

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 6

CZERWIEC 1952

## T R E Ś C :

|                                                                                                                        | str. |                                                                                               | str. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| W. Świętosławski — Kontrola pracy kolumn destylacyjnych . . . . .                                                      | 273  | BIULETYN PLACÓWEK<br>NAUKOWO — BADAWCZYCH MPCHEM.                                             |      |
| St. Bretsznajder — Wykorzystanie dwutlenku siarki zawartego w rozcieńczonych przemysłowych gazach odlotowych . . . . . | 276  | W. Nowakowski — Kontrola badania jonitów w przemyśle . . . . .                                | 300  |
| H. Bojarska-Dahlig — Kwas nikotynowy . . . . .                                                                         | 285  | W. Wiekiera i W. Majewska — Elektrochemiczna metoda otrzymywania jodoformu wg PF II . . . . . | 305  |
| J. Urbański — O otrzymywaniu i zastosowaniu tlenku etylenu w przemyśle chemicznym . . . . .                            | 288  | ZE ŚWIATA . . . . .                                                                           | 309  |
| J. Próchnicki — Walczymy z awariami w przemyśle . . . . .                                                              | 296  | KRONIKA . . . . .                                                                             | 310  |
| Zb. Maraszkiewicz i J. Ordon — Normalizacja w służbie laboratorium . . . . .                                           | 298  | PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII                                                               |      |



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW  
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ



|                                                                                                                     | Стр.       |                                                                                                                                                            |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| В. Светославский — Контроль работы дистилляционных колонн . . . . .                                                 | 273        | The Working Control of Distillation Columns — by W. Świątosławski . . . . .                                                                                | 273        |
| Ст. Брэтшнайдер — Использование двуокиси серы в разбавленных промышленных газах . . . . .                           | 276        | Regeneration of Sulphur Dioxide from Dilute Industrial Flue Gases — by St. Bretsznajder . . . . .                                                          | 276        |
| Г. Боярская-Далиг — Никотиновая кислота . . . . .                                                                   | 285        | Nicotinic Acid — by H. Bojarska-Dahlig . . . . .                                                                                                           | 285        |
| Г. Урбанский — Получение и применение окиси этилена в химической промышленности . . . . .                           | 288        | Preparation and Application of Ethylene Oxide in Chemical Industry — by J. Urbański . . . . .                                                              | 288        |
| И. Прухницкий — Борьба с авариями в промышленности . . . . .                                                        | 296        | The Fight Against Damages in Industry — by J. Próchnicki . . . . .                                                                                         | 296        |
| Зб. Марашкевич и Г. Ордон — Нормализация в химической лаборатории . . . . .                                         | 298        | Standardization in Chemical Laboratory — by Zb. Maraszkievicz and J. Ordon . . . . .                                                                       | 298        |
| <b>БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b>                            |            | <b>BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY</b>                                                                                   |            |
| В. Новаковский — Простой метод определения обменной способности катионитов применяемых для смягчения воды . . . . . | 300        | A Simple Method of Determining the Capacity of Cation Exchangers for Water Softening . . . . .                                                             | 300        |
| В. Векера и В. Маевская — Электрохимический метод получения иодоформа . . . . .                                     | 305        | The Electrochemical Method of Obtaining Iodoform, which Corresponds to Requirement of the Polish Pharmacopea II — by W. Wiekiera and W. Majewska . . . . . | 305        |
| <b>ЗА РУБЕЖОМ . . . . .</b>                                                                                         | <b>309</b> | <b>FROM THE WORLD . . . . .</b>                                                                                                                            | <b>309</b> |
| <b>ХРОНИКА . . . . .</b>                                                                                            | <b>310</b> | <b>CHRONICLE . . . . .</b>                                                                                                                                 | <b>310</b> |
| <b>БИБЛИОГРАФИЯ.</b>                                                                                                |            | <b>BIBLIOGRAPHY</b>                                                                                                                                        |            |

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

Cena numeru 9— zł.

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

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

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

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

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

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

Podpisano do druku 3.VII.52 r. Obj. 3 ark. Nakład 2800 + 50 egz. Pap. druk. sat. V kl. A1 60 g.  
Zam. 1169. 3-B-20249. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, W-wa, Smolna 10.



## INŻYNIEROWIE I TECHNICY!

36 tysięcy absolwentów wyższych i średnich szkół technicznych kończy w roku bieżącym swe studia, aby jako młodzi inżynierowie i technicy stanąć w naszych szeregach do pracy produkcyjnej dla realizacji Planu 6-letniego.

Naszym obowiązkiem jest otoczyć ich serdeczną koleżeńską opieką, dbać o właściwy przydział pracy zapewniający pełne wykorzystanie ich wiadomości, możliwości stałego podnoszenia kwalifikacji dla jak najszybszego przejścia do pracy samodzielnej.

Wciągajcie młode kadry techniczne do pracy w kołach zakładowych NOT i w stowarzyszeniach branżowych.

## E R R A T A

W artykule T. Hoblera „Metoda sumowania oporów przenikania masy w dwu fazach, przy dyfuzji jednego składnika w obecności składników obojętnych“.

| Str. | Szpalta | Wiersz     | Zamiast                                             | Winno być                                             |
|------|---------|------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 226  | lewa    | 20 od dołu | "m"                                                 | m'                                                    |
| 226  | prawa   | 18 „       | $\frac{DC}{s}$                                      | $\frac{DC}{s} a$                                      |
| 226  | „       | 19 „       | $\frac{DP}{s RT}$                                   | $\frac{DP}{s RT} a$                                   |
| 228  | „       | 4 od góry  | $y_A^* = A x_A p$                                   | $y_A^* = A x_A^p$                                     |
| 230  | „       | 15 „       | $x_{A1}$ i $x_{A2}$ oraz między $x_{A2}$ a $x_{A2}$ | $x_{A1}$ i $x_{Az1}$ oraz między $x_{A2}$ a $x_{Az2}$ |
| 232  | lewa    | 2 „        | $\neq H_y \text{ const}$                            | $H_y \neq \text{const}$                               |
| 232  | prawa   | 16 „       | $p_{A2} = r_{A2} P = 0,176$                         | $p_{A2} = r_{A2} P = 0,1 \cdot 760$                   |
| 232  | „       | 20 „       | $\Delta \pi_{A1}$                                   | $\Delta \pi_{A2}$                                     |
| 233  | lewa    | 12 „       | wymiar: kmol/m <sup>3</sup>                         | kmol/m <sup>2</sup> godz, kmol/m <sup>3</sup>         |
| 233  | prawa   | 37 „       | skreślić: kmol A/kmol                               |                                                       |
| 233  | „       | 44 „       | kmol i/kmol                                         | kmol A/kmol                                           |
| 233  | „       | 52 „       | kmol A/kmol                                         | kmol i/kmol                                           |
| 233  | „       | 55 „       | kmol A/kmol                                         | kmol A/kmol i                                         |
| 234  | lewa    | 3—4 „      | $H_p = \frac{Y_A^*}{X_A}$                           | $H_Y = \frac{Y_A^*}{X_A}$                             |
| 234  | „       | 5—6 „      | $H_{ij} = \frac{P_A^*}{C_A}$                        | $H_p = \frac{p_A^*}{C_A}$                             |

W doniesieniu tymczasowym J. Wolfa str. 272 tytuł powinien brzmieć: „Synteza p-nitrofenonu“.



## PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Książki z dziedziny chemii i przemysłu chemicznego

- Brodski A.: Chemia fizyczna, tłum. z ros. W. Tomassi, tom II — Termodynamika chemiczna, część I — 1951, str. 115, zł 8.—, część 2 — 1951, str. 132, zł 8.—
- Chemia i technika (Komitet Redakcyjny pod przewodnictwem W. Świętosławskiego), tom V — Współczesne problemy inżynierii chemicznej, 1950, str. 784, zł 42.—, tom VI — Witaminy i hormony, 1950, str. 407, zł 50.—, tom VII — Związki wielkocząsteczkowe, 1950, str. 250, zł 16.80, tom VIII — Nowoczesne metody przerobu węgla, 1950, str. 472, zł 33.—, tom IX — Nowoczesne kierunki w chemii barwników, 1951, str. 403, zł 28.—, tom X — Osiągnięcia i problemy współczesnej chemii i technologii, 1951, str. 195, zł 10.50.
- Głogoczowski J.: Hel w gazach ziemnych, 1951, str. 12, zł 2.50.
- Ginzburg P.: Wskazówki dla obsługujących aparaturę syntezy amoniaku, tłum. z ros. J. Gosiewski, 1951, str. 108, zł 8.—.
- Karrer P.: Chemia organiczna, tom I, część I — Związki o funkcji jednowartościowej, tłum. zbiorowe z nim., 1951, str. 207, zł 20.—
- Klonowski Z.: Nowoczesne metody technologii lakierów, 1951, str. 212, zł 15.—.
- Korenman I.: Ilościowa mikroanaliza chemiczna, tłum. z ros. Z. Łosian, 1952, str. 372, zł 49.—.
- Kuster F.: Logarytmiczne tablice analityczne, tłum. z niem. Z. Januszkiewicz i W. Riedl, 1952, str. 254, zł 34.— (w oprawie).
- Landau St.: Zarys technologii gliceryny, 1952, str. 147, zł 16.—.
- Lehman G.: Pomiaru stężenia jonów wodorowych, tłum. z niem. Z. B., 1951, str. 191, zł 18.50.
- Macierewicz Z.: Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań (wg wykładów z lat 1946/47 i 1948/49 na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniw. Warsz.), 1951, str. 125, zł 30.—.
- Mazur M.: Suszenie podczerwienią w przemyśle chemicznym, 1951, str. 44, zł 5.—.
- Pajewski K.: Technologia i technika malarsko-lakierownicza, tom I — Barwidła, wyd. II, 1951, str. 224, zł 20.—.
- Poradnik koksochemika (praca zbiorowa pod redakcją T. Kozłowskiego), tom I (Dział ogólny. Dział technologiczny, część I — Koksownictwo), 1951, str. 640, zł 100.—, tom II, zeszyt I (Dział technologiczny, część II — Gazownictwo), 1951, str. 300, zł 45.—.
- Riedl R.: Urządzenia i ruch gazowni, tłum. z czeskiego L. Obidowicz i J. Czaplicka, 1952, str. 588, zł 80.—.
- Selektywna rafinacja i odparafinowanie olejów smarowych (zleceniodawca: Ministerstwo Górnictwa), 1951, str. 61, zł 16.—.
- Siekowanow S.: Krótki zarys procesu karbonizacji przy produkcji sody kalcynowanej, tłum. z ros. I. Płoński, 1951, str. 81, zł 18.—.
- Smiałowski M., Foryst J.: Korozja metali i jej skutki, 1951, str. 37, zł 1.50.
- Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, tom II, wyd. II, 1952, str. 370, zł 51.—.
- Szenker R.: Ważniejsze zadania technika ruchu oddziały wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego, 1952, str. 166, zł 18.—.
- Technologia kwasu siarkowego, tom I — Prażalnia (praca zbiorowa), 1951, str. 262, zł 80.—.
- Turski J. S., Demel Cz., Gierlach J., Tarchalski B.: Barwienie barwnikami bezpośrednimi (chemia stosowana), 1952, str. 259, zł 68.—.
- Wołoszyn S.: Wykaz materiałów stosowanych do wyrobu urządzeń odpornych na korozję, 1952, str. 142, zł 14.—.
- Zawadzki J.: Technologia chemiczna nieorganiczna, część I, wyd. II, 1951, str. 418, zł 30.—.
- Zasławski Z.: Wskazówki dla obsługujących filtry w zakładach sodowych, tłum. z ros. K. Piętka, 1952, str. 50, zł 4.—.

### Prace naukowo-badawcze Głównego Instytutu Naftowego

- Chajec W.: Kontrola zamknięcia wód wglębnych metodą barwienia, 1952, str. 10, zł 3.60.
- Czajkowska J.: Badanie ilów, 1952, str. 17, zł 8.50.
- Kuropieska J.: Próby odparafinowania eleju za pomocą dwuchlorostanu w zastosowaniu do surowców przerabianych w kraju. Mosierski H.: Kwasy i ługi odpadkowe z rafinacji produktów naftowych. Szwed Wł.: Środki zwilżające, pieniące i emulgujące z przetworów naftowych, 1952, str. 36, zł 16.40.
- Lubicz Sulimirski S., Strzetelski J.: Doświadczalny geochemiczny pomiar powierzchniowy z zastosowaniem oznaczania bitumicznego i gazowego. Szura T.: Oznaczania lekkich węglowodorów w zastosowaniu do poszukiwań złóż naftowych, 1951, str. 16, zł 4.—.
- Stec A.: Propan i butan w polskich gazach ziemnych, 1952, str. 18, zł 5.10.

### Książki z dziedziny przetwórstwa paliw naturalnych.

- Mielnikowa B.: Paliwa płynne i silnikowe, wyd. II, 1951, str. 316, zł 23.—.
- Roga B., Wnękowska L.: Analiza paliw stałych, 1952, str. 495, zł 90.—.
- Tabela polecająca oleje, smary i paliwa do samochodów, motocykli i ciągników, instrukcja Centrali Produktów Naftowych, 1951, str. 17, zł 2.40.
- Wilk Z.: Gaz ziemny, 1952, str. 654, zł 105.—.
- Woysław G., Jagodziński Z.: Technika i gospodarka smarownicza w przemyśle, 1951, str. 380, zł 50.—.
- Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki.

Do nabycia w księgarniach technicznych  
Domu Książki



## Kontrola pracy kolumn destylacyjnych

W. Świątosławski

Stwierdzono, że próbne destylacje wykonane w aparacie *Englera* mogą dać przy odpowiedniej ich interpretacji podstawę do kontrolowania przebiegu destylacji na kolumnach zarówno przemysłowych, jak też półtechnicznych i laboratoryjnych. W tym celu notuje się trzy temperatury  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $t_c$ , odczytane, gdy do odbieralnika przeszło 5%, 50% i 95% badanej próbki. Na osi rzędnej krzywej ( $v\%$ ,  $t$ ) oznacza się odpowiednie punkty. Obserwuje się asymetrię górną, gdy  $t_c - t_b > t_b - t_a$  oraz dolną, gdy  $t_c - t_b < t_b - t_a$ . Jeżeli  $t_b - t_a = t_c - t_b$ , osiąga się w kolumnie stan zbliżony do stanu równowagi. Drugą bardziej dokładną metodą kontroli jest zbadanie w ebuliometrze różnicowym różnicy  $\Delta t$  pomiędzy temperaturą wrzenia  $t_1$  i skroplenia pary  $t_2$  badanej frakcji.

Интерпретация данных полученных при дистилляции фракции в приборе Энглера дает возможность контролирования правильного действия технических и лабораторных дистилляционных колонн. С этой целью означают три температуры:  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $t_c$  отвечающие 5, 50 и 95 процентам собранных фракции. Различают симметрический ( $t_c - t_b = t_b - t_a$ ) и несимметрический характер если  $t_c - t_b \geq t_b - t_a$  пробы Энглера. Дифференциальный эбулиометр дает также ценные указания правильного или неправильного действия дистилляционных колонн.

It has been shown that a certain interpretation of the data obtained when carrying out a series of distillations of samples in a standard *Engler* apparatus permits to discover any irregularity in the run of any type of the distillation column. It is suggested that three temperatures:  $t_a$ ,  $t_b$  and  $t_c$  should be noticed. They should correspond to 5, 50 and 95 percent of the liquid collected in the receiver.  $t_c - t_b$  equal to  $t_b - t_a$  means that the state of equilibrium is established in the column. If  $t_c - t_b > t_b - t_a$  the less volatile components penetrate through the column and are collected in the receiver (upper asymmetry). On the contrary, if  $t_c - t_b < t_b - t_a$  is noticed, the fraction collected contains an excess of more volatile components (lower asymmetry). A similar even more precise control may be carried out by examining the samples collected in a differential ebulliometer with standardised dimensions.

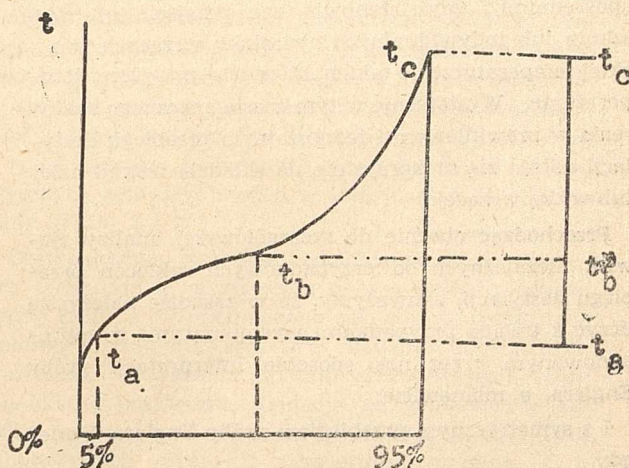
### Wstęp

Bezpośrednie badania przebiegu destylacji na kolumnach technicznych, półtechnicznych i laboratoryjnych wykazały możliwość wprowadzenia dwóch metod kontroli pracy kolumny. Obydwa sposoby zostały wypróbowane w czasie pracy kolumn w ruchu fabrycznym, a jeden z nich prostszy i łatwiejszy do stosowania wprowadzony został na jednym z zakładów koksochemicznych do kontroli ruchu fabrycznego.

### 1. Analiza przebiegu destylacji na podstawie prób Englera

W czasie destylacji na kolumnie technicznej o działaniu nieciągłym pobierane są zazwyczaj próbki latornianie, które poddaje się destylacji w znormalizowanym przyrządzie Englera. Dotychczas ograniczano się wyłącznie do porównywania ze sobą liczb uzyskiwanych w toku wykonywania takich kolejnych destylacji nie wyciągać z nich żadnych wniosków o należytnym lub nieprawidłowym przebiegu destylacji. Można jednak dojść do cennych wskazówek w sposób następujący. Należy wynotować z uzyskanych danych w każdej próbie Englera trzy temperatury:  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$ , odpowiadające 5, 50 i 95 procentom objętościowym wydostawianej cieczy. Na rys. 1 przedstawiony jest wykres krzy-

wej ( $v\%$ ,  $t$ ) uzyskanej w wyniku destylacji próbki w przyrządzie Englera. Obok wykresu krzywej destylacji umieszczona jest linia pionowa, na której odnotowano rzuty wyżej wspomnianych temperatur:  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$ .

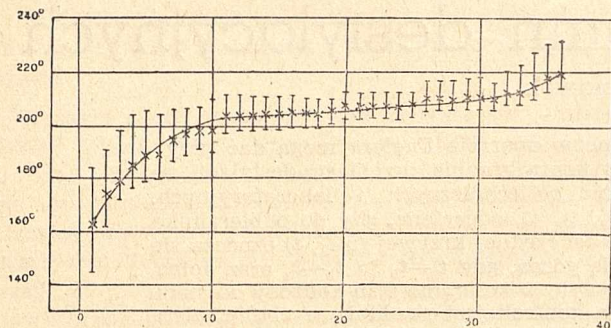


Rys. 1. Przebieg krzywej  $t_a, t_c$  uzyskanej w przyrządzie Englera. Na pionowej, umieszczonej w prawej części wykresu punkty  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$  odpowiadają rzutom temperatur, w których zanotowano 5%, 50% i 95% prze-destylowanej cieczy.



Z chwilą ukończenia destylacji wykreśla się krzywą ( $v\%$ ,  $t$ ), notując na osi odciętych objętości tych frakcji, dla których pobierano próbki latarniane. Przez te punkty przeprowadza się linie pionowe i na nich notuje się temperatury  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$  zaobserwowane dla poszczególnych frakcji w czasie wykonania próby Englera.

Na rys. 2 przedstawiony jest przebieg destylacji, wykonanej na instalacji technicznej.



Rys. 2. Krzywa destylacji oleju. Dla każdej frakcji podano trzy temperatury  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$  uzyskane podczas badania próbki latarnianej za pomocą aparatu Englera. Krzyżki odpowiadają temperaturze  $t_b$ , dolna kreska —  $t_a$  a górna kreska —  $t_c$ .

Rzut oka na wykres wystarczy, aby zaobserwować nieprawidłowości w przebiegu destylacji oraz szczególne cechy charakteryzujące początkowe, środkowe i końcowe jej stadia. Zaczniemy od zanotowania odchyleń od prawidłowego przebiegu destylacji. Dla uproszczenia przyjmijmy, że temperatury  $t_b$ , oznaczone na wykresie krzyżykami, są bliskie do rzeczywistych temperatur wrzenia zebranej frakcji. Łącząc zatem wszystkie krzyżyki uzyskamy na ogół dość prawidłowy jej kształt z wyjątkiem kilku miejsc odpowiadających temperaturom wrzenia frakcji 6 i 10, 25, 31 (za niskie) oraz frakcji 20, 26, 32 (za wysokie). Punkty te wskazują, że w czasie destylacji miały miejsca zakłócenia, nieszkodliwe zresztą dla przebiegu destylacji. Zaznaczyć należy, że obok takich nieszkodliwych zaburzeń mogą powstawać inne bardziej zakłócające należyte rozdzielanie frakcji. Dotyczy to zwłaszcza tych momentów, w których się zbiera frakcje zwane często „pośrednimi“, gdyż stanowią one przejście od mieszanin lub indywidualnych związków wrzących w niskiej temperaturze do takich, które wrą w wyższej temperaturze. Wystąpienie w tym czasie znacznego zakłócenia w prawidłowym i jednostajnym przebiegu destylacji odbija się niekorzystnie na składzie frakcji niżej lub wyżej wrzącej.

Przechodząc obecnie do szczegółowszej analizy zjawisk niezależnych od przypadkowych zakłóceń przebiegu destylacji, zauważymy, że w zasadzie należy się liczyć z trzema przypadkami występującymi w proponowanym przez nas sposobie interpretacji próby Englera, a mianowicie:

I z symetrycznym przebiegiem próby Englera, a więc gdy

$$t_b - t_a = t_c - t_b,$$

II z asymetrią górną próby Englera, a więc gdy

$$t_b - t_a < t_c - t_b,$$

III z asymetrią dolną próby Englera, a więc gdy

$$t_b - t_a > t_c - t_b.$$

Doświadczenia nasze wykazały, że typowym, najczęstszym przypadkiem jest występowanie asymetrii górnej (II). Związany on jest z przechodzeniem do odbieranej frakcji składników wyżej wrzących. Jest to uzależnione przede wszystkim od nieosiągnięcia stanu równowagi ciecz-para na poszczególnych półkach kolumny. Wynika ono bądź to ze zbyt szybkiego przebiegu destylacji, bądź też ze zbyt niskiego stopnia deflegmacji (zbyt mały odciek flegmy skierowanej z powrotem do kolumny), czasem zaś z powodu wadliwej pracy deflegmatora. Ponieważ, z małymi wyjątkami, stan równowagi na poszczególnych półkach kolumny nie bywa nigdy osiągnięty, zadaniem kierownika wytwórni jest ustalenie, jaki stopień asymetrii prób Englera jest dopuszczalny dla danego typu destylacji przemysłowej.

Wracając do wykresu przedstawionego na rys. 2, możemy spostrzec, że przebieg tego typu krzywej destylacji rozbity być może na trzy części. W pierwszej (od 1 do 10 frakcji włącznie) oraz w ostatniej (od 26 do końca) występuje bardzo wyraźna asymetria górna związana oczywiście z przenikaniem do oddestylowanych frakcji składników wyżej wrzących. W części środkowej (od 10 do 25 włącznie) występuje również asymetria górna próby Englera, ale nie tak wielka, jak w okresie początkowym i końcowym. Prowadząc destylację ma za zadanie powzięcie decyzji, czy rozporządza środkami zmniejszenia znacznego przenikania wyżej wrzących składników w początkowym i końcowym okresie destylacji, czy też musi się pogodzić z istniejącym stanem rzeczy i w inny sposób rozwiązać sprawę dalszej przeróbki frakcji zebranych w warunkach niezbyt korzystnych. Co się zaś tyczy frakcji zbieranych w części środkowej destylacji, to wskazówki, jakie otrzymujemy z analizy prób Englera, mogą być dla kierującego destylacją bardzo cenne. W rozpatrywanym przypadku jest rzeczą zrozumiałą, że technolog skłonny będzie zebrać wszystkie frakcje od 11 do 25 włącznie do jednego zbiornika w celu dalszego jej przerobu. Otóż w tym przypadku można dopuścić, aby w tej części prowadzono destylację z prędkością dość znaczną. Jest bowiem rzeczą obojętną, czy składniki wrzące nieco wyżej zebrane będą np. we frakcji 16 czy też 17 lub 18, gdyż wszystkie te frakcje będą ze sobą połączone do dalszej przeróbki.

Asymetria dolna próby Englera spotykana bywa rzadziej w destylacjach przemysłowych. Obserwujemy ją w destylacjach nieciągłych najczęściej wówczas, gdy mieszanina zawiera duży nadmiar składników niżej wrzących. Powiększenie stopnia deflegmacji i zmniejszenie prędkości destylacji może asymetrię dolną znacznie zmniejszyć lub nawet całkowicie ją usunąć, zwłaszcza w czasie zbierania frakcji głównych. We frakcjach pośrednich przy przejściu od jednego poziomu krzywej destylacji na drugi obserwujemy zazwyczaj przejście dość gwałtowne od asymetrii dolnej do górnej. Taką frakcją pośrednią korzystnie jest zbierać oddzielnie i dołączać ją do następnej szarży. Postępowanie takie praktykuje się często w destylarniach. Wyzyskanie zaś prób Englera w sposób przez nas polecony ułatwia kierującemu destylacją wybranie warunków optymalnych wydzielania odpowiednich frakcji w celu dołączenia ich do szarż następnych.



2. Badanie przebiegu destylacji na kolumnach laboratoryjnych i półtechnicznych. W Zakładzie Chemii Fizycznej U. W. oraz w Zakładzie Fizykochemicznym Instytutu Chemii Ogólnej prowadzone są od pewnego czasu destylacje z jednoczesnym badaniem frakcji za pomocą małego zmodyfikowanego przyrządu Englera przedstawionego na rys. 3. Wspomnieć należy, że autor tego artykułu opisał w latach 1930 i 1931 dwie modyfikacje przyrządu Englera. Odsyłając czytelnika do odpowiednich publikacji (1) przedstawiamy na rys. 3 typ uproszczony w porównaniu z dawniej opisanymi.



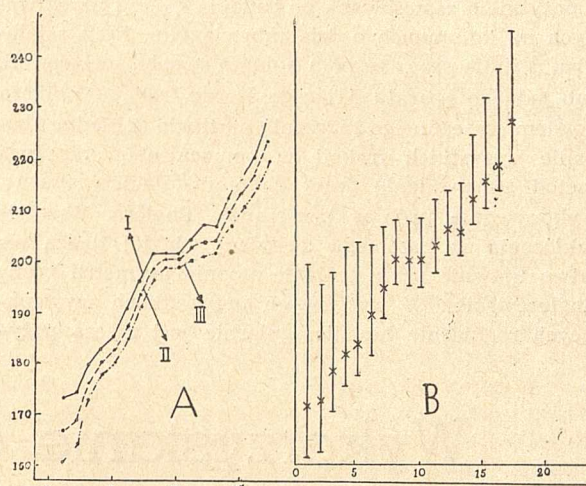
Rys. 3. Zmodyfikowany mały przyrząd Englera o pojemności 25–30 ml. zaopatrzony w kran K. Ilość cieczy przeddestylowanej oznaczamy, znając pojemność rurki łącznikowej, a i z tego jaką ilość razy została ona napełniona.

Istotną cechą wszystkich tych przyrządów jest możliwość dokładnego ustalania temperatur skroplenia par przy zamkniętym kranie K, a więc w określonym stanie równowagi pomiędzy składem cieczy i temperaturą skroplenia pary. Temperaturę tę oznaczamy wówczas, gdy zapełni się zbiorniczek *a* łączący rurkę środkową *b* z kranem. Po ustaleniu się temperatury skroplenia otwiera się na chwilę kranik K i wypuszcza ciecz zebraną w *a*, następnie wykonuje się nowe oznaczenie temperatury skroplenia par po ustaleniu się nowego stanu równowagi itd. Aby nie przewlekać doświadczenia ustala się przy kranie zamkniętym dokładnie temperatury odpowiadające przeddestylowanym ilościom 5%, 50% i 95% w ten sposób, aby oznaczyć poszukiwane wartości  $t_w$ ,  $t_b$  i  $t_c$  (rys. 1).

Stwierdzono np., że po przeprowadzonej rektyfikacji 360 klg frakcji 140–240°C krajowej benzyny na 30 półkowej nieciągłej kolumnie półtechnicznej uzyskano osiem frakcji i około 40 litrów pozostałości. Wszystkie frakcje z wyjątkiem pierwszej wykazywały nieznaczną asymetrię górną próby Englera. Gdy następnie użyto 1200 g frakcji zebranej (np. w granicach od 190 do 200°C lub od 200 do 210°C) do destylacji na kolumnie laboratoryjnej przy stosowaniu stopnia deflegmacji 10:1, zebrano frakcje wykazujące niemal zupełną symetrię próby Englera. Zmniejszając stopień deflegmacji można byłoby oczywiście ustalić warunki pojawiania się tego czy innego stopnia asymetrii górnej próby Englera i w ten sposób ustalić, jak pracować powinna kolumna przemysłowa.

3. Zastosowanie ebulliometru różnicowego do badania przebiegu destylacji prowadzonych w ruchu fabrycznym. Korzystając ze sposobności badania przebiegu destylacji na kolumnach nieciągłych przemysłowych wykonano szereg badań, w których porównywano wyniki prób Englera z pomiarami ebulliometrycznymi. W

tym celu użyto ebulliometru stosowanego do badania stopnia czystości indywidualnych substancji i ich azeotropowych mieszanin.



Rys. 4. Destylacja oleju na kolumnie przemysłowej. Krzywa I odpowiada wartościom  $t_b$  w próbie Englera, krzywa II odpowiada temperaturom wrzenia zmierzonym w ebulliometrze różnicowym, krzywa III temperaturom skroplenia par w tym ebulliometrze. Na wykresie B podany przebieg krzywej destylacji. Krzyżyki odpowiadają temperaturom  $t_b$  oznaczonym w próbie Englera, górne i dolne poziome podają wartość  $t_a$  i  $t_c$  oznaczone również w próbie Englera.

Rysunku przyrządu i sposobu wykonywania pomiarów nie podajemy, gdyż czytelnik łatwo je znajdzie w jednym z podanych źródeł (2). Przypominamy, że w pomiarze ebulliometrycznym mierzy się rzeczywistą temperaturę wrzenia badanej cieczy oraz temperaturę skroplenia par po przejściu tej pary przez krótką przestrzeń deflegmującą. Na rys. 4 przytaczamy wyniki pomiarów ebulliometrycznych 17 prób latarnianych (krzywe II i III) wraz z temperaturami  $t_b$  (50% destylatu) uzyskanymi w znormalizowanym przyrządzie Englera. W prawej części rys. 4 przytoczony jest wykres wskazujący na charakter zmian temperatur  $t_w$ ,  $t_b$  i  $t_c$  uzyskanych w próbach Englera. Jak widać krzywa I przebiega nieco ponad krzywą II, która odpowiada temperaturom wrzenia frakcji w ebulliometrze. Poza tym szczególnie charakter wszystkich trzech krzywych jest podobny z wyjątkiem tych miejsc, w których zaznaczały się zakłócenia w prawidłowym przebiegu destylacji. Rozchodzenie się punktów  $t_b$  i temperatur  $t_1$  (wrzenia) i  $t_2$  (skroplenia) notowanych w pomiarach ebulliometrycznych zauważyć można w samym początku destylacji (frakcje 1 i 2).

Doświadczenia powyższe wskazują na to, że dla celów technicznych wystarczają dobrze przeprowadzone próby Englera. W przypadkach zaś, gdy się ustala bieg kolumn nieciągłych oraz przy badaniu optymalnych warunków wyzyskania kolumn przemysłowych może się okazać pożyteczne zbadanie na ebulliometrze nie tylko krzywej wrzenia zbieranych frakcji, ale także zanotowanych różnic  $\Delta t$  temperatur wrzenia  $t_1$  i skroplenia  $t_2$ . Rzecz prosta, że nienormalnie duża asymetria uzyskiwana w próbach Englera jest ściśle związana z występowaniem znacznych różnic  $\Delta t = t_1 - t_2$  na ebulliometrze.

4. Kontrola pracy kolumn o działaniu ciągłym. Zarówno próby Englera i odpo-



wiednia interpretacja wyników w nich uzyskanych, jak badania ebulliometryczne temperatur wrzenia  $t_1$  i skroplenia  $t_2$ , względnie różnicy  $\Delta t = t_1 - t_2$  mogą być z pożytkiem zastosowane do badania frakcji uzyskiwanych na kolumnach o działaniu ciągłym. Przy ustalonym reżimie pracy zespołu kolumn ze sobą sprzężonych lub jednego aparatu dającego szereg frakcji, nabiera bowiem szczególnego znaczenia możliwie dokładne zbadanie wszystkich frakcji za pomocą obu opisanych metod. Po ustaleniu pracy danej instalacji wystarczy wykonywanie prób w przyrządzie Englera. Wszelkie zakłócenia w przebiegu destylacji ciągłej dadzą się łatwo ujawnić przez badanie stopnia asymetrii próby Englerowskiej. W wątpliwych przypadkach występujących regularnie lub nieregularnie jest rzeczą poży-

teczną uzupełnić uzyskane dane przez wykonanie pomiarów ebulliometrycznych.

5. Uwagi końcowe. Rozpoczęte w Zakładzie Chemii Fizycznej UW badania nad porównywaniem wyników uzyskanych za pomocą prób Englera i pomiarów ebulliometrycznych prowadzone są nadal w nadziei, że uzyskane wyniki ułatwią analizę pracy kolumn przemysłowych różnego typu i przeznaczenia.

#### Literatura

1. W. Świętosławski. Roczniki Chem., **10**, 472 (1930). ibid. **11**, 543 (1931).
2. W. Świętosławski, „Ebullimetria“ str. 12, 60 — 68, Warszawa, (1935).

## Wykorzystanie dwutlenku siarki zawartego w rozcieńczonych przemysłowych gazach odlotowych

St. Bretsznajder

Przedstawiono obecny stan zagadnienia odzyskiwania dwutlenku siarki z rozcieńczonych gazów odlotowych instalacji przemysłowych oraz z gazów spalinowych siłowni. Omówiono szczegółowiej schematy pracy według kilku metod, wypróbowanych już w skali półtechnicznej oraz zalety i wady różnych sposobów pracy.

Рассмотрены современные проблемы использования двуокиси серы из разбавленных отходящих газов промышленных установок и из дымовых газов электростанций. Рассмотрены более подробно схемы работы на основании нескольких уже испытанных методов в политехническом масштабе и показаны преимущества и недостатки разных способов ведения этих операций.

A survey of actual situation of the problem of sulphur dioxide regeneration from industrial flue gases and gases derived from power plants has been given. Some methods examined on a pilot plant scale, their advantages and disadvantages have been discussed in detail.

Wraz z rozwojem przemysłu chemicznego wzrasta zużycie jednego z podstawowych produktów pośrednich, jakim jest kwas siarkowy. Równocześnie wyczerpują się zasoby siarki i pirytu, dwóch surowców, na których dotychczas w największej mierze opiera się produkcja kwasu siarkowego; stąd dążenie do wykorzystania dostępnych, lecz znacznie trudniejszych do przeróbki, surowców, jakimi są np. gips, anhydryt, kizeryt, mirabilit a także gazów przemysłowych zawierających związki siarki<sup>1)</sup>. Dziś przemysł odczuwa dotkliwy brak surowców siarkowych, równocześnie zaś wraz z odprowadzanymi do atmosfery gazami odlotowymi siłowni, hut i fabryk chemicznych uchodzą nie wykorzystane tak znaczne ilości dwutlenku siarki, że siarka w nich zawarta wystarczylaby całkowicie na pokrycie zapotrzebowania światowego tego ważnego surowca. Jako przykład mogą służyć Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, gdzie rocznie traci się bezpowrotnie 5,5 mln. ton siarki w postaci ubogich gazów odlotowych procesów hutniczych<sup>2)</sup>. Nie mniej ważnym od gazów hutniczych źródłem siarki są gazy spalinowe ze spalania paliw stałych, przede wszystkim węgla kamiennego, poza tym również brunatnego. Jak dotąd, siarkę zawartą w paliwie poddanym procesom suchej destylacji (w gazowniach, koksowniach i wytłewniach),

względnie zgazowaniu w generatorach, częściowo odzyskuje się w instalacjach odsiarczania gazów; w Niemczech np. około 8% siarki, zawartej w paliwie, odzyskuje się tą drogą. Ponad 9/10 całej ilości siarki paliw stałych traci się w postaci gazów spalinowych zawierających zaledwie 0,1 — 0,3% SO<sub>2</sub>. To właśnie małe stężenie dwutlenku siarki w gazach uniemożliwia, jak dotąd, jej rentowne wykorzystanie.

Poza względami natury ekonomicznej (brak siarki) również inne bardzo ważne czynniki przemawiają za stosowaniem procesu odsiarczania rozcieńczonych gazów przemysłowych. Jak wiadomo, dwutlenek siarki działa silnie, niszcząc roślinność. Według Wislicenusa<sup>3)</sup> już stężenie 1 część SO<sub>2</sub> w 5000 cz. powietrza jest szkodliwe dla roślinności; jest to stężenie bardzo małe, jeśli zważyć, że stężenie wyczuwalne powonieniem jest 6-krotnie wyższe. Szczególnie dotkliwe szkody będące następstwem działania SO<sub>2</sub> wynikają z niszczenia w glebie drobnoustrojów, które powodują procesy rozkładu substancji organicznych i tworzenie się substancji humusowych, co prowadzi do wyjałowienia gleby. Owe niskie stężenia SO<sub>2</sub>, jak stwierdzono, w sposób bardzo wyraźny obniżają przyrost masy drzewnej w lasach, urodzaje kartofli, zmniejszają wartość cukru w burakach cukrowych itd.



Zazwyczaj nie docenia się wpływu obecności dwutlenku siarki w powietrzu na procesy korozji metali. Wpływ ten jest ogromny, a wynika głównie z chemicznego oddziaływania kwasu siarkowego, tworzącego się przez utlenienie  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  tlenem powietrza, jak też jest skutkiem zwiększenia się przewodnictwa roztworu korodującego, zawierającego rozpuszczony elektrolit, nierównomiernego stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w różnych miejscach roztworu i powstawania ogniw lokalnych przyspieszających korozję. Proces utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek jest katalizowany przez związki żelaza zawarte w lotnym popiele unoszonym wraz z gazami. W fazie gazowej omawiany wpływ katalityczny jest nieznaczny, natomiast z chwilą skroplenia się pary wodnej i utworzenia mgły następuje szybkie utlenienie kwasu siarkawego do siarkowego w obecności soli żelazowych powstałych przez rozpuszczenie się w kwasie zawartego w popiele żelaza<sup>4)</sup>. Że nie są to procesy bez znaczenia, świadczy obliczenie podane przez Szelejchowskiego<sup>5)</sup>, który obliczył, że np. w Charkowie na  $1 \text{ km}^2$  w ciągu roku z deszczami spada 63 tony kwasu siarkowego. W pobliżu siłowni o mocy 25000 kW stężenia kwasu w atmosferze są niepomiarowo większe — w odległości 1 km od siłowni w opadzie rocznym przypada  $875 \text{ t H}_2\text{SO}_4/1 \text{ km}^2$ , w odległości 2 km — 500 t itd. Dach żelazny lub cynkowy w tych warunkach trwa zaledwie 4,5 — 8 lat.

Z drugiej strony wprowadzenie procesów odzyskiwania dwutlenku siarki z atmosfery w postaci stężonego  $\text{SO}_2$  nie tylko umożliwi pokrycie deficytu ważnego surowca, jakim jest siarka, nie tylko zmniejszy szkody, jakie wśród roślinności oraz wskutek korozji wyrządza dwutlenek siarki, ale pozwoli w wielu przypadkach zintensyfikować nasze procesy przemysłowe. Przykładem takiej intensyfikacji może służyć instalacja do wytwarzania kwasu siarkowego w Trail (Kanada), której zdolność produkcyjna wzrosła z 35 ton  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na dobę na 200 t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na dobę po przestawieniu produkcji z rozcieńczonych gazów na stężony  $\text{SO}_2$ , uzyskiwany drogą wymywania  $\text{SO}_2$  z ubogich gazów odpadkowych<sup>6)</sup>.

