, 1951, str. 109, zł 8.—  
Golański H.: Wyższe szkolnictwo techniczne w Planie sześcioletnim, 1952, str. 107, zł 12.—  
Jaroszyński M.: Gospodarka komunalna w Planie sześcioletnim, 1951, str. 78, zł 6.—

- Fromer R.: Leśnictwo w Planie sześcioletnim, 1951, str. 72, zł 6.—  
Kamienny M.: Przemysł rybny w Planie sześcioletnim, 1951, str. 72, zł 10.—  
Knysz J.: Przemysł elektrotechniczny silnoprowadowy w Planie sześcioletnim, 1951, str. 87, zł 13.50.  
Krzywicki E.: Przemysł skórzany w Planie sześcioletnim, 1951, str. 80, zł 4.50.  
Minorski S.: Komunikacja lotnicza w Planie sześcioletnim, 1951, str. 44, zł 3.—  
Rabsztyn J.: Przemysł węglowy w Planie sześcioletnim, 1951, str. 95, zł 6.50.  
Schabiński S.: Przemysł drzewny w Planie sześcioletnim, 1951, str. 80, zł 7.50.  
Secomski K.: Inwestycje w Planie sześcioletnim, 1951, str. 78, zł 4.—  
Szpilewicz A.: Koksochemia w Planie sześcioletnim, 1951, str. 75, zł 10.—  
Wiślicki A.: Mechanizacja budownictwa w Planie sześcioletnim, 1952, str. 150, zł 13.—  
Wojnar J.: Przemysł naftowy w Planie sześcioletnim, 1951, str. 67, zł 4.50.

Bezpieczeństwo pracy

- Helbrecht J.: Liny i łańcuchy (wskazówki bezpieczeństwa i higieny pracy), 1952, str. 54, zł 5.—  
Lisiecki L.: Doraźna pomoc wypadkowa, 1951, str. 168, zł 8.—  
Roszkowski St.: Bezpieczeństwo pracy przy pędniach, 1952, str. 80, zł 10.—  
Sawaszyński J.: Przeciwnożarowe zaopatrzenie swodne, wyd. II, część I, 1950, str. 152, zł 9.—, część II, 1950, str. 336, zł 16.50, część III i IV, 1950, str. 203, zł 12.50.  
Sprzęt ochronny przy urządzeniach elektrycznych (Instrukcja tymczasowa dotycząca wymagań technicznych, badania, przechowywania i posługiwanie się sprzętem ochronnym), 1952, str. 65, zł 4.80.  
Niebrój S.: Rażenia elektryczne, 1951, str. 123, zł 16.50.  
Zieliński J.: Wiadomości z higieny pracy, 1952, str. 150, zł 12.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki.

K O M U N I K A T Y   N O T

Podajemy do wiadomości wszystkich Kolegów, że legitymacje członków stowarzyszeń technicznych NOT na rok 1952 są do odebrania w oddziałach stowarzyszeń.

Jednocześnie komunikujemy, że począwszy od 1.I.1952 r. wprowadzony został nowy system kwitowania składek członkowskich przez wklejanie do legitymacji odpowiednich znaczków.

Koledzy, którzy dotychczas nie odebrali nowych legitymacji, proszeni są o zgłaszanie się do swych oddziałów terenowych.