Gazy zawierające dwutlenek siarki według jego zawartości procentowej można zaliczyć do 4 grup:

1) Gazy o zawartości powyżej 5%  $\text{SO}_2$ ; przeróbka tych gazów na kwas siarkowy jest procesem znanym i nastrocza trudności.

2) Gazy o zawartości 3,5 — 5%  $\text{SO}_2$ ; wytwarzanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z takich gazów jest możliwe, jednak proces jest kosztowny, a często nieopłacalny.

3) Gazy o zawartości 1,0 — 3,5%  $\text{SO}_2$ ; do tej również grupy należy zaliczyć gazy zimne, mokre lub o zmiennym stężeniu dwutlenku siarki. Wytwarzanie kwasu siarkowego z gazów takich na ogół jest nieopłacalne, natomiast znane są opłacalne metody odzyskiwania  $\text{SO}_2$  przez absorpcję w odpowiednich rozpuszczalnikach.

4) Gazy o zawartości poniżej 1%  $\text{SO}_2$  (w szczególności gazy spalinowe zawierające 0,10 — 0,30%  $\text{SO}_2$ ) stanowią nieomal nieograniczony zapas związków siarki, którego wykorzystanie nastrocza wciąż jeszcze nieprzezwyciężone trudności z ekonomicznego punktu widzenia.

W referacie zajmę się omówieniem tylko ostatnich dwóch zagadnień wymienionych w punktach 3 i 4.

Problem przeróbki gazów zawierających 3,5 — 1%  $\text{SO}_2$  jest znany i był już przed dwoma laty dość obszernie omawiany na łamach naszej prasy fachowej, dlatego wspomnę tylko bardzo krótko o odpowiednich metodach<sup>7, 8, 9, 10)</sup>.

Spośród kilku znanych metod wymienić należy:

1) Wymywanie  $\text{SO}_2$  wodą wymaga stosowania wielkich ilości wody absorbującej, zużycia zatem wielkich ilości pary na ogrzewanie roztworu celem odpędzenia  $\text{SO}_2$  oraz dużo energii na pompowanie cieczy absorbującej. Metoda ta jest opłacalna, gdy w gazach jest co najmniej 3%  $\text{SO}_2$ ; gazy po wymyciu wodą zawierają jeszcze dużo niezaabsorbowanego dwutlenku siarki.

2) Absorpcja dwutlenku siarki w mieszaninach amin aromatycznych z wodą (ksylidyny, toluidyny oraz zasad pirydynowych) jest metodą znaną pod nazwą „sulfidynowej“<sup>11)</sup>. Najlepiej absorbuje m-ksylidyna (1,3-dwumetylo — 4 aminobenzol) izomer stanowiący około 60% ksylidyny technicznej<sup>7)</sup>. Wspomniane mieszaniny posiadają zdolność absorbowania bardzo dużych ilości dwutlenku siarki i łatwego wydzielania go po ogrzaniu do temperatury wrzenia. Dzięki temu operuje się stosunkowo niewielką objętością cieczy absorbującej, zatem koszty energii cieplnej i mechanicznej nie są nadmierne (jeżeli gazy nie są bardzo rozcieńczone). Na kosztach produkcji ciąży jednak koszt drogiego odczynnika absorbującego (pewne straty ksylidyny są nieuniknione) oraz koszt sody używanej do regeneracji tej części amin, które wiążą się trwale z kwasem siarkowym powstającym wskutek zjawiska utleniania tlenem powietrza kwasu siarkawego na siarkowy w trakcie absorpcji.

Metoda ma tę wadę, że absorbent jest wrażliwy na działanie pewnych związków (np. COS) i łatwo może ulec zniszczeniu<sup>12)</sup>.

Ponieważ metoda sulfidynowa jest znana i stosowana w jednej z fabryk krajowych, nie ma potrzeby jej omawiać.

3) Absorpcja dwutlenku siarki roztworem zasadowego siarczanu glinu: Proces ten, opracowany przez Imperial Chemical Industries Ltd<sup>13)</sup> znalazł pewne przemysłowe zastosowanie. Środkiem absorbującym jest roztwór zasadowego siarczanu glinu otrzymany przez rozpuszczenie wodorotlenku glinowego w roztworze siarczanu glinowego. W porównaniu z procesem sulfidynowym zaletą tej metody jest niska cena absorbującego roztworu, co zostaje jednak okupione jego mniejszą zdolnością absorbującą. Objętość cieczy (a więc i zużycie ciepła i energii mechanicznej) jest w przypadku absorpcji za pomocą zasadowego siarczanu glinu blisko dwukrotnie większa, niż w procesie sulfidynowym.

W związku z pracami nad nową metodą otrzymywania tlenku glinu z glin, autor referatu przeprowadził dość obszerne badania nad układem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>14)</sup> oraz procesem absorpcji dwutlenku siarki w roztworze zasadowego siarczanu glinu; w szczególności interesowała nas kinetyka utleniania siarczyny na siarczan w trakcie absorpcji<sup>15)</sup>. Jak wiadomo, proces ten komplikuje metodę i zmusza do regenerowania roztworu absorbującego, co według patentów I.C.I. osiąga się przez dodatek sody, zaś wg. Lurgie za pomocą wodorotlenku glinowego.

Nasze badania wykazały, że jako środek absorbujący nadają się bezpośrednio roztwory uzyskiwane przez lu-



gowanie gliny kalcynowanej kwasem siarkowym w odpowiednich warunkach; również regeneracja absorbentu tą drogą udaje się dobrze, co wydatnie upraszcza metodę i obniża jej koszt<sup>16)</sup>.

Według M. K a t z a<sup>7)</sup> wyniki instalacji pracujących omawianym sposobem (fabryki Billingham, Imatra, Manchester) dowodzą, że 1% SO<sub>2</sub> jest dolną granicą stężenia gazu, przy którym metoda jest jeszcze opłacalna.

Głównym zagadnieniem, które powinno przyciągnąć uwagę chemików pracujących nad wykorzystaniem dwutlenku siarki z ubogich gazów przemysłowych, jest znalezienie opłacalnej metody przerabiania gazów zawierających poniżej 1% SO<sub>2</sub>.

Wiele uwagi temu zagadnieniu poświęca się od dawna w Związku Radzieckim. W r. 1937 w Naukowym Instytucie Nawozów Sztucznych w Moskwie odbył się zjazd poświęcony zagadnieniu absorpcji SO<sub>2</sub> z gazów rozcieńczonych. Jak wynika z opublikowanej notatki, już wówczas co najmniej sześć różnych instytucji prowadziło na terenie ZSRR zakrojone na szeroką skalę badania nad rozwiązaniem tego zagadnienia<sup>17)</sup>.

Omawiając zadania czwartego planu 5-letniego w ZSRR, M e s z k o w s k i j i P o j u r o w s k i j (1948)<sup>18)</sup> wskazują na wagę problemu ubogich gazów siarkonowych. Różne źródła siarki w Związku podają cytowani autorzy w następującym zestawieniu:

|                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| Gazy z procesów metalurgicz. | 69,8% (wykorzystane 10%) |
| Gazy spalinowe               | 18,0% nie wykorzystane   |
| Piryty węgliste              | 5,7%                     |
| Odsiarcz. gazów koksowni     | 3,5%                     |
| „ „ gazowni                  | 2,0%                     |
| Siarka rodzima               | 1,0%                     |

Wykorzystanie zatem SO<sub>2</sub> z gazów ubogich pozwoliłoby zwiększyć produkcję związków siarki niemal **pięciokrotnie**.

Rozwiązanie problemu wykorzystania gazów ubogich w Związku Radzieckim jest dziś bardzo zaawansowane — co najmniej 4 metody są opracowane i sprawdzone w dużej skali półtechnicznej<sup>19)</sup>.

Kraje kapitalistyczne problemowi temu poświęcają znacznie mniej uwagi, wszystkie bowiem omawiane procesy znajdują się na pograniczu opłacalności<sup>20)</sup>, względy zaś zdrowotne dla prywatnych firm, pracujących nad omawianym zagadnieniem, o tyle tylko są brane pod uwagę, o ile prawo nakłada na producenta siarkowych gazów rozcieńczonych obowiązek neutralizacji szkodliwego działania dwutlenku siarki. W takiej sytuacji znalazły się siłownie londyńskie Battersea, Fulham i Bankside. Wprowadzone tam rozwiązania ograniczają się do neutralizacji SO<sub>2</sub> przez wymycie go z gazów spalinowych dużą ilością wody rzecznej zawierającej kwaśny węglan wapnia (ew. dodawania do wody kredy) lub przez absorpcję w mleku wapiennym. Ze względu na szkodliwość ścieków, zawierających siarczyn, utworzony siarczyn wapnia utlenia się na siarczan tlenem powietrza w obecności jonów manganu i żelaza działających katalitycznie. Koszt pracy tych instalacji (nie dających możliwości odzyskania SO<sub>2</sub>) jest bardzo duży.<sup>21)</sup>

Niniejszy referat zawiera krótkie omówienie kilku najważniejszych metod odzyskiwania dwutlenku siarki z gazów spalinowych siłowni, względnie z gazów uzyskiwanych w niektórych procesach technologicznych

(jak np. gazy odlotowe hut szkła, fabryk kwasu siarkowego, ciekłego SO<sub>2</sub> wg H ä n i s c h — S c h r ö d e r a, ultramaryny, celulozy siarczynowej itd.).

Gazy spalinowe przed procesem absorpcji muszą być dokładnie odpylone (zastosowanie płuczek, elektrofiltrów, cyklonów itp.) i ochłodzone. Odpylanie jest konieczne, by uniknąć silnego działania erozyjnego cząstek lotnego popiołu na aparaturę (dmuchawy), zmniejszyć działanie katalityczne związków żelaza zawartych w popiele, które przyspieszają reakcję utleniania SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub>, jak również, aby nie wprowadzać bardzo trudno sączącej się zawiesiny do cieczy absorbującej.

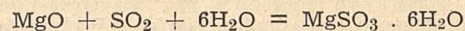
Oziębienie gazów spalinowych stanowi szczególnie trudne zadanie, jeśli zważyć, że gazy odlotowe nowoczesnej siłowni mają temperaturę ok. 150°C i że objętość tych gazów (rzędu kilkudziesięciu lub nawet kilkuset tysięcy Nm<sup>3</sup>/godz.) jest olbrzymia. Podczas oziębiania należy odprowadzać ogromne ilości ciepła, co niezmiernie podroża i komplikuje proces.

### Absorpcja dwutlenku siarki wapnem

Pierwszą z omawianych metod trudno zaliczyć do sposobów odzyskiwania SO<sub>2</sub> z gazów rozcieńczonych; polega ona na zastosowaniu do absorpcji dwutlenku siarki mleka wapiennego lub zawiesiny kredy, względnie drobno mielonego kamienia wapiennego w wodzie. Proces przebiega w wieży zraszanej cyrkulującą cieczą absorbującą. Otrzymaną zawiesinę siarczynu i siarczanu wapnia zazwyczaj poddaje się filtracji i jako nieużyteczny odpadek odrzuca na zwalę. Wykorzystanie tego produktu, np. uzyskiwanie gipsu budowlanego o wysokiej wytrzymałości przez utleniające prażenie odpadków w 700°, lub też zastosowanie siarczynu wapnia zamiast kamienia wapiennego w fabrykach celulozy, było sprawdzone w skali półtechnicznej z wynikiem pozytywnym, lecz nie jest dotychczas stosowane. Omawiany sposób jest najtańszą metodą dokładnego usuwania SO<sub>2</sub> ze spalin (ok. 98% absorpcji) i ze względów zdrowotnych znalazł pewne zastosowanie (w ZSRR, poza tym w wyżej wspomnianej siłowni w Londynie). Wadą absorpcji mlekiem wapiennym jest utrata zaabsorbowanej siarki oraz znaczny koszt wapna.

### Metoda magnezjowa

Tlenek magnezu dobrze nadaje się do absorbowania dwutlenku siarki z bardzo rozcieńczonych gazów. Stosuje się do tego celu zawiesinę tlenku magnezu w wodzie i pochłania dwutlenek siarki zgodnie z równaniem



przy tym trudno rozpuszczalny siarczyn magnezu wytrąca się w postaci osadu. Związek ten oddziela się od cieczy, odwadnia i poddaje kalcynacji. W reakcji dysocjacji termicznej wydziela się dwutlenek siarki i odzyskujemy tlenek magnezu, który jest zwracany do procesu.

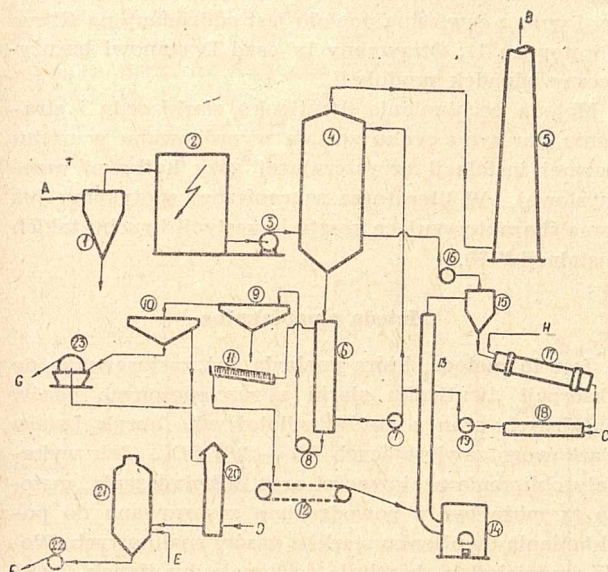
Opisana metoda, prosta w zasadzie, wymaga dość złożonej aparatury, obok bowiem reakcji tu opisanych zachodzą równocześnie reakcje uboczne, komplikujące proces.

W wyniku współpracy kilku instytucji prowadzących badania w ZSRR został opracowany sposób usu-



wania dwutlenku siarki z gazów spalinowych metodą magnezową, sprawdzony w instalacji doświadczalnej o sprawności 20000 m<sup>3</sup> gazów na godzinę<sup>19</sup>).

Na rys. 1 jest przedstawiony schematycznie przebieg procesu usuwania dwutlenku siarki z gazów spalinowych metodą magnezową. Gazy spalinowe, doprowadzane przewodem A, poddaje się dokładnemu odpyleniu w cyklonie 1 i filtrze odpylania elektrycznego 2.



Rys. 1.

Usunięcie cząstek lotnego popiołu i sadzy powinno być tak dokładne, by zawartość pyłu w gazie odpylonym nie przekraczała 0,5 g/Nm<sup>3</sup>. Wentylator 3 tłoczy odpylone gazy do wieży 4 wypełnionej i zraszanej zawiesiną tlenku magnezu w wodzie. Gazy B uwolnione od SO<sub>2</sub> uchodzą z wieży do komina 5. W cieczy absorbującej tworzy się siarczyn magnezu MgSO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, który jako trudno rozpuszczalny (rozpuszczalność 8,5 g bezwodnej soli w litrze) krystalizuje w krystalizatorze 6. Pompa obiegowa 7 utrzymuje ciecz myjącą w stałym obiegu i zapewnia intensywne zraszanie wypełnienia płuczk 4. Z biegiem czasu w cieczy myjącej nagromadzają się kryształy siarczynu magnezu oraz zawiesina cząstek popiołu, wzrasta stężenie siarczynu magnezu powstałego wskutek utleniania siarczynu tlenem powietrza. Dlatego część cieczy obiegowej przepływa przez osadniki: 9, w którym opadają kryształy siarczynu magnezu oraz 10, gdzie następuje oddzielenie zawiesiny cząstek popiołu. Po odfiltrowaniu na filtrze obrotowym 23 zawiesina popiołu zostaje usunięta — G.

Duże kryształy siarczynu magnezu z osadnika 9 przez klasyfikator 11 i próżniowy filtr taśmowy 12 przechodzą do suszarki rurowej 13, gdzie zostają porwane przez strumień gorących gazów spalinowych z paleniska 14. Bardzo drobne kryształy siarczynu magnezu zawracają z klasyfikatora 11 do obiegu krystalizatora 6.

W suszarni rurowej 13 siarczyn magnezu traci wodę krystalizacyjną. Gazy tej suszarni zawierające nieco SO<sub>2</sub> przechodzą przez główną wieżę pochłaniającą 4 i uchodzą do komina. Odwodniony siarczan magnezu zostaje zatrzymany w cyklonie 15, po czym rozkłada się w piecu obrotowym 17 w temperaturze około

1000°C. W gazach opuszczających piec jest około 13% dwutlenku siarki — nadają się one dobrze do przeróbki na kwas siarkowy. Tworzący się równocześnie tlenek magnezu w mieszałce 18 z wodą tworzy zawiesinę, która przez pompę 19 zawraca do wieży absorpcyjnej 4.

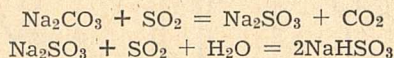
Gromadzący się w ługu obiegowym siarczan magnezu usuwany jest częściowo w ten sposób, że oddzielony od osadu roztwór z osadnika 10 przechodzi do wieży napowietrzającej 20, gdzie za pomocą sprężonego powietrza D następuje utlenienie siarczynu magnezu na siarczan. Dalej ług zostaje częściowo odparowany w wyparce 21 ogrzewanej parą E. Stężony roztwór, oziębiony na walcach granulacyjnych 22, daje krystaliczny siarczan magnezu MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. W tej postaci otrzymuje się około 15% siarki zawartej w odsiarczanych gazach spalinowych pod warunkiem, że do cieczy absorpcyjnej dodano niewielką ilość paraaminofenolu będącego inhibitorem zapobiegającym reakcji utleniania siarczynu magnezu na siarczan.

Proces magnezowy pozwala bez trudności zaabsorbować około 98% dwutlenku siarki zawartego w gazach spalinowych. Absorpcja przebiega b. szybko — do pochłaniania dwutlenku siarki zawieszoną tlenku magnezu wystarcza objętość cieczy siedmiokrotnie mniejsza od objętości mleka wapiennego stosowanego w opisanym poprzednio procesie.

Pewną trudność w prowadzeniu procesu sprawia działanie korodujące i erozyjne cieczy pochłaniającej zraszej wieżę absorpcyjną 4.

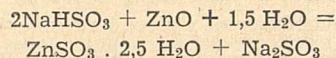
#### Absorpcja dwutlenku siarki sodą

Przy użyciu sody w procesie absorpcji dwutlenku siarki zachodzą następujące reakcje:



Roztworem absorbującym jest roztwór siarczynu sodowego.

Po absorpcji dwutlenku siarki do roztworu kwaśnego siarczynu sodu wprowadza się tlenek cynku. Przebiega wówczas reakcja tworzenia się siarczynu cynku zgodnie z równaniem



Siarczyn cynku źle rozpuszcza się w wodzie i jako osad zostaje oddzielony od roztworu siarczynu sodowego zawracanego do procesu absorpcji.

Ponieważ siarczyn cynku rozkłada się na tlenek cynku i dwutlenek siarki już w niskich temperaturach (prężność rozkładowa ZnSO<sub>3</sub> osiąga wartość 1 atm. w temperaturze 260°) można przez dysocjację termiczną z łatwością uzyskać tą metodą czysty dwutlenek siarki. Ostatnio metodzie tej poświęca się dużo uwagi<sup>19 20</sup>).

Scenemat procesu jest przedstawiony na rys. 2.

Gazy spalinowe doprowadzone przewodem A zostają dokładnie odpylone w komorze odpylania elektrycznego 1. Wentylator 2 tłoczy odpylony gaz do wieży absorbującej 3, zraszanej cyrkulującym roztworem, zawierającym kwaśny i obojętny siarczyn sodu oraz siarczan sodu tworzący się wskutek reakcji utleniania







ne prowadzą do powstania tiosiarczuanu i trójtionianu amonu.

Wszystkie reakcje uboczne w wysokim stopniu komplikują schemat pracy metody amoniakalnej. Metoda ta została opracowana i znalazła zastosowanie w kilku różnych wariantach, spośród których będzie tu omówiony schemat produkcji czystego dwutlenku siarki z gazów spalinowych, zastosowany w instalacji półtechnicznej siłowni Kaszır (ZSRR).

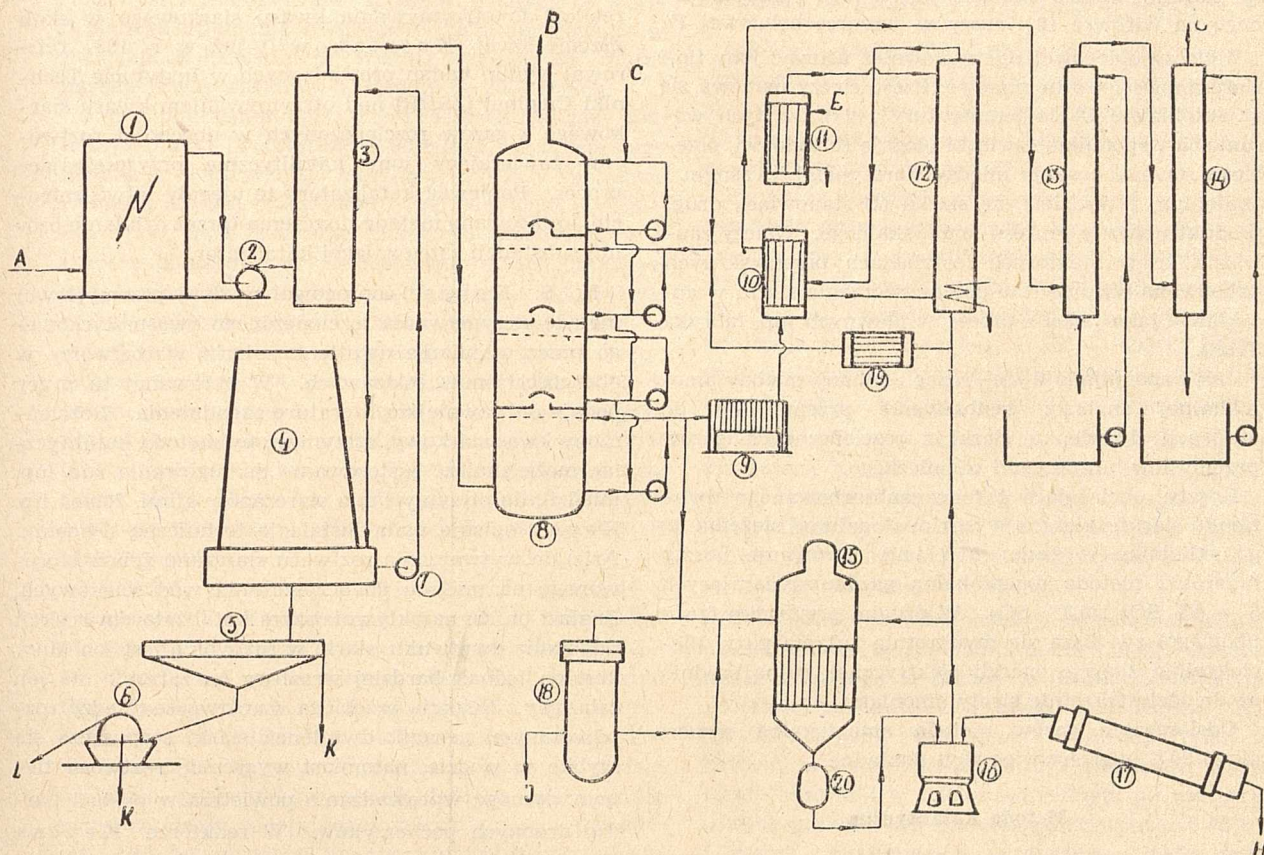
Oprócz tego wariantu znalazły zastosowanie odmiany omawianej tu metody, według których obok dwutlenku siarki uzyskuje się również jako produkty główne — siarczan amonu względnie siarkę.

Kolejność poszczególnych operacji w metodzie amoniakalnej przedstawia schematycznie rys. 3.

spalinowych stosunkowo niewiele dwutlenku siarki, który potem ulega częściowo desorpcji w chłodni kominowej.

Woda chłodząca z wieży 3 zatrzymuje dość znaczne ilości pyłu, który następnie osiada w osadniku 5 i po odfiltrowaniu na filtrze obrotowym 6 zostaje usunięty z obiegu jako odpad L wraz z częścią obiegowej wody chłodzącej K.

Oziębione gazy z chłodnicy 3 wchodzą do wieży absorpcyjnej 8. Wieża ta jest podzielona na cztery niezależne absorbery, ustawione jeden na drugim, każda sekcja ma własny obieg cieczy absorbującej utrzymywany odrębną pompą cyrkulacyjną. Sekcja górna jest zraszana wodą — wymywa się tu amoniak porwany z dolnych części absorbera wraz z uchodzącymi gaza-



Rys. 3.

Przed absorpcją gazy spalinowe muszą być dokładnie odpylone (poniżej 0,5 g pyłu w 1 Nm<sup>3</sup>) i oziębione do temperatury 30°C. Ochlodzenie gazów ze względu na wielką objętość spalin następuje dużo trudności, jest jednak konieczne, gdyż ze wzrostem temperatury bardzo znacznie maleje ilość absorbowanego dwutlenku siarki na jednostkę objętości cieczy absorbującej i proces staje się zupełnie nierentowny.

Odpylanie gazów odbywa się zazwyczaj w filtrze elektrostatycznym 1. Dalej dmuchawa 2 tłoczy gazy do wieży chłodniczej 3, zraszanej intensywnie wodą. Ogrzana woda spływa z wieży do chłodni kominowej 4, stygnie i przez pompę obiegową 7 zawraca do wieży chłodniczej 3. Woda chłodząca rozpuszcza dość dużo dwutlenku siarki, który powoli z tlenem powietrza tworzy kwas siarkowy. Ponieważ rozpuszczalność dwutlenku siarki w wodzie zakwaszonej jest mniejsza niż w czystej, w wieży chłodniczej 3 wymywa się z gazów

mi. Trzy sekcje dolne zraszane roztworem siarczynu amonu służą do absorpcji dwutlenku siarki. Jako uzupełnienie strat do sekcji górnej doprowadzamy wodę przewodem C, do sekcji drugiej od góry amoniak gazowy — przewodem D. Poszczególne obiegi są połączone rurami przelewowymi i nadmiar cieczy spływa z górnych sekcji do niżej położonych. Z sekcji dolnej ciecz absorbująca o najwyższym stężeniu pochłoniętego dwutlenku siarki zostaje odprowadzona przez filtr 9, wymiennik ciepła 10 i podgrzewacz 11 do kolumny odpędowej 12. W wymienniku ciepła 10 zimna ciecz absorpcyjna podgrzewa się ciepłem gazu i oparów opuszczających kolumnę odpędową. Z gazu tego wykrapla się część pary wodnej — kondensat powraca na dół kolumny odpędowej. W podgrzewaczu 11 ciecz absorpcyjną ogrzewa się parą wprowadzoną przewodem E. Również parą (F) jest ogrzewana kolumna odpędowa 12. Ciecz pozostała po odpędzeniu dwutlenku



siarki spływa na dół kolumny 12, skąd przez chłodnicę 19 powraca do kolumny absorpcyjnej 8.

Gaz z kolumny odpędowej 12 zawiera dwutlenek siarki i parę wodną oraz niewielką ilość amoniaku. Ten ostatni jest pochłaniany w kolumnie 13, zraszanej cyrkulującą wodą. W wieży 14 następuje osuszenie gazu kwasem siarkowym i przez przewód G instalację opuszcza czysty 100% dwutlenek siarki.

Siarczan amonowy powstający w następstwie reakcji utleniania siarczyny tlenem powietrza nagromadza się w absorpcyjnej cieczy obiegowej. Dlatego część cieczy z kolumny odpędowej 12 zostaje odprowadzona do wyparki 15. Po odparowaniu części wody krystalizuje siarczan amonu. Kryształy zbierają się w zbiorniku 20 pod wyparką; celem otrzymania gotowego produktu, siarczan amonu oddziela się od ługu pokrystalicznego na wirówce 16 i suszy w suszarce bębnowej 17.

Z cieczy obiegowej należy również usuwać jony tiosiarczanowe i trójtionianowe. Część cieczy ogrzewa się w autoklawie 18 do temperatury 140°C; w tych warunkach wspomniane związki ulegają rozkładowi, przebiega również reakcja między siarczynami kwaśnym i obojętnym i wydziela się siarka (I) stanowiąca drugi produkt uboczny procesu amoniakalnego. Należy zauważyć, że w niektórych instalacjach przemysłowych próbowano wykorzystać proces tworzenia siarki w autoklawie jako jeden z procesów głównych (np. fabryka Trail).

Jak wspomniano wyżej, różne odmiany metody amoniakalnej znalazły zastosowanie przemysłowe do absorpcji dwutlenku siarki z rozcieńczonych gazów przemysłów hutniczego i chemicznego.

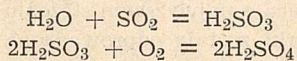
Koszty, obciążające 1 tonę zaabsorbowanego dwutlenku siarki, zależą w wysokim stopniu od stężenia tego składnika w gazie: Malin<sup>9)</sup> porównuje koszty przeróbki metodą amoniakalną gazów zawierających 3 — 4% SO<sub>2</sub> i 0,3% SO<sub>2</sub>. W drugim przypadku (gazu uboższego) zwiększa się dwukrotnie zużycie pary, pięciokrotnie zużycie energii elektrycznej, rosną średnio aż dwudziestokrotnie straty amoniaku.

Odsiarczanie gazów metodą amoniakalną wynosi około 90%, nie jest więc zbyt dokładne.

#### Metoda katalityczna

W odróżnieniu od metod opisanych wyżej, które pozwalają uzyskać jako produkt dwutlenek siarki w postaci gazu o dużym stężeniu, metoda katalityczna prowadzi do otrzymania rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego.

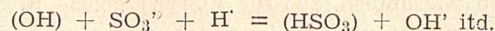
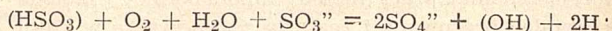
Zarówno zasada jak i przeprowadzenie procesu katalitycznego utleniania dwutlenku siarki do kwasu siarkowego są bardzo proste. Schematycznie można przedstawić przebieg procesu w następujący sposób:



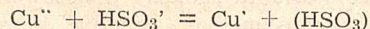
W obecności jonów Fe<sup>+++</sup>, Cu<sup>++</sup> i Mn<sup>++</sup> druga reakcja przebiega znacznie szybciej — wspomniane jony katalizują proces; małe ilości niektórych związków organicznych np. fenolu zmniejszają szybkość reakcji, są zatem inhibitorami procesu utleniania.

Utlenianie przebiega jako reakcja łańcuchowa. Reakcja ta była przedmiotem licznych badań Titowa, Bäckströma, Habera, Francka, Joris-

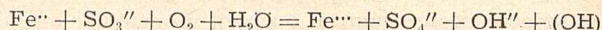
sena i in.<sup>23)</sup> Według Habera reakcja przebiega z udziałem rodników (HSO<sub>3</sub>) i (OH) będących aktywnymi uczestnikami łańcucha:



Działające katalitycznie jony ułatwiają zapoczątkowanie łańcuchów, np.:



albo

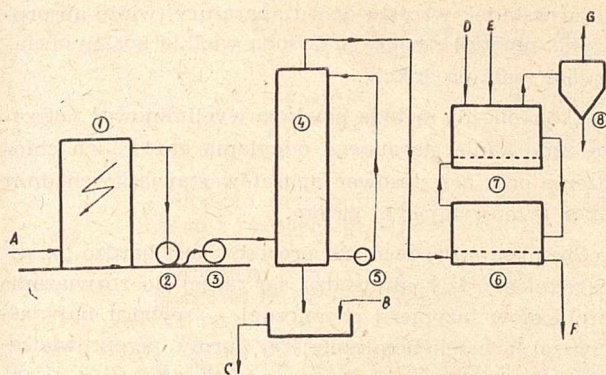


Od dawna nie brakło prób zastosowania omawianej reakcji do otrzymywania kwasu siarkowego w skali przemysłowej. Kasztanow<sup>17)</sup> już w r. 1937 referował wyniki badań prowadzonych w Instytucie Techniki Ciepłej (ZSRR) nad otrzymywaniem kwasu siarkowego z gazów rozcieńczonych w obecności roztworów zawierających jony katalitycznie przyspieszające proces. Ponieważ katalizatory te ulegały łatwo zatruciu, opracowano metodę niszczenia (przez działanie ozonu) substancji zatrzymującej katalizator.

H. S. Keyes<sup>24)</sup> opracował w skali przemysłowej metodę otrzymywania rozcieńczonego kwasu siarkowego przez utlenianie dwutlenku siarki w roztworze w obecności jonów żelazawych. W cytowanej tu pracy podaje on dawniejszą literaturę zagadnienia. Rozcieńczony kwas siarkowy, otrzymywany metodą katalityczną, może znaleźć zastosowanie do ługowania rud (np. miedzi), do otrzymywania siarczanów glinu, żelaza itp. Keyes opisuje małą instalację techniczną (Phoenix, Ariz) do wytwarzania roztworu siarczanu żelaza stosowanego na miejscu do oczyszczania wód ściekowych. Znalazł on, że najaktywniejszym katalizatorem reakcji utleniania dwutlenku siarki w roztworze jest jon Mn<sup>++</sup>. Jest on jednak bardziej wrażliwy na zatrucie niż jon żelazawy. Reakcja przebiega w roztworze między rozpuszczonymi gazami; dwutlenek siarki rozpuszcza się szybko w wodzie, natomiast wysycenie roztworu tlenem wymaga wprowadzania powietrza w postaci bardzo drobnych pęcherzyków. W reaktorze Keyesa znajdują się dlatego dwie bełkotki: rura ołowiana z dużymi otworami, doprowadzająca gazy z SO<sub>2</sub> i ceramiczny cylinder porowaty o bardzo małych otworach, przez które tłoczy się powietrze do cieczy. Wyniki pracy instalacji Keyesa była zadowalające, jednak wady metody (małe stężenie kwasu, wielkie zużycie energii na tłoczenie gazów) zdecydowały, że opisany sposób nie znalazł szerszego zastosowania.

Badania, prowadzone ostatnio nad omawianym zagadnieniem<sup>25)</sup>, wykazały, że spośród wielu zbadanych substancji (jony F<sup>-</sup>, Mu<sup>++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Cu<sup>+</sup>, V, Al<sup>+++</sup>) żelazo, mangan i wanad działają katalitycznie — mangan np. dobrze katalizuje proces, gdy stężenie MnSO<sub>4</sub> w roztworze wynosi 0,003%. Fenol, krezole, ksylenole itp. silnie hamują reakcję, gdy stężenie ich wynosi około 0,005%; rezorcyna i pirogallol jeszcze silniej hamują reakcję. Według metody opracowanej w ZSRR stosuje się jako katalizator dwutlenek manganu (braunsztyn), który utlenia inhibitory organiczne przeszkadzające reakcji.





Rys. 4.

Na rys. 4 przedstawiono schemat instalacji do katalitycznego utleniania dwutlenku siarki opracowany w Związku Radzieckim<sup>19)</sup>. Według tej metody można uzyskać kwas siarkowy o stężeniu do 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Jak w poprzednio opisanych procesach i tu gazy spalinowe muszą być starannie odpylone, do czego służy instalacja elektrycznego odpylania 1. Gazy spalinowe wchodzi do niej przewodem A, po odpyleniu przechodzą przez dwie włączone szeregowo dmuchawy 2, 3 i wieżę płuczkową 4. Zastosowanie dwóch dmuchaw jest konieczne ze względu na duży opór, jaki stawia przepływającym gazom instalacja absorpcyjna 6, 7, w której gazy przetłacza się przez grubą warstwę cieczy. Wieża płuczkowa 4 jest zraszana wodą tłoczoną w obiegu przez pompę 5, co ma na celu wymycie z gazu drobnych cząstek pyłu nie zatrzymanych w filtrze elektrycznego odpylania 1. Pył ten w postaci szlamu zbiera się w zbiorniku pod wieżą i po zubożeniu mlekiem wapiennym doprowadzanym przewodem B zostaje usunięty — C.

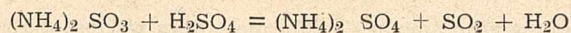
Utlenianie dwutlenku siarki odbywa się w dwóch absorberach 7 i 8 połączonych szeregowo. Gazy przepływają tu w przeciwnym kierunku do cieczy absorbującej. Do absorbera 7 wprowadzamy wodę (D) i braunsztyn (E). Kwas odpływa z dolnego absorbera (F). Absorbery mają podwójne dna, z których górne są dziurkowane — przez te otworki przetłacza się gaz w postaci drobnych pęcherzyków przechodzących przez grubą warstwę cieczy absorbującej znajdującej się nad dnami. Gaz opuszczający absorbery przechodzi przez cyklon 8 i uchodzi do kominu (G).

W opisanym układzie około 90% dwutlenku siarki zawartego w gazach spalinowych utlenia się na kwas siarkowy.

#### Różne metody wykorzystania dwutlenku siarki z gazów rozcieńczonych

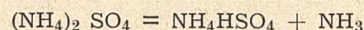
Omówione wyżej metody bądź znalazły już zastosowanie w skali przemysłowej, bądź były wypróbowane w instalacjach półtechnicznych. Każda z nich ma jednak poważne wady, które powodują, że dziś jeszcze zagadnienie nie jest rozwiązane. Należy zanotować niektóre dawniejsze i nowsze próby i propozycje rozwiązania problemu.

Metoda amoniakalna ma kilka odmian: np. wspomniana wyżej fabryka nawozów sztucznych w Trail nie regeneruje cieczy absorpcyjnej w kolumnie odpędowej, lecz zawarty w roztworze siarczyn amonu rozkłada kwasem siarkowym według równania:

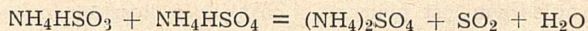


Otrzymany w ten sposób siarczan amonowy służy jako nawóz sztuczny; równocześnie wydzielony czysty dwutlenek siarki zostaje przerobiony w instalacji kontaktowej na kwas siarkowy.

Ciekawa odmiana metody amoniakalnej opracowana w ZSRR<sup>17)</sup> polega na zastosowaniu termicznego rozkładu siarczanu amonu:



Amoniak po rozpuszczeniu w wodzie służy do wiązania dwutlenku siarki z gazów spalinowych. Utworzony w tej reakcji kwaśny siarczyn amonu rozkłada się za pomocą kwaśnego siarczanu amonu według reakcji



Siłownia londyńska Fulham prowadzi próby nad absorpcją dwutlenku siarki z gazów spalinowych wodą amoniakalną i nad rozkładem otrzymanego roztworu (zawierającego obojętny i kwaśny siarczyn amonu) w autoklawach w temp. 190°C.

Ponieważ absorpcja dwutlenku siarki w roztworach powoduje duże koszty energii na pompowanie cieczy absorbującej i przetłaczanie gazów, nie brakło próś zastosowania do pochłaniania  $\text{SO}_2$  rozpylonych stałych alkali, np. wapna. Doświadczenia wykazały, że absorpcja zachodzi dopiero w 550 — 600°C; ponieważ gazy spalinowe siłowni mają temperaturę około 150°C, sposobu tego, jak dotąd, nie udało się zastosować<sup>25)</sup>.

Kasztanow<sup>17)</sup> opracował metodę kombinowaną polegającą na utlenianiu dwutlenku siarki opisanym wyżej sposobem katalitycznym, ale stosując powietrze zawierające 0,3% ozonu. Według wyników badań laboratoryjnych można tą metodą otrzymać kwas siarkowy o stężeniu około 65%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

W ZSRR opracowano również metodę kombinowaną polegającą na pochłanianiu połowy ilości dwutlenku siarki zawartego w gazach w instalacji katalitycznej, pozostałej zaś połowy w mleku wapiennym. W ten sposób instalacja katalityczna absorbuje tylko gazy bardziej stężone, może zatem być niewielka. Zastosowanie absorpcji w mleku wapiennym do gazów końcowych pozwala bez trudu osiągnąć usunięcie 98%  $\text{SO}_2$  z gazów. Otrzymanym w pierwszej części procesu kwasem siarkowym rozcieńczonym rozkłada się siarczyn wapniowy z drugiej absorpcji i otrzymuje się połowę całej ilości dwutlenku siarki zawartego w gazach jako gaz o 100%  $\text{SO}_2$ . Druga połowa siarki z gazów jest związana w postaci gipsu.

Cała instalacja jest niewielka, jednak opisany tu sposób pracy ma wady obu skombinowanych metod — katalitycznej i wapiennej: dwutlenek siarki zawarty w spalinach jest odzyskiwany tylko w połowie, zużycie wapna jest znaczne. Zaletą sposobu jest jego prostota i niski koszt inwestycji.

#### Porównanie metod

Załogin i Szucher oraz inni autorzy w następujący sposób oceniają omówione wyżej metody usuwania dwutlenku siarki z gazów spalinowych:<sup>19, 27, 28)</sup>

1. Metoda amoniakalna, ich zdaniem, w chwili obecnej jest jedyną metodą opłacalną i daje najlepsze wyniki. Otrzymywane produkty — czysty dwutlenek siar-



ki, siarczan amonu i siarka mają dużą wartość dla gospodarki. Proces polega na operowaniu cieczami i gazami, co pozwala łatwo rozwiązać zagadnienia obiegu reagentów w układzie.

Z wad metody należy wymienić stosunkowo słabe odsiarczenie gazu (90%) uzależnione od temperatury i wilgotności otaczającego powietrza. Metoda jest trudna, wymaga ścisłej kontroli celem obniżenia strat amoniaku. Materiały aparatury są narażone na korozję: urządzenie jest duże, skomplikowane, koszt inwestycji — znaczny. Zastosowanie metody do odsiarczania gazów spalinyowych wymaga sprawdzenia w dużej skali.

2. Absorpcja dwutlenku siarki wapnem lub mlekiem wapiennym jest związana z najniższym kosztem inwestycji. Ponieważ metoda ta daje jako produkt trudny do wykorzystania siarczyn wapnia, a nie dwutlenek siarki, nie może być ona traktowana jako sposób regeneracji  $\text{SO}_2$ , natomiast dobrze się nadaje do unieszkodliwienia dwutlenku siarki z gazów.

3. Metoda magnezjowa daje możliwość dokładnego usuwania  $\text{SO}_2$  z gazów (98% absorpcji). Surowcem pomocniczym jest palony magnezyt, wzamian uzyskuje się równoważną ilość siarczanu magnezu. Poszczególne operacje procesu są proste, nie wymagają specjalnie ścisłej kontroli. Metoda magnezjowa zużywa bardzo dużo paliwa do suszenia i rozkładu termicznego siarczynu magnezu; wymaga ona przesyłania dużych mas ciał stałych, co należy do kosztownych operacji.

Uzyskuje się gazy rozcieńczone (13%  $\text{SO}_2$ ) stanowiące znacznie mniej wartościową postać produktu od czystego dwutlenku siarki (100%) otrzymywanego innymi metodami. Koszt inwestycji w przypadku metody magnezjowej jest bardzo wysoki.

4. Metoda katalityczna ze względu na produkt niskiej jakości (słaby kwas siarkowy) może znaleźć zastosowanie tylko wtedy, gdy kwas zostanie zużyty w miejscu wytworzenia. Wadą jej jest znaczne zużycie energii na przetłaczanie gazów. Sposób jest prosty, ciekawy i zasługuje na to, by prowadzić nad nim dalsze studia.

5. Metoda sodowa z zastosowaniem tlenku cynku posiada w stosunku do metody magnezjowej pewne zalety — daje stężony gaz 100%  $\text{SO}_2$ . Zużycie paliwa jest tu mniejsze, gdyż temperatura rozkładu siarczynu cynku jest znacznie niższa niż siarczynu magnezu. Wadą sposobu jest znaczne zużycie sody (około 70 kg na 1 t.  $\text{SO}_2$ ), dość skomplikowana i kosztowna aparatura oraz konieczność operowania stałymi reagentami.

Jak wynika z dokonanego tu przeglądu, zagadnienie wykorzystania dwutlenku siarki z gazów spalinyowych znajduje się obecnie w stadium badań laboratoryjnych i półtechnicznych. Dotychczas nie ma jeszcze rozwiązania zadawalającego równocześnie pod względem technicznym i ekonomicznym.

Na przeszkodzie stoją trudności zupełnie ogólnej natury: trzeba tu operować olbrzymimi objętościami gazów zawierających nikły odsetek dwutlenku siarki, zatem każda operacja z tymi gazami będzie bardzo kosztowna i będzie w wysokim stopniu obciążać koszt końcowego produktu otrzymywanego w niewielkiej ilości. Na przykład więc wyżej wspomniane chłodzenie gazu przed absorpcją, czy też potrzeba przetłaczania

gazu wskutek wzrostu oporu aparatury (wieże absorpcyjne, płuczki) pociągają za sobą wielkie koszty obciążające małą produkcję.

Ekonomiczna metoda powinna wyeliminować potrzebę szczególnie starannego odpylania gazów, ich chłodzenia oraz nie stosować aparatów stawiających duży opór przepływającym gazom.

Chemizm opracowanych procesów jest bardzo prosty zagadnienie dziś sprowadza się raczej do rozwiązania problemów inżynierii chemicznej — wyboru najwłaściwszej i najekonomiczniejszej formy przeprowadzenia operacji.

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

1. S. Bretsznajder: Przegląd Chemiczny 2, 532 (1938).
2. Chem. News 29, 5115 (1949).
3. C. Loeser: Abgase, Technik ihrer Entrüstung, Entstaubung und Entgiftung. Berlin 1940.
4. M. A. Maslenikow: Kontrol własnosti topliwa, dymowych gazow i toczki rosy. Moskwa 1951.
5. G. W. Szelejchowski: Zadymlenje gorodow. Moskwa 1949.
6. R. A. King: Ind. Eng. Chem. 42, 2241 (1950).
7. M. Katz: Ind. Eng. Chem. 42, 2258 (1950).
8. K. Kapitańczyk, A. Swinarski: Przem. Chem. (28) 5, 322 (1949).
9. K. M. Malin, N. L. Arkin, G. K. Foreskow, M. G. Slińko: Technologie siernoj kisłoty. Moskwa 1950.
10. D. D. Howat: Chem. Age 43, 249 (1940).
11. BIOS Final Report No 335 Item No 21; Pat. niem. 606. 447 (1934) I. Barwasser, G. Roesner: Chem. Ber. Prüf. Nr 93, 135 (1940); Pat. kanad. 335. 155 (1933).
12. E. Majewski: Przem. Chem. (28) 5, 274 (1949).
13. Pat. ang. 445. 711 (1936); Pat. niem. 578. 631 (1933).
14. S. Bretsznajder: Przem. Chem. 20, 253 (1936).
15. S. Bretsznajder, W. Augustyn: Ref. Zjazd. Chem. Pol. Wrocław 1948.
16. S. Bretsznajder, A. Kobylczyk: Ref. Zj. Chem. Pol. Wrocław 1948.
17. Żurnal Chemiczeskoj Promyslennosti 1938, 1198.
18. M. A. Meszkowski, D. A. Pojuroskij: Chemiczeskaja Promyslennost 1948, Nr 4, 10.
19. N. G. Załogin, S. M. Szucher: Oczistka dymowych gazow. Moskwa 1948.
20. Chemistry and Industry 1951, 1003.
21. S. R. Craxford, A. Poll, W. J. S. Walker: Chem. Trade Journ. 130, Nr 3371 (1952).
22. E. Szwarcztajn: Przegląd Papierniczy 1947, 157 wg Chemical Products and the Chemical News 10, Nr 7—8 (1947).
23. A. Titow: Z. physikal. Chem. 45, 641 (1903), H. L. Bäckström: Journ. Am. Chem. Soc. 49, 1460 (1927); 51, 90 (1929), F. Haber, J. Franck: Sitzungsber. Preuss. Akad. 1931, 250; F. Haber: Naturwiss. 19, 450 (1931); W. P. Jorissen: Rec. trav. Chim. Pays Bas, 42, 855 (1923); 43, 582 (1923).
24. H. S. Keyes: Chem. Enng. 53, 126 (1946).
25. Chem. Age 65, 725 (1951).
26. Fulham Simon — Carves, Metropolitan Borough pat. ang. 525. 883 (1940); Chem. Trade Journ. 130, Nr 3371 (1952).
27. E. I. Romm (red): Kotelnyje ustanowki t. II. Moskwa 1946.
28. B. L. Szneerson: Eletriczeskaja oczistka gazow. Moskwa 1950.



# Kwas nikotynowy

H. Bojarska-Dahlig

Instytut Farmaceutyczny

Podano przegląd literatury i omówiono metody otrzymywania kwasu nikotynowego z różnych surowców.

В связи с поданной литературой рассмотрены методы получения никотиновой кислоты из разного сырья.

The synthesis of nicotinic acid from various raw materials has been discussed. A short review of investigations on production methods of nicotinic acid has been given.

Zagadnienie produkcji kwasu nikotynowego ma duże znaczenie nie tylko ze względu na konieczność wytwarzania kwasu lub jego amidu jako witaminy, ale przede wszystkim jako produktu przejściowego przy otrzymywaniu ważnych farmaceutyków, głównie amidu dwuetylowego, czyli kardiamidu działającego pobudzająco na serce i system oddechowy. Kardiamid (nazwa firmowa Ciba-koramina) znajduje rozległe zastosowanie w medycynie. Stosunkowo duże zapotrzebowanie na kardiamid będzie się zwiększać, dlatego też produkcja jego w ciągu Planu 6-letniego również znacznie wzrośnie.

Do niedawna produkcja kardiamidu w kraju opierała się na surowcu importowanym. Ze względu na dyskryminacje stosowane przez kraje zachodnie i trudności w dostawach kwasu nikotynowego należało stworzyć dla produkcji kardiamidu krajową bazę surowcową, dążąc do całkowitego uniezależnienia się od importu. Możliwość produkcji kwasu nikotynowego z otrzymanej w Polsce 8-hydroksychinoliny rozwiązuje to zagadnienie chwilowo, gdyż metoda nie jest ekonomiczna.

Podkreślając jednocześnie to, iż jakość wyprodukowanego leku zależy w dużej mierze od stopnia czystości zastosowanego do syntezy kwasu nikotynowego, dochodzimy do wniosku, iż zagadnienie produkcji kwasu nikotynowego w Polsce jest jednym z zagadnień pierwszorzędnej wagi dla krajowego przemysłu farmaceutycznego.

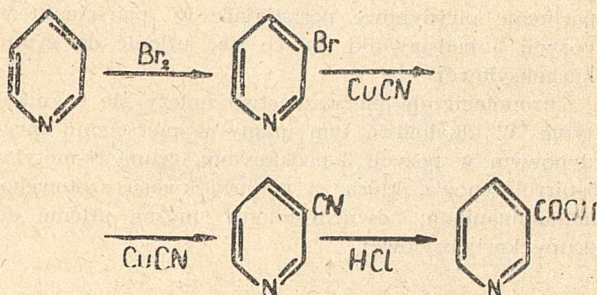
Kwas nikotynowy został poznany już dość dawno, mianowicie Huber w r. 1867 otrzymał go przez utlenienie nikotyny. Budowę związku jako kwasu 3-pirydynokarboksyłowego wyjaśnił w latach 1880—1883 Z. Skraup.

Literatura dotycząca metod otrzymywania kwasu nikotynowego jest niezmiernie obszerna. Pojawiają się ciągle nowe publikacje dotyczące produkcji kwasu nikotynowego, które wskazują na to, że, aczkolwiek kwas nikotynowy jest produkowany na całym świecie, jednak metody stosowane do jego produkcji są wciąż jeszcze dalekie od ideału. Przechodząc do omówienia metod syntezy kwasu nikotynowego należy je w pewien sposób usystematyzować. Produkty wyjściowe mogą należeć bądź do związków o pierścieniu pirydynowym, bądź też do związków o pierścieniu chinolinowym.

Gdy surowcem do otrzymywania kwasu nikotynowego jest pirydyna, synteza nie jest zbyt prosta. Mamy tu dwie zasadnicze drogi.

Pierwsza polega na zbromowaniu pirydyny w pozycji 3, następnie przejściu z 3-bromo- na 3-cy-

jano-pochodną, którą poddaje się hydrolizie otrzymując jako produkt kwas nikotynowy.

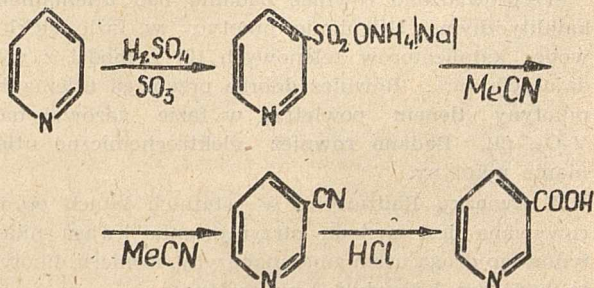


Słabym punktem tej metody jest otrzymanie 3-bromopirydyny. Mianowicie bromując bezpośrednio pirydynę lub też jej bromowodorek, otrzymujemy zawsze w wyniku reakcji mieszaninę jedno- i dwubromo-pochodnej podstawionej w pozycjach 3 i 5. Rozdział mieszaniny następuje duże trudności. Wydajność 3-bromopirydyny w procesie bromowania pirydyny wg danych z pracy H. Maier-Bodego (1) wynosi 42%. Otrzymywanie 3-bromopirydyny przez bromowanie bromowodorku pirydyny metodą S. Englert i S. Mc Elvain'a (2) również nie przedstawia się obiecująco pod względem możliwości zastosowania tej metody na większą skalę. Z punktu widzenia ekonomicznego metodę tę należy ze względu na zastosowanie bromu także ocenić ujemnie.

Przejsie na 3-cyanopirydynę osiąga się drogą reakcji 3-bromopirydyny z  $\text{Cu}_2\text{CN}_2$  (3). Hydroliza nitrylu na kwas przebiega już dość prosto i z dobrą wydajnością.

Z 3-bromopirydyny można przejść z bardzo dobrą wydajnością do kwasu nikotynowego przez reakcję z butylkiem litu, a następnie karboksylowanie (4). metoda ta nie może mieć jednak zastosowania w przemyśle.

Znacznie bardziej interesująca pod względem ekonomicznym jest droga druga prowadząca z pirydyny. Polega ona również na dojściu do nitrylu, ale drogą stosunkowo prostszą.

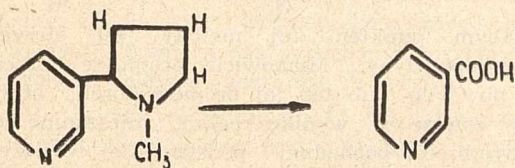




Mianowicie przez sulfonowanie pirydyny otrzymuje się jej pochodną sulfonową w pozycji 3, co jest zrozumiałe ze względu na zbliżony do aromatycznego charakter pozycji 3 w pierścieniu pirydynowym w porównaniu z pozycją 2 i 4. Sformułowanie najlepiej jest przeprowadzić metodą opracowaną przez prof. T. Urbańskiego (5). Metoda polega na zastosowaniu 65% oleum i Hg jako katalizatora. Temperatura reakcji wynosi  $280^{\circ}$ , czas trwania 6 — 8 godzin, wydajność ok. 75% w przeliczeniu na czystą sól amonową kwasu pirydyno-3-sulfonowego. Kwas pirydyno-3-sulfonowy w postaci soli drogą reakcji z cyjankami nieorganicznymi przeprowadza się w nityl.

Przechodząc w dalszym ciągu do przeglądu metod syntezy kwasu nikotynowego z surowców o pierścieniu pirydynowym omówimy w pierwszym rzędzie pochodne pirydynowe posiadające w pierścieniu w pozycji 3 podstawniki dające się utlenić do grupy karboksylowej.

Chronologicznie pierwszeństwo należy się tu nikotynie. W alkaloidzie tym mamy w pierścieniu pirydynowym w pozycji 3 podstawioną grupę N-metylo-5-pirrolidynową, którą za pomocą kwasu azotowego, nadmanganianu, dwuchromianu można utlenić do grupy karboksylowej.



Koszt dwóch ostatnich metod jest zbyt wysoki do zastosowania na skalę przemysłową. Metoda utleniania kwasem azotowym pod względem technologicznym również nie jest zbyt korzystna.

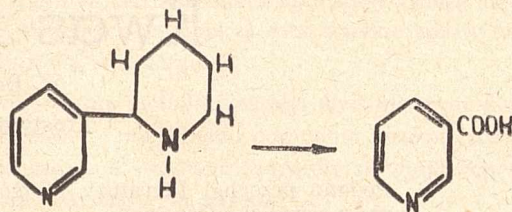
Wg danych N. Wasiuniny, A. Beepa i N. Preobrażeńskiego (6), którzy badali utlenianie nikotyny przy zastosowaniu różnych utleniaczy, między innymi także  $MnO_2$ , wydajności przedstawiają się, jak poniżej:

| Czynnik utleniający | Wydajność kwasu nikotynowego |
|---------------------|------------------------------|
| $HNO_3$             | 70%                          |
| $KMnO_4$            | 80%                          |
| $MnO_2$             | 75%                          |

Bardzo ciekawą metodę utleniania nikotyny podaje A. Mndzojan (7), który przez utlenienie nikotyny w zawiesinie benzenowej chlorkiem tionyłu otrzymuje ponad 92% wydajności kwasu nikotynowego.

Przeprowadzono również badania nad utlenianiem katalitycznym. Utlenianie nikotyny w fazie ciekłej wobec katalizatorów selenowych (8) zachodzi z wydajnością 75%. Również dobrze przebiega utlenianie nikotyny tlenem powietrza w fazie gazowej nad  $V_2O_5$ , (9). Badano również elektrochemiczne utlenianie nikotyny.

W Związku Radzieckim w ostatnich latach opracowywana jest metoda otrzymywania kwasu nikotynowego drogą utleniania anabazy, izomeru nikoty, będącego 3-pirydylo-2-piperydyną:



Głównie są to prace A. Sadykowa (10), który przy zastosowaniu  $HNO_3$  i  $KMnO_4$  otrzymał 65—70% wydajności. Anabazyna w ilości ok. 2% występuje w roślinie Anabasis aphylla, w której obfitują stępy w Związku Radzieckim.

Przechodząc w dalszym ciągu do 3-podstawionych pirydyn należy omówić zagadnienie syntezy kwasu nikotynowego z najprostszej 3-alkilopirydyny, jaką jest 3-pikolina. Utlenianie 3-pikoliny na kwas nikotynowy można przeprowadzić w różny sposób, począwszy od metod najprostszych, jak utlenianie nadmanganianem, kwasem azotowym, a skończywszy na utlenianiu katalitycznym w fazie ciekłej czy gazowej, lub na utlenianiu elektrochemicznym.

Ciekawa jest metoda otrzymywania kwasu nikotynowego, a właściwie jego chlorowodoru przez działanie chlorem na świetle i w podwyższonej temperaturze na wodny roztwór chlorowodoru 3-pikoliny (11). W procesie tym nie występuje zupełnie chlorowanie w łańcuchu bocznym.

Punktem ciężkości omawianej metody syntezy kwasu nikotynowego jest otrzymanie samej 3-pikoliny. Z syntetycznych metod otrzymywania 3-pikoliny najprostsza jest kondensacja akroleiny z amoniakiem w fazie gazowej w obecności  $AlPO_4$  jako katalizatora (11).

Naturalnym źródłem zasad pirydynowych jest smoła węglowa. Rozdzielenie trzech izomerów metylopirydyny następuje duże trudności. Drogą destylacji można oddzielić 3- i 4-pikolinę od 2-pikoliny. W Polsce z zasad pirydynowych wyodrębniane są z oleju lekkiego jedynie pirydyna i jej metylopochothane. Metylopochothane pirydyny występują w tak zwanej frakcji 3-stopniowej (tzw. 142 —  $145^{\circ}C$ ) o następującym przybliżonym składzie:

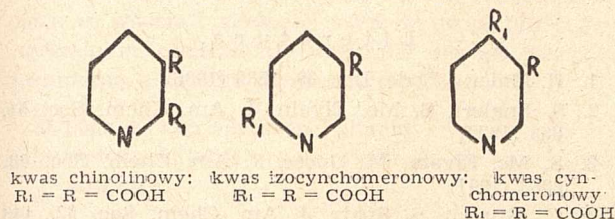
| Składnik     | Zawartość |
|--------------|-----------|
| 3-pikolina   | 32,5%     |
| 4-pikolina   | 32,5%     |
| 2,6-lutydyna | 35,0%     |

Wobec trudności w rozdzielaniu pikolin występowała od dość dawna tendencja utleniania ich mieszanin, a następnie rozdziału otrzymanych kwasów. Tak więc np. H. Weidel (12), a po nim inni autorzy, utleniali mieszaninę 2- i 3-pikoliny, a następnie rozdzielali kwasy pikolinowy i nikotynowy bądź typową metodą za pomocą soli miedzi, bądź na podstawie różnic rozpuszczalności w alkoholu etylowym.

Pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego (13) w r. 1951 opracowano w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej metodę otrzymywania kwasu nikotynowego wraz z kwasem izonikotynowym (kwas



izonikotynowy ostatnio również bardzo zyskał na znaczeniu ze względu na zastosowanie jego prostych pochodnych w chemoterapii gruźlicy) z mieszaniny 3- i 4-pikoliny, wyodrębnianej z frakcji 3-stopniowej. Utlenianie przeprowadza się nadmanganianem potasu. Rozdzielenie mieszaniny kwasu nikotynowego i izonikotynowego polega na zastosowaniu krystalizacji z wody i z alkoholu etylowego. Wydajność metody wynosi 70–80%.



Przechodząc do dwualkilowych pochodnych pirydyny należy podkreślić, że tylko 2,5-dwualkilopochodne i 2,3-dwualkilopochodne dają przez utlenienie kwas nikotynowy, natomiast 3,4-dwualkilopochodne — kwas nikotynowy lub też izonikotynowy, względnie ich mieszaninę. Wynika to ze znanej stosunkowo dawno większej łatwości, z jaką zachodzi dekarboksylacja w pozycji 2 niż w pozycji 3 i 4. Tak więc z kwasu chinolinowego i izocynchomeronowego otrzymuje się podczas dekarboksylacji przez ogrzewanie kwas nikotynowy, natomiast z kwasu cynchomeronowego — mieszaniny kwasów nikotynowego i izonikotynowego.

2-metylo-5-etylopirydyna znalazła zastosowanie do produkcji kwasu nikotynowego na skalę przemysłową. W. I. G. Ludwigshafen (14) otrzymywano kwas nikotynowy przez utlenienie 2-metylo-5-etylopirydyny za pomocą  $\text{HNO}_3$ . 2-metylo-5-etylopirydynę otrzymuje się z amoniaku i eteru etylowinylowego. Eter metylowinylowy produkowano w Oppau przez reakcję acetyleny z metanolem. Podobnie można otrzymać eter etylowinylowy.

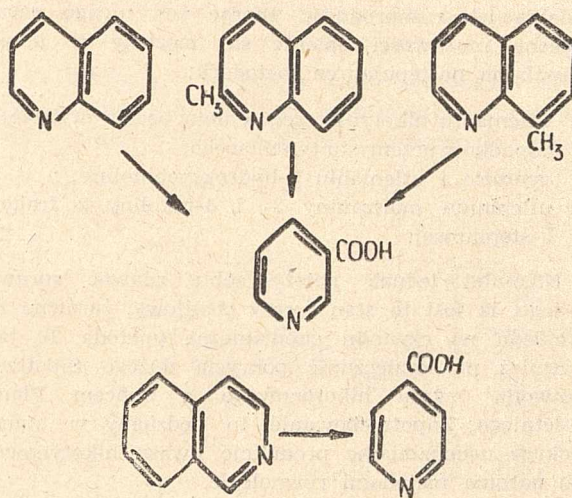
Z surowców do otrzymywania kwasu nikotynowego o pierścieniu chinolinowym należy na pierwszym miejscu omówić zagadnienie utleniania samej chinoliny. Metod utleniania chinoliny jest wiele; jako czynnik utleniania może być np. stosowany  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wobec katalizatorów selenowych, można również utleniać katalitycznie tlenem powietrza wobec  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a nawet na drodze elektrochemicznej. O ile produktem reakcji jest kwas chinolinowy, poddaje się go dekarboksylacji.

Istotnym zagadnieniem jest tu kwestia chinoliny. Produkcja chinoliny syntetycznej metodą Skraupa ze względu na deficytowy produkt, jakim jest gliceryna, nie byłaby korzystna.

Bogatym źródłem chinoliny są zasady azotowe ze smoły węglowej. Niestety frakcja zasad chinolinowych nie jest jak dotąd wyodrębniana i rozdzielana przy przerobie polskiej smoły węglowej; nie posiadamy także bilansu związków azotowych w smołę.

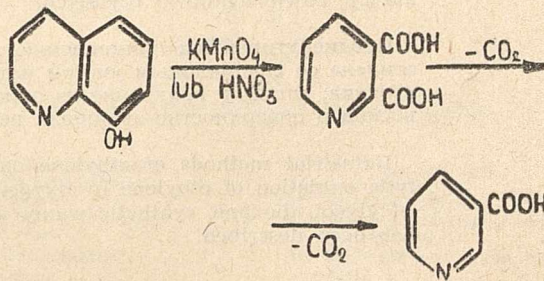
Pragnąc znaleźć tańszy surowiec niż deficytowa nikotyna i anabazyna opracowano w Związku Radzieckim metodę otrzymywania kwasu nikotynowego z cięższych składników zasadowych smoły węglowej. Izochinolina, chinaldyna i 8-metylochino-

lina są najtrudniejsze z towarzyszących chinolinie związków do oddzielenia na drodze rektyfikacji. Przy ostrzych warunkach reakcji powinien się z chinoliny, chinaldyny, 8-metylochinoliny i innych homologów chinoliny utworzyć kwas nikotynowy, natomiast z izochinoliny — kwas nikotynowy i izonikotynowy.



T. Markaczewa i C. Lebediewa (15) stwierdziły, że do otrzymania kwasu nikotynowego najlepiej nadaje się frakcja zasad o t.w. 236,5–252,5°C. Do doświadczeń używano frakcji 236,5–247°. Utlenianie przeprowadzono w środowisku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i w obecności selenu. Wydajność w przeliczeniu na 100% zasad fabrycznych wynosi 5,6–7,5% w stosunku do frakcji wymienionej 25–35% technicznego kwasu nikotynowego (z czystej syntetycznej chinoliny o t.w. 224–225°C uzyskuje się 58,7% wydajności). Wadą metody jest to, że nie podaje sposobu oddzielenia kwasu izonikotynowego od nikotynowego. Metoda po przeniesieniu na dużą skalę powinna dać wielkie oszczędności, ponieważ koszt zasad ze smoły jest 15 razy mniejszy niż koszt chinoliny syntetycznej.

Jak zaznaczono we wstępie, zagadnienie produkcji kwasu nikotynowego rozwiązano chwilowo po części przez zastosowanie utleniania 8-hydroksychinoliny do kwasu chinolinowego i jego dekarboksylację.



Metodę pod względem ekonomicznym dyskredytuje kosztowny surowiec, jakim jest 8-hydroksychinolina. Niezmiennym bowiem reagentem w syntezie Skraupa, czy wyjdziemy z aniliny, czy z o-anizydyny, czy też z o-nitro- i o-aminofenolu, jest gliceryna, która jest produktem deficytowym. Utlenianie można prowadzić za pomocą  $\text{KMnO}_4$  lub też  $\text{HNO}_3$ . Wydajność kwasu chinolinowego przy utlenianiu za pomocą  $\text{HNO}_3$  wynosi 75–80% (14). Dekarboksylacja przebiega z wydajnością 90–95%.



Według pewnych danych z literatury (16) można utlenić 8-hydroksychinolinę rozcieńczonym kwasem azotowym poprzez produkt pośredni, jakim jest 5,7-dwunitr6-8-hydroksychinolina, otrzymując 90% wydajności kwasu nikotynowego.

Na zakończenie pobieżnego przeglądu metod otrzymywania kwasu nikotynowego należy stwierdzić wielką ich różnorodność. Biorąc pod uwagę nasze obecne możliwości opierać się możemy w danej chwili na następujących metodach:

1. Utlenianiu nikotyny, czego zaletą będzie utylizacja odpadków przemysłu tytoniowego;
2. syntezie i utlenianiu 8-hydroksychinoliny;
3. utlenianiu mieszaniny 3- i 4-pikoliny z frakcji 3-stopniowej.

Niemniej jednak należy sobie zdawać sprawę z tego, iż jest to stan rzeczy chwilowy, zarówno ze względu na czynniki ekonomiczne (metoda 2), jak również na konieczność pokrycia dużego zapotrzebowania kwasu nikotynowego z końcem Planu 6-letniego. Zapotrzebowanie to będziemy w stanie pokryć uruchamiając produkcję kwasu nikotynowego paroma metodami równolegle.

W pracach badawczych związanych z postępowaniem technicznym należałoby pójść w kierunku wykorzystania takich naturalnych źródeł surowcowych, jak pirydyna i chinolina ze smoły węglowej. Rozwiązanie zagadnienia dla ostatniego z wymienionych surowców jest silnie związane z rozwojem metod przeróbki smoły węglowej w naszym przemyśle koksochemicznym. Należy także podkreślić znaczenie otrzymywania kwasu nikotynowego z 2-metylo-

5-etylopirydyny. Etery winylowe potrzebne do syntezy tego półproduktu są ważnymi dla przemysłu tworzyw sztucznych produktami wyjściowymi do otrzymywania polimerów i w ramach wielkiej syntezy organicznej produkcja ich mogłaby być duża. Metoda otrzymania tą drogą kwasu nikotynowego powinna być z tego powodu metodą przyszłości, zwłaszcza ze względu na dostępność takich produktów wyjściowych, jak acetylen, etanol i amoniak.

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

1. H. Maier - Bode, Ber. **69**, 1535 (1936)
2. S. Englert, S. Mc. Elvain, J. Am. Chem. Soc. **51**, 863 (1929)
3. S. Mc. Elvain, M. Goese, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2283 (1941)
4. H. Gilman, S. Spatz, J. Am. Chem. Soc. **62**, 446 (1940)
5. H. Bojarska — Dahlig, T. Urbański, W druku. Roczn. Chem. **26**, (1952)
6. A. Wasiunina, A. Beep, N. Preobrażeński, Żurn. Prikl. Chim. **16**, 246 (1943)
7. A. Mndżojan, Żurn. Ob. Ch. **16**, 1029 (1946)
8. C. Woodward, C. Badgett, J. Kaufmann, Ind. Eng. Chem. **36**, 544 (1944)
9. C. Woodward, C. Badgett, J. Willaman, Ind. Eng. Chem. **36**, 540 (1944)
10. A. Sadykow, Żurn. Ob. Ch. **17**, 1712 (1947)
11. F. Stitz, Oesterr. Chem. Ztg. **45**, 159 (1942)
12. H. Weidel, Ber. **12**, 1989 (1879)
13. Z. Lisicki, A. Bylicki, W druku. Prace Plac. Nauk. Bad. Min. Przem. Chem.
14. F.I.A.T. Final Report No. 940
15. T. Markaczewa, C. Lebediewa, Żurn. Prikl. Ch. **23**, 299 (1950)
16. Z. Skrowaczewska, Roczn. Chem. **22**, 154 (1948)

## O otrzymywaniu i zastosowaniu tlenku etylenu w przemyśle chemicznym

J. Urbański

Przedyskutowano stosowane w przemyśle metody otrzymywania tlenku etylenu zwracając szczególną uwagę na katalityczne utlenianie etylenu tlenem powietrza. Podano otrzymywanie z tlenku etylenu: glikolu, dioksanu, wosków syntetycznych i substancji powierzchniowo czynnych.

Продискутированы применяемые в промышленности методы получения окиси этилена со специальным учетом каталитического окисления этилена кислородом воздуха. Описано получение из окиси этилена гликоля, диоксана, синтетических восков и поверхностно-активных веществ.

Industrial methods of ethylene oxide obtaining with special reference to catalytic oxidation of ethylene by oxygen from the air have been discussed. Obtaining of glycol, dioxane, synthetic waxes and surface-active agents from ethylene oxide has been described.

#### Wstęp

Tlenek etylenu dzięki swej wielkiej reaktywności stanowi bardzo ważną pozycję w chemii etylenu. Szczególnie w ostatnich latach zainteresowanie tym związkiem jest bardzo duże i stale wzrasta. Stał się on obecnie niezbędnym półproduktem w wielu gałęziach przemysłowej syntezy organicznej. Pod względem ilościowym najważniejszą pozycją w zużyciu tlenku etylenu jest otrzymywanie dwuglikolu, ważnego środka zastępczego gliceryny w przemyśle materiałów wybucho-

wych. Następnie wymienić należy produkty polimerizacji kondensacyjnej używane jako woski syntetyczne i specjalne smary. Następnie mamy produkty kondensacji z wyższymi aminami, amidami, kwasami i alkoholami alifatycznymi, a także z fenolami, które stanowią substancje powierzchniowo czynne i mają szerokie zastosowanie w przemysłach: włókienniczym, spożywczym, kosmetycznym (syntetyczne środki piorące, zwilżające, emulgujące). Dalej różnorodne etery glikolu stosowane jako rozpuszczalniki do wyrobu gla-



zur i lakierów i wreszcie dioksan — produkt polimeryzacji cyklicznej tlenku etylenu, cenny rozpuszczalnik.

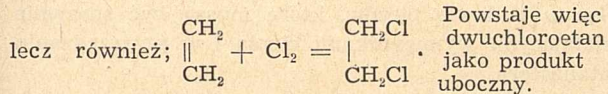
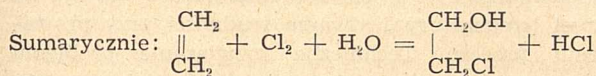
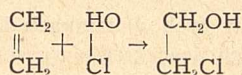
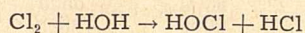
Ważnym momentem dla szerokiego zastosowania tlenku etylenu w przemyśle jest możliwość otrzymywania go w prosty sposób i z zadowalającą wydajnością z podstawowych surowców chemicznych. W związku z tym cena jego przy dużej skali produkcyjnej jest stosunkowo niska.

Tlenek etylenu rozpuszcza się we wszystkich stosunkach w wodzie i alkoholu. Wrze w temp. 10,5°C pod normalnym ciśnieniem. Otrzymuje się go na skalę techniczną z etylenu dwiema metodami:

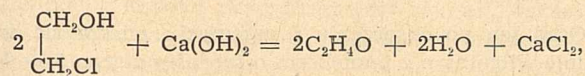
- a) poprzez chlorohydrynę glikolu,
- b) metodą katalitycznego utleniania etylenu tlenem powietrza.

#### Otrzymywanie tlenku etylenu poprzez chlorohydrynę (1)

W pierwszym etapie procesu działa się na etylen chlorem w środowisku wodnym. Etylen przyłącza kwas podchloryny tworząc chlorohydrynę wg reakcji:



Reakcję prowadzi się w obecności nadmiaru wody, wskutek czego otrzymuje się roztwór zawierający 4,5–5% chlorohydryny. W drugim etapie procesu na roztwór ten działa się mlekiem wapiennym. Tworzy się wówczas tlenek etylenu wg równania:



natomiast dwuchloroetan pozostaje niezmieniony w mieszaninie poreakcyjnej.

#### 1. Otrzymywanie chlorohydryny

Do stalowej wieży wyłożonej kwasoodpornym tworzywem syntetycznym wypełnionej ceramicznymi pierścieniami Raschiga wprowadza się od dołu wodę. 1–2 m wyżej doprowadza się chlor i w końcu etylen, który doprowadza się 1–2 m powyżej wlotu dla chloru. Reakcja jest silnie egzotermiczna i temperatura cieczy wzrasta do 40–60° w zależności od temperatury wody.

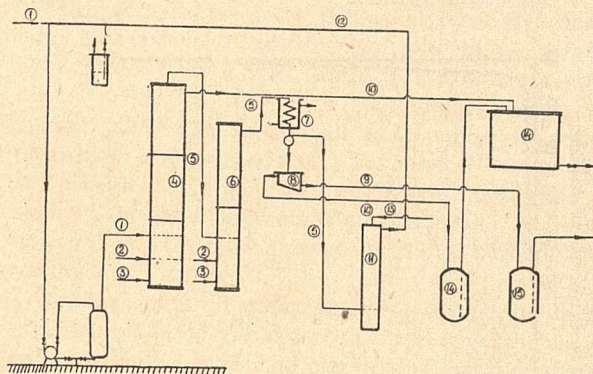
Reagenty tak się dawkuje, aby roztwór poreakcyjny odpływający góra z wieży zawierał 4,5–5% chlorohydryny.

Chlor absorbowany jest z wieży całkowicie, natomiast etylen użyty jest w nadmiarze. Aby zwiększyć stopień konwersji etylenu na chlorohydrynę, instaluje się zazwyczaj drugi reaktor o znacznie mniejszej objętości i dopiero stąd po przepuszczeniu przez płuczkę z roztworem wodorotlenku sodowego nieprzereagowany etylen zawraca się do wieży pierwszej.

Bardzo ważnym momentem opisywanego procesu jest dokładna kontrola dawkowania chloru i etylenu. Należy unikać nadmiaru chloru, gdyż w przeciwnym wypadku w przestrzeni gazowej reaktorów mogłaby się tworzyć wybuchowa mieszanina chloru z etylenem.

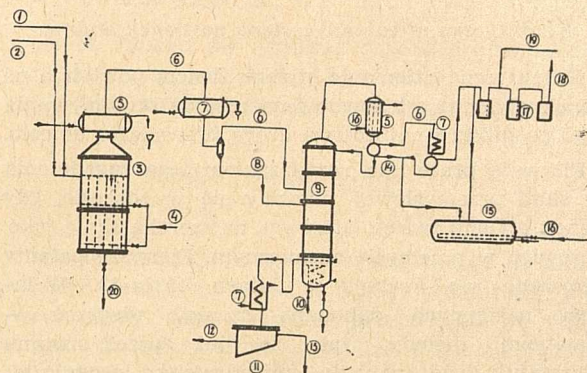
#### 2. Otrzymywanie tlenku etylenu z chlorohydryny

Do reaktora w kształcie wieży wprowadza się od góry roztwór chlorohydryny zmieszany przed wejściem do aparatu z 10% mlekiem wapiennym. Aparat



Rys. 1a. Otrzymywanie chlorohydryny.

- |                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1. Etylen                   | 10. Chlorohydryna                 |
| 2. Chlor                    | 11. Skrubler zraszany NaOH        |
| 3. Woda                     | 12. Nieprzereagowany etylen       |
| 4. Wieża reakcyjna pierwsza | 13. Roztwór wodorotlenku sodowego |
| 5. Gaz poreakcyjny          | 14. Zbiornik na chlorohydrynę     |
| 6. Wieża reakcyjna druga    | 15. Zbiornik na dwuchloroetan     |
| 7. Chłodnica                |                                   |
| 8. Rozdzielacz              |                                   |
| 9. Dwuchloroetan            |                                   |



Rys. 1b. Otrzymywanie tlenku etylenu.

- |                                                                     |                                                          |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1. Mleko wapienne                                                   | 10. Para ogrzewająca                                     |
| 2. Chlorohydryna                                                    | 11. Rozdzielacz                                          |
| 3. Reaktor                                                          | 12. Surowy C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> |
| 4. Para (3 at.) ogrzewająca                                         | 13. Surowa chlorohydryna                                 |
| 5. Deflegmator                                                      | 14. Ciekły C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O               |
| 6. Opary                                                            | 15. Zbiornik na tlenek etylenu                           |
| 7. Chłodnica                                                        | 16. Solanka (-15°C)                                      |
| 8. Ciecz — głównie C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl i chlorohydryna | 17. Płuczki z rozc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       |
| 9. Kolumna destylacyjna                                             | 18. Ujście do atmosfery                                  |
|                                                                     | 19. Azot                                                 |
|                                                                     | 20. Roztwór CaCl <sub>2</sub>                            |

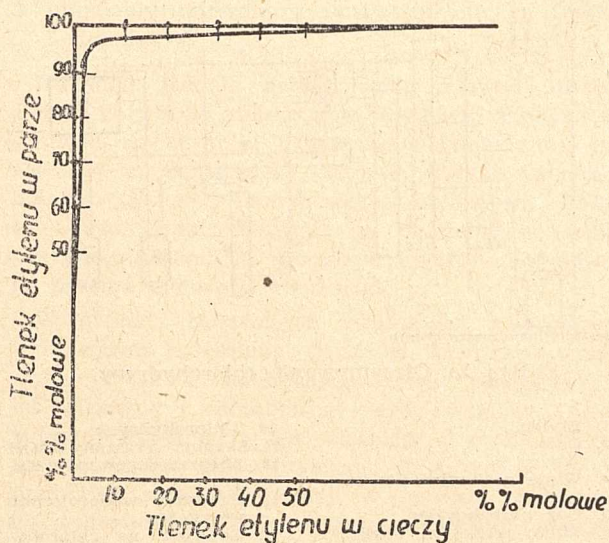
zaopatrzonego jest w przewody doprowadzające od dołu i w środku parę wodną o ciśnieniu około 3 atm. Roztwór ogrzewa się w wieży reakcyjnej do temp. około 100°C: w tych warunkach tlenek etylenu ulatnia się. Pary po przejściu przez chłodnicę zwrotną idą do kondensatora, gdzie wykrapla się głównie dwuchloroetan i pewna ilość nieprzereagowanej chlorohydryny wraz



z wodą. Kondensat jest nasycony tlenkiem etylenu. Odprowadza się go z nieskroplonymi parami zawierającymi głównie tlenek etylenu do kolumny destylacyjnej o ok. 50 półkach. Temperatura w ogrzewanej przestrzeni kolumny wynosi 75 — 80°C. Dołem odpływa dwuchloroetan i wodny roztwór nieprzereagowanej chlorohydryny; po rozdzieleniu chlorohydrynę zwraca się do procesu.

Wydażność procesu w odniesieniu do etylenu — około 80% wydażności teoretycznej.

Produkt zawiera 96—97% tlenku etylenu i około 1% aldehydu octowego, który powstaje z tlenku etylenu w wyniku izomeryzacji.



Rys. 2. (Wykres równowagi para — ciecz w układzie tlenek etylenu — woda)

#### Katalityczne utlenianie etylenu na tlenek etylenu

Katalityczne utlenianie etylenu tlenem powietrza na tlenek etylenu jest nowoczesną metodą otrzymywania tego produktu i najprostszą drogą prowadzącą do celu.

Pierwsze prace nad rozwiązaniem tego zagadnienia w skali przemysłowej ukazały się w okresie, gdy tlenek etylenu zaczęto stosować na szeroką skalę jako surowiec w przemyśle chemicznym. Pierwsze patenty zgłoszono we Francji w latach 1931—32. W latach następnych dokonano szeregu ulepszeń omawianej metody, tak że już przed wojną powstały duże zakłady przemysłowe produkujące tlenek etylenu tą metodą. Jednym katalizatorem tej reakcji dającym zadowalające wyniki okazało się srebro o wysokim stopniu rozdrobnienia. Miedź i złoto dają znacznie gorsze wyniki.

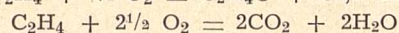
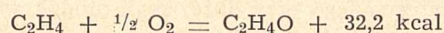
Początkowe próby pracy na kontakcie srebrowym w postaci pierścieni z glinu pokrytych srebrem dały złe wyniki. Obecnie stosuje się kontakty przyrządzane zasadniczo w dwojaki sposób:

1. Wytrącanie tlenku srebra z roztworu rozpuszczalnych jego soli i redukcja wodorem.
2. Rozkład termiczny organicznych soli srebra.

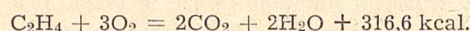
Zagadnienie katalizatora ma podstawowe znaczenie dla omawianego procesu. Mimo wielu prac na ten temat nie udało się właściwie dotąd uzyskać dobrych rezultatów i badania nad sposobem przyrządzenia lepszych katalizatorów trwają nadal.

Wydażności uzyskiwane dotychczas w przemyśle nie przekraczają 60%. Pozostała ilość etylenu, tj. około 40%, traci się wskutek powstawania dwutlenku węgla.

Utlenienie etylenu zachodzi więc częściowo aż do końca.



Sumarycznie:



Z powyższych równań termochemicznych widać, że ilość ciepła wytwarzającego się w procesie zależy w wysokim stopniu od stosunku ilościowego produktów reakcji:

$$\frac{\text{tlenek etylenu (g)}}{\text{dwutlenek węgla (g)}}$$

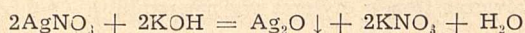
Widać to jeszcze dokładniej z następującego zestawienia (2):

| Przy wydażności teoretycznej — |   | 734 kcal.kg |                      |
|--------------------------------|---|-------------|----------------------|
|                                |   |             | produkowanego tlenku |
| "                              | " | 60%         | — 5500 "             |
| "                              | " | 50%         | — 8000 "             |

Zachodzi więc w tych warunkach konieczność odprowadzania dużych ilości ciepła z przestrzeni reakcyjnej, komplikuje to pracę kontaktu bardzo czułego na wzrost temperatury i stwarza trudności przy prowadzeniu procesu. Techniczne rozwiązanie problemu otrzymywania tlenku etylenu metodą kontaktową leży więc w budowie pieców, które muszą być sprawnie działającymi wymiennikami ciepła i w przyrządzaniu katalizatora.

#### Przyrządzanie katalizatorów

Pierwszy sposób polega na wytrącaniu osadu tlenku srebra np. z roztworu azotanu srebra wg. równania (2):



Osad ten po odsączeniu i przemyciu miesza się w stanie wilgotnym z pumeksem o średnicy ziarna 5 — 7 mm i suszy. Następnie osadzony w ten sposób na pumeksie tlenek srebra redukuje się wodorem rozcieńczonym azotem w temperaturze 220 — 240°C aż do zaprzestania wywiązywania się wody. Tak przyrządzony kontakt zawiera 35% srebra.

Drugi sposób polega na termicznym rozkładzie organicznych soli srebra, głównie kwasów szczawiowego i mlekowego (3).

Podłoże (może być nim pumeks, azbest, węgiel aktywny, gel krzemionkowy) nasycy się stężonym wodnym roztworem (np. mleczanu srebra) i praży w temp. ok. 200° (3). Następuje wtedy rozkład soli srebrowej z wydzielaniem srebra metalicznego i jego tlenku. Następnie tlenek redukuje się wodorem rozcieńczonym azotem w temp. 250—300°C.

W ostatnio podejmowanych próbach mających na celu otrzymanie bardziej selektywnie działającego katalizatora jako składnik podstawowy przyjmowano zawsze srebro lub mieszaninę srebra z jego tlenkiem. Stosowano natomiast różne dodatki dla uaktywnienia kontaktu, względnie szukano innych sposobów przyrządzenia srebra o wysokim stopniu rozdrobnienia.



Stwierdzono korzystne działanie niewielkiej domieszki (3—4% w stosunku do użytego srebra) soli sodowych i litowych organicznych karboksylowych kwasów alifatycznych, szczególnie kwasów szczawiowego i mrówkowego (3). Natomiast dodatek wodorotlenków potasowców, jakkolwiek zwiększał w tych próbach stopień konwersji etylenu, to jednak obniżał stosunek: tlenek etylenu (g)

w produktach reakcji. Stwierdzono również, że obecność tlenu srebra w otrzymywanym przy termicznym rozkładzie soli srebrowych kompleksie  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{Ag}$  nie zmniejsza sprawności kontaktu (4).

### Reaktory

Reaktory w opisywanym procesie kontaktowym mają postać wymienników ciepła. W fabryce budowanej w Niemczech (2) katalizator umieszczono w rurkach stalowych o średnicy 25—32 mm i wysokości 3 m, pokrytych wewnątrz warstwą srebra. W jednym aparacie znajdowało się ok. 3000 takich rur wypełnionych w  $\frac{2}{3}$  swej długości katalizatorem tak, że łączna jego objętość wynosiła ok. 3 m<sup>3</sup>. Rury zanurzone były w cyrkulującym oleju doprowadzanym z wymiennika ciepła, gdzie na początku pracy reaktora olej ogrzewał się, a w czasie normalnej jego pracy — chłodził. Zwraca się tu wielką uwagę na sprawne funkcjonowanie instalacji chłodzącej.

Konwertory pracują pod ciśnieniem atmosferycznym (2).

### Proces

Stosuje się tutaj metodę ciągłą. Do aparatu kontaktowego doprowadza się etylen silnie rozcieńczony powietrzem o stężeniu około 3%. Bardziej stężonych mieszanek nie stosuje się ze względów bezpieczeństwa, gdyż etylen z powietrzem daje mieszaniny wybuchowe w szerokich granicach: od 3,5% do 17% etylenu. Rozcieńczanie etylenu powietrzem jest również wskazane ze względu na utrzymanie pożądanej temperatury w przestrzeni reakcyjnej.

Temperatura reakcji wynosi około 200°C. Niemcy polecali nie przekraczać temp. 240°C (2), gdyż wtedy bardzo silnie wzrasta ilość tworzącego się dwutlenku węgla. Amerykanie natomiast rozszerzają te granice temp. do 350°C (5). Zależy to w dużym stopniu od sposobu przyrządzania katalizatora.

Czas zetknięcia gazów z kontaktem wynosił 3—5 sek., co przy stosowanej wysokości warstwy katalizatora wymaga dużej szybkości przepływających gazów.

Po przejściu przez jeden reaktor około  $\frac{2}{3}$  ilości wprowadzonego etylenu ulega zamianie. Aby zwiększyć stopień konwersji etylenu, kieruje się gazy uchodzące z pierwszego aparatu na drugi aparat kontaktowy i dopiero stąd po wydzieleniu tlenu etylenu i oczyszczeniu od dwutlenku węgla zwraca się do procesu nieprzereagowany etylen. Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, jednakże można stosować ciśnienia do 3 atm.

Nie nastrocza to trudności pod względem bezpieczeństwa, gdyż granice wybuchowości mieszaniny reakcyjnej nie ulegają przy tym zmianie.

### Wyodrębnianie produktu

Gazy po reakcji kieruje się do skrubarów zraszanych zimną wodą, gdzie tlenek etylenu zostaje wymyty z gazu. Początkowe usiłowania adsorbowania tlenu etylenu za pomocą węgla drzewnego nie dały dobrych rezultatów, gdyż okazało się, że tylko około 50% tego produktu udaje się odpędzić z adsorbentu przez przepuszczanie pary wodnej. Reszta pozostaje na adsorbencie w postaci polimerów (2).

### Własności chemiczne

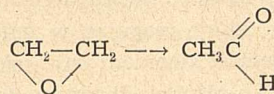
Powodem reaktywności tlenu etylenu jest obecność nietrwałego trójczołowego pierścienia heterocyklicznego. Pierścień ten ulega z łatwością rozerwaniu w obecności substancji posiadających czynny wodór, jak woda, kwasy, alkohole, amoniak, aminy pierwszo- i drugorzędowe. Tę łatwość otwierania się pierścienia tlenu etylenu można porównać ze skłonnością do otwierania się pierścienia dwuczłonowego, za jaki można uważać grupę karbonylową aldehydów i ketonów.

W odróżnieniu od pierścienia trójczołowego tlenu etylenu, cykliczne tlenki pięcio- i sześcioczłonowe są bardzo trwałe i można je otrzymać z łatwością z odpowiednich glikoli. Jest to uwarunkowane dużym stanem napięcia istniejącym w pierścieniu trójczołowym, którego pięcio- i sześcioczłonowe nie posiadają. Dlatego wszelkiego rodzaju kondensacje tlenu etylenu, przy których pierścień ulega rozerwaniu, są zawsze silne egzotermiczne.

### Ważniejsze reakcje chemiczne tlenu etylenu

#### 1. Izomeryzacja na aldehyd octowy

Tlenek etylenu, jak wynika z jego wzoru sumarycznego, jest izomerem aldehydu octowego i w pewnych warunkach może ulegać przemianom w ten związek.

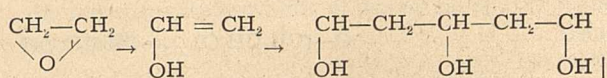


Dobrym katalizatorem tej reakcji okazał się chlor. Aldehyd octowy powstaje z dobrą wydajnością, gdy przez ciekły tlenek etylenu przepuszcza się chlor utrzymując temperaturę w pobliżu 0°C; nie tworzą się tutaj pochodne chlorowe (6).

Przemiana ta zachodzi również, gdy tlenek etylenu przepuszcza się przez rurę szklaną w temperaturze około 500°C lub w temp. około 200°C w obecności  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako katalizatora (7).

#### 2. Łańcuchowa polimeryzacja kondensacyjna

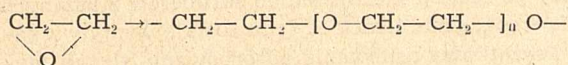
Zdolność tlenu etylenu do izomeryzacji na aldehyd octowy nasuwa przypuszczenie, że tlenek etylenu może w pewnych warunkach polimeryzować się na alkohol poliwinylowy według schematu:



Nigdy jednak nie stwierdzono tego rodzaju polimeryzacji, w pewnych warunkach natomiast otrzymuje się



polimery łańcuchowe tlenku etylenu posiadające wiązania eterowe (8):

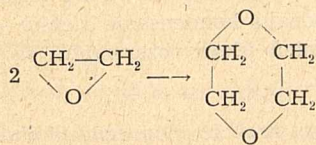


Reakcję tę katalizują zarówno ciała o naturze kwasowej, jak i zasadowej, np. chlorek żelazowy, chlorek cynowy, alkalia, aminy oraz jony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  inne.

Polimeryzacja taka zachodzi zawsze przy udziale wody obecnej nawet w bardzo drobnych ilościach. Stwierdzono, że im więcej wody znajduje się w mieszaninie z tlenkiem etylenu, tym krótsze łańcuchy mają otrzymane produkty, zawsze jednak otrzymuje się mieszaninę produktów o różnym stopniu polimeryzacji. Reakcja ta jest dość silnie egzotermiczna: na 1 mol tlenku wydzielą się ok. 25 kcal ciepła. — Czasami może mieć ona charakter wybuchowy: zdarzało się to wielokrotnie podczas przechowywania tlenku etylenu (9).

### 3. Polimeryzacja cykliczna

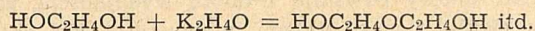
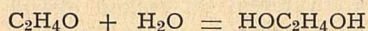
Tlenek etylenu ulega cyklicznej polimeryzacji w czasie ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym:



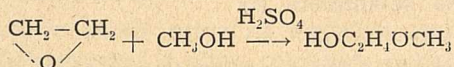
W przemyśle otrzymuje się jednak ten produkt przez odwodnienie dwuglikolu.

### 4. Kondensacja z wodą i alkoholami.

Produktem kondensacji tlenku etylenu z wodą jest glikol etylenowy, który reagując w dalszym ciągu z obecnym w nadmiarze tlenkiem daje mieszaninę polioksyetylenoglikoli o różnym stopniu polimeryzacji:

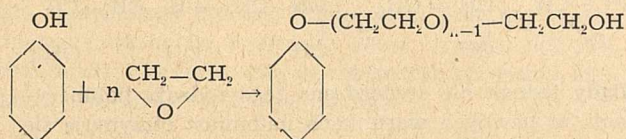


Działając na tlenek etylenu w obecności kwasu siarkowego alkoholami jednowodorotlenowymi (np. metylowym lub etylowym) otrzymuje się etery etyloalkilowe będące produktami alkoholizacji tlenku:



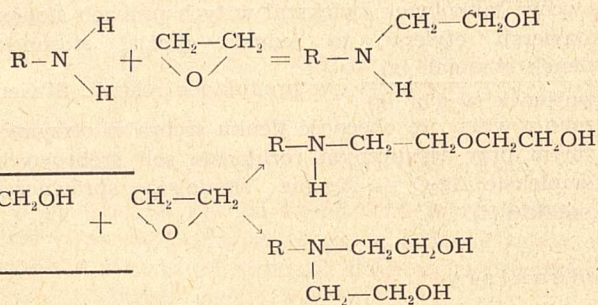
Etery te są stosowane jako rozpuszczalniki do wyrobu glazur i lakierów.

Podobnie tlenek etylenu kondensuje się z fenolami. Używając duży nadmiar tlenku etylenu otrzymuje się substancje powierzchniowo czynne.

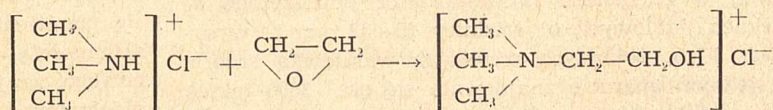


### 5. Kondensacja z aminami i amoniakiem

Reakcja z tymi związkami zachodzi wg. następującego schematu:



Tlenek etylenu reaguje również z czwartorzędowymi zasadami amonowymi:

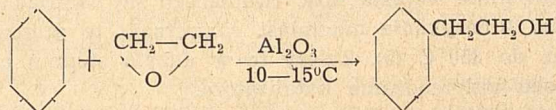


Reakcja tlenku etylenu z amoniakiem przebiega wg. podobnego schematu. Zależnie od warunków reakcji mogą powstać: jedno-, dwu- i trójetanolamina. Metoda otrzymywania etanolamin posługująca się tlenkiem etylenu zamiast chlorohydryną ma tę przewagę, że nie ma kłopotu z oddzielaniem chlorowodoru produktu od chlorku amonowego.

Ciekawe próby reakcji tlenku etylenu z amoniakiem w wysokich temperaturach na kontakcie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przeprowadzili radzieccy badacze M. S. Malinowski i B.W. Moryganow (10). Otóż w temperaturze 400 — 450°C otrzymali oni znaczne ilości pirydyny obok dużej ilości produktów gazowych, jak CO i  $\text{CO}_2$ . Analogiczne próby przeprowadzono z siarkowodorem i wykryto w produktach reakcji obecność pewnych ilości tiofenu (11).

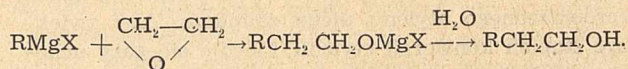
### 6. Reakcja Friedela — Craftsa

Benzen i jego homologi ulegają z tlenkiem etylenu reakcji Friedela — Craftsa. Jest to metoda techniczna otrzymywania alkoholu  $\beta$ -fenyloetylowego (12).



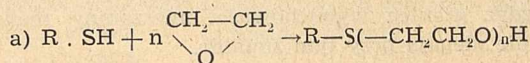
Wydajność około 78%. Produkt zawiera 98—100% czystej substancji.

### 7. Reakcje z odczynnikami Grignarda



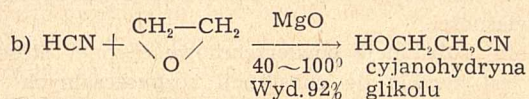
Produktem reakcji jest alkohol pierwszorzędowy mający łańcuch dłuższy o 2 atomy węgla od łańcucha wyjściowego halogenku alkilu.

### 8. Reakcja z merkaptanami, cyjanowodorem i chlorowcowodarami





Substancje te mają własności powierzchniowo czynne.



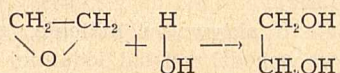
Z cyanohydryny otrzymuje się akrylonitryl — substancję wyjściową do otrzymywania syntetycznego kauczuku.

Podobnie jak cyjanowodór reagują z tlenkiem etylenu chlorowcowodory.

#### Otrzymywanie najważniejszych produktów

##### Otrzymywanie glikolu

Tlenek etylenu reaguje z wodą już nawet w temperaturze pokojowej, tworząc glikol etylenowy:



Reakcji tej sprzyja obecność substancji kwasowych i zasadowych.

Przy użyciu dostatecznie dużego nadmiaru wody tworzy się niewielka ilość polioksyetylenoglikoli.

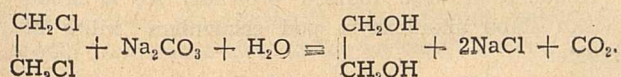
W wyższych temperaturach (do około 200°C) reakcja uwodnienia tlenku etylenu zachodzi znacznie szybciej nie zmieniając zasadniczego kierunku swego biegu. Dlatego też w przemyśle pracuje się w temperaturze około 200°C. Tlenek etylenu miesza się z wodą (1,5 m<sup>3</sup> tlenku etylenu na 9 m<sup>3</sup> wody); roztwór ten po ogrzaniu do 120–160° pompuje się pod ciśnieniem 22 atm. do wieży reakcyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga (13). Powietrze z instalacji usuwa się i pracuje się zawsze w atmosferze azotu. Czas przepływu reagentów przez wieżę wynosi około 30 minut. Temperatura na dole konwertora — 190°C, na górze — 200°C. Mieszaninę poreakcyjną oziębia się do temperatury około 100°C redukując ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego. Podczas tej operacji nieprzereagowany tlenek etylenu ulatnia się i zostaje zawrócony do reakcji. Otrzymany roztwór zagęszcza się w odparowalniach, a następnie poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w kolumnie destylacyjnej w celu oddzielenia wody i rozdzielenia na poszczególne glikole.

Skład mieszaniny glikoli jest następujący:

|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| 86% glikolu,    | 3% trójglikolu,      |
| 11% dwuglikolu, | 1% wyższych glikoli. |

Ostatnio próbuje się również otrzymywać glikol przez katalityczne uwodnienie tlenku etylenu. Dobrym katalizatorem tej reakcji okazał się tlenek srebra. Ponieważ wywiera on również wpływ katalityczny na reakcję utleniania etylenu, stwarzałoby to możliwość otrzymywania glikolu wprost z etylenu (14).

Fabryki produkujące na dużą skalę tlenek etylenu z chlorohydryny glikolu rozwiązują problem wykorzystania powstającego w dużych ilościach jako produktu ubocznego dwuchloroetanu przerabiając go na glikol. Reakcję przeprowadza się w temp. 120–160°C stosując sodę jako środek hydrolizujący.



##### Otrzymywanie dwuglikolu

Proces otrzymywania dwuglikolu w zasadzie nie różni się od poprzednio opisanego procesu otrzymywania glikolu. Jedynie zamiast wody stosuje się do rozcieńczenia tlenku etylenu 50% wodny roztwór glikolu. Ma to zasadnicze znaczenie dla procesu technicznego (1). Skład mieszaniny reagentów dobiera się tak, aby cyrkulująca ilość glikolu nie wzrastała, tj. aby tyle tylko tworzyło się glikolu przy przejściu mieszaniny przez reaktor, ile dalej reaguje na dwuglikol i wyższe pochodne. Roztwór wyjściowy zadaje się pewną ilością stężonego wodorotlenku sodowego, aby mieszanina poreakcyjna miała odczyn obojętny. Ciśnienie w reaktorze wynosi około 14 at.

##### Otrzymywanie wosków polioksyetylenowych (15)

Otrzymywanie wosków syntetycznych z tlenku etylenu polega na polimeryzacji kondensacyjnej tlenku etylenu ze znikomymi ilościami wody lub glikoli.

Jako katalizator służy metylan sodu. Reakcję prowadzi się tak, aby otrzymać produkt o ciężarze cząsteczkowym ok. 4000–4400 (100 cząsteczek tlenku etylenu). Proces rozpoczyna się przez załadowanie do autoklawu około 10% ilości produktu z poprzedniej szarży. Następnie wprowadza się katalizator w postaci 10% roztworu metylanu sodowego w alkoholu metylowym. Stanowi to w przeliczeniu na sól 1% w stosunku do początkowej ilości wosku.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 120–130°C i wytwarza w nim próżnię w celu usunięcia powietrza i par metanolu. Następnie wprowadza się azot pod ciśnieniem około 3 at i jeszcze trzykrotnie powtarza się operację ewakuowania autoklawu i napełniania azotem. Dokładne usunięcie tlenu z aparatu jest niezbędne z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy.

Po usunięciu tlenu wprowadza się tlenek etylenu w postaci cieczy pod ciśnieniem 3 at w takim tempie, aby temperatura nie przekroczyła właściwego dla procesu poziomu (120 — 130°C). Stwierdzono, że w wyższej temperaturze tworzą się polimery o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, co daje produkt o niższej temperaturze topnienia.

Po zakończeniu procesu produkt wybiela się przez dodanie perhydrolu i ogrzewanie mieszaniny w temperaturze 120° pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność około 95%. Dobry wosk ma temperaturę topnienia 60°C.

Wosk polioksyletylenowy znajduje zastosowanie jako surogat masła kakaowego w przemyśle farmaceutycznym (wyrób czopków), jako plastifikator, a niższe polimery używane są jako specjalne oleje smarowe.

##### Otrzymywanie dioksanu (16)

Produkcja dioksanu jest zasadniczo oparta na tlenku etylenu jako podstawowym surowcu. Dioksan jest bardzo ceniony jako rozpuszczalnik, jednakże przeszkodą dla szerszego zastosowania w przemyśle są jego trujące własności.

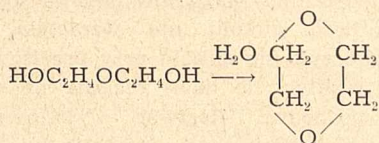
##### 1. Proces ze stężonym kwasem siarkowym

Dioksan tworzy się podczas ogrzewania do wyższych temperatur dwuglikolu ze stężonym kwasem siarko-



wym. Dwuglikol otrzymuje się w pierwszym stadium procesu w tym samym reaktorze przez kondensację tlenku etylenu z wodą w temperaturze 100°C i w obecności małej ilości kwasu siarkowego jako katalizatora.

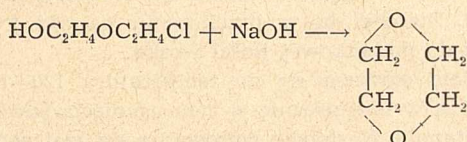
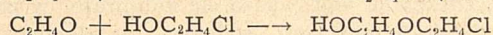
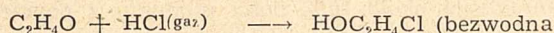
W czasie ogrzewania do temp. około 150–160°C z dodatkową ilością stężonego kwasu siarkowego dwuglikol ulega odwodnieniu, dając dioksan.



Aparatura w tym przypadku bardzo mało się różni od stosowanej przy produkcji wosku polioksyetylenowego. Reaktor połączony jest z kolumną destylacyjną, a tworzący się dioksan destyluje razem z niewielką ilością wody, od której oddziela się go metodą destylacji azeotropowej. Wydajność około 80%.

## 2. Proces z wodorotlenkiem sodowym

W tym procesie wykorzystuje się do produkcji dioksanu eter  $\beta$ -chloroetylowy glikolu etylenowego tworzący się w niewielkich ilościach jako produkt uboczny przy otrzymywaniu bezwodnej chlorohydryny.



## Otrzymywanie substancji powierzchniowo czynnych

W ostatnich czasach coraz większe zastosowanie jako substancje powierzchniowo czynne znajdują liczne

Produkty te ze względu na duży udział ilościowy tlenku etylenu są stosunkowo tanie i mają szereg cennych własności.

Termin „substancje powierzchniowo czynne” stosowany jest zwykle do substancji rozpuszczalnych w wodzie lub tworzących z nią pseudoroztwory zmniejszające jej napięcie powierzchniowe. Częsteczki tych substancji posiadają część hydrofilową i hydrofobową (lipofilową). Częścią hydrofilową mogą być takie grupy, jak karboksylowa, sulfonowa, aminowa, reszta glikolu wielowodorotlenowego lub alkoholoeteru. Część hydrofobową stanowi przeważnie alkil o długim łańcuchu zawierającym kilkanaście atomów węgla.

Substancje powierzchniowo czynne można podzielić na trzy grupy:

1) Substancje o aktywnym anionie, gdzie grupa węglowodorowa należy do ujemnej cząstki, gdy związek ulega jonizacji.

2) Substancje o aktywnym kationie, gdzie grupa węglowodorowa wchodzi w skład dodatniej cząstki, gdy związek ulega jonizacji.

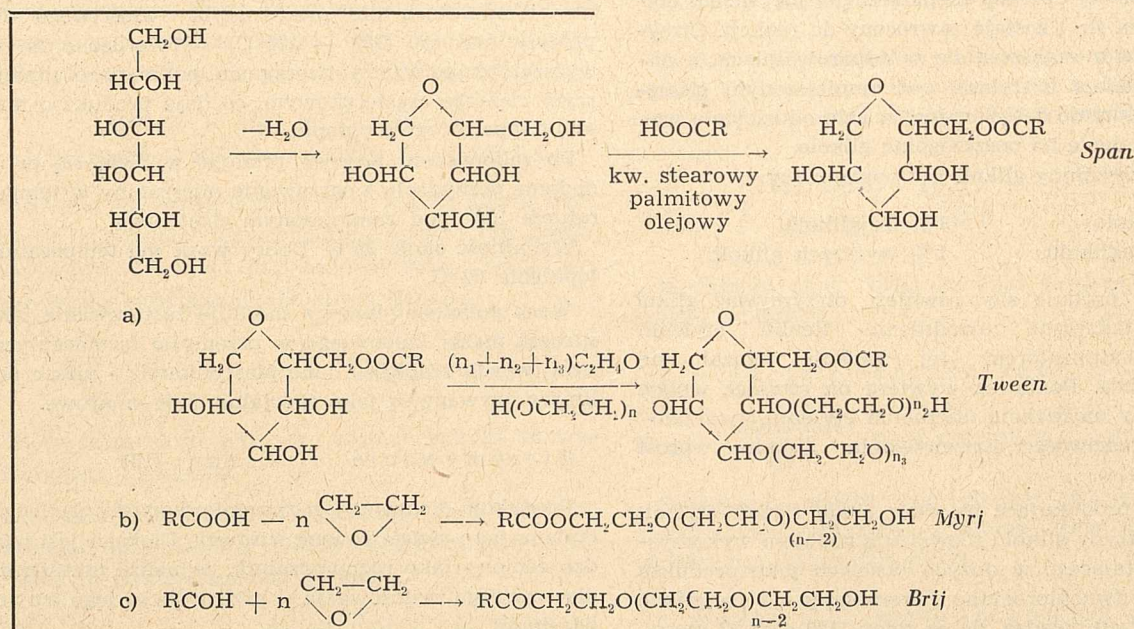
3) Substancje niejonowe nie ulegające jonizacji w roztworze.

Substancje powierzchniowo czynne otrzymane z tlenku etylenu ze względu na budowę zaliczamy głównie do dwóch grup: substancji o aktywnym kationie i niejonowych.

## 1. Substancje niejonowe

Komponentami tych związków są alkohole wielowodorotlenowe, jak gliceryna, sorbit, mannit oraz wyższe kwasy i alkohole alifatyczne. Ich charakter hydrofilowy spowodowany jest obecnością wolnych grup wodorotlenowych i wielu wiązań eterowych w cząsteczce. Lipofilowe własności nadają im długie łańcuchy węglowe wyższych kwasów lub alkoholi alifatycznych.

Otrzymywanie i budowa niektórych związków tej grupy:



produkty kondensacji tlenku etylenu z wyższymi aminami, amidami, kwasami i alkoholami alifatycznymi oraz z alkoholami wielowodorotlenowymi.

Kondensację tego rodzaju prowadzi się w środowisku słabo alkalicznym pod ciśnieniem kilku atmosfer.



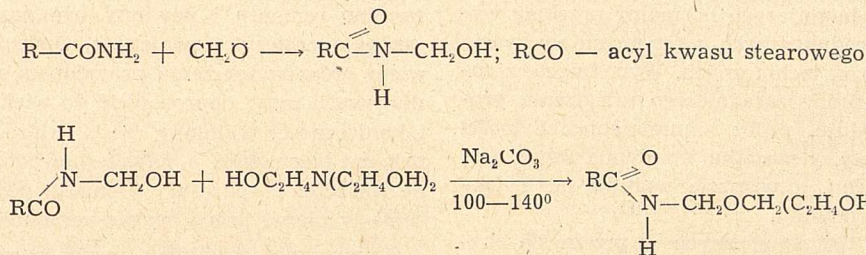
Substancje niejonowe różnią się od substancji jonowych tym, że są odporne na wodę twardą i elektrolity.

Zastosowanie ich jest bardzo szerokie. Zależnie od wpływu grupy hydrofilowej na własności cząsteczki używane są do produkcji artykułów spożywczych, farmaceutycznych, tekstylnych i rolniczych w charakterze emulgatorów, środków zwilżających, pianotwórczych, flotacyjnych i impregnujących.

## 2. Substancje o czynnym kationie.

Podstawowymi składnikami tych substancji są wyższe aminy alifatyczne. W wyniku kondensacji tych połączeń z tlenkiem etylenu mogą powstawać mieszaniny substancji o różnym ciężarze cząsteczkowym. Do pewnej ilości przyłączonych cząsteczek tlenku etylenu produkty te mają ograniczoną rozpuszczalność w wodzie w podwyższonej temperaturze. Gdy do cząsteczki wprowadzi się więcej grup oksyetylenowych, produkty rozpuszczają się w wodzie w szerokim zakresie temperatur.

Przykład innej syntezy substancji o czynnym kationie (17):



Następnie otrzymany produkt kondensujemy z trzecią cząsteczkami tlenku etylenu w obecności alkalicznego katalizatora.

Stwierdzono szczególnie korzystne własności substancji o czynnym kationie w porównaniu z substancjami o czynnym anionie.

a) Kationowe środki są stabilne w roztworach o pH niższym od 7, anionowe ulegają dezaktywacji i mogą wydzielić się z roztworu.

b) Powierzchniowo czynne aminy i jony amoniowe są silnie adsorbowane przez ujemnie naładowane powierzchnie takich ciał stałych jak np. krzemionka. Takie powierzchnie wiążą dodatni jon wskutek czego na zewnątrz znajduje się rodnik hydrofobowy. Związki te mogą więc być używane do nadawania wodoodpornych własności, np. cementowi, azbestowi, szkłu i innym. Również stosuje się je do flotacji, np. przy oddzielaniu ubogich w fosforany materiałów od podłoża krzemionkowego. Korzystne jest również stosowanie tych środków jako dodatku do asfaltu dla zwiększenia jego przyczepności do kamiennego podłoża pozwalające pracować nawet w obecności wilgoci.

c) Kationowe środki stosuje się również do celów przeciwkorozyjnych. Powierzchnie metaliczne adsorbujące kationy nabierają własności lipofilowych i łatwiej dają się pokrywać olejnymi farbami.

d) Duże zastosowanie znajdują te substancje w przemyśle włókienniczym jako środki wykończające dla materiałów zarówno celulozowych jak i białkowych.

Poza tymi specyficznymi własnościami kationowe środki powierzchniowe czynne wykazują zwykle dział-

anie tego rodzaju substancji, jak emulgowanie, zwilżanie, pienienie itp.

## Zagadnienie bezpieczeństwa pracy z tlenkiem etylenu

Przy pracy z tlenkiem etylenu należy unikać w aparatach czy przewodach wypełnionych jego parami obecności tlenu.

Przed wprowadzeniem tlenku etylenu trzeba starannie usunąć z aparatu powietrze stosując przepłukiwanie azotem.

W czasie magazynowania tlenek etylenu nie powinien zawierać substancji o odczynie kwaśnym lub zasadowym. Wskazane jest utrzymywać zamknięte hermetycznie duże zbiorniki tlenku etylenu w temperaturze około  $-10^\circ\text{C}$ . Można tego jednak uniknąć przez stosowanie zbiorników otwartych zaopatrzonych w chłodnice zwrotne.

Powyższe zestawienie najważniejszych własności chemicznych tlenku etylenu i zastosowania produktów z niego otrzymanych dostatecznie tłumaczy zainteresowanie przemysłu światowego tym związkiem.

Sądzę, że również rozrastający się polski przemysł chemiczny wykorzysta perspektywy rozwoju, jakie daje szerokie zastosowanie tlenku etylenu i że już w niedługim czasie stanie się tlenek etylenu jednym z najważniejszych półproduktów.

Na zakończenie pragnę podać, że pisząc niniejszy artykuł korzystałem głównie z materiału udostępnionego mi przez prof. dr T. Urbańskiego.

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

1. E.I.O.S. Final Rept. 776 (1946).
2. F.I.A.T. Final Rept. 875 (1947).
3. T. W. Evans, U. S. Patent 2. 446. 132 (1948).
4. R. S. Avies, U. S. Patent 2. 477. 435 (1949).
5. I. P. Mc. Clellan, Ind. Eng. Chem. **42**, 2402 (1950).
6. H. I. Parnish, U. S. Patent 2. 435. 460 (1948).
7. W. Ipatjew, W. Leontowicz, Ber. **36**, 2016 (1903).
8. H. Staudinger, Ber. **62**, 2395 (1929).
9. A. K. Gupta, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 179 (1949).
10. M. S. Malinowskij, B. W. Moryganow, Z. Prikl. Chim. **20** 630 (1947).
11. M. S. Malinowskij, B. W. Moryganow, ibid., **21**, 995 (1948).
12. Ph. Groggins, Ind. Eng. Chem. **40** 1608 (1948).
13. B.I.O.S. Final Rept. 360 (1946).
14. R. R. Carniell, I. R. Galloway, R. W. Olson i I. M. Smith, Ind. Eng. Chem. **40**, 389 (1948).
15. B.I.O.S. Final Rept. 1625 (1947).
16. Ibid. 1624 (1947).
17. Schweitz **260**, 278 (1949).



# Walczymy z awariami w przemyśle

J. Próchnicki

Zadania jakie postawił Plan 6-letni przed przemysłem chemicznym są ogromne, gdy wziąć pod uwagę, iż w Polsce przedwojennej przemysł ten był stosunkowo niewielki, technicznie zacofany, a przy tym uległ poważnemu zniszczeniu na skutek działań wojennych.

W ciągu kilku lat okresu powojennego dzięki odbudowie i rozbudowie istniejących zakładów, jak również wykonaniu pewnych poważnych inwestycji, przemysł chemiczny stanął w rzędzie przemysłów kluczowych Polski Ludowej. Osiągnięcie tych wyników było możliwe dzięki godnemu podkreślenia wysiłkowi polskiej klasy pracującej i przyjacielskiej pomocy Związku Radzieckiego, kraju przodującej techniki i nieograniczonych możliwości gospodarczych.

Każdy zakład produkcyjny przy realizacji swego planu spotyka się z różnego rodzaju trudnościami i przeszkodami, które (choć zwalczane) wpływają jednak w pewnym stopniu na wykonanie planu. Jednym z czynników hamujących normalny przebieg wykonania planów produkcyjnych w przemyśle są awarie aparatury i urządzeń technicznych. Wypadnięcie z ruchu w zakładzie pracy zasadniczego urządzenia produkcyjnego powoduje, prócz zmniejszenia zdolności produkcyjnej, straty w majątku trwałym i zaburzenia w normalnym ruchu, a wreszcie wpływa na zwiększenie kosztów produkcji.

Wiele procesów technologicznych w przemyśle chemicznym przebiega w środowiskach agresywnych w stosunku do metali i wskutek tego stosunkowo częściej występują tu korozje powodujące awarie niż w takich przemysłach jak: metalowy, spożywczy, drzewny itp.

Ponadto znaczna część urządzeń produkcyjnych w przemyśle chemicznym pracuje przez całą dobę, wobec czego wewnętrzne przeglądy i drobne remonty mogą być dokonywane tylko w terminach wyznaczonych.

Z uwagi na znaczne straty dla gospodarki narodowej, jakie powodują awarie i nieplanowane przestoje urządzeń produkcyjnych, zaostrenie walki z nimi jest sprawą niemałego znaczenia dla wykonania planów produkcyjnych i stawia przed załogą i kierownictwem zakładu obowiązek podjęcia wysiłków, celem zredukowania ilości awarii i przerw w produkcji tylko do niemożliwych do przewidzenia wypadków.

Większą część występujących w przemyśle chemicznym awarii można zakwalifikować jako powstałe z winy obsługi.

Rozpatrzmy kolejno te przypadki:

## 1. Niedostatecznie dokładne przeprowadzenie przeglądu okresowego

W cyklu remontowym dla aparatu czy urządzenia technicznego wyznaczone są terminy dokonywania przeglądów okresowych, podczas których wyznaczeni brygadzisci-fachowcy przeprowadzają kontrolę stanu aparatu, maszyny lub urządzenia technicznego, a w szczególności części najbardziej narażonych na uszkodzenia.

Podczas przeglądu mogą być dokonywane drobne remonty, które nie powinny powodować przymusowego postoju w produkcji.

Od wyników przeglądów okresowych zależy więc ustalenie rodzaju i terminu najbliższego remontu oraz ewentualne skorygowanie ustalonego poprzednio cyklu remontowego. Niesumienne wykonanie przeglądu może spowodować nieplanowaną przerwę w ruchu lub nawet awarię połączoną ze stratami w majątku trwałym.

## 2. Odraczanie planowanego terminu wykonania remontu

Wyznaczony termin remontu przesuwany bywa niekiedy na okres późniejszy ze względu na zagrożenie niewykonania odcinkowych planów produkcyjnych lub nieprzygotowania w odpowiednim czasie dokumentacji technicznej, wreszcie z powodu braku potrzebnych materiałów lub części zamiennych.

Wymienione wyżej przyczyny powodują przesunięcie terminu remontu i powinny być przez kierownictwo jak najenergiczniej zwalczane. Opóźniony remont bowiem prócz zwiększenia prawdopodobieństwa powstania awarii może doprowadzić do większych uszkodzeń i konieczności wymiany części, które nie były zaplanowane pierwotnie, a nawet spowodować przedwczesne zniszczenie aparatury. Ponadto powoduje to zakłócenie w planie pracy brygad remontowych.

Przesuwanie terminów wyznaczonych na remonty planowane z przestojami powinno mieć miejsce tylko w przypadkach wyjątkowych i umotywowanych ważnymi argumentami.

## 3. Wadliwe wykonanie remontów

Chodzi tu o niesumienność wykonawców lub użycie do remontu nieodpowiednich materiałów. Winę w takich przypadkach przypisać należy niewątpliwie kierownictwu w pionie głównego mechanika, którego obowiązkiem jest przeprowadzanie kontroli w okresie trwania remontu oraz dokonywanie technicznego odbioru po zakończeniu prac remontowych przez wyznaczonych w tym celu pracowników działu technicznego z udziałem przedstawiciela odpowiedniego działu produkcji.

4. Nieodpowiednia konserwacja przez krótszy lub dłuższy okres czasu powoduje zwykle nadmierne zużywanie się tworzyw pracujących w warunkach anormalnych, co w konsekwencji prowadzić musi do uszkodzenia. Tego rodzaju przypadków zarejestrowano w przemyśle bardzo dużo, tak np. wytapianie panewek i uszkodzenie wału maszyny na skutek niesumienności służby smarowniczej, zwarcia w odbornikach energii elektrycznej lub sieci dopływowej z powodu braku systematycznej kontroli stanu urządzeń (pomiar oporności) lub przypadek zapadnięcia się dachu nad budynkiem magazynowym z powodu nadmiernego obciążenia przez opady śnieżne.

5. Niedostatecznie przeszkolona obsługa aparatury, względnie brak instrukcji dla obsługi jest dosyć często przyczyną przerw w produkcji i awarii.



Badanie okoliczności powstania awarii celem ujawnienia ich przyczyny natrafia niekiedy na trudności. Pracownicy, którzy zawinili, z obawy przed odpowiedzialnością, nie podają szczegółów istotnych dla wyjaśnienia rzeczywistej przyczyny. W konsekwencji przyczyna awarii zostaje mylnie zakwalifikowana i nie wyciąga się z doświadczenia właściwego wniosku. Sprawozdawczość awaryjna wykazuje, że tego rodzaju błędów popełnia się w przemyśle chemicznym dość dużo. Jeden z przemysłów podaje, że 3% awarii zarejestrowanych powstało z winy personelu ruchowego, pozostałe zaś 97% z takich przyczyn jak: zmęczenie materiału, wady w materiale, przeciążenie, wina dostawcy, nadmierne zużycie oraz działanie żywiołów.

Jeśli kierownictwo techniczne w zakładzie wytwórczym jest poinformowane o istotnej przyczynie powstałej awarii, mamy dane do przyjęcia, że zastosowane zostaną właściwe środki zapobiegające podobnym awariom na przyszłość.

6. Wady w wykonaniu aparatury bądź urządzeń technicznych niedostrzeżone przy montażu

7. Stałe przeciążanie urządzenia technicznego ponad dopuszczalną normę

Awarie, które nie są powodowane przez złą obsługę, powstają:

- a) z powodu ukrytych wad w materiale,
- b) wad lub błędów w konstrukcji,
- c) wskutek działania żywiołów.

Awariom powstałym z przyczyn podanych w p. 6 można niekiedy zapobiec przez staranne i dokładne dokonywanie odbioru dostarczonych przez dostawców aparatów, urządzeń technicznych lub ich części składowych. Przeciwdziałanie awariom mogącym powstać na skutek działania żywiołów jest również w pewnym stopniu możliwe przez systematyczną kontrolę urządzeń zabezpieczających, jak np. umocnienie grobli ochronnej we właściwym miejscu i czasie, kontrola instalacji odgromników przed okresem letnim, ścisłe przestrzeganie przepisów przeciwpożarowych itp.

Omawiane przyczyny powstawania awarii obejmują oczywiście tylko przypadki najczęściej spotykane w praktyce, dlatego walka z nimi powinna być bezwzględna i stała.

Walka z awariami nie jest łatwa przez to, że w większości przypadków, bo w ca 75%, bezpośrednim lub pośrednim ich powodem jest człowiek.

Stąd wniosek, że można skutecznie zwalczać awarie i nieplanowane przerwy w produkcji jedynie przez:

- a) wprowadzenie w życie i ścisłe przestrzeganie instrukcji eksploatacyjnych, przepisów ruchowych i konserwacji,

- b) doszkolenie obsługi na wszystkich stanowiskach pracy,
- c) ścisłe przestrzeganie zasad planowania i wykonywania remontów zgodnie z instrukcją PKPG Nr 30.

Niezależnie od wyżej wymienionych zasadniczych warunków, personel administracyjno-techniczny łącznie z czynnikiem społecznym zakładu powinny prowadzić akcję uświadamiającą załogę o zapobieganiu awariom.

Jako skuteczne środki zwalczania awarii należy wymienić:

- a) Omawianie typowych awarii, które miały miejsce na terenie własnym, jak również i w innych zakładach pracy. Opisy odpowiednie można otrzymać od dyrekcji zakładów.
- b) Piętnowanie sprawców awarii, których opieszałość spowodowała straty dla zakładu.
- c) Podawanie do wiadomości załogi przypadków udzielania nagród lub pochwał pracownikom za skuteczne zapobieganie awariom.
- d) Dokładne prowadzenie ewidencji awaryjnej i przerw w produkcji z podaniem zwięzłego opisu technicznego, w szczególności dla przypadków poważniejszych strat i przy technicznych typowych urządzeniach.

Udział w walce z awariami powinny również wziąć władze nadrzędne nad zakładami pracy przez:

- a) Roztoczenie specjalnej opieki nad zakładami posiadającymi niedostateczny lub niedoświadczony personel techniczny.
- b) Wnikliwe analizowanie powstałych w zakładach awarii i wyciąganie z tych przypadków odpowiednich wniosków.
- c) Opracowywanie w zwięzłej formie biuletynów awaryjnych o przypadkach typowych awarii i przekazywanie ich do zainteresowanych podległych zakładów pracy względnie również do innych przemysłów posiadających podobne urządzenia techniczne.
- d) Wyznaczenie pracownika (technika) z pionu głównego mechanika dla stałej kontroli akcji zwalczania awarii.

Walkę z awariami prowadzi niewątpliwie każdy zakład wedle swych sił i możliwości, tym niemniej w bardzo wielu przypadkach zapobieganie awariom jest przez kierownictwo zakładu i władze nadrzędne niedostateczne i niedoceniane.

Nie wolno nam zapominać, że przez skuteczną walkę z awariami i przerwami w produkcji przyczyniamy się do zmniejszenia strat, które ponosi gospodarka narodowa, i do podniesienia potencjału gospodarczego Polski Ludowej.

---

*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 spiesznej regulowania zaległości i bieżącego płacenia składek.*

---



# Normalizacja w służbie laboratorium

Zb. Maraszkiewicz i J. Ordon

Normalizacja w służbie laboratorium chemicznego obejmuje urządzenia stałe laboratoryjne (stoły, szafy, digestoria etc), sprzęt laboratoryjny (szkło, porcelanę itd.), aparaturę, przyrządy pomiarowe, odczynniki chemiczne\*).

Prowadzone obecnie prace normalizacyjne zarówno w Polsce jak i w innych krajach skupiają się prawie wyłącznie wokół normalizacji szkła i porcelany laboratoryjnej. Przykładem są wydrukowane normy: polskie PN, radzieckie GOST i niemieckie DIN. Podyktowane jest to przede wszystkim względami ekonomicznymi, wśród których unifikacja typów, wymiarów, określenie gatunków i dążenie do podniesienia jakości produkcji do wysokich wymagań odbiorców grają rolę dominującą.

Przy ogromnym asortymencie sprzętu laboratoryjnego plany normalizacji na najbliższe lata na odcinku laboratorium chemicznego ograniczyć należało z konieczności do opracowania norm przedmiotowych na szkło i porcelanę. Nie znaczy to jednak, by ujednolichenie urządzeń pracowni chemicznych było zagadnieniem mniej ważnym. Przeciwnie zadania postawione przemysłowi chemicznemu przez Plan 6-letni, związana z tym rozbudowa zakładów chemicznych oraz nowoczesnych laboratoriów wymagają oddania w ręce projektanta norm na ich urządzenie, które zapewniłyby przyszłym pracownikom tych laboratoriów najlepsze i najsprawniejsze warunki pracy.

Niemniej ważne jest również opracowanie norm zestawów laboratoryjnych ruchomych oraz zestawów dla przemysłów posługujących się analizą chemiczną w zwężonym zakresie, jak np. przemysł papierniczy, gumowy czy energetyczny (kontrola wody zasilającej).

## *Szkło laboratoryjne.*

Sprzęt szklany, jakim dysponowały laboratoria chemiczne w Polsce przed rokiem 1939, pochodził z reguły z importu wobec znikomej produkcji krajowej. Bezpłatne zaopatrzenie spowodowało nagromadzenie się w laboratoriach niezliczonych ilości typów i rodzajów sprzętu, różniących się kształtem i wymiarami, do tego stopnia, że wymiennosc lub zamiennosc części stała się zupełnie niemożliwa. Biorąc pod uwagę brak prac normalizacyjnych na tym odcinku otrzymamy obraz chaosu, jaki tutaj panował i częściowo nadal trwa.

Polski Komitet Normalizacyjny stanął przed koniecznością uporządkowania całego zagadnienia z uwzględnieniem stopnia pilności opracowania poszczególnych norm. W pierwszej kolejności znaleźć się musiały na warsztacie normy przedmiotowe na sprzęt szklany stanowiący podstawowe wyposażenie każdego laboratorium chemicznego.

Powolny przebieg prac w pierwszym okresie spowodowany był dotkliwym brakiem fachowców w dziedzinie szkła laboratoryjnego jak również koniecznością odbywania licznych konsultacji między przedsta-

wicielami wytwórców i użytkowników sprzętu szklanego. Szczególnie wiele czasu poświęcono na uzgodnienie i ustalenie wymiarów wraz z ich odchyłkami oraz sprecyzowanie niedopuszczalnych i dopuszczalnych wad szkła laboratoryjnego. Do chwili obecnej Polski Komitet Normalizacyjny ustalił i wydał drukiem następujące normy przedmiotowe na szkło laboratoryjne:

- PN/C-13000 Szkło laboratoryjne. Kolby płaskodenne z wąską szyjką. Wymagania techniczne.
- PN/C-13001 Szkło laboratoryjne. Kolby Kjeldahla. Wymagania techniczne.
- PN/C-13004 Szkło laboratoryjne. Zlewki. Wymagania techniczne.
- PN/C-13005 Szkło laboratoryjne. Kolby stożkowe (Erlenmeyera). Wymagania techniczne.
- PN/C-13007 Szkło laboratoryjne. Kolby próżniowe stożkowe z tubusem. Wymagania techniczne.
- PN/C-13008 Szkło laboratoryjne. Kolby próżniowe stożkowe do węża. Wymagania techniczne.
- PN/C-13009 Szkło laboratoryjne. Kolby płaskodenne z szeroką szyjką. Wymagania techniczne.
- PN/C-13010 Szkło laboratoryjne. Kurki jednodrogowe z przełctem prostym. Wymagania techniczne.
- PN/C-13011 Szkło laboratoryjne. Szlify stożkowe o zbieżności 1 : 10. Wymiary
- PN/C-13012 Szkło laboratoryjne. Szlify stożkowe o zbieżności 1 : 5. Wymiary.
- PN/C-13013 Szkło laboratoryjne. Kolby kuliste z krótką, wąską szyjką. Wymagania techniczne.
- PN/C-13014 Szkło laboratoryjne. Kolby kuliste z krótką szeroką szyjką. Wymagania techniczne.
- PN/C-13015 Szkło laboratoryjne. Kolby kuliste z długą szyjką. Wymagania techniczne.
- PN/C-13016 Szkło laboratoryjne. Kolby destylacyjne. Wymagania techniczne.
- PN/C-13018 Szkło laboratoryjne. Chłodnice Liebiga spawane. Wymagania techniczne.
- PN/C-13019 Szkło laboratoryjne. Chłodnice zwrotne kulkowe. Wymagania techniczne.
- PN/C-13020 Szkło laboratoryjne. Chłodnice spiralne. Wymagania techniczne.
- PN/C-13021 Szkło laboratoryjne. Pipety jednomiarowe z jedną kresą. Wymagania techniczne.
- PN/C-13022 Szkło laboratoryjne. Kolby przemysłowe. Wymagania techniczne.
- PN/C-13023 Szkło laboratoryjne. Parownice szklane. Wymagania techniczne.
- PN/C-13025 Szkło laboratoryjne. Kolby Claisena. Wymagania techniczne.
- PN/C-13026 Szkło laboratoryjne. Kolby Witta. Wymagania techniczne.
- PN/C-13031 Szkło laboratoryjne. Lejki. Wymagania techniczne.
- PN/C-13032 Szkło laboratoryjne. Krystalizatory szklane dmuchane. Wymagania techniczne.
- PN/C-13037 Szkło laboratoryjne. Szlify stożkowe. Wymagania techniczne.

\*) Zagadnienie normalizacji odczynników chemicznych jak również prace prowadzone na tym odcinku, jako temat wymagający oddzielnego omówienia, zostały celowo pominięte.



- PN/C-13040 Szkło laboratoryjne. Szalki Petriego. Wymagania techniczne.
- PN/C-13044 Szkło laboratoryjne. Szkiełka zegarkowe. Wymagania techniczne.
- PN/Z-13000 Szkło laboratoryjne. Kolba Roux. Wymagania techniczne.

Prace powyższe stanowią pierwszy etap w planowej normalizacji szkła laboratoryjnego.

Zaawansowane w opracowaniu są obecnie dalsze normy na pojemniki szklane: kolby i cylindry miarowe. W roku bieżącym ukażą się drukiem normy na rozdzielacze i wkraplacze.

Po zaspokojeniu najpilniejszych potrzeb producentów i użytkowników Polski Komitet Normalizacyjny przystąpił do opracowania normy na warunki techniczne szkła laboratoryjnego. Norma ta zawierać będzie wszystkie warunki i wymagania techniczne, określenia wad i ich dopuszczalne ilości, metody badań odporności chemicznej i wytrzymałości termicznej szkła laboratoryjnego oraz sprecyzuje zasady odbioru sprzętu szklanego oparte na statystycznej kontroli jakości.

Omówione prace nie wyczerpują oczywiście w całości zagadnienia normalizacji szkła laboratoryjnego. Polski Komitet Normalizacyjny zapoczątkował robotę na tym dużym i ważnym odcinku nadając jej kierunek. Obecnie należy oczekiwać znacznie szybszego i sprawniejszego opracowania dalszych norm. Tematyka prac pozostaje nadal bardzo obszerna. Nie sposób wyliczać tutaj poszczególnych rodzajów sprzętu szklanego, który powinien być normalizowany i analizować tak rozległego asortymentu z punktu widzenia normalizacji. Wystarczy powiedzieć, że czekają na to dziesiątki naczyń, przyrządów i aparatów. Znaczenie tych norm dla laboratoriów chemicznych jest oczywiste i opracowanie ich winno być prowadzone bardzo intensywnie.

#### *Porcelanowy sprzęt laboratoryjny*

Do chwili obecnej PKN ustalił i wydał drukiem normę:

- PN/C-01500 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Wady powierzchni. Pojęcia i określenia.

W najbliższym czasie ukażą się dalsze normy tego cyklu:

- PN/C-53002 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Badania techniczne.
- PN/C-53003 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Tygle.
- PN/C-53005 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Łódeczki do spalań.
- PN/C-53008 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Naczynia do sublimacji jodu.
- PN/C-53009 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Kiuwety.
- PN/C-53010 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Zlewki.
- PN/C-53011 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Wkładki do eksykatorów.
- PN/C-53012 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Kubki.
- PN/C-53014 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Lejki stożkowe.

- FN/C-53015 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Płytki Witta.
- PN/C-53016 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Naczynia do przerywaczy systemu Simona.
- FN/C-53018 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Lejki Büchnera.
- FN/C-53007 Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. Łyżki i łopatk.

Wymienione normy podają nie tylko wymagania odnośnie wymiarów porcelanowego sprzętu laboratoryjnego. Precyzują one ściśle wady jego powierzchni, zwłaszcza polewanych, celem niedopuszczenia do użytkowania wyrobów niskowartościowych oraz wysuwają wymagania dotyczące odporności chemicznej i wytrzymałości termicznej porcelany laboratoryjnej.

Z prac normalizacyjnych ogólniejszych nad sprzętem i wyposażeniem laboratorium chemicznego należy wymienić prace nad projektem ważnej i potrzebnej normy „Klasyfikacja i nomenklatura sprzętu laboratoryjnego”. Norma ta ustali jednoznaczne określenia sprzętu używanego w pracowniach chemicznych, poda główne jego zastosowania, określi materiał, z jakiego powinien być produkowany oraz ujednolici symbole graficzne poszczególnych naczyń, przyrządów i aparatów. Projektowane jest również opracowanie normy na rysunek techniczny szkła. Będzie ona miała na celu ustalenie wytycznych dla rysunku konstrukcyjnego aparatury szklanej, wyrażanego dotychczas w formie schematów.

#### *Normalizacja w nowej fazie*

Idea normalizacji osiągnęła obecnie tak szeroką popularność, uznanie i zrozumienie, iż zbędne jest dowodzenie pożytku i korzyści wprowadzenia omówionych tu norm do laboratorium chemicznego.

Ogromne potrzeby i szeroki zakres materiału spowodowały konieczność przerzucenia opracowań normalizacyjnych na przemysł. Dotyczy to głównie norm przedmiotowych, które przemysł opracowywać będzie w formie norm zakładowych i resortowych. Polski Komitet Normalizacyjny wystąpi w nowej fazie w roli koordynatora prac normalizacyjnych i zatrzyma w zakresie swej działalności opracowanie norm o znaczeniu ogólnopństwowym. Przemysł podejmie zatem niełatwe zadanie produkcji norm dla całych dziedzin wytwórczości. Współpraca laboratoriów chemicznych będzie tutaj konieczna, gdyż pozwoli na przefiltrowanie rozpracowywanych zagadnień od strony naukowej.

Od nowych opracowań normalizacyjnych należy wymagać jak najwyższej jakości. Norma powinna powstawać na naukowych podstawach, powinna być poparta wnikliwymi badaniami i materiałami długoletnich doświadczeń najlepszych fachowców. Jej bowiem głównym celem jest podniesienie kultury technicznej i postępu technicznego, który rozumieć należy jako najlepsze rezultaty przy maksymalnych oszczędnościach materiału, czasu i pracy ludzkiej.

Olbrzymią pomoc w pracach normalizacyjnych stanowią normy i opracowania normalizacyjne innych krajów. W zakresie laboratorium chemicznego poważnie przedstawiają się materiały radzieckie i niemieckie. Korzystanie z nich ułatwi opracowanie norm polskich i przyspieszy oddanie ich do użytku ogółu.



# BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO – BADAWCZYCH MPCHEM.

## Kontrolne badania jonitów w przemyśle

I. Prosta metoda oznaczania zdolności wymiennej kationitów stosowanych do zmiękczenia wody.

W. Nowakowski

Opracowano nieskomplikowaną metodę laboratoryjną oznaczania zdolności wymiennej kationitów do zmiękczenia wody. Stosowano dwie modyfikacje metody: 1. oznaczanie zdolności wymiennej całkowitej z całości wycieku z kolumn, 2. frakcjonowanie wycieku. Druga modyfikacja pozwala ponadto na sporządzenie wykresu wymiany, określenie zdolności wymiennej roboczej oraz współczynnika użytkowego wymiany. Posługiwano się wersenianową metodą oznaczania twardości wody oraz roztworem  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  do wprowadzenia jonu  $\text{Ca}^{++}$  na kolumnę kationitową.

Выработан простой лабораторный метод определения обменной способности катионитов применяемых для смягчения воды. Описаны две модификации метода: 1) определение полной обменной способности всего количества истекающего из колонны, 2) фракционирование истечения. Второй метод позволяет кроме того приготовить график обмена, определить обменную рабочую способность и эффективный коэффициент обмена. Для введения иона  $\text{Ca}^{++}$  на катионитную колонну применен версенатный метод определения твердости воды, а также раствор  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A simple laboratory method for determining the exchange capacity of cation exchangers for water softening has been worked out. Two modifications of the method have been applied: (1) determining of complete exchange capacity of total effluent from the column and (2) fractionation of the effluent. The second modification permits to prepare the diagram of exchange, the determination of working exchange capacity and the effective coefficient of exchange. The versenate method of determination of water hardness and the solution of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  for  $\text{Ca}^{++}$  ions introduction into the column have been used.

### Wstęp

Spośród coraz to bardziej rozpowszechniających się zastosowań jonitów<sup>1)</sup> niewątpliwie największą rolę odgrywa zastosowanie kationitów do celów zmiękczenia wody. Ponieważ jednak produkcja tych surowców w kraju jest zaledwie rozpoczęta, zachodzi konieczność importowania ich z zagranicy, a w związku z tym do-  
ważnego i kontrolnego badania ich własności.

Najkonieczniejsze oznaczenia, jakie należałoby w pi-rwszym rzędzie wykonać dla kationitów stosowa-nych do zmiękczenia wody, są następujące:

- a) trwałość mechaniczna
- b) rozdrobnienie
- c) pęcznienie
- d) zdolność wymienna.

Badanie trwałości mechanicznej należy przeprowa-dzać w warunkach znormalizowanych, co musi być ustalone przez specjalną normę, natomiast oznaczanie rozdrobnienia przeprowadza się za pomocą zwykłej analizy sitowej, która nie nastrecza żadnych trudności i nie wymaga specjalnego omawiania.

Oznaczanie stopnia pęcznienia dla celów technicz-nych można przeprowadzić również w sposób nieskomplikowany posługując się cylindrem miaro-wym. Wyrażona w procentach różnica objętości katio-nitu suchego i zwilżonego nadmiarem wody (po 24

godz.) określa stopień pęcznienia z dokładnością naj-częściej wystarczającą.

Należy nadmienić, że stopień pęcznienia kationitów jest różny w zależności od kationów, które zostały wprowadzone na złożę kationitowe. Tak np. złożę ka-tionitowe obsadzone jorami  $\text{Ca}^{++}$  posiada objętość więk-szą, aniżeli to samo złożę po wprowadzeniu doń jonów  $\text{H}^+$

### Oznaczanie zdolności wymiennej

Przez zdolność wymienną jonitu rozumie się ilość miligramorównoważników (mval) jonów, która może być wymieniona przez jednostkę masy lub objętości jonitu. W niniejszej pracy zdolność wymienną wyraża-no w mval/g jonitu.

Rozróżniamy zdolność wymienną całkowitą ( $Z_c$ ) oraz roboczą ( $Z_r$ ). W badaniach laboratoryjnych oznaczamy najczęściej zdolność wymienną całkowitą, ponieważ zdolność wymienna robocza jest wartością zmienną i różną dla różnych warunków pracy.

Dla celów zmiękczenia wody najbardziej charakte-rystyczną wymianą jonów na kationicie jest wymiana:  $\text{Kt}^{\text{Na}^+} \rightleftharpoons \text{Kt}^{\text{Ca}^{++}}$  Dlatego wymiana tych jonów, jako pod-stawowa dla tego rodzaju zastosowania, winna być także podstawą do charakterystyki badanego katio-nitu.

Dotychczasowe metody służące do oznaczania zdol-ności wymiennej można podzielić na dwa zasadnicze rodzaje:

- a) metody statystyczne,
- b) „ dynamiczne.

<sup>1)</sup> W pracy niniejszej posługiwano się nomenklaturą wy-nikającą z klasyfikacji jonitów wg W. Świętosławskiego<sup>2)</sup> oraz wg projektu Z. Błaszowskiej i H. Tatura<sup>3)</sup>.



Metody statyczne<sup>3,5,6,7)</sup> prowadzą do ustalenia się pewnej równowagi dla danych warunków pomiaru oraz wymagają najczęściej stosowania pewnych dodatkowych urządzeń. Natomiast metody dynamiczne<sup>8,9,10)</sup> nie wymagają prawie żadnych urządzeń, proces wymiany zaś odbywa się w przepływie, co prowadzi do oznaczania maksymalnej zdolności wymiennej. Biorąc to pod uwagę przy wyborze opisanej poniżej metody postanowiono posłużyć się metodą dynamiczną.

### Zasada metody

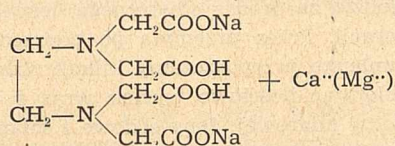
Przez kationit umieszczony w kolumnie (biureta) przepuszcza się w powolnym przepływie roztwór o znanym stężeniu zawierający jon wprowadzany na kolumnę (np.  $\text{Ca}^{++}$ ). Wyciek z kolumny zbiera się ilościowo i oznacza jego stężenie. Z różnicy stężeń roztworu wprowadzanego na kolumnę (wcieku) i wycieku znajdujemy ilość jonu pozostałego na kationicie, z której wyliczamy zdolność wymienną badanego kationitu.

Następnie kationit poddaje się regeneracji (wprowadzenie na kolumnę jonów  $\text{Na}^+$ ), podczas której w wycieku uzyskujemy jon wprowadzony na kolumnę w poprzednim procesie wymiany. W zebranim ilościowo wycieku oznaczamy całkowitą ilość jonu poprzednio zatrzymanego przez kationit, z której jak poprzednio wyliczamy zdolność wymienną. Jeśli oba wyniki wykazują dostateczną zgodność, oznaczenie można uważać za ukończone.

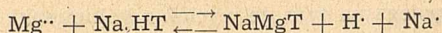
W celu szybkiego i dokładnego oznaczenia stężenia jonów  $\text{Ca}^{++}$  posługiwano się nowoczesną metodą wersenianową<sup>11,12,13)</sup> wyrażając otrzymane wyniki w stopniach twardości wody ( $^{\circ}\text{n}$ ).

Metoda wersenianowa oznaczania twardości wody opisana została szczegółowo w artykule Z. Łady i J. Minczewskiego<sup>13)</sup>, dlatego tutaj zostaną podane tylko pewne zasadnicze rysy tej metody.

Sól dwusodowa kwasu etyleno-dwuamino-czterooctowego, czyli tzw. wersenian sodowy tworzy związek kompleksowy z wapniem i magnezem;



Dodawanie roztworu wodnego wersenianu do badanej próbki odbywa się na drodze miareczkowania, przy czym koniec reakcji określa zmiana barwy dodanego uprzednio wskaźnika — czerni eriochromowej T (czerni kwasu chromowego ET). Barwnik ten z jonami  $\text{Mg}^{++}$  ( $\text{Ca}^{++}$ ) tworzy kompleks o barwie czerwonej (kolor wina), po związaniu zaś tych jonów przez wersenian sodowy zmienia barwę na niebieską.



Reakcja ta w optymalnych warunkach, tj. przy  $\text{pH} = 10$ , przebiega zupełnie ostro, przy czym zmiana barwy następuje w granicach dwóch kropel odczynnika.

Związek czerni eriochromowej z magnezem jest kompleksem trwalszym i bardziej zdysocjowanym niż zwią-

zek z wapniem. Dlatego też przy dodawaniu wersenianu sodowego do badanej próbki najpierw przyłącza cni jony  $\text{Ca}^{++}$  z roztworu, a następnie dopiero jony  $\text{Mg}^{++}$ . Przy miareczkowaniu zatem próbki nie zawierającej jonów  $\text{Mg}^{++}$  zmiana barwy mogłaby być powolna i słabo uchwytta. Stąd przyjęto dodawać nieco jonów  $\text{Mg}^{++}$  do roztworu wersenianu, co gwarantuje zawsze wyraźną zmianę barwy, a błąd spowodowany tym dodatkiem eliminuje się przy pomiarach porównawczych.

### Przygotowywanie odczynników

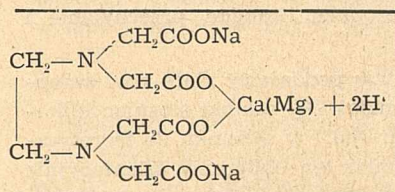
W celu wykonania oznaczenia zdolności wymiennej wg zaprojektowanej metody należy przygotować uprzednio potrzebne odczynniki:

- roztwór wodny  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- „ „  $\text{NaCl}$
- „ „ wersenianu dwusodowego
- „ czerni eriochromowej T (wskaźnik)
- bufor o  $\text{pH} = 10$

a) Przygotowanie roztworu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 2 g wysuszonego w  $75^{\circ}\text{C}$  chemicznie czystego  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczamy w 2 litrach wody destylowanej (kolba miarowa) uzyskując w ten sposób wzorcową wodę gipsową o teoretycznej twardości  $= 32,57^{\circ}\text{n}$ .

W razie braku chem. czyst.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  możemy użyć również anhydrytu ( $\text{CaSO}_4$ ), który rozpuszczamy w wodzie destylowanej przygotowując roztwór nasycony. Po przesączeniu odparowujemy go na łaźni wodnej do stanu wilgotnej masy krystalicznej. Dalsze suszenie prowadzimy przez kilka godzin w suszarce w temp.  $\sim 75^{\circ}\text{C}$ , wysuszony zaś produkt przechowujemy w eksykatorze.

W przygotowanej ilości wody gipsowej można oznaczyć analitycznie zawartość  $\text{CaO}$  przyjmując oczywiście wynik tej analizy za podstawę dla twardości przygotowanej wody. Jeśli woda była przygotowana wg powyższego opisu, to twardość jej wynosi z reguły  $32,6^{\circ}\text{n}$ .



b) Roztwór  $\text{NaCl}$  (solanka). Do regeneracji kationitów stosuje się z reguły roztwór soli kuchennej ( $\text{NaCl}$ ) o stężeniu 7—10%.<sup>14)</sup>

c) Roztwór wersenianu dwusodowego<sup>o\*)</sup>. W celu przyrządzenia 0,01 molowego roztworu wersenianu dwusodowego należy rozpuścić 3,7 g soli dwusodowej dwuwodnej w 1 litrze wody destylowanej. Przed dopełnieniem zawartości kolby do kreski należy dodać 0,1 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (patrz wyżej).

Wychodząc natomiast z kwasu wersenowego należy po rozpuszczeniu w wodzie zobojętnić go roztworem wodorotlenku sodowego do  $\text{pH} = 5$ .

\*) W razie braku wersenianu można stosować do tego celu palmitynian potasu, a także w ostatecznym razie jedną z metod mydlanych. Także jonitowa metoda oznaczania twardości wody<sup>1)</sup> może tu znaleźć zastosowanie.



Do wód o bardzo małej twardości należy stosować większe rozcieńczenie wersenianu np. 0,005 m.

Roztwory wersenianu można przechowywać przez kilka miesięcy.

W opisywanej metodzie stosowano tak dobrane rozcieńczenia, aby 1 ml zużytego do miareczkowania wersenianu odpowiadał 1°n twardości miareczkowanej próbki wzorcowej. Bierzemy wówczas 10 ml wzorcowej wody gipsowej o twardości 32,6°n i rozcieńczamy ją do miareczkowania pięciokrotnie, przy czym roztworu wersenianu zużywamy wówczas 6,52 ml. Dobranie takiego stężenia oszczędza późniejszych przeliczeń, gdyż ilość ml zużytego wersenianu odpowiada wówczas stopniom twardości próbki miareczkowanej.

d) Roztwór czerni eriochromowej 0,4–0,5 g czerni kwasu chromowego ET rozpuścić w 100 ml etanolu. Tak przyrządzonego roztworu wskaźnika używamy na badaną próbkę od 5–8 kropli.

e) Bufor o pH = 10. 67,5 g chlorku amonu rozpuścić w 570 ml stężonego amoniaku po czym dopełnić wodą do 1 litra.

Do badanej próbki dodajemy 1 ml takiego roztworu, przy czym pH utrzymuje się wówczas w granicach 9–10.

#### Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie całkowitej zdolności wymiennej ( $Z_c$ ) można wykonać laboratoryjnie za pomocą metody dynamicznej w dwojaki sposób: 1° oznaczając  $Z_c$  z całości wycieku z kolumny, 2° — przez frakcjonowanie wycieku.

#### Sposób I

Odważoną ilość kationitu (najczęściej 10 g) wprowadzamy do biurety stosując podkładkę z waty. Kationit należy wprowadzać wraz z wodą destylowaną, a więc już częściowo spęczniały. Po napełnieniu należy sprawdzić, czy pośród ziarenek złoża kationitowego nie ma już pęcherzyków powietrza. W razie ich obecności usuwamy je całkowicie przez kolejne przechylenie i wstrząsanie biurety.

Po usunięciu powietrza poddajemy złożę tzw. wstępnej regeneracji za pomocą 7% solanki stosując kilkakrotny (5–10) nadmiar NaCl w stosunku do teoretycznie potrzebnego. Nadmiar ten obliczamy orientacyjnie przyjmując całkowitą zdolność wymienną badanego kationitu za równą 1 mval/g.

Po przeprowadzonej wstępnej regeneracji przemawamy złożę kilkakrotnie wodą destylowaną do zaniku jonu Cl<sup>-</sup> w wycieku. W ten sposób kolumna jest przygotowana do wykonania właściwego oznaczenia.

Przez kolumnę przepuszczamy w powolnym przepływie (np. 1 kropla w okresie 2 sek.) pewną objętość wzorcowej wody gipsowej (32,6°n).

Potrzebną ilość wyliczamy ze wzoru;

$$\frac{Z_c \cdot a \cdot 28 \cdot 1000}{\phi_n \cdot 10} = \text{ml wody gipsowej} \quad (1)$$

$Z_c$  = zdolność wymienna całkowita (w tym przypadku = 1 mval/g)

$a$  = masa próbki kationitu

$\phi_n$  = stopnie twardości wody gipsowej

28 = miligramorównoważnik CaO

W celu uzyskania pewności, że wysycenie jonami Ca<sup>++</sup> będzie całkowite, stosujemy dwu- lub trójkrotny nadmiar wody gipsowej (np. na złożę o pojemności 10 mvali — 3 litry wody gipsowej).

Po przepuszczeniu dokładnie określonej objętości wody gipsowej przez badaną próbkę kationitu, przeprowadzamy płukanie złoża wodą destylowaną. Całkowity wyciek z kolumny wraz z wodą płuczącą zbieramy ilościowo (kolba miarowa), po czym oznaczamy w nim stężenie jonów Ca<sup>++</sup> za pomocą wersenianu.

Oznaczenie to przeprowadzamy w ten sposób, że pipetujemy 10 ml wycieku do kolbki, rozcieńczamy tę ilość pięciokrotnie wodą destylowaną, dodajemy 1 ml buforu o pH = 10 oraz kilka (5–8) kropli roztworu czerni eriochromowej. Miareczkujemy roztworem wersenianu.

Ilość mg CaO otrzymaną w całości wycieku wyliczamy wg wzoru;

$$n = \frac{w \cdot r \cdot 10 \cdot v}{s} = \text{mg CaO} \quad (2)$$

$w$  = ilość ml zużytego wersenianu

$r$  = rozcieńczenie próbki badanej

$v$  = objętość wycieku + woda płucząca (w litrach)

$s$  = współczynnik przeliczeniowy (ilość ml wersenianu przypadająca na 1°n twardości).

Ilość mg CaO uzyskaną w wycieku ( $n$ ) odejmujemy od ilości mg CaO wprowadzonych we wcieku ( $m$ ) — otrzymujemy ilość mg CaO zatrzymaną na kolumnie ( $m - n$ ), stąd zaś obliczamy zdolność wymienną całkowitą ( $Z_c$ ) badanego kationitu:

$$Z_c = \frac{m - n}{a \cdot 28} = \text{mval/g} \quad (3)$$

Sprawdzenie otrzymanego wyniku można przeprowadzić na drodze odwrotnego doświadczenia, tj. regeneracji. Przez przemytą po poprzednim procesie kolumnę przepuszczamy kilkakrotny nadmiar solanki zbierając ilościowo wyciek wraz z wodą płuczącą do kolby miarowej. Jony sodowe z solanki rugują ze złoża kationitu jony Ca<sup>++</sup>, które winny znaleźć się w wycieku

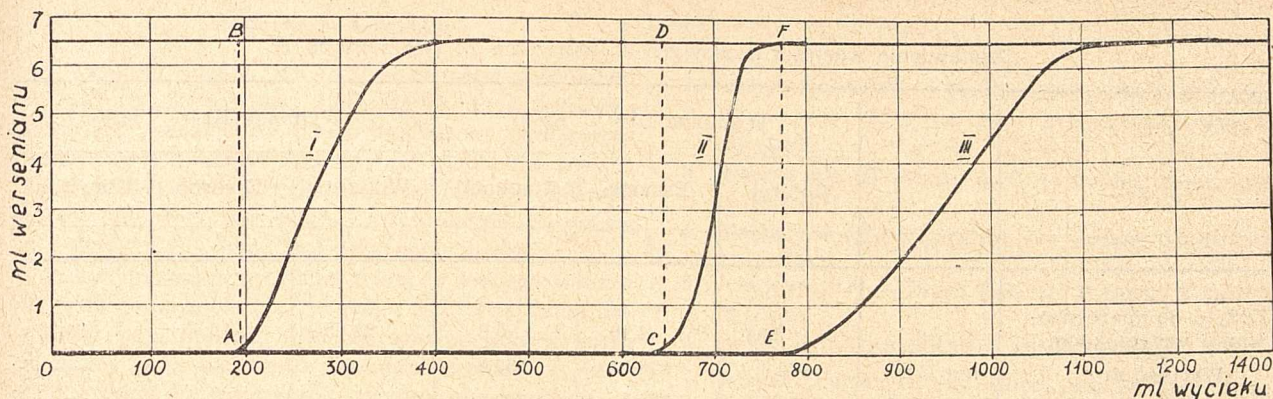
Z wycieku pipetujemy 10 ml do kolbki i jak wyżej podano miareczkujemy wersenianem.

Obliczenia zdolności wymiennej wykonać można wg wzoru (2) i (3), przy czym wzór (2) daje w tym przypadku od razu różnicę  $m - n$ .

#### Sposób II

Zmodyfikowany sposób oznaczania zdolności wymiennej polega na tym, że wyciek z kolumny odbieramy w oddzielnych frakcjach;  $v = 0,025$  l lub 0,015 l. W każdej z tych frakcji oznaczamy zawartość mg CaO, którą wyliczamy wg wzoru (2). Doświadczenie prowadzimy tak długo, aż w wycieku stwierdzimy zawartość CaO (twardość) odpowiadającą wciekowi. Wyniki układamy w tabelkę (patrz tabl. 3).





Krzywe wymiany kationitów:

- I. krzywa wymiany glaukonitu (prędkość wypływu 1 kropla na 1 sek.)  
 II. krzywa wymiany Escarbo (prędkość wypływu 1 kropla na 2 sek.)  
 III. krzywa wymiany wofatyty P (prędkość wypływu 1 kropla na 10 sek.)

Całkowitą ilość wycieku otrzymujemy z podsumowania liczby ml wszystkich frakcji (suma liczb w kol. 2, 6 i 10), zaś zawartość mg CaO w całkowitym wycieku (wartość n) obliczamy sumując zawartości CaO w poszczególnych frakcjach (suma liczb w kol. 4, 8 i 12). Dane te pozwalają obliczyć zdolność wymienną  $Z_c$ .

Cały proces jonitacji możemy przedstawić graficznie na wykresie\*), w którym na osi odciętych odkładamy ilość ml wycieku wg ilości frakcji, na osi rzędnych zaś ilość ml wersenianu zużytą na miareczkowanie każdej frakcji, względnie zawartość CaO w mg/l.

Wykres taki daje nam możliwość zorientowania się w tzw. „ostrości wymiany“ jonów  $Kt^{Na} \rightleftharpoons Kt^{Ca}$  na danych kationicie i dla danych warunków doświadczenia.

Na wykresie proste AB, CD i EF ograniczają obszar całkowitej wymiany, który jest obszarem pojemności wymiennej roboczej badanych kationitów. Natomiast całe pola ograniczone krzywymi wymiany przedstawiają obszary pojemności wymiennej całkowitej badanych złóż. Oczywiście nachylenia krzywych oraz wartość pojemności wymiennej roboczej zależne są od każdorazowo zastosowanych warunków doświadczenia.

### Przykłady pomiarów

Do zbadania użyto trzy różne rodzaje kationitów; wofatyty P (żywica syntetyczna), Escarbo (węgiel sulfonowany) oraz glaukonit (wymieniacz kationowy mineralny). Ze względu na znacznie mniejszą zdolność wymienną glaukonitu wzięto próbę o masie 25 g, Escarbo zaś i wofatyty P po 10 g.

### Sposób I

Po przeprowadzeniu wstępnej regeneracji i przemyciu wodą destylowaną kolumnienek z odpowiednimi wymieniaczami, przepuszczono przez każdą z kolumnie-

nek podane w tabl. 1 kol. 2 ilości wody gipsowej, które zebrano jako wyciek wraz z wodą płuczącą (patrz kol. 3). Wyniki liczbowe uzyskane z miareczkowania wycieków oraz inne potrzebne do wyliczenia  $Z_c$  wartości zebrane zostały w tabl. 2.

Tablica 1  
Ilości wcieku i wycieku (sposób I)

|            | Wymiana<br>$Kt^{Na} \rightleftharpoons Kt^{Ca}$ |             | Wymiana<br>$Kt^{Ca} \rightleftharpoons Kt^{Na}$ |             |
|------------|-------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|-------------|
|            | Wciek<br>1                                      | Wyciek<br>1 | Wyciek<br>1                                     | Wyciek<br>1 |
| 1          | 2                                               | 3           | 4                                               | 5           |
| Wofatyty P | 3,00                                            | 3,50        | 0,100                                           | 0,250       |
| Escarbo    | 3,00                                            | 3,50        | 0,100                                           | 0,250       |
| Glaukonit  | 2,00                                            | 2,25        | 0,050                                           | 0,150       |

Przeprowadzono także oznaczenie  $Z_c$  z procesu regeneracji. Potrzebne do wyliczeń dane umieszczono w tabl. 1 kol. 4 i 5 oraz w tabl. 2 kol. 6, 7 i 8.

### Sposób II

Posługując się sposobem II przy oznaczeniu zdolności wymiennej uzyskano wyniki ujęte w tabl. 3 i 4. Wyniki z tabl. 3 posłużyły do sporządzenia wykresów na rys.1.

Z podsumowania kol. 4, 8 i 12 (tabl. 3) uzyskujemy wartości n, natomiast z podsumowania kol. 2, 6 i 10 ilości wycieku, które są równe ilości roztworu wprowadzonego na kolumnę (wcieku). Znając te wartości łatwo obliczamy wartość m.

Uzyskane na tej drodze dane zestawione są w tabl. 4.

### Wywody końcowe

Posługując się wyżej opisaną metodą można oznaczyć zdolność wymienną całkowitą kationitów stosowanych do zmiękczenia wody z dokładnością najzupełniej wystarczającą nie tylko dla praktyki przemysłowej, lecz także dla celów laboratoryjnych. Wyniki uzyskiwane opisaną metodą są, w granicach błędów doświadczalnych, zupełnie powtarzalne. Dzięki małej próbce badanej

\*) Sporządzeni takich wykresów dla wymienników kationitowych pracujących w skali przemysłowej może stać się punktem wyjścia do przeprowadzenia charakterystyki pracy danego zespołu wymienników a także doprowadzić do ustalenia najbardziej racjonalnych i optymalnych warunków ich pracy. Liczbą charakteryzującą pracę wymiennika jest stosunek zdolności wymiennej roboczej ( $Z_r$ ) do zdolności całkowitej ( $Z_c$ ).

$$K = \frac{Z_r}{Z_c} \text{ (współczynnik użytkowy wymiany).}$$



Tablica 2  
Zestawienie wartości liczbowych do obliczenia  $Z_c$  (wg sposobu I)

|                                      |        | Wymiana $KtNa \rightleftharpoons KtCa$ |         |           | Wymiana $KtCa \rightleftharpoons KtNa$ |         |           |
|--------------------------------------|--------|----------------------------------------|---------|-----------|----------------------------------------|---------|-----------|
|                                      |        | Wofatyt                                | Escarbo | Glaukonit | Wofatyt                                | Escarbo | Glaukonit |
| 1                                    | 2      | 3                                      | 4       | 5         | 6                                      | 7       | 8         |
| Zużyto do miareczkowania wersenianem | ml     | 3,84                                   | 4,30    | 5,0       | 24,85                                  | 18,45   | 12,28     |
| Wartość m                            | mg CaO | 978,0                                  | 978,0   | 652,0     | —                                      | —       | —         |
| Wartość n                            | mg CaO | 672,0                                  | 752,5   | 563,6     | —                                      | —       | —         |
| m — n                                | mg CaO | 306,0                                  | 225,5   | 88,4      | 310,6                                  | 230,6   | 92,1      |
| a                                    | g      | 10                                     | 10      | 25        | 10                                     | 10      | 25        |
| Współcz. s                           | —      | 1                                      | 1       | 1         | 1                                      | 1       | 1         |
| Rozcieńcz. r                         | —      | 5                                      | 5       | 5         | 5                                      | 5       | 5         |
| $Z_c = \frac{m-n}{a \cdot 28}$       | mval/g | 1,092                                  | 0,805   | 0,126     | 1,109                                  | 0,823   | 0,131     |

Tablica 3  
Wyniki liczbowe poszczególnych frakcji (wg sposobu II)

| W o f a t y t P |            |                                   |                        | E s c a r b o |            |                                   |                        | G l a u k o n i t |            |                                   |                        |
|-----------------|------------|-----------------------------------|------------------------|---------------|------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|------------|-----------------------------------|------------------------|
| Nr fr.          | ml frakcji | Zużyto ml wersenianu na 10 ml fr. | mg CaO w 25 ml frakcji | Nr fr.        | ml frakcji | Zużyto ml wersenianu na 10 ml fr. | mg CaO w 15 ml frakcji | Nr fr.            | ml frakcji | Zużyto ml wersenianu na 10 ml fr. | mg CaO w 15 ml frakcji |
| 1               | 2          | 3                                 | 4                      | 5             | 6          | 7                                 | 8                      | 9                 | 10         | 11                                | 12                     |
| 1               | 25         | 0                                 | 0                      | 1             | 15         | 0                                 | 0                      | 1                 | 15         | 0                                 | 0                      |
| 31              | 25         | 0                                 | 0                      | 43            | 15         | 0                                 | 0                      | 13                | 15         | 0                                 | 0                      |
| 32              | 25         | 0,30                              | 0,375                  | 44            | 15         | 0,45                              | 0,3375                 | 14                | 15         | 0,18                              | 0,135                  |
| 33              | 25         | 0,67                              | 0,837                  | 45            | 15         | 1,20                              | 0,9000                 | 15                | 15         | 1,09                              | 0,818                  |
| 34              | 25         | 0,90                              | 1,125                  | 46            | 15         | 2,35                              | 1,7625                 | 16                | 15         | 2,22                              | 1,665                  |
| 35              | 25         | 1,30                              | 1,625                  | 47            | 15         | 4,15                              | 3,1125                 | 17                | 15         | 2,65                              | 1,987                  |
| 36              | 25         | 1,85                              | 2,312                  | 48            | 15         | 5,50                              | 4,1250                 | 18                | 15         | 3,22                              | 2,415                  |
| 37              | 25         | 2,42                              | 3,025                  | 49            | 15         | 6,21                              | 4,6575                 | 19                | 15         | 4,12                              | 3,090                  |
| 38              | 25         | 3,02                              | 3,775                  | 50            | 15         | 6,52                              | 4,8900                 | 20                | 15         | 4,73                              | 3,548                  |
| 39              | 25         | 3,82                              | 4,775                  |               |            |                                   |                        | 21                | 15         | 5,11                              | 3,833                  |
| 40              | 25         | 4,60                              | 5,750                  |               |            |                                   |                        | 22                | 15         | 5,68                              | 4,260                  |
| 41              | 25         | 5,43                              | 6,787                  |               |            |                                   |                        | 23                | 15         | 6,00                              | 4,500                  |
| 42              | 25         | 5,83                              | 7,287                  |               |            |                                   |                        | 24                | 15         | 6,15                              | 4,613                  |
| 43              | 25         | 6,26                              | 7,825                  |               |            |                                   |                        | 25                | 15         | 6,35                              | 4,763                  |
| 44              | 25         | 6,38                              | 7,975                  |               |            |                                   |                        | 26                | 15         | 6,45                              | 4,838                  |
| 45              | 25         | 6,45                              | 8,062                  |               |            |                                   |                        | 27                | 15         | 6,52                              | 4,890                  |
| 46              | 25         | 6,45                              | 8,062                  |               |            |                                   |                        |                   |            |                                   |                        |
| 47              | 25         | 6,48                              | 8,100                  |               |            |                                   |                        |                   |            |                                   |                        |
| 48              | 25         | 6,50                              | 8,125                  |               |            |                                   |                        |                   |            |                                   |                        |
| 49              | 25         | 6,50                              | 8,125                  |               |            |                                   |                        |                   |            |                                   |                        |
| 50              | 25         | 6,51                              | 8,137                  |               |            |                                   |                        |                   |            |                                   |                        |
| 51              | 25         | 6,52                              | 8,150                  |               |            |                                   |                        |                   |            |                                   |                        |
|                 | 1275       |                                   | 110,234                |               | 750        |                                   | 19,7850                |                   | 405        |                                   | 45,355                 |

oznaczenie jest wykonalne w stosunkowo krótkim czasie i (jeśli chodzi jedynie o oznaczenie zdolności wymiennej całkowitej z całości wycieku) jest mało absorbujące. Z wyjątkiem bowiem czasu potrzebnego do przygotowania doświadczenia i końcowego miareczkowania, wykonujący oznaczenie może tylko sporadycznie kontrolować szybkość wpływu wycieku. Oznaczenie zdolności wymiennej przez frakcjonowanie wycieku wymaga większego wkładu pracy, lecz nie zawsze ten sposób wykonania jest konieczny. Nadaje się natomiast do wykorzystania dla charakterystyki pracy wymienników kationowych w przemyśle oraz w przypadkach, gdzie chodzi o dokładne zorientowanie się w przebiegu krzywej wymiany.

Tablica 4  
Zestawienie wyników liczbowych (wg sposobu II)

|                                | Jednostki | Wofatyt P | Escarbo | Glaukonit |
|--------------------------------|-----------|-----------|---------|-----------|
| Wartość m                      | mg CaO    | 415,65    | 244,50  | 132,03    |
| Wartość n                      | mg CaO    | 110,23    | 19,79   | 45,36     |
| m — n                          | mg CaO    | 305,42    | 224,71  | 86,67     |
| a                              | g         | 10        | 10      | 25        |
| $Z_c = \frac{m-n}{a \cdot 28}$ | mval/g    | 1,089     | 0,803   | 0,123     |



## Zestawienie wyników

1. Opisana dynamiczna metoda oznaczania zdolności wymiennej kationitów stosowanych do zmiękczenia wody, sprawdzona na trzech rodzajach wymieniaczy kationowych (wofatyt P, Escarbo i glaukonit) posiada dwie modyfikacje; 1. oznaczanie zdolności wymiennej całkowitej przez oznaczenie CaO w całości wycieków z kolumn i 2. przez frakcjonowanie wycieków.

Pierwszy sposób prowadzi tylko do jednego wyniku liczbowego na zdolność wymienną całkowitą, drugi natomiast daje ponadto możliwość sporządzenia wykresu wymiany oraz wyliczenia zdolności wymiennej roboczej, a także i współczynnika użytkowego wymiany.

2. Metoda pozwala na oznaczenie zdolności wymiennej kationitów zarówno syntetycznych jak i naturalnych (mineralnych), czego nie uzyskuje się za pomocą metod opartych na wymianie  $Kt^{H \rightarrow Kt^{Na}}$  lub  $Kt^{H \rightarrow Kt^{Ca}}$ .

3. Posługiwano się nowoczesną metodą wersenianową miareczkowego oznaczania twardości wody.

4. W odróżnieniu od innych metod dotychczas stosowanych posługiwano się roztworem wodnym  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  w celu wprowadzenia na kolumnę jonów Ca.

5. Opisana metoda daje powtarzalne i dokładne wyniki, wykonanie jest łatwe i może mieć zastosowanie we wszystkich laboratoriach kontrolnych przemysłu.

## Literatura

1. Świętosławski W. — Przem. Chem. (29) 6, 41 (1950)
2. Błaszowska Z., Tatur H. — Przem. Chem. (30) 7, 491 (1951)
3. Błaszowska Z., Szperl A. G. — Przem. Chem. (30) 7, 169 (1951)
4. Błaszowska Z., Kucharski J. — Przem. Chem. (30) 7, 41 (1951)
5. Jurkiewicz J. — Prace Bad. G. I. Gór. Kom. Nr 75 (1950)
6. Lisicki Z. — Przem. Chem. (29) 6, 44 (1950)
7. Topp E., Pepper K. — J. Chem. Soc. 12, 3299 (1949)
8. Zentner E. — Die Wärme Nr 29, 482 (1936)
9. Prochorow F. G., Kozniew M. G. — Izwiestia W. T. I. 16, 6 (1947)
10. Broderick G. J., Bogard D. — Ind. Eng. Chem. 33, 1921 (1941)
11. Schwarzenbach G., Biedermann W., Baugarter F. Helv. Chim. Acta 29, 811 (1946)
12. Goetz C. A., Loomis T. C., Diehl H. — Anal. Chem. 22, 798 (1950).
13. Łada Z., Minczewski J. — Przem. Chem. 8, 35 (1952) (1952)
14. Nowakowski W. — „Metody oczyszczania wody zasilającej kotły parowe”. Warszawa 1951.

# Elektrochemiczna metoda otrzymywania jodoformu wg P. F. II.

M. Wiekiera i W. Majewska

Kier. prac. N. Planeta

Opracowano elektrochemiczną metodę otrzymywania czystego jodoformu wg PF II. Ze względu na to, że ta metoda w Polsce dotąd nie była stosowana, nasunęła się konieczność sprawdzenia parametrów (podawanych w literaturze naukowej) przy produkcji w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej.

Основываясь на Польской Фармакопее II выработан электрохимический метод получения чистого йодоформа. В виду того, что этот метод не был до сего времени применяем в Польше, оказалось нужным проверить параметры, подаваемые в научной литературе, в лабораторной и на более крупной установке.

Electrochemical method of obtaining iodoform corresponding to the Polish Pharmacopoea has been described. This method not being applied as yet in Poland, it was necessary to verify the parameters from the literature in production on laboratory and pilot plant scale.

Techniczne zastosowanie procesów elektrochemicznych w dziedzinie chemii organicznej wzbudziło duże zainteresowanie na przełomie XIX i XX w. Sądzone wtedy, że prawie wszystkie procesy czysto chemiczne zostaną z czasem wyrugowane przez metody elektrochemiczne. Jak wiemy, nie doszło do tego z powodu wielu przeszkód jak: zbyt wielki koszt energii elektrycznej, mała szybkość przebiegu tych procesów, duży koszt urządzenia fabryki oraz konieczność lepszej kontroli, a co za tym idzie — wyższych kwalifikacji robotników. Z tych więc powodów dziś na skalę przemysłową produkuje się elektrochemicznie tylko te związki, przy otrzymywaniu których metoda ta ma

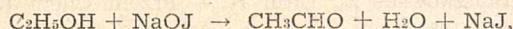
niezaprzeczalną wyższość nad czysto chemiczną. Do związków tych należy między innymi jodoform.

Wg danych z literatury jodoform otrzymany tą metodą ma wysoki stopień czystości, przy czym wydajność sięga do 98%.

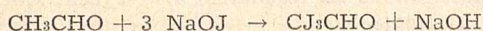
Przestudiowana literatura daje opis badań tak w skali laboratoryjnej<sup>1) 3) 4) 8) 10) 11)</sup>, jak i przemysłowej. Elektrolizę prowadzi się w środowisku alkalicznym. Co do przebiegu procesu zdania wśród badaczy były podzielone; kwestią sporną było zagadnienie, czy środowiskiem utleniającym jest tu jon  $J'$  czy też jon  $JO'$ . Wydaje się jednak prawdopodobniejsze, że działa tu jon  $JO'$ , który posiada potencjał normalny + 1,00 V, a więc będzie silniejszym utleniaczem niż jon  $J'$  o potencjale normalnym + 0,62 V.



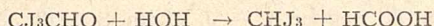
Z tego powodu najprawdopodobniejszy jest następujący przebieg reakcji. W pierwszej chwili alkohol zostaje utleniony do aldehydu w myśl równania:



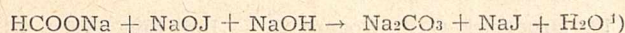
następnie zachodzi zamiana aldehydu na trójjodoacetaldehyd.



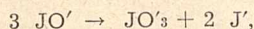
W końcu rozpad tego ostatniego prowadzi do utworzenia jodoformu i kwasu mrówkowego.



Z kolei kwas mrówkowy zostaje utleniony do węglanu



Prowadzono elektrolizę roztworu zawierającego jodek potasu, węglan sodu, alkohol etylowy (lub zamiast alkoholu — aceton) i wodę. Ponieważ podczas procesu na katodzie wydzielą się wodór, należy tę przestrzeń odizolować od anodowej, aby nie dopuścić do redukcji utworzonego związku. Wystarczy w tym celu owinąć szczelnie katodę papierem pergaminowym. Aby nie dopuścić do zbyt dużego zalkalizowania elektrolitu, gdyż w tym przypadku zachodzi uboczna reakcja:

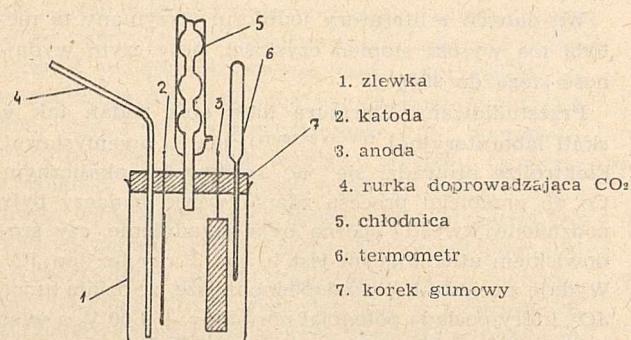


która zmniejsza wydajność procesów, przepuszczano przez roztwór gazowy  $\text{CO}_2$ . Stosowano na ogół katodę ołowianą, anodę platynową, temperaturę  $60-65^\circ$ , gęstość prądu  $1-3 \text{ A/dcm}^2$  anody, napięcie  $2-3, 5 \text{ V}$ .

Na skalę przemysłową stosowano kombinację metody elektrotechnicznej z chemiczną<sup>2)</sup>. Wychodzi się z roztworu o składzie podobnym do składu roztworu stosowanego w skali laboratoryjnej z użyciem alkoholu etylowego. Stosowano temperaturę  $45-48^\circ\text{C}$ , gęstość prądu  $3 \text{ A/dcm}^2$ , napięcie do  $3 \text{ V}$ .

Celem naszej pracy było opracowanie metody elektrochemicznego otrzymywania czystego jodoformu (wg PFII). Nasunęła się konieczność sprawdzenia parametrów literatury naukowej, gdyż metoda ta dotąd w Polsce nie była stosowana.

Badanie laboratoryjne przeprowadzono w zlewce na  $600 \text{ ml}$  z dopasowanym gumowym korkiem. W korku tym znajdowało się 5 otworów, w których tkwiły: dwie końcówki elektrod zamocowane na wtopionych rurkach szklanych, chłodnica zwrotna, rurka do doprowadzania  $\text{CO}_2$  oraz termometr (rys. 1). Cała zlewka umieszczona była w łaźni wodnej.



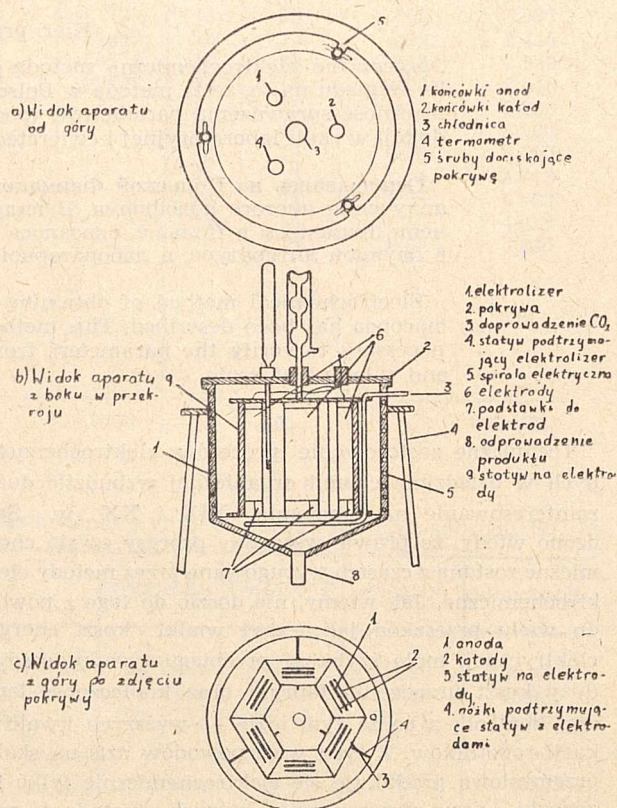
Rys. 1. Urządzenie do badań na skalę laboratoryjną

Jako źródło prądu stałego służyły akumulatory względnie prostownik.

Próby ćwierćtechniczne przeprowadzano w elektrolizerze o kształcie walca ze stożkowym dnem. Z wierzchu przykryty był on płaską dopasowaną i uszczelnioną azbestem przykrywą umocowaną za pomocą trzech śrub. W przykrywie tej znajdowały się otwory na chłodnicę zwrotną, termometr i dwie końcówki elektrod — wszystko to umocowane za pomocą korków gumowych. Cały elektrolizator wewnątrz wyłożony był stalą nierdzewną KLRE 2.

Dwutlenek węgla doprowadzano przez rurkę stalową o średnicy ok.  $5 \text{ mm}$ , zgiętą w dolnej części elektrolizera w kształcie spirali i na tej przestrzeni perforowaną. Na wysokości  $2,5 \text{ cm}$  nad rurką doprowadzającą  $\text{CO}_2$  znajdowały się 3 symetrycznie rozłożone na ścianach naczynia podpórki utrzymujące drewniany statyw, który służył do podtrzymywania elektrod. Statyw ten miał kształt sześcioboku; na każdym z jego boków umieszczone były sztywno pomiędzy górną a dolną ramką statywu po dwie katody ołowiane owinięte szczelnie papierem pergaminowym i jedna anoda grafitowa umieszczona pomiędzy katodami w odległości  $1 \text{ cm}$  od nich.

Wszystkie końcówki oddzielnie anod a oddzielnie katod zostały razem zlutowane i prowadzone następnie w formie dwóch pojedynczych przewodników doprowadzających i odprowadzających prąd. Przez korki gumowe przechodziły one na zewnątrz elektrolizera. Dwutlenek węgla doprowadzany był z butli. Temperatura regulowana była za pomocą grzejników elektrycznych wmontowanych w ściany elektrolizera. Schemat urządzenia przedstawia rys. 2.



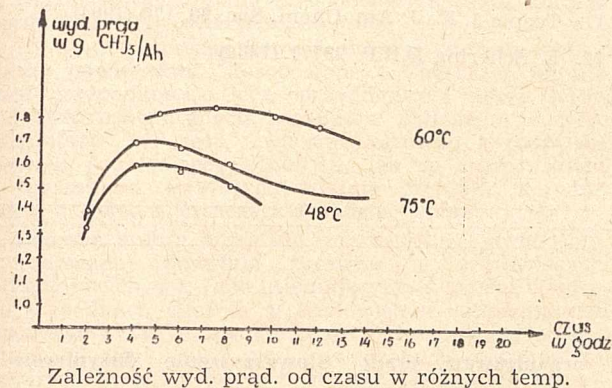
Rys. 2. Aparat 1/4 techniczny do otrzymywania jodoformu.



Ponieważ tematem pracy było otrzymanie jodoformu wg PFII, zastosowano do badania gotowego produktu metody analityczne podane przez Polską Farmakopeę II, a mianowicie:

Badanie czystości — 1 g  $\text{CHJ}_3$  wykłóca się przez 1 min. z 10 ml wody i przesącza. Przesącz powinien mieć odczyn cbojętny, powinien być bezbarwny, nie mieć gorzkiego smaku, a badany w oddzielnych próbkach powinien czynić zadość następującym wymaganiom: po dodaniu roztworu  $\text{AgNO}_3$  może co najwyżej opalizować, po dodaniu roztworu  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  winien pozostać przezroczysty.

Wykres 1.



Przy oznaczaniu wilgoci — 1 g  $\text{CHJ}_3$  suszony przez 24 godz. nad kwasem siarkowym nie powinien stracić na ciężarze więcej niż 10 mg.

Przy oznaczaniu popiołu — 0,5 g  $\text{CHJ}_3$  nie powinno pozostawić popiołu.

Ponieważ metody zawarte w PFII wydawały się niedostateczne, uzupełniono je badaniem punktu topnienia oraz analizą na jod i węgiel (wykonaną przez Dział Analityczny I. Ch. O.)

Przeprowadziwszy szereg prób na wyżej opisanym zestawie laboratoryjnym, wytypowano skład elektrolitu, przy użyciu którego otrzymano najwyższą wydajność prądową procesu. Wydajność prądową procesu w % obliczamy wg wzoru:

$$\frac{\text{Otrzymana ilość g CHJ}_3/\text{Ah}}{\text{Teoretyczna ilość g CHJ}_3/\text{Ah}} \cdot 100$$

Jest to w zasadzie elektrolit podawany przez Foestera i Mevesa, jednak z większą ilością alkoholu, co w wybitny sposób zwiększa wydajność prądową.

Następnie przystąpiono do ustalenia pozostałych parametrów.

Przy badaniu przebiegu procesu w różnych temperaturach okazało się, że najlepsze wyniki otrzymuje się przy temp. 60°C, jak to widać z wykresu 1.

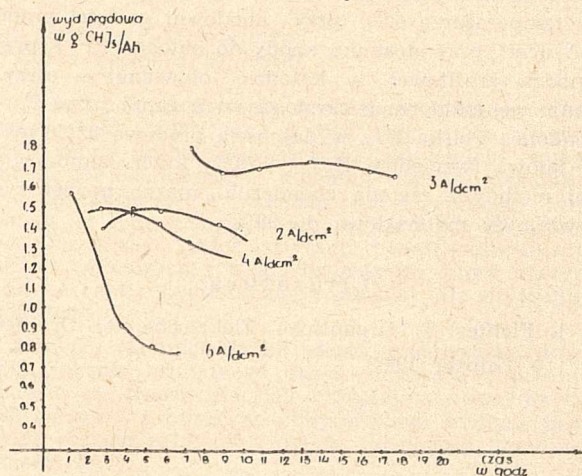
Badania przy różnej gęstości prądu wykazały, że optymalna anodowa gęstość prądu wynosi 3 A/dm<sup>2</sup> (wykr. 2).

Ustalono również optymalny stosunek wielkości anody do katody (1 : 1), wykr. 3.

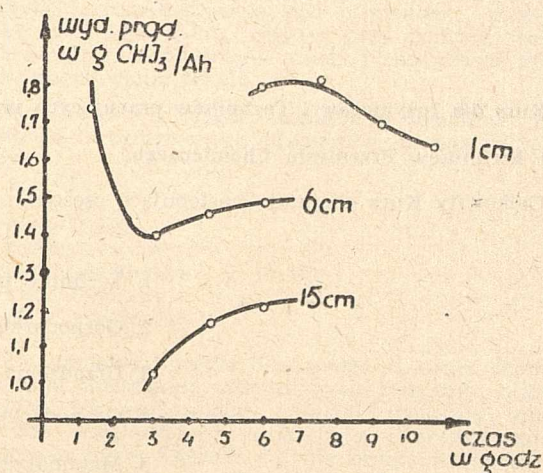
Stosując elektrolizę przy zachowaniu wyżej ustalonych parametrów otrzymano jodoform z wydajnością prądową 92%, wydajnością materiałową (w stos. do K.J.— 82%.

W drugiej części badań postanowiono, z powodu trudności uzyskania większej ilości platyny, zastąpić anodę platynową grafitem.

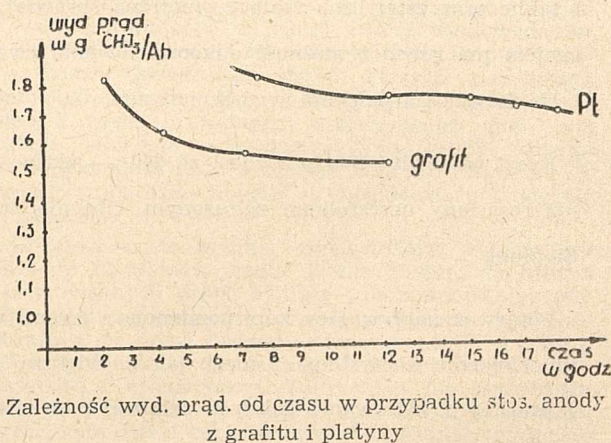
Wykres 2



Wykres 3



Wykres 4



Otrzymano nieco niższe wydajności, tj. wydajność prądową — 82,5%, wydajność materiałową — 79%. Ponieważ jednak uzyskanie dość dużej ilości platyny, potrzebnej do produkcji jodoformu, może napotkać na pewne trudności, można poprzestać na stosowaniu anody grafitowej.



## Wnioski

Badania przeprowadzone nać elektrochemiczną metodą otrzymywania jodoformu wykazały, że stosując jako elektrolit roztwór wodny KJ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  w temperaturze  $60^\circ$ , przy anodowej gęstości prądu  $3\text{A}/\text{dm}^2$ , przy stosunku anody do katody  $= 1:1$ , przy anodzie grafitowej a katodzie ołowianej — otrzymuje się jodoform o czystości wymaganej przez Farmakopeę Polską II z wydajnością prądową 82%, materiałową (względem KJ)  $= 79\%$ . Przez kombinację tej metody z metodą chemiczną można powiększyć wydajność materiałową do 98%.

## Literatura

1. Fichter F. Organische Elektrochemie, Dresden u. Leipzig (1942).

2. Creighton H., Koehler: Principles and Application of Electrochemistry, New York (1948)
3. Foerster F. Elektrochemie wässriger Lösungen, Leipzig (1923)
4. Kortüm G. Lehrbuch der Elektrochemie, Wiesbaden (1948)
5. Fischer E. Abfallstoffe der organ. chem. Industrie und ihre Verwertung, Dresden (1939)
6. Polska Farmakopea II, 501 (1925)
7. Chem. Ztg. 49, 18 (1925)
8. Abbott H.: J. Phys. Chem. 7, 84 (1903)
9. Antropow, Z. fiz. chim. 24, 12 (1950)
10. Foerster, Meves, J. Pract. Chem. 56, 353 (1897)
11. Teeple J. E., J. Am. Chem. Soc. 26, 170 (1904)
12. E. Schering D.R.P. 29771 (1884)

---

**Kurs dla Inżynierów i Techników pracujących w ruchu organizowany przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.**

Całkowity Kurs obejmuje następujące części:

1. Technikę pomiarów ruchowych
2. Gospodarkę cieplną
3. Urządzenia wentylacyjne
4. Gospodarkę wodną
5. Matematykę stosowaną

Zarówno poziom skryptów jak ich staranne przygotowanie, zaopatrzenie w szereg rysunków, wykresów i tablic oraz estetyczna szata zewnętrzna sprawiają, że każdy uczestnik Kursu poza aktualnym dokształcaniem ma również możliwość dokompletowania swej technicznej biblioteki książkami z dziedzin nie objętych dotychczas polskimi wydawnictwami.

Koszt całkowity Kursu wynosi zł. 240. — płatne ratami. Skrypt z Techniki Pomiarów Ruchowych jest już rozesłany uczestnikom zgłoszonym. Obecnie przystępujemy do rozsyłania części II tj. Gospodarki Ciepłej.

Ponieważ napływająca korespondencja z terenu wykazuje stale rosnące zainteresowanie Kursem, dla umożliwienia korzystania z niego jak największej liczbie kandydatów, zwiększyliśmy liczbę uczestników i prosimy o kierowanie dalszych zgłoszeń pod adresem:

Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ Warszawa — ul. Mysia 3.

---



# ZE ŚWIATA

## KOROZJA I STRUKTURA POWIERZCHNI KORODOWANEJ

wg G. W. Akimow, Izv. A. N. SSSR,  
Otd. Chim. N. (1951), 469

Na podstawie bardzo obszernego materiału eksperymentalnego, jakim rozporządza w tej chwili nauka o korozji, można przyjąć, że korozja nie występuje nigdy równomiernie na korodowanej powierzchni. Wyroby stalowe i żelazne ulegają bardzo często równocześnie korozji ogólnej i miejscowej w najróżnorodniejszych formach. Toteż w praktyce należy brać pod uwagę nie tylko szybkość korozji, ale i rodzaj rozmieszczenia powodowanych przez korozję uszkodzeń na powierzchni metalu.

Na skutek procesu korozji powstaje swoista struktura powierzchni korodowanej. Charakter jej nie jest przypadkowy, lecz prawidłowy i zależy ściśle od elektrochemicznych warunków przebiegu procesu. Struktura ta jest związana zarówno z rodzajem metalu podlegającego korozji, jak ze środowiskiem i warunkami, w których działają czynniki korodujące, a także z czasem ich oddziaływania.

Badania autora wykazały, że struktura powierzchni korodowanej powstaje zarówno w środowiskach utleniających, jak i nie utleniających. A nawet w wielu wypadkach właśnie w środowiskach utleniających spotykamy się ze specjalnie ostro zarysowaną strukturą. Z wielu prób przeprowadzonych z szeregiem czystych metali i licznych stopów wynika, że strukturę tę wykazują zarówno jedne, jak i drugie. Np. czyste żelazo (99,993%) wykazuje strukturę korozji o charakterze analogicznym jak żelazo armco.

Wykazano, że dawno przyjęta w nauce zasada głosząca niezależność szybkości korozji w elektrolitach utleniających od domieszek i od struktury stopu — nie jest słuszna. W środowiskach utleniających spotykamy się zarówno z przypadkami, gdzie szybkość korozji nie zależy od domieszek ani od rodzaju metalu, jak z takimi, w których wprowadzenie domieszek obniża szybkość procesu korozji (pasywujące działanie na metal). Kiedy indziej znów obserwujemy w tych samych środowiskach jaskrawe przykłady wyraźnie przyspieszającego wpływu domieszek.

Rozważania fizyko-chemiczne przemawiają za tym, że procesy anodowe i katodowe stanowiące oddzielne ogniwa procesu korozji są przestrzennie rozdzielone. W zależności od charakteru metalu i warunków procesu, rozdził ten może być nieznaczny (w rozmiarach poszczególnych atomów lub ich grup) lub może być większy w mikro- lub makroskali. Nie przeczy to bynajmniej przejściowemu, zmiennemu pod względem czasu i miejsca charakterowi przestrzennego rozmieszczenia odcinków anodowych i katodowych. Np. odcinek anodowy skutkiem zmiany ukształtowania powierzchni, nagromadzenia produktów korozji lub zmiany składu roztworu na powierzchni metalu może przejść w katodowy i odwrotnie — zmiana warunków może pociągnąć za sobą przejście niektórych katodowych odcinków w anodowe.

W zasadzie za pomocą wykresów polaryzacyjnych można wyjaśnić zarówno przypadki wpływu domieszek katodowych na szybkość procesu korozji, jak i takie wypadki, w których wpływ ten nie występuje i to zarówno w utleniających jak w nieutleniających środowiskach. Istota tego wyjaśnienia polega na rozpatrzeniu niektórych przypadków układów trójelektrodowych, które w różnych warunkach polaryzacji katod określały korozję metali czystych i zanieczyszczonych.

Warto zauważyć, że pierwszy fizykochemik rosyjski, znakomity M. W. Łomonosow badał różnice rozpuszczalności soli w wodzie i metali w kwasach i pierwszy obserwował pod mikroskopem proces korozji metalu w kwasie. Tego rodzaju badania wznowiono dopiero po upływie dwustu lat.

## OLEJE ZE SMOŁY WĘGLA BRUNATNEGO

wg artykułu E. Gundermana  
Chem. Techn., 4, 64, (1952)

Oleje smołowe z węgla brunatnego posiadają znaczenie nie tylko jako środki pędne, ale również jako cenne produkty wyjściowe dla wielu gałęzi przemysłu chemicznego. Chemicy jednak częstokroć nie orientują się w składzie i właściwościach tych olejów, a tym samym w ich przydatności na swoim odcinku pracy. Autor artykułu podaje klasyfikację olejów smołowych z węgla brunatnego, która naszym zdaniem może być przydatna również dla czytelnika polskiego.

W ciągu ostatnich 25 lat uległa przemysłowa przeróbka węgla brunatnego dużym zmianom i obecnie kładzie się nacisk nie, jak dawniej, na otrzymywanie parafiny, a raczej na otrzymywanie środków pędnych, rozpuszczalników i olejów do dalszej przeróbki przemysłowej.

W związku z tym uległa również zmianie sama przeróbka smoły z węgla brunatnego. Poza destylacją próżniową, która stosowana jest jeszcze dziś, przybyła jeszcze destylacja pod ciśnieniem, rozpad cieplny pod ciśnieniem, rozkład przy pomocy rozpuszczalników, uwodornienie smoły i nowoczesne metody otrzymywania fenoli.

Oleje smołowe z węgla brunatnego dzielimy na podstawie otrzymywanych produktów na następujące grupy:

1. benzyny
2. oleje Diesla
3. rozpuszczalniki
4. oleje parafinowe
5. oleje fenolowe
6. oleje kreozotowe

Oleje smołowe z węgla brunatnego są dosyć skomplikowaną mieszaniną różnorodnych związków organicznych, jak węglowodory nasycone (parafiny), nienasycone węglowodory alifatyczne i aromatyczne, jak benzen, toluen i ksylen, nafteny, organiczne związki siarki (merkaptany, tioetery, tiofeny), zasady chinolinowe i pirydynowe, alifatyczne i cykliczne ketony, kwasy karbonowe o budowie alifatycznej i pierścieniowej, fenole (fenol, krezol, ksylol i wyższe homologi).

Charakterystyczną sprawą jest obecność w olejach z węgla brunatnego z jednej strony węglowodorów, z drugiej — kwaśnych składników znanych pod ogólną nazwą kreozotów, wśród których przeważają homologi fenolu. W powyżej podanym podziale są oleje z węgla brunatnego uszeregowane pod tym kątem widzenia — począwszy od grupy bogatej w węglowodory i nie zawierają kreozotu i kończąc na grupie najbardziej ubogiej w węglowodory i bogatej w kreozoty.

Benzyzny są to płynne węglowodory zawierające od 6 do 12 atomów węgla. W odróżnieniu od benzyn otrzymywanych drogą syntezy lub rafinowania ropy naftowej, zawierających prawie wyłącznie nasycone parafiny, w skład benzyn otrzymywanych z olejów smołowych węgla brunatnego wchodzi związki nienasycone i aromatyczne. Taki skład nie pomniejsza jednak wartości tych benzyn jako środków pędnych, przeciwnie dzięki takiemu właśnie składowi własności przeciwstukowe benzyn z węgla brunatnego są wyższe.

Oleje Diesla otrzymywane z węgla brunatnego są mieszaniną węglowodorów zawierających w cząsteczce do 20 atomów węgla i w przeważającej części w skład ich wchodzi parafiny i związki aromatyczne.

Oprócz wartości grzejnej najważniejszą właściwością olejów Diesla jest ich punkt zapłonu, który wzrasta z ciężarem cząsteczkowym.



Rozpuszczalniki różnią się od benzyn ciemniejszą barwą, większym ciężarem właściwym i obecnością dużej ilości związków siarki, które nadają rozpuszczalnikom olejowym ostry i nieprzyjemny zapach.

Znajdują zastosowanie głównie tam, gdzie nie ma znaczenia barwa i zapach, np. przy wyrobie pasty do obuwia, past do polerowania, ciemnych spoiw. W skład grupy olejów parafinowych wchodzi parafiny wrzące powyżej 280°C, przy czym niektóre z nich zawierają powyżej 50% węglowodorów o mniej niż 16 atomów węgla w cząsteczce, inne — przeważnie wysokowrzące parafiny. W temperaturze zwykłej są to płyny, cięższe gatunki jedynie w temperaturze 20°C występują w postaci mazi. Oleje te znajdują zastosowanie jako środki grzejne, jako smary, do wyrobu karbolineum dla ochrony drzewek owocowych (zawartość krezotu powinna w tym wypadku wynosić nie więcej niż 50%) i innych środków ochrony roślin. Przez siarkowanie można z olejów parafinowych otrzymać związki, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym przy leczeniu chorób skóry.

Oleje parafinowe są dobrymi rozpuszczalnikami. W połączeniu z bituminami i pokrewnymi im związkami, zarówno jak z niektórymi żywicami syntetycznymi, stosowane są jako zmiekczacze przy fabrykacji spoiw, klejów, jak również w przemyśle gumowym.

Pod nazwę olejów fenolowych podciągnięte są oleje o zawartości 40—70% składników fenolowych rozpuszczających alkalia i dość dużej procentowej zawartości wysokowrzących parafin.

Zabarwienie ich jest ciemniejsze od zabarwienia olejów parafinowych, zapach typowy dla krezotu i węgla brunatnego, często siarkowodoru z powodu zawartości dużej ilości organicznych związków siarki.

Analiza przy pomocy frakcjonowanej destylacji wykazuje, że frakcje od 175—225° zawierają przeważnie fenole.

We frakcji 226—300° przeważa w olejach fenolowych fenol (zapach i zmiana barwy pod wpływem tlenu powietrza wynika z przyłączenia tlenu przez nienasycone łańcuchy boczne fenoli wielowartościowych). Frakcja 301—325° również zawiera jeszcze homologi fenolu, w przeważającej jednak części — wyższe parafiny.

Oleje fenolowe zarówno jak oleje parafinowe nie mieszają się z wodą, przy tym oleje parafinowe nawet z dużą zawartością krezotu pływają na jej powierzchni, a oleje fenolowe tworzą przez wstrząsanie częściowo oddzielną warstwę na powierzchni, częściowo osiadają na dnie w postaci kuleczek lub dużej kuli.

Oleje te są lepsze jako rozpuszczalniki niż oleje parafinowe, rozpuszczają przy tym mniej więcej te same związki.

Oleje fenolowe używane są do impregnacji drewna (pokłady kolejowe, słupy telegraficzne), jako zmiekczacze przy fabrykacji ciemnych spoiw i lakierów i w przemyśle gumowym. Służą również do otrzymywania żywic syntetycznych i znajdują zastosowanie jako środki grzejne.

Grupa olejów krezotowych zawiera w przeważającej ilości homologii fenolu i niewielki procent olejów obojętnych. Oleje krezotowe są ciemniejsze od fenolowych i posiadają bardzo ostry zapach. Zawartość węglowodorów jest w nich nieznaczna. Frakcja 176—225°C zawiera homologi zwykłych fenoli. Duży procent zawartości stanowią niepodlegające destylacji żywiczne względnie podobne do asfaltów produkty kondensacji i polimeryzacji fenoli. Asfalty te nie mają nic wspólnego z asfaltami ziemnymi. Asfalty fenolowe są np. częściowo rozpuszczalne w wodzie i dobrze — w alkoholu.

Z powodu rozpuszczalności w wodzie zastosowanie niektórych związków krezotowych jest ograniczone, np. przy impregnacji drewna można je stosować tylko tam, gdzie nie ma dostępu wilgoci.

Inne oleje krezotowe znajdują zastosowanie jako środki dezynfekcyjne, do impregnacji drewna, do wytwarzania żywic syntetycznych i otrzymywania niektórych farmaceutycznych i organicznych preparatów.

Jak widzimy oleje z węgla brunatnego (szczególnie oleje fenolowe i krezotowe), są wysokowartościowymi produktami wyjściowymi dla syntezy chemicznej i, mimo przesądów jakie dotychczas panowały w tej dziedzinie, mogą znaleźć zastosowanie tam, gdzie dotychczas stosowano jedynie produkty ropy naftowej i węgla kamiennego.

## KRONIKA KRAJOWA

### WYNALAZCZOŚĆ PRACOWNICZA W I KWARTALE 1952 R. W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

Przebieg ruchu wynalazczego w I kwartale 1952 r. przedstawia się następująco:

|                                                                                |       |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1) Ilość projektów zgłoszonych przez robotników indywidualnie . . . . .        | — 691 |
| 2) Ilość projektów zgłoszonych przez brygady robotniczo-inżynierskie . . . . . | — 27  |
| 3) Ilość projektów zgłoszonych przez zespoły pracowników . . . . .             | — 222 |
| 4) Ilość projektów zgłoszonych przez innych pracowników . . . . .              | — 424 |
| 5) Wpłynęło projektów pośrednich (od racjonalizatorów spoza resortu). . . . .  | — 33  |

Wpłynęło ogółem . . . . . — 1397

Przyjęto do wykorzystania projektów 625.

Pozostają w rozpatrzeniu, przeprowadzeniu prób, doświadczeń oraz opracowaniu dokumentacji 1065; pozostałych projektów nie przyjęto.

Przewidywane oszczędności z przyjętych do realizacji projektów udoskończeń technicznych i usprawnień wyrażają się sumą 17.749.398 zł.

Do ciekawych projektów należy zaliczyć:

1) Projekt (udoskonalenie techniczne) ob. Piekuty Ludwika — mistrza z Zakładów Przemysłu Gumowego „Stomil” — dotyczący modernizacji produkcji opon rowerowych.

Dzięki zastosowaniu tego udoskonalenia technicznego podwyższona została jakość produktów oraz uzyskano oszczędności na materiale. Racjonalizator otrzymał wynagrodzenie 14.978 zł.

2) Projekt (udoskonalenie techniczne) ob. Krzysztofiaka i Kalickiego — pracowników Poznańskich Zakładów Przemysłu Papierniczego — dotyczący impregnowania od wewnątrz szklą wodnym beczek do transportu kalafonii.

W styczniu br. powstały w resorcie przemysłu chemicznego pierwsze brygady robotniczo-inżynierskie, zorganizowane na podstawie zarządzenia Przewodniczącego PKPG z dnia 15.XII.1951 r. w sprawie robotniczo-inżynierskich brygad racjonalizatorskich.

Ogółem w pierwszym kwartale zorganizowano 124 brygady robotniczo-inżynierskie.

27 brygad zgłosiło projekty, opracowało dokumentację i przystąpiło do ich realizacji.

Wyniki działalności brygad robotniczo-inżynierskich i zainteresowanie robotników i personelu inżynierskiego tematyką w zakładach wskazują, że ruch wynalazczości pracowniczej w resorcie przemysłu chemicznego pomyślnie się rozwija.



# KRONIKA ZAGRANICZNA

W dzienniku „Prawda“ prezes Akademii Nauk ZSRR A. Niemiejanow, omawia postępy współpracy radzieckich naukowców z przemysłem i charakteryzuje jej wyniki dla przemysłu radzieckiego. Głęboka chemizacja naftowego przemysłu przetwórczego, wszechstronne wyzyskanie produktów naftowych stały się możliwe dzięki osiągnięciom krajowej chemii: teorii katalizy i badania przebiegu organicznych reakcji katalitycznych, poznaniu własności węglowodorów, rozpracowaniu nowych metod analitycznych i nowej aparatury. W dziedzinie opracowania procesów katalitycznych i przemian węglowodorów w inne pożądane produkty, główne zasługi położyli N. D. Zieliński i jego szkoła. Wszystkie te osiągnięcia możliwe były tylko dzięki stałemu kontaktowi naukowców z przemysłem i uwzględnianiu jego potrzeb. Chemicy-organicy wyzyskali bogatą florę ZSRR dla otrzymania nowych alkaloidów, antybiotyków i innych preparatów leczniczych. Mikrobiolodzy wraz z chemikami opracowali syntezę witamin oraz przemysłowe metody ich produkcji i oczyszczania. Wynikiem współpracy Instytutu Chemii Organicznej AN ZSRR i Badawczego Instytutu Farmaceutycznego jest synteza nowego środka przeciwbólowego o pięciokrotnie silniejszym działaniu od morfiny. Twórcza współpraca ludzi nauki z zakładami przemysłowymi sprzyja z jednej strony szybkiemu zastosowaniu w przemyśle zdobyczy nauki, z drugiej — stanowi doskonały sprawdzian prawidłowości kierunków rozwoju nauki.

Rada Ministrów ZSRR przyznała premie Stalinskie za wybitne prace naukowe w okresie roku 1951. W chemii premie otrzymali: I. stopnia — prof. N. A. Preobrażenski za badania z dziedziny syntezy alkaloidów i akademik I. I. Czerniajew — za cenne osiągnięcia w dziedzinie stereochemii związków kompleksowych; II. stopnia — prof. I. A. Gorin-Chast za badania nad przekształcaniem alkoholi w węglowodoryhomologi dwuwinyli oraz prof. G. M. Panczenkow za prace nad lepkością roztworów; III stopnia — kierownik laboratorium A. T. Wagramian — za badania w dziedzinie elektrolitycznego osadzania metali i G. Ch. Kamaj za badania nad związkami organicznymi arsenu i fosforu.

„Prawda“ podaje za prasą Chin Ludowych, że chińskiemu przemysłowi papierniczemu uzależnionemu od dostaw surowców zagranicznych przyszli z pomocą inżynierowie radzieccy. Opracowali oni nowy sposób przygotowywania hemicelulozy ze słomy ryżowej. Próby przeprowadzone w pekińskich zakładach papierniczych dały pozytywne rezultaty. Opracowana metoda odznacza się prostotą procesu technologicznego i daje duże oszczędności w chemikaliach, a także obniża koszty produkcji i podnosi jakość papieru. Prasa chińska podkreśla wielkie korzyści, jakie zastosowanie tej metody na skalę techniczną przyniesie przemysłowi papierniczemu Chińskiej Republiki Ludowej.

W r. 1952 republika Chin Ludowych przewiduje dalszy znaczny wzrost zbiorów herbaty. Łączy się to z lepszym zaopatrzeniem rolnictwa w nawozy sztuczne

i dostarczeniem mu przez państwo środków chemicznych do zwalczania szkodników.

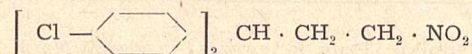
Jednym z zasadniczych problemów gospodarczego planu pięcioletniego NRD jest dostosowanie produkcji do możliwości, jakie daje krajowa baza surowcowa. W okresie tego planu globalna produkcja niemieckiego przemysłu chemicznego ma wzrosnąć o 82% w stosunku do produkcji z roku 1950. W myśl tych założeń doprowadzić produkcję kwasu siarkowego do 450.00 t SO<sub>3</sub>, produkcję ługu sodowego do 300.000 t NaOH, a sody kalcyonowanej do 640.000 t Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> rocznie, to znaczy nie tylko osiągnąć tak wysoką produkcję, ale oprzeć ją wyłącznie na surowcach, którymi NRD rozporządza. Kwas siarkowy musi być wyprodukowany głównie z krajowego gipsu i z sierzczanu magnezu stanowiącego odpadkowy produkt przemysłu potasowego; kompletne wykorzystanie produktów tego ostatniego przemysłu stanowi również jedno z ważnych zagadnień planu pięcioletniego. Produkcja nawozów sztucznych w NRD zdążyła do częściowego uwolnienia się od deficytowego kwasu siarkowego. Istnieją tam już technicznie opracowane metody stosowania w tym celu kwasu azotowego i solnego. Brak węgla kamiennego wpłynął na skoncentrowanie wysiłków na wszechstronnych badaniach możliwości uszlachetniania i przerobu węgla brunatnych (których bogate pokłady znajdują się w NRD) tak, aby otrzymać z nich wszelkie produkty organiczne wymagane przez przemysł nowoczesny. W zakresie chemii związków wielkocząsteczkowych istnieją doskonałe warunki dla rozwoju chemii acetyleny jako podstawy do produkcji włókien i tworzyw sztucznych. Dodatkowo wykorzystuje się również takie surowce jak drzewo, słoma i torf, w których występują pentozy, aby uruchomić nową chemię furfurołu i furanu. Koks stanowi w NRD bardzo ważny problem ze względu na brak węgla kamiennego. Rozwiązanie tego problemu leży w jak najdalej posuniętej oszczędności koksu i wypracowaniu metod otrzymywania dobrego koksu z węgla brunatnego.

Zakłady Elektrochemiczne w Ammendorf przy Halle (NRD) uruchomiły w końcu roku ubiegłego (na razie na skalę półtechniczną) produkcję chlorokauczuku. Produkt ma być w pierwszym rzędzie stosowany do produkcji lakierów. Również w NRD w Zakładach Azotowych w Piesteritz przystąpiono do produkcji klejów z żywicy syntetycznych dla przemysłu papierniczego. Do papieru o wysokiej odporności na działanie wody wyprodukowano taki klej na podstawie melaminy, gdyż żywice melaminowe odznaczają się dużym powinowactwem do włókien celulozowych. Kleje te dorównują produktom dotychczas importowanym i nadają się również do papierów filtracyjnych. W oparciu o ksylenele rozpoczęto również w połowie roku 1951 produkcję kleju odpowiedniego do wszelkich gatunków papieru i wyprodukowano do końca tego roku 600 t produktu. Kleje te kalkulują się taniej niż kleje z żywicy naturalnych i produkcja ich pozwoli zaoszczędzić na inne cele 50% zużywanych dotychczas żywicy naturalnych.



Oddział Chemii przy Izbie Technicznej (Kammer der Technik) w NRD ma na rok 1952 trudne zadania do spełnienia ze względu na to, że wskaźnik produkcji w przemyśle chemicznym w okresie planu pięcioletniego ma wzrosnąć w porównaniu z r. 1950 o 204. Należy zmobilizować wszystkie siły i uruchomić wszelkie rezerwy. Pomoc, jakiej w r. 1952 spodziewa się przemysł chemiczny od Izby Techniki, można ująć w następujące punkty: wprowadzenie nowoczesnych metod produkcji, pomoc w doskonaleniu fachowym i kształceniu kadr przemysłowych, popieranie wytrzymałości pracowniczej, popieranie prasy fachowej (a specjalnie zaopatrywanie czasopisma „Chemische

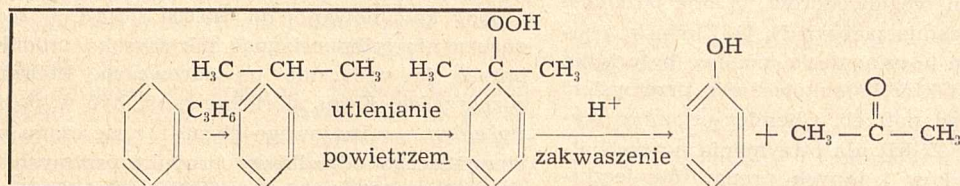
Nowe środki przeciw szkodnikom roślin: 1,1-dywu (p-chlorofenilo)-2-nitropropan i jego odpowiednik bu-



tanowy, które ukazały się w handlu w mieszaninie pod nazwą „Dilon“ mają być pięciokrotnie aktywniejsze od DDT i wykazywać dwukrotnie mniejszą toksyczność w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych.

\* \* \*

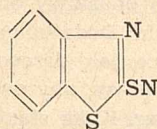
Prasa zagraniczna podaje nowy proces otrzymywania fenolu z benzenu i propylenu:



Technik“ w artykuły i sprawozdania), pomoc naukowcom w przeprowadzaniu ich prac badawczych przez porady techniczne oraz współpraca z Państwową Komisją Planowania i Resortem.

\* \* \*

Opracowana ostatnio nowa metoda ilościowego oznaczania małych ilości srebra oparta jest na odkryciu, że srebro można strącać z roztworów przy pomocy 2-merkaptobenzylotiazolu (przyspieszacza wulkanizacji gumy):



Strącanie przeprowadza się w roztworze amoniakalnym. Duży ciężar cząsteczkowy produktu reakcji pozwala na bardzo dokładne oznaczanie małych ilości srebra. Zaletą nowej metody stanowi fakt, że osad nie ulega zmianom pod działaniem światła.

\* \* \*

Ze względu na dające się odczuwać trudności w pokryciu zapotrzebowania na bezwodnik ftalowy (otrzymywany dotąd prawie wyłącznie przez katalityczne utlenianie naftalenu) przystąpiono ostatnio do wytwarzania tego tak uniwersalnie poszukiwanego produktu przez utlenianie otrzymywanego z ropy naftowej o-ksylenu. Jednak i inne wyższe węglowodory aromatyczne, jak antracen, fenantren można na drodze katalitycznego utleniania powietrzem przeprowadzić w bezwodnik ftalowy. Mają one tę zaletę, że brak na razie dla nich innego szerszego zastosowania technicznego. Mogą to być nawet surowe frakcje zawierające mieszaninę antracenu, fenantrenu i karbazolu. Jakkolwiek wydajność nie jest tu tak wysoka, jak przy normalnie stosowanej metodzie utleniania czystego naftalenu, jakość otrzymanego bezwodnika ftalowego jest zadawalająca.

Jako zalety procesu przytaczają dobrą wydajność fenolu, produkt uboczny w postaci acetonu i wyeliminowanie pośrednich stadiów produkcji uzależnionych od kwasu siarkowego i chloru. Podkreślana jest również prostota procesu i jego uniwersalność — możliwość otrzymywania na tej drodze podstawionych fenoli z odpowiednich węgloworów.

\* \* \*

Grupa badaczy wprowadziła związek, który może zastąpić kortizon, gdyż ma posiadać analogiczne działanie na białe ciała krwi. Posiada on budowę zupełnie zbliżoną do stosowanego w czasie pierwszej wojny iperytu: 1-chloro- (β-chloroetylotio)-etanu — (CH<sub>2</sub>Cl CH<sub>2</sub>)S — lecz zawiera w cząsteczce atom azotu zamiast siarki. Dotychczasowe dość nieliczne jeszcze próby miały wykazać skuteczność analogiczną do skuteczności kortizonu przy artretyzmie (ze stałymi zmianami kostnymi) oraz przy astmie. Gdyby dalsze badania potwierdziły wartość preparatu, medycyna zyskałaby środek znacznie łatwiej dostępny niż kortizon.

\* \* \*

Polimer węgla otrzymano przez stopniowe ogrzewanie polidwuwinylobenzenu do 1050°C. W ten sposób wodór zostaje usunięty całkowicie. Pozostaje węgiel o wysokim stopniu czystości i bardzo jednorodny, który zachowuje postać cząsteczki polidwuwinylobenzenu o mniejszej średnicy wahającej się w granicach 0,000025—1,59 mm. Produkt posiada strukturę pośrednią między grafitem a diamentem, jest chemicznie bierny i należy do półprzewodników. Przewodnictwo wzrasta wybitnie ze wzrostem temperatury. Stosuje się do aparatów wysokiej częstotliwości, doskonale nadaje się na aparaty chemiczne. Twardość produktu jest tak znaczna, że w stanie sproszkowanym może zastąpić korund do szlifowania i polerowania. Jest bardzo łatwy do obróbki. Można z niego produkować płyty, błony i włókno — stanowi więc wielce obiecujące tworzywo dla przemysłu chemicznego.



# PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO—BADAWCZYCH MPCHEM.

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK III

WARSZAWA, CZERWIEC 1952

NR 4

## I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

121W 539.132:547 L1 — 4,52

Rieutow O. A. **O pewnych zagadnieniach teorii chemii organicznej** „O niektórych woprosach tieorii organicheskoj chimii” *Ž. Obszcz. Chim.*, Moskwa i Leningrad, mies., t. 21, Nr 1, stycz. 51, s. 186, B 5, 12,5 str., 12 poz. bibl. — Poddano krytyce teorię rezonansu chemicznego Pauling’a. Przedyskutowano teorię Butlerowa, wskazując jej materialistyczny charakter. Stwierdzono, że wyobrażanie cząsteczki za pomocą kilku wzorów strukturalnych jest etapem w drodze do ustalenia jednego racjonalnego, opartego o dane doświadczalne wzoru strukturalnego. Głównym zadaniem jest prawidłowa interpretacja rezultatów, wynikających z zastosowania mechaniki kwantowej do zagadnień budowy cząsteczek.

122W 546.47.09.546.621.09:669.537.4 L1 — 4,52

Ware G. C., Higbie K. B. Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior, Albany, Oregon) **Porównanie katod aluminiowych i cynkowych stosowanych przy elektrolitycznym wydzieleniu cynku**. „The relative reliability of aluminium and zinc starting sheets for the electrodeposition of zinc”. *J. electrochem. Soc.*, Baltimore, t. 97, Nr 12, grud. 50, s. 425, A 4; 4,5 str., 6 fot., 3 tab., 2 poz. bibl. — Badano przydatność katod aluminiowych i cynkowych, stosowanych przy elektrolitycznym wydzieleniu cynku, mierząc długość ich przeciętnego okresu trwałości w kwaśnych roztworach siarczanu cynku o różnej czystości. Na długość takiego okresu wpływa charakter brzegów tych płyt. Płyty z ostrymi brzegami zużywają się szybciej. Płyty aluminiowe są na ogół mniej odporne niż płyty cynkowe. Płyty aluminiowe bez ostrych brzegów (mało spotykane w handlu) są tak samo odporne, jak płyty cynkowe.

123 661.183.38.004.14 L1 — 4,52

Hilfiger J. P. **Wymieniacze jonowe**. „Les échangeurs d'ions (suite et fin)” *Chimie et Industrie*, Paris, mies., t. 62, Nr 1, lip. 49, s. 29, A 4; 6 str., 39 poz. bibl. — c.d. Omówiono: wyższość żywic nad zeolitami, sposób użycia, teorię kationitów i anionitów. Przykłady zastosowania: oczyszczanie wody (z wodą morską włącznie), regeneracja metali z wody, ze ścieków, stężanie rozcieńczonych roztworów elektrolitów, analiza, oczyszczanie i rozdzielanie roztworów i mieszanin, zastosowanie w medycynie.

124W 621.357.9:539.211 L1 — 4,52

Jacquet P. A., Jean M. **O naturze chemicznej powierzchni metalicznych polerowanych elektrolitycznie, oraz o ich znaczeniu praktycznym**. „Sur la nature chimique des surfaces métalliques polies électrolytiquement et son importance pratique”. *Paris*, tyg., t. 230, Nr 21; 22 maj. 50, s. 1862, A 4; 2 str., 1 tab., 4 poz. bibl. — Powierzchnia miedzi, cynku, magnezu, po polerowaniu elektrolitycznym w roztworach kwasu fosforowego, może zatrzymywać ślady połączenia, zawierającego fosfor. Żelazo, polerowane w środowisku fosforowo-chromowym, nie zatrzymuje połączeń bogatych w fosfor lub chrom, lecz jest pokryte prawdopodobnie tlenkiem.

125W 532.73:669.018.841 L1 — 4,52

Balezin S. A., Krasowickaja T. I. **Wpływy stężenia kwasów na ich działanie na stale węglowe**. „Wlijanie koncentracji kisłot na ich agresivnost’ po odnoszenju k uglerodistym stalam”. *Ž. prikl. Chim.*, Moskwa — Leningrad, mies. t. 24, Nr 2, luty 51, s. 197, B 5; 5 str., 7 wykr., 2 tab. 3 poz. bibl. — Stwierdzono, że działanie kwasów siarkowego, solnego i octowego na stale węglowe wykazuje ścisłą zależność od stężeń tych kwasów. Zamieszczono odpowiednie wykresy, z których można odczytać, jaki kwas i w jakim stężeniu czyni stal pasywną. Wyprowadzono wzór na prędkość rozpuszczania stali:  $\rho = Ka^n$

126W 620.191:665.34.002.4 L1 — 4,52

Drinberg A. Ja., Rochlin M. G. (Leningradskij Tiechnologicheskij Institut im. Lensowiet) **Ochrona żelaza przed korozją w warunkach atmosferycznych pokrywami olejowymi**. „Zaszcżita żelaza ot korroziji w atmosfiernych usłowjach maslanymi pokrytjami”. *Ž. prikl. Chim.*, Moskwa i Leningrad, mies., t. 24, Nr 2, luty 51, s. 210, B 5; 4 str., 2 rys., 6 tab., 6 poz. bibl. — Wykonano szereg doświadczeń nad korozją żelaza, zachodzącą na powierzchni metalu pod błoną ochronną w warunkach naturalnych (6 miesięcy) i sztucznych (420 godz.). Stosowane błony ochronne wykonywane były z rozmaitych olejów roślinnych naturalnych i sztucznych. Najmniejszą korozję spostrzeżono na próbkach, pokrywanych błoną ze sztucznego oleju bawełnianego (t.z. olej, otrzymany z estryfikacji kwasów tłuszczowych z oleju bawełnianego z pentae-rytrytem).

127W 541.123.012.5:546.22/23:621.928.1 L1 — 4,52

Zurawlowa M. G., Czufarow G. I. (Institut chimii i metatłurgiji Uralskiego filiała Akademijskich Nauk SSSR). **O rozdzielaniu siarki i selenu**. „O razdielenii siery i sielena”. *Ž. prikl. Chim.*, Moskwa i Leningrad, mies., t. 24, Nr 1, stycz. 51, s. 28, B 5; 4 str., 1 rys., 4 wykr., 1 tab., 8 poz. bibl. — Zbadano warunki równowagi między fazą ciekłą i parą w układzie siarka — selen. Wykryto, że układ siarka — selen nie tworzy azeotropu i że układ ten można rozdzielić na składniki przez rektyfikację.

128W 541.48:545.31 L1 — 4,52

Markow B. F. (Institut obszczej i nieorganicheskoj chimii, Kijew). **Równoczesne osadzanie metali na katodzie podczas elektrolizy soli stopionych przy braku zjawiska polaryzacji**. „Sowmestnoje osażdenije metalłow na katodie pri elektrolizie rasplawow w otсутstwi polarizacii”. *Ž. fiz. Chim.*, Moskwa, mies., t. 25, Nr 2, luty 51, s. 212, B 5; 8 str., 12 wykr., 17 poz. bibl. — Opracowano graficzną metodę oznaczania składu fazy metalicznej przy elektrolizie stopionych soli, opartą na różnicy potencjałów normalnych tych metali i aktywności ich jonów. Przytoczono przykład układu Pb, Cd, PbCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>.

129W 541.138.3:547.232.211:547.233.1.211.05 L1 — 4,52

Izgaryszew N. A., Pietrowa A. A. (Chimiko-tiechnologicheskij Institut im. D. I. Miendielejewa, Moskwa) **Procesy katodowe przy elektrodukcji nitrometanu**. „Katodnyje procesy pri elektrowosstanowleniji nitromietana”. *Ž. fiz. Chim.*, Moskwa, mies., t. 24, Nr 6,



Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza

czerw. 50, s. 745; B 5; 15 str., 3 rys., 10 wyk., 14 tab., 9 poz. bibl. — Opracowano sposób elektrodredukcji nitrometanu w wodnych roztworach HCl do hydroksymetyloaminy, a następnie do metyloaminy. Zbadano wpływ temperatury, stężenia kwasu i gęstości prądu na przebieg reakcji. Ustalono optymalne warunki otrzymywania obydwu produktów. Wyjaśniono mechanizm procesów katodowych przy redukcji nitrometanu.

130W 541.127:620.191:665.511 L1 — 4,52

Hackerman N., Schmidt H. R. (University of Texas, Austin, Tex.). **Kinetika procesu korozji gazu ziemnego**. „Kinetics of the corrosion process in condensate gas wells”. Industr. Engng. Chem., Easton Pa., mies., t. 41, Nr 8, sierp. 49, s. 1712, A 4; 5 str., 6 wyk., 1 tab., 7 poz. bibl. — Wyznaczono szybkość korozji stali (typ SAE 1020) w kilku źródłach gazu ziemnego. Powierzchnię próbek kontrolowano pod mikroskopem, a skład produktów korozji określano rentgenograficznie. Podano równania wiążące czas i szybkość korozji (wyrażoną w g/100 cm<sup>2</sup> powierzchni próbki). Stwierdzono, że o szybkości korozji decyduje dyfuzja czynnika korodującego przez warstwę powierzchniową materiału. Działanie inhibitorów polega na zmniejszeniu szybkości tej dyfuzji.

131W 546.791/793 L1 — 4,52

Emlet L. B. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee). **Radioizotopy**. „Radioisotopes”. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 46, Nr 11, list. 50, s. 591; A 4, 4 str., 4 rys., 2 wyk. — Otrzymywanie radioizotopów w stosie atomowym (uranowym), podstawowe równania do obliczania szybkości ich tworzenia się, zastosowanie substancji radioaktywnych do celów badawczych.

132W 545.8:546.32 L1 — 4,52

Kenyon C., Ovenston T. C. J., Parker C. A. **Zmodyfikowana metoda azotynokobaltanowa do absorpcyjometrycznego oznaczania potasu w ilościach mikrogramowych**. „Modification of the Cobaltinitrite Method for the Absorptiometric Determination of Potassium in the Microgram Range”. Analyst, London, mies., t. 75, Nr 890, maj 50, s. 269, B 5; 4,5 str., 2 tab., 11 poz. bibl. — Metoda oznaczania potasu jako azotynokobaltanu, zmodyfikowana przez a) strącanie osadu w temperaturze -5°C (roztwór alkoholowy), b) dojrzenie osadu w -5°C (24 godziny), c) fotometryczne oznaczanie azotynu przy użyciu chlorowodoru k-*naftyloaminy*.

## II. CHEMIA NIEORGANICZNA

133W 541.8:542.943:546.49:546.226.171.09 L1 — 4,52

Bagockaja I. A. Akademię Nauk SSSR, Instytut fizycznej chemii, Moskwa). **O mechanizmie utleniania rtęci w roztworach elektrolitów**. „O mechanizmie okislenia rtęci kisłorodem w roztworach elektrolitów”. Z. fiz. Chim., Moskwa, mies., t. 25, Nr 4, kw. 51, s. 459, B 5; 8 str., 1 rys., 3 wyk., 2 tab., 8 poz. bibl. — Stwierdzono, że rozpuszczaniu rtęci w 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w atmosferze tlenu towarzyszy powstawanie równoważnej ilości nadtlenu wodoru. Szybkość rozpuszczania rtęci zależy od potencjału elektrody.

134W 532.691:542.934:666.942:537.533.73 L1 — 4,52

Smolnikow W. W.: **Badania działania substancji powierzchniowo-czynnych na procesy uwadniania cementu portlandzkiego, za pomocą mikroskopu elektronowego**. „Issledowanie pri pomoszczii elektronnowo mikroskopa dejstwiya powierchnostno-aktivnykh reagentow na prociessy gidratacii portland-ciemienta”. Z. prikl. Chim., Moskwa — Leningrad, mies., t. 23,

Nr 7, lip. 50, s. 632, B5; 6,5 str., 10 mikrogr., 9 poz. bibl. — Potwierdzono wpływ substancji powierzchniowo-czynnych na proces krystalizacji produktów uwodnienia cementu. Zmniejsza się ilość i wielkość, utrzymuje się właściwa postać kryształów. Podano mikrofotografie.

135W 536.4.032.08:546.226-35 L1 — 4,52

Gillespie R. J., Hughes E. D., Ingold C. K.: **Pomiary kryoskopowe w kwasie siarkowym. Cz. I. Zasady i metodyka. Stała kryoskopowa i niektóre inne stałe kwasu siarkowego**. „Cryoscopic measurements in sulphuric acid. Part I. Principles and methods. The cryoscopic constant and some other constants of sulphuric acid”. J. chem. Soc., London, mies., Nr 9, wrzes. 50, s. 2473, B 5; 19,5 str., 7 wyk., 16 tab., 36 poz. bibl. — Opracowano metodykę i aparaturę dla kryoskopowych badań równowag jonowych w kwasie siarkowym. Opis aparatury i metodyki. Stałą kryoskopową kwasu siarkowego oznaczono trzema metodami przy użyciu następujących substancji rozpuszczonych: a) chlorku siarkowodoru i kwasu chlorosulfonowego, b) siarczanu potasu i siarczanu amonu, c) acetonu i kwasu octowego. Stała ta równa się 5,98/1° · g · mol<sup>-1</sup> · kg.

136W 536.4.032.2.08:541.24:546.226-35 L1 — 4,52

Gillespie R. J. **Pomiary kryoskopowe w kwasie siarkowym. Cz. IV. Reakcje zjonizowanych siarczanów w oleum. Równowagi autojonizacji w kwasie siarkowym i równowagi jonowe w oleum. Kwasy wielosiarkowe**. „Cryoscopic measurements in sulphuric acid. Part IV. Reactions of ionised sulphates in sulphuric oleum. Self-ionisation equilibria in sulphuric acid and ionic equilibria in oleum. The polysulphuric acids”. J. chem. Soc., London, mies., Nr 9, wrzes. 50, s. 2516, B 5; 16 str., 1 wyk., 7 tab., 11 poz. bibl. — Reakcje te śledzono przy pomocy pomiarów zmian temperatury zamarzania oleum po rozpuszczeniu w nim siarczanu amonowego a następnie wody. Uzyskane wyniki wskazują, że a) oleum podlega autodysocjacji, polegającej na autoprotolizie na H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>+</sup> i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> oraz częściowe autoodwodnieniu jonowemu na H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> i HS<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>. W oleum znajdują się, prócz kwasu H<sub>2</sub>SO<sub>7</sub>, także i wyższe kwasy siarkowe (np. H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>13</sub>). Omówiono własności tych kwasów oraz reakcje zachodzące podczas miareczkowania SO<sub>3</sub> w oleum, lub w roztworach oleum za pomocą wody (do zaniku tworzenia się dymów).

137G 546.811-17 L1 — 4,52

Kafer M. **Cyna i cyna szara**. „Étain et étain gris”. Ing. Chim., Bruxelles, kwart., t. 32, Nr 181, wrzes. 50, s. 24, A 5; 1 str. — Ogólne własności fizyczne. Warunki powstawania krystalicznej postaci rombowej i tetragonalnej; ich własności. Odmiana szara ma najniższy ciężar właściwy (5,76) „Choroba muzealna”. Szara odmiana cyny jest trwała poniżej +13°. Przechodzi w nią stopniowo biała postać metaliczna wszędzie tam, gdzie temperatura roczna < +13°. W niższych temperaturach szybkość przemiany jest większa. Glin już w ilości 0,01% przyspiesza wyraźnie te przemiany.

138G 546.13:536 L1 — 4,52

S. H.: **Własności termiczne chloru**. „Propriétés thermiques du chlore”. Ind. Chim., Paris, mies., t. 38, Nr 402, stycz. 51, s. 5, A 4; 7 str., 6 wyk., 8 tab., 33 poz. bibl. — Dane termiczne chloru dla zakresu temperatury od -70° do temperatury krytycznej. W szczególności: krzywa prężności par, termiczne równanie stanu, tabele ciężaru właściwego chloru, przegrzanego; krzywe objętości właściwego, ciepła parowania, ciepła właściwego chloru gazowego, entalpia, entropia, wykres Molliera i lg p. Ciepło właściwe chloru ciekłego.



## III. CHEMIA ORGANICZNA

139W 547.541-26.07 L1 — 4,52

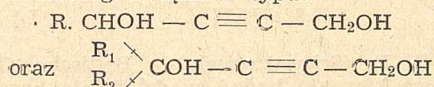
Drahowzal F., Klamann D. (Institut für organisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Wien). **Przyczynnik do zbadania estrów kwasów sulfonowych.** „Zur Kenntnis der Sulfosäureester“. Mh. Chem., Wien, mies., t. 82, Nr 3, czerw. 51, s. 452, B5; 7 str., 6 tab., 7 poz. bibl. — Zbadano wpływ warunków ubocznych na otrzymywanie estrów kwasu p-toluenosulfonowego. Nadmiar chlorku p-toluenosulfonowego usuwano 40% roztworem ługu. Nową metodą, za pomocą ługu i acetonu, otrzymano z dobrą wydajnością estry fenolowe kwasu p-toluenosulfonowego.

140W 547.541-26:547.821-26.09 L1 — 4,52

Drahowzal F., Klamann D. (Institut für organisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Wien). **Przyczynnik do zbadania estrów kwasów sulfonowych. II. O tworzeniu estrów kwasu p-tolueno-sulfonowego z pirydyną.** „Zur Kenntnis der Sulfosäureester. II. Über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin“. Mh. Chem., Wien, mies., t. 82, Nr 3, czerw. 51, s. 460, B 5; 9 str., 2 tab., 13 poz. bibl. — Przebadano zastosowanie pirydyny, jako środka wiążącego kwas, przy tworzeniu estrów kwasu p-toluenosulfonowego z jego chlorku i alkoholi lub fenolu. Zbadano warunki reakcji ubocznych pirydyny i podano wskazówki ich usunięcia.

141G 547.422 L1 — 4,52

Gonge M.: **Nowy przyczynek do badań nad gama-glikolami etylenowymi.** „Nouvelle contribution à l'étude des gama-glycols éthyliéniques“. Ann. Chim., Paris, dwumies., t. 6, Nr 9—10, wrzes. — paźdz. 51, s. 468, A 5; 56,5 str., 2 wykr., 6 tab., 62 poz. bibl. — Otrzymano szereg związków typu:



i opisano ich syntezy. Ze związków tych otrzymano glikole etylenowe przez katalityczne uwodornienie. Otrzymano formy cis i trans. Przez dehydratację otrzymano aldehydy alfa- i beta-etylenowe, z których większość była dotąd nieznaną. Zbadano i opisano ich własności fizyczne i chemiczne.

142W 547.441:546.262.3.09:547.421.21-26.09 L1 — 4,52

Pino P. (Milano, Instituto di Chimica industriale del Politecnico). **Zastosowanie oksosyntezy jako laboratoryjnej metody syntezy poszczególnych aldehydów.** „Impieghi dell'ossosintesi come metodo di laboratorio per la sintesi di particolari composti aldeidici“. Gazz. chim. ital., Roma, mies., t. 81, Nr 7, lip. 51, s. 625, B 5; 9,5 str., 32 poz. bibl. — Podano przegląd metod, pozwalających na syntezę przy pomocy tlenku węgla dwualdehydów, oksyaldehydów, aldehydoestrów itp. Podane metody pozwalają na szybkie przeprowadzenie reakcji, przebiegających z dobrymi wydajnościami. Przeprowadzenie tych syntez w obecności estrów ortomrówkowych pozwala na zmniejszenie ilości produktów kondensacji aldehydów, powstałych w toku reakcji.

143W 547.568.1.07 L1 — 4,52

Scipioni A., Borsetto V. (Padova, Istituto di chimica industriale dell'Università): **O otrzymywaniu alkoholu cynamonowego i o aktywowaniu reakcji Meerweina — Ponndorfa — Verley'a.** „Sulla preparazione dell'alcool cinnamico e sulla attivazione della reazione di Meerwein — Ponndorf — Verley“. Gazz. chim. ital., Roma, mies., t. 81, Nr 7, lip. 51, s. 654, B 5; 9,5 str., 1 rys., 1 wykr., 1 tab., 24 poz. bibl. — Badano dokładnie przebieg redukcji wg Meerweina — Ponndorfa na przykładzie wytwarzania alkoholu cynamonowego z odpowiedniego aldehydu. Stwierdzono, że dodatek

2% niklu Raney'a znacznie przyspiesza bieg reakcji, pozwala na otrzymanie lepszej wydajności i czystsze go produktu.

## IV. CHEMIA ANALITYCZNA

144W 545.2:546.723-31:546.76 L1 — 4,52

Baljuk S. T., Mirakjan W. M. (Wsiesojuznyj Nauczno-issledowatel'skij Institut ognieuponow). **Przyspieszona metoda oznaczania tlenku żelazowego w obecności chromu.** „Uskoriennyj metod opredelenija oksizi železa w prisutstwie chroma“. Zaw. Łab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 1, stycz. 50, s. 100, B 5; 1,5 str., 1 rys., 4 tab., 1 poz. bibl. — Oznaczanie  $Fe_2O_3$  w obecności Cr przez miareczkowanie  $Fe^{+++}$  za pomocą  $Ti_2(SO_4)_3$  bez uprzedniego usuwania Cr, co jest nieodzowne przy stosowaniu metody Zimmermanna — Reinhardta. Czas wykonania oznaczenia nie przekracza 2—3 minut.

145W 541.1:542.65:546.78.04:547.556.4.09 L1 — 4,52

Belcher R., Nutten A. J. (The University, Birmingham). **Podstawione benzydyny i związki pokrewne jako odczynniki w chemii analitycznej. Część VI. Strącanie wolframu.** „Substituted benzidines and related compounds, as reagents, in analytical chemistry. Part VI. The precipitation of tungsten“. J. chem. Soc., London, mies., czerw. 51, s. 1516, B 5; 4 str., 6 tab. 1 poz. bibl. — Zbadano własności strącania wolframu przez benzydyny i jej produkty podstawienia; 1-amino 4-p-amino-fenylonaftalen strąca wolfram ilościowo z kwaśnych roztworów, dając całkowite oddzielenie od molibdeny.

146W 545.84:581.192.2:615.32 L1 — 4,52

Lang W. (Katharinenhospital-Apotheke, Stuttgart): **Badania wyciągów roślinnych, chromatografia na bibule.** „Über die Untersuchung von pflanzlichen Zubereitungen mit Hilfe papierchromatographischer Methoden“. Dtsch. Apoth. Ztg., Stuttgart, tyg., t. 91, Nr 8; 23 luty 51, s. 125, A 4; 4 str., 2 rys., 7 tab., 11 poz. bibl. — Podano teorię i metodykę badań chromatograficznych wyciągów roślinnych, łącznie z przykładami badań kilku najczęściej spotykanych wyciągów, jak np. Tinct. Belladonnae, Tinct. Digitalis, Tinct. Arnicae itp.

147W 545.3:547.918:615.711 L1 — 4,52

Szostienko Ju. W., Urałowa J. Ja., (Fiz.-chim. Łab. Charkowskovo Nauczno-Issl. chim.-farm. inst.). **Polarograficzne badania pewnych glikozydów nasercowych.** „Polarograficeskoje issledowanie niekotorych sierdiecznych glikozidow“. Ż. obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 21, Nr 1, stycz. 51, s. 143, B5; 8 str., 2 wykr., 1 tab., 8 poz. bibl. — Podano metodę ilościowego oznaczania polarograficznego strofantyny, cymaryny, gastrofantyny, periplocyny, beta-angelikolaktanu. Ponadto metodę wykrywania nieznanych ilości domieszek saponiny. Metoda nadaje się do badania czystości roztworów glikozydów zawartych w ampulkach i czystych preparatów.

148W 545.37:546.76.04:546.881.04:665.5:669.14 L1 — 4,52

Parks T. D., Agazzi E. J. (Shell Development Company, Emeryville, Calif.). **Oznaczanie małych ilości chromu i wanadu za pomocą amperometrycznego miareczkowania.** „Determination of small amounts of chromium and vanadium by amperometric titration“. Anall. Chem., Easton, Pa, mies., t. 22, Nr 9, wrzes. 50, s. 1179, A 4; 2 str., 4 tab., 13 poz. bibl. — Chrom i wanad utlenia się do chromianów i wanadynianów przez ogrzewanie z kwasem nadchlorowym i działanie nadmanganianu, a następnie miareczkuje amperometrycznie jonem żelazawym, przy użyciu wirującej elektrody platynowej. Zredukowany wanad utlenia się ponownie do wanadynianu i powtórnie miareczkuje. Zawartość chromu oznacza się z różnicy. W oznaczeniu nie przeszkadza większość pospolitych jonów. Metodę wy-



## Chemia Analityczna

próbowano na próbkach stali oraz produktów nftowych. Graniczna czułość metody 5  $\mu$ g chromu lub wanadu w 60 g oleju.

149W 543.8:547.943.04:615.783.218-07 L1 — 4,52

Wegner E. (Tabakforschungsinstitut Forchheim bei Karlsruhe): **Wykrywanie substancji opiumowych typu dwuhydrokodeinonu (Dicodid, Acedicon, Eukodal i Dilaudid) za pomocą kwasu dwuazobenzenosulfonowego.** „Der Nachweis der Opiate vom Typus des Dihydrocodeinons Dicodid, Acedicon, Eukodal, Dilaudid mit Diazobenzolsulfosäure. Dtsch. Apoth. Ztg., Stuttgart, tyg., t. 91, Nr 7, 16 lutego 51, s. 109, A4; 1,5 str., 4 poz. bibl. — Do odróżnienia Dicodidu, Acediconu, Eukodalu i Dilauidu od innych będących w użyciu sepcyfików, należących do szeregu morfiny, a także do ich wykrywania, zastosowano czułą reakcję barwną z kwasem dwuazobenzenosulfonowym.

150W 547.94.04:581.192.2 L1 — 4,52

Vogt H. (Universität Kiel): **O oznaczaniu zawartości alkaloidów w liściach belladonny.** „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Belladonnablättern“. Pharm. Zhalle, Dresden u. Leipzig, mies., t. 90, Nr 1, styczeń 51, s. 1, B 5; 6,5 str. 6 tab., 8 poz. bibl. — Opisano metodę oznaczania zawartości alkaloidów w liściach belladonny, polegającą na zastosowaniu strącania alkaloidów solą Reineckego. Reakcję wypróbowano na czystej urotropinie, a następnie zastosowano do surowca roślinnego. Metoda jest stosunkowo prosta, miarczkowska; potrzebne są roztwory rodanku amonu i azotanu srebra.

151W 547.260.2.02:547.56:547.584-211-114 L1 — 4,52

Mancera O.; Lemberger O. (Institute de Quimica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico) **N-bromometyloftalimid jako odczynnik do charakterystyki alkoholi i fenoli.** „N-bromomethylphthalimide as a reagent for the characterization of alcohols and phenols“. J. org. Chem., Baltimore, dwumies., t. 15, Nr 6, list. 50, s. 1253, B 5; 3,5 str., 1 tab., 3 poz. bibl. — Podczas reakcji N-bromometyloftalimidu z alkoholami i fenolami powstają estry ftalimidometylenowe, będące ciałami stałymi, o wyraźnych punktach topnienia. Dzięki temu związki te można zastosować do identyfikacji i charakterystyki szeregu alkoholi i fenoli.

152W 543.8:615.31 L1 — 4,52

Hilty W. W. (Eli Lilly and Company, Indianapolis, Ind.): **Farmaceutyki i leki naturalne.** „Pharmaceuticals and natural drugs“. Anal. Chem., Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 2, luty 49, s. 257, A 4; 9,5 str. 221 poz. bibl. — Artykuł referatywny. Omówiono badanie alkaloidów i substancji pokrewnych, antybiotyków chemoterapeutycznych, jonów metalicznych, i witamin metodami chemicznymi, fizykochemicznymi i fizycznymi. Przegląd bibliografii z lat 1933—1948.

153W 544.1:547.435 L1 — 4,52

Pankratz R. E., Bandelin F. J. (Control Laboratory of Flint, Easton and Company, Decatur, III): **Wagowe oznaczanie chlorku i cytrynianu cholin.** „The gravimetric determination of choline chloride and choline citrate“. J. amer. pharm. Ass., Easton, Pa., mies. t. 39, Nr 4, kw. 50, s. 238, B 5; 2,5 str., 2 tab., 23 poz. bibl. — Z dokwaszonych roztworów wodnych soli cholinyl strąca się jej związek z solą Reineckego. Osad odsącza się, suszy i waży. Błąd metody wynosi ok. 0,2%. Ze względu na prostotę postępowania opisana metoda nadaje się lepiej od stosowanych dotychczas do oznaczania cholinyl.

## V. CHEMIA BIOLOGICZNA

154W 547.594.4.024.07:615.771.7 L1 — 4,52

Campbell K. N., Schrage A., Campbell B. K. (University of Notre Dame, Indiana). **Chemoterapia raka. II. O pewnych arylopodstawionych alkoksymetylenocykloheksenach.** „The chemotherapy of cancer. II. Some aryl — substituted alkoxyethylene cyclohexenones“ J. org. Chem., Baltimore, dwumies., t. 15, Nr 6, list. 50, s. 1139, B 5; 2,5 str., 6 poz. bibl. — Otrzymano parę 3-metylo-5-arylo-6-etoksymetyleno-2-cykloheksen-1-onów w celu zbadania ich działania hamującego na wzrost nowotworów.

155W 547.789.5:615.724.8 L1 — 4,52

Erlenmeyer H., Eckenstein J., Sorkin E. i inni (Anstalt für anorg. Chemie und hygienische Anstalt-Basel) **Tuberkulostatyczne działanie pochodnych trzech izomerycznych fenylotiazoli.** „Über die tuberkulostatische Wirkung von Derivaten der 3 isomeren Phenylthiazole“ Helv. chim. Acta, Basel, t. 33, Nr 5; 1 sierpnia 50, s. 1271, B 5; 5 str., 2 tab., 10 poz. bibl. — Podano syntezę pochodnych trzech izomerycznych fenylotiazoli, podstawionych w pozycji para przez Cl, Br, J, OH, CH<sub>3</sub>, oraz ich czynność tuberkulostatyczną.

156W 547.587.12:576.8.097:615.37:577.16 L1 — 4,52

Green G. C. **Lekarstwa i specyfiki w 1949 — VI. Źródła witaminy B<sub>12</sub>.** „Drugs and fine chemicals in 1949 — VI. Sources of Vitamin B<sub>12</sub>“. Chem. Age, London, tyg., t. 62, Nr 1609; 13 maj 50, s. 719, A 5; 4 str., 27 poz. bibl. — Omówiono budowę, działanie i produkcję witaminy B<sub>12</sub>, rolę kobaltu w organizmie, syntezę l-tyroksyny, otrzymywanie penicyliny i streptomycyny oraz leczenie kwasem para-amino-salicylowym w kombinacji z innymi sepcyfikami.

157W 547.92:577.17 L1 — 4,52

Marrian G. F. (Schweizerisch — Britische Gesellschaft) **Nowe kierunki badań w dziedzinie hormonów.** „Recent trends in hormone research“ Chimia, (Zürich) Zürich, mies., t. 4, Nr 7, lip. 50, s. 167, A4; 1,5 str. — Przyczyną zachwiania równowagi hormonalnej może być zarówno złe funkcjonowanie gruczołu, jak i złe zużytkowanie hormonów wydzielanych przez organizm. Pod tym kątem widzenia wyjaśniono przyczyny niektórych chorób, m. in. raka. Omówiono wyniki badań klinicznych. Szerzej potraktowano związki grupy kortizonu.

158W 541.69.543.867/9:577.16A L1 — 4,52

Isler O. **Chemia witaminy A.** „Die Chemie des Vitamins A“. Chimia (Zürich), Zürich, mies., t. 4, Nr 5, maj 50, s. 103, A 4; 15 str., 3 wyk., 3 fot., 26 tab., 12 poz. bibl. — Podano rys historyczny badań nad grupą witaminy A i zestawiono najnowsze metody jej otrzymywania z tranów w postaci krystalicznej. Opisano własności i całkowitą syntezę witaminy A oraz związków pokrewnych o działaniu witaminy A. Ustalono związek między budową a czynnością fizjologiczną witaminy. Podano metody oznaczeń analitycznych i biologicznych.

159W 581.19:547.587.41 L1 — 4,52

Utkin L. M. (Wsiesojuznyj nauczno-issledowatel'skij chim. — farm. Inst. Moskwa) **Kwas homogentyzynowy w metabolizmie pleśni.** „Gomogentizynowaja kislota w obmenie plesniewych gribow“. Biochimija, Moskwa-Leningrad, 2-mies., t. 15, Nr 4, lip. — sierpnia 50, s. 330, B 5; 3,5 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Przeprowadzono badania na trzech szczepach *Asp. niger*, dwóch szczepach *Pen. chrysogenum* i jednym szczepie *P. notatum*. Stosowano wysokie stężenie glukozy i tyrozyny w pożywce. Wykazało, że kwas homogentyzynowy jest normalnym produktem rozpadu l-tyrozyny w badanych pleśniach.



## VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

## VI. A. Kwasy, zasady, sole.

160G 661.665 : 661.842.621 L1 — 4,52

**Międzynarodowy przemysł karbidowy.** „L'industrie internationale du carbure de calcium“. J. Four electr. Paris, dwumies., t. 59, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 69; A4; 1,5 str. — Sytuacja przedwojenna i w okresie powojennym. Zdolności produkcyjne różnych krajów dla celów spawalniczych i przerobu chemicznego. Wielkości najnowszych jednostek pieców karbidowych, moc do 30.000 KW.

161G 661.258 L1 — 4,52

Deghelt R. (Société des Produits Chimiques de l'Ouest): **Uwagi o prowadzeniu i pewności ruchu fabryki kwasu (siarkowego) systemu Kachkaroff.** „Remarques sur la conduite et la stabilité d'une usine d'acide système Kachkaroff“. Ind. chim., Paris, mies., t. 38, Nr 411, paźdz. 51, s. 279; A4; 1 str. — Doświadczenia zebrane w jednorocznym ruchu instalacji do produkcji kwasu siarkowego intensywnym systemem Kachkaroffa. Zalety procesu: małe wymiary aparatury, łatwość prowadzenia ruchu, mimo dużych wymagań utrzymania stałych parametrów ruchowych, małe zużycie kwasu azotowego, aparatura ze stali. Instalację produkującą 40 t monohydratu na dobę obsługuje trzech ludzi.

162W 541.183.572.6 : 547.174.03 : 661.5 L1 — 4,52

Foster E. G., Daniels F. (Univ. of Wisconsin, Madison Wis.) **Odzyskiwanie tlenków azotu przy pomocy żelu krzemionkowego.** „Recovery of nitrogen oxides by silica gel“. Industr. Engng. Chem. Easton, Pa, mies. t. 43, Nr 4, kw. 51, s. 986; A4; 6,5 str., 10 wykr., 2 tab., 10 poz. bibl. — Adsorpcja  $\text{NO}_2$  na żelu krzemionkowym: wpływ grubości warstwy, temperatury, wielkości cząstek żelu i szybkości gazu na szybkość procesu. Stwierdzono, że szybkość ogólna jest ograniczona szybkością dyfuzji  $\text{NO}_2$  w głąb adsorbenta. Badania wykonano w związku z nowo opracowaną metodą wiązania azotu z powietrza.

163W 600.48:621.357.123:661.418.2 L1 — 4,52

Mc Mullin R. B. (R. B. Mac Mullin Ass., Niagara Falls, N. Y.) **Produkty uboczne w elektrolizerach rtęciowych do produkcji chloru.** „By — products of amalgam-type chlorine cell“. Chem. Engng. Progress, Philadelphia, mies., t. 46, Nr 9, wrzes. 51, s. 440; A4; 16 str., 15 rys., 7 wykr., 6 tab. 34 poz. bibl. — Podział aparatów pod względem obróbki otrzymanego amalgamatu: otrzymywanie wolnych metali, ługów, alkoholów, różnych soli, wykorzystanie do organicznych redukcji. Teoretyczne podstawy elektrolizy z zastosowaniem rtęci, jako katody. Omówienie szeregu procesów na tle stosowanych typów aparatów przemysłowych.

164W 661.428 : 66.02 L1 — 4,52

Lee J. A. **Rafinacja soli, zwalczanie korozji, operowanie stałymi produktami w f-mie Morton Salt Co.** „How Morton Salt refines salt, fights corrosion, handles solids“. Chem. Engng., New York, mies., t. 58, Nr 1, stycz. 51, s. 102, A4; 4 str., 8 fot., 4 rys. — Urządzenia i metody produkcyjne, stosowane w nowoczesnej rafinerii soli kuchennej w USA. Surowce stanowią: sól kamienna oraz solanka 85%. Uwzględniono w opisie metody odparowywania solanki, usuwanie zanieczyszczeń i aparaturę. Fizyczna charakterystyka kryształów. Podano materiały konstrukcyjne.

165W

661.218(43)

L1 — 4,52

Departament of Scientific and Industrial Research, Technical Information and Documents, Unit. **Metody odzyskiwania siarki w Niemczech.** „Sulphur recovery methods in Germany“. Chem. Prod. chem. News, London, mies., t. 14, Nr 5, maj 51, s. 177; B5; 2 str., 21 poz. bibl. — Zestawienie niemieckich metod odzyskiwania siarki z gazów, obejmujące: a) procesy na drodze suchej, b) procesy na drodze mokrej, c) procesy z użyciem cieczy organicznej.

166W

622.76 : 661.8

L1 — 4,52

**Niektóre przemysłowe zastosowania flotacji soli rozpuszczalnych.** „De quelques applications industrielles nouvelles possibles de la flottation des sels solubles“. Industr. chim., Paris, mies., t. 38, Nr 405, kwiec. 51, s. 103; A4; 2 str., 6 poz. bibl. — Flotacja pozwala wzbogacać i rozdzielać sole rozpuszczalne, np.  $\text{NaCl}$  i  $\text{KCl}$  w sylwinicie. Cieczą flotującą jest nie woda, lecz tzw. „pulpa“, utworzona przez zawiesinę soli rozpuszczalnych w nasyconych roztworach z odpowiednimi dodatkami. Podane są czynniki wpływające na przebieg flotacji. Szerzej omówiono rozdział  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  oraz chloranu potasu, chlorków alkalicznych, dwuchromianów.

## VI. C. Woda

167W 547.562.1.09 : 547.563.13.09 : L1 — 4,52

Ettinger M. B., Ruchhoff C. C. (U. S. Public Health Service, Cincinnati, Ohio) **Usuwanie fenoli i krezolu z wód naturalnych.** „Removal of phenol and cresols from natural waters“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 41, Nr 7, lip. 49, s. 1422, A4; 5,5 str., 4 wykr., 16 tab., 6 poz. bibl. — Wprowadzone do wody rzecznej fenol i krezole stosunkowo prędko w niej zanikają. Stwierdzono, iż przyczyną tego jest działanie pewnych bakterii. Szybkość zanikania fenoli zależy od temperatury, jakości i stężenia fenolu, rodzaju użytej wody itp. W pierwszym okresie (1 do 2 dni) szybkość ta jest minimalna, następnie zwiększa się gwałtownie. Po dodaniu jednak świeżej porcji fenolu do badanej uprzednio wody, ulega od razu szybkiemu zanikowi.

168W

600.48:664.12.002.68

L1 — 4,52

Pearson E. A., Sawyer C. N. (Univ. of California, Berkeley, Calif., Massachusetts Inst. of Technol. Cambridge, Mass.) **Obróbka i wykorzystanie wód z fabryk cukru buraczanego.** „Beet sugar process waters-treatment and utilization“. Chem. Engng. Progress, Philadelphia, mies., t. 46, Nr 8, sierp. 51, s. 380; A4; 9 str., 4 rys., 2 wykr., 8 tab., 18 poz. bibl. — Główne źródła wód odpadowych cukrowni: z transportu buraka, czyszczenia dyfuzorów, procesu saturacji i defekacji, wyparek oraz procesu ekstrakcji melasy metodą Staffensa. Omówienie cech charakterystycznych, stosowane sposoby oczyszczania. Zawracanie wody do procesu, zmniejszenie strat cukru.

169W

628.3 : 66.013.5

L1 — 4,52

Mohlman F. W. (Sanitary District of Chicago, Chicago, Illinois). **Odprowadzenie ścieków czynnikiem uzależniającym położenie fabryki.** „Waste disposal as a factor in plant location“. Chem. Engng. Progress, Philadelphia, mies., t. 46, Nr 7, lip. 51, s. 321; A4; 7 str., 1 fot., 3 rys. — Omówienie składników szkodliwych, najczęściej znajdujących się w ściekach fabryk chemicznych; ich wpływ biologiczny, zanieczyszczenie wód. Dość duża rozpiętość wagi zagadnienia w zależności od warunków miejscowych.

170W

628.34.003

L1 — 4,52

Calise V. J. (Graver Water Conditioning, Co, New York, N. Y.). **Niektóre czynniki ekonomiczne w obróbce ścieków wodnych.** „Some economic factors in waste



## Technologia Nieorganiczna

water treatment". Chem. Engng. Progress, Philadelphia, mies., t. 46, Nr 7, lip. 51, s. 328; A4; 7 str., 2 fot., 9 rys., 3 tabl., 4 poz. bibl. — Omówienie czynników ekonomicznych w procesach neutralizacji ścieków kwaśnych oraz obróbki ścieków z fabryk papieru, fabryk mechanicznych i rafinerii ropy naftowej. Podano szereg stosowanych metod, schematów produkcyjnych i aparatów.

## VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

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

171W 547.424.6.09:621.892:665.582.1.092.57 L1 — 4,52

Millett W. H. (Union Carbide a. Carbon Corporation, Tonowands, N. Y.): **Glikole polialkilenowe jako syntetyczne oleje smarowe**. „Polyalkylene glycol synthetic lubricants". Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 42, Nr 12, grudz. 50, s. 2436; A4; 5 str., 7 rys., 5 tabl. 18 poz. bibl. — Omówiono własności charakterystyczne smarów stałych oraz ciekłych, otrzymywanych z polialkilenowych pochodnych glikolu. Podkreślono najważniejsze ich własności: nadzwyczajną trwałość, wysokie wskaźniki lepkościowe, niską temperaturę krzepnięcia i niespotykaną odporność na wytwarzanie szlamu i popiołu. Wskazano szerokie możliwości stosowania omawianych produktów.

172W 661.7 : 665.582.1.092.57 : 662.743 L1 — 4,52

Sherwood P. W. (Koppers Co., Pittsburgh, Pa). **Chemiczalia z paliw syntetycznych**. „From synthetic fuels, what chemicals". Chem. Engng. New York, mies., t. 56, Nr 9, wrześ. 49, s. 99; A4; 3 str., 1 fot., 15 poz. bibl. — Podstawowe procesy otrzymywania syntetycznych paliw płynnych źródłem ogromnej liczby różnych produktów chemicznych. Metodą Fischera-Tropscha można otrzymywać: alkohole, ketony, kwasy, estry i inne związki alifatyczne. Proces wysokociśnieniowego uwodorniania węgla dostarcza: fenolu, krezolu, ksylenolu oraz pewnych kwasów i zasad smołowych. Z oleju łupkowego można otrzymać: amoniak, fenol, krezol, pirydynę oraz inne zasady smołowe.

173W 665.52.092 : 66.097.36 L1 — 4,52

Conn A. L., Brackin C. W. (Standart Oil Company, India Whiting, Ind.): **Kraking ropy o wysokiej zawartości siarki**. „Cracking of high sulfur stocks". Industr. Engng. Chem. Easton, Pa., mies., t. 41, Nr 8, sierp. 49, s. 1717; A4; 5,5 str., 2 rys., 5 wyk., 8 tab., 5 poz. bibl. — Związki siarki zawarte w ropie zatrują naturalne katalizatory do krakingu wskutek czego zmniejsza się ich selektywność i zmniejsza się wydajność gazoliny. Na podstawie doświadczeń w skali półtechnicznej i technicznej wykazano, iż przez działanie parą wodną w odpowiednich warunkach na zatruty kontakt można przywrócić mu jego początkową selektywność.

174 W 665.41:66.094.3 L1 — 4,52

Drabkin A. E., Sołowiejczyk Z. W. (Leningradzkiej Technolog. Inst. im. Lensowiet): **Utlennianie destylatu parafinowego**. „Okislenie parafinistowo diestilata". Ż. prikl. Chim., Moskwa — Leningrad, mies., t. 23, Nr 12, grudz. 51, s. 1326; B5; 4,5 str. 5 tab., 9 poz. bibl. — Nieoczyszczona frakcja parafinowa ropy naftowej, zawierająca ok. 30% parafiny, utlenia się trudno nawet wobec katalizatora — rozmaitych soli kwasów naftenowych, a w szczególności naftenianu manganu. Frakcja oczyszczona, zawierająca tylko niewielką ilość węglowodorów aromatycznych, utlenia się łatwiej. W celu uzyskania dużej wydajności kwasów należy periodycznie usuwać utworzone produkty kwasowe za pomocą ługu sodowego.

175W

658.283 : 665.5

L1 — 4,52

Chanter E. E. („Shell“ Rewining and Marketing Co. Ltd). **Niebezpieczeństwo pożaru i środki ostrożności stosowane w przemyśle naftowym**. „Fire hazard and precautions in the petroleum industry". Petroleum London, mies., t. 13, Nr 12, grud. 50, s. 314; A4; 4,5 str., 4 rys. — Potężnemu rozwojowi przemysłu naftowego, jaki miał miejsce w ciągu ostatnich lat trzydziestu, towarzyszy niemiernie wielki postęp zapobiegania niebezpieczeństwu pożarów i ochrony rafinerii przed pożarem. Wymieniono własności palne produktów naftowych, największe możliwości spowodowania pożaru i główne środki zapobiegawcze. Omówiono dokładnie system gaszenia ognia za pomocą piany i przeciwpożarowe urządzenia pianowe.

176W

665.5

L1 — 4,52

**Nowe patenty brytyjskie z dziedziny ropy naftowej (4)**. „New British Petroleum Patents (4)". Petroleum, London, mies., t. 13, Nr 12, grud. 50, s. 328, A4; 1 str., 1 rys. — Przytoczono streszczenia patentów brytyjskich dotyczących: 1) metody otrzymywania mieszaniny gazów do syntezy Fischer-Tropscha, 2) ulepszenia jakości produktów otrzymywanych z tej syntezy, 3) wytwarzania syntetycznego smaru z mieszaniny glikoli 4) sposobu prowadzenia katalitycznych reakcji endotermicznych, 5) ulepszeń mechanicznych związków z przesyłaniem olejów.

177W

665.521.4.002.4

L1 — 4,52

Steinitz E. W. **Zawartość siarki w paliwie Diesla**. „The sulphur content of Diesel fuels". Petroleum, (London), mies., t. 13, Nr 8, sierp. 50, s. 200, A4; 2 str., 4 rys., 1 tab., 3 poz. bibl. — Zawartość siarki w paliwie nie wpływa na zwiększenie się osadu w silnikach Diesla. Udowodniono, że nadmierne ilości szlamu powstawać mogą na skutek niecałkowitego spalania, obniżenia własności zapalnych paliwa, ale nie przez zwiększenie zawartości siarki. Omówiono metody ulepszenia paliwa Diesla przez stosowanie różnych dodatków.

## VII. C. Masy plastyczne, guma

178W

678.72 : 679.577

L1 — 4,52

Bayer O., Müller E., Petersen G. (Hauptlab. der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). **O nowym wysokoelastycznym tworzywie „Vulcollan“ 6. Komunikat o poliuretanach**. „Über neuartige hochelastische Stoffe“. „Vulcollan“ 6. Mitteilung über Polyurethane". Angew. Chem., Berlin, 2-tyg., t. 62, Nr 3, luty 50, s. 57, A4; 10 str., 2 fot., 2 rys., 2 wyk., 9 tab., 40 poz. bibl. — Ostatnie komunikaty o poliuretanach: Lieb. Ann. Chem. 562. 75 (1949); 562,205 (1949). Przedstawiono nowe reakcje dwuizocyjanianów z poliestrami liniowymi, prowadzące do wysokoelastycznych produktów o własnościach wulkanizowanego kauczuku („Vulcollan“). Podano: własności, napelniacze i zmiekczacze, sposób uszlachetniania oraz możliwości zastosowania tych elastomerów.

179W

539.3 : 678.043

L1 — 4,52

Pierre Durou. **Przyczynek do badań nad zachowaniem się wulkanizatów w niskich temperaturach**. „Contribution á l'étude du comportement des vulcanisats aux basses températures". Rev. gen. Caoutch., Paris, mies., t. 27, Nr 1, stycz. 50, s. 31, A4; 5 str., 1 rys., 8 wyk., 2 tab., 5 poz. bibl. — Opisano działanie aparatu Lainé i Roux do badania elastyczności wulkanizatów w niskich temperaturach. Zbadano wpływ różnych zawartości kilku zmiekczaczy oraz zmiennej zawartości siarki na własności wulkanizatów, aż do temperatury — 70°C. Stwierdzono, że wulkanizaty z kauczuku naturalnego, w przeciwieństwie do szeregu syntetycznych, zachowują większą część swej elastyczności w szerokim zakresie temperatur poniżej pokojowej.



## Technologia organiczna

180W 658.516 : 678.02.001 L1 — 4,52

Scott J. R. **Międzynarodowa normalizacja metod badania kauczuku.** „International standardization of rubber test methods”. India Rubb. J. London, tyg., t. 118, Nr 8; 25 luty 50, s. 3 (263). B5; 4,5 str., 1 poz. bibl. — Sprawozdanie ze Zjazdu Komitetu Kauczukowego Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO(TC) 45 we wrześniu 1949 r. w Hadze. Przedyskutowano, szereg norm badania ważniejszych własności fizycznych kauczuku i gumy, a mianowicie: 1) wytrzymałość na rozciąganie, 2) wytrzymałość na rozdzielanie, 3) trwałość, 4) ściśliwość 5) anhezyja, 6) starzenie, 7) lateks.

181W 678.05/.11 L1 — 4,52

Mc Fadden G. H. **Przegląd metod otrzymywania ubijanej piany kauczukowej i rozwój tego przemysłu.** „A Review of the Whipped Foam Rubber Process and Development of the Industry”. India Rubber World, New York, mies., t. 21, Nr 4, stycz. 50, s. 419, A4; 4,5 str., 11 rys., 35 poz. bibl. — Otrzymywanie gumy piankowej przez przepuszczanie przez lateks powietrza i silne ubijanie piany na podobieństwo białka jaj. Podano metody otrzymywania piany (i aparaturę), ścinania (gelowania), formowania i wulkanizacji oraz rozwój tej produkcji, ceny i zastosowania.

182W 537.725 : 678.4 L1 — 4,52

F. P. Baldwin (Chemical Division Standard Oil Development Co, Elizabeth, N. J.). **Oznaczanie dynamicznych własności materiałów kauczukowatych za pomocą zmodyfikowanego oscylografu Yerzley'a.** „Determination of the dynamic properties of rubberlike materials by means of a modified Yerzley oscillograph”. Rubber Age (N. Y.), New York, mies., t. 67, Nr 1, kw. 50, s. 51, A4; 6 str., 9 rys., 1 tab., 19 poz. bibl. — Oscylograf Yerzley'a służy do wyznaczania modułu dynamicznego i współczynnika lepkości wewnętrznej. Oba te czynniki zależą od struktury polimeru, od stopnia wulkanizacji, od składników mieszanki gumowej, ich ilości i rodzaju. Wyznacza się je z pętli histerezy otrzymanej na oscylogramie. Podany jest sposób wyznaczania tych czynników oraz zależności współczynnika dynamicznego od odkształcenia i częstotliwości drgań. Podany jest także opis aparatu.

183W 678.05 : 679.574 L1 — 4,52

Fisher E. G. **Wytłaczanie mas termoplastycznych przez głowicę poprzeczną.** „Crosshead Extrusion of Thermoplastics”. Mod. Plastics, New York, mies., t. 27, Nr 9, maj 50, s. 83, B5; 4 str., 6 fot., 5 rys., 1 poz. bibl. — Postępy metody wytłaczania mas termoplastycznych przez poprzeczną głowicę na wytłaczarkach wielkośrubowych: 1) w budowie głowicy — zmniejszono nierównomierności płynięcia masy; 2) w technice tłoczenia — przy produkcji rur wzmocnionych w różny sposób, np. za pomocą wprasowania spirali metalowej i włókien poliamidowych, wyciskania rur z obręczkami zewnętrznymi lub współwytłaczania kilku materiałów plastycznych o różnych własnościach. Używa się głównie mas poliwinylowych i polietylenowych o różnych stopniach plastyczności.

184W 677.461/463 : 666.189.2 L1 — 4,52

Gallagher M., Goslen H.H., Seymour R. B. **Poliestrowe tworzywa warstwowe — wpływ rodzaju tkaniny.** „Reinforcement of Polyester Laminates With Fabrics”. Mod. Plastics, New York, t. 27, Nr 7, marz., 50, str. 111 A4; 7,5 str., 5 tab. — Zastosowanie i omówienie wpływu różnych tkanin na wytrzymałość warstwowych tworzyw poliestrowych. Przygotowano i zbadano: 1) impregnowane żywicą Thalid 88087 B i prasowane tkaniny z bawełny, lintersu, steralonu, ramii, lnu, jedwabiu sztucznego, fortisanu, vinyonu, octanu celulozy, saranu, vinyonu M, nylonu, włókna kazeinowego z jedwabiem sztucznym i wełną, azbestu, stali nierdzewnej, włókna szklanego, wiskonu oraz

żywicy bez napełniacza; 2) zbadano cztery inne niskociśnieniowe żywice poliestrowe ze steralonem, płótnem bawełnianym, fortisanem i włóknem szklanym. Najlepsze wyniki daje stosowanie tkanin z włókien szklanych i z regenerowanej celulozy.

185W 536.2 : 578.02/05 L1 — 4,52

Shrader R. E., Keen W. N. **Znaczenie opanowania strat ciepłych w procesie formowania.** „The Importance of Controlling Heat Losses in Molding Operations”. India Rubber World, New York, mies., t. 121, Nr 4, stycz. 50, s. 413, A4; 3 str., 1 fot., 4 wykr. — Temperatura formy w czasie wulkanizacji zależy od: 1) szybkości stygnięcia formy po wyjęciu z prasy i 2) szybkości przenoszenia ciepła z płyt prasy do formy. (1) Można w 50% ograniczyć straty ciepłe przez izolowanie formy od powierzchni, na którą kładzie się formę wyjętą z prasy. (2) Duże znaczenie posiada kształt formy, przyleganie formy do płyt prasy, izolacja płyt. Opanowanie strat ciepłych skracza do połowy czas wulkanizacji.

186G 543.8 : 679.5 : 547.391.3 L1 — 4,52

Haslam J., Soppet W. (Imperial Chem. Ind. Ltd.). **Analiza polimerów i kopolimerów metakrylanu metylu.** „The examination of methyl methacrylate polymers and co-polymers”. Analyst, London, mies., t. 75, Nr 887, luty 50, s. 63, B5, 8,5 str., 3 rys., 8 wykr. — Tworzywa organiczne otrzymane przez polimeryzację lub kopolimeryzację metakrylanu metylu (ze styrenem, akrylanem etylu, metakrylanem cykloheksylu itp) identyfikuje się po oddzieleniu plastyfikatora, barwników i napełniacza przez depolimeryzację w próżni. Przykłady typowych analiz. Wyniki analizy chemicznej potwierdza analiza spektrograficzna w podczerwieni.

187G 547.538.141 : 667.71 L1 — 4,52

Armitage F. **Styren — przegląd historyczny 3. (1940—1949).** „Styrene—a historical survey 3. (1940 — 1949”. Paint Manuf., London, mies., t. 20, Nr 9, wrześ. 50, s. 313, B5; 7 str., 2 fot., 1 wykr., 99 poz. bibl. — Lata 1940—1949 przyniosły dalszy rozwój metod produkcji styrenu i jego pochodnych. Ogólny opis procesu cyklizacji węglowodorów naftowych, nowszych metod polimeryzacji i kopolimeryzacji styrenu dla otrzymania cennych surowców lakierniczych.

188W 542.952.6 : 547.391-931 : 547.538.141-931 L1 — 4,52

Barnes E. E., Elofson R. M., Jones G. D. (The Central Research Laboratory of the General Aniline and Film Corporation). **Znaczenie tlenu w polimeryzacji związków winylowych. II. Wyodrębnienie i budowa nadtlenków związków winylowych.** „Role of Oxygen in Vinyl Polymerization. II. Isolation and Structure of the Peroxide of Vinyl Compounds”. J. am. Chem. Soc., Washington, mies., t. 72, Nr 1, stycz. 50, s. 210, B5; 5,5 str., 6 wykr., 10 poz. bibl. — Tlen cząsteczkowy jest inhibitorem reakcji polimeryzacji związków winylowych; w zetknięciu z monomerami powoduje on powstawanie nadtlenków. Zbadano i ustalono budowę nadtlenków metakrylanu metylu i styrenu.

## VII. D. Półprodukty i barwniki.

189W 541.621 : 547.775 L1 — 4,52

Stenzl H., Staub A., Simon Ch. i inni (Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG., Basel). **Badania nad 3-amino-pyrazolonami (5).** „Zur Kenntnis der 3-Amino-pyrazolone — (5)”. Helv. Chim. Acta, Basel, t. 33, Nr 5, 1 sierp. 50, s. 1183, B5; 11 str. 1 wykr., 8 poz. bibl. — Stwierdzono, że otrzymane związki typu 1-fenylo-2-metylo-3-amino-5-pyrazolonu są mezomerami odpowiednich 1-fenylo-2-metylo-3-imino-5-pyrazolidonów.



## Technologia Organiczna

- 190W 542.951.92 : 547.222.4 L1 — 4,52  
 Kriencił B. A., Tołczyński J. M. (Inst. Niefti Akad. Nauk SSSR): **Zmydlenie chlorków butylowych w fa-  
 zie ciekłej**. „Zidkofaznoje omylenie butilchloridow“. *Ž. prikl. Chim.*, Moskwa - Leningrad, mies., t. 23, Nr 10, paźdź. 50. s. 1051; B5, 5 str., 1 rys., 3 wyk., 6 tab., 4 poz. bibl. — Wydajność alkoholi przy zmyd-  
 laniu chlorków butylowych mlekiem wapiennym (przy optimum temp. 150°C. i ciśnienia 10—12 atm.) wynosi 50% w przeliczeniu na chlorek wzięty do reakcji i 83,5% na przereagowany. Przy zastosowaniu emulgatora wydajność wzrasta odpowiednio do 68% i 85%.
- 191W 547.586.5 : 547.426.2 : 547.421 L1 — 4,52  
 Abramowa M. A., Jegorowa M. E. (Saratowski Miedicynski Inst.): **Synteza glikolidów i glicer-  
 ydów kwasu cynamonowego**. „Sintiez glikolidow i glicer-  
 idow koricznoj kisloty“. *Ž. prikl. Chim.*, Moskwa - Leningrad, mies., t. 23, Nr 9 wrześ. 50. s. 980; B5; 4,5 str., 6 tab. — Zsyntetyzowano dwuglikolid, monoglikolid, trójgliceryd i monogliceryd kwasu cynamonowego. Opracowano optymalne warunki ich otrzymywania, wydzielenia i oczyszczenia.
- 192W 665.41 : 6609.4.3 L1 — 4,52  
 Plisow A. K., Bykowiec A. I.: **Wysokotempera-  
 turalne utlenianie parafiny**. „Wysokotiemperaturnoje okislenie parafina“. *Ž. prikl. Chim.* Moskwa - Lenin-  
 grad, mies., t. 23, Nr 12, grudz. 50. s. 1277; B5; 2,5 str., 1 rys., 1 tab. — W celu otrzymania największej ilości kwasów należy utleniać parafinę przy 300—400°C. W ten sposób skraca się bardzo znacznie czas proce-  
 su oraz zmniejsza silnie zawartość oksykwasów w produkcie. Produkt zawiera także pewne ilości alkoholi, aldehydów i ketonów.
- 193W 66.062.2 : 66.063.612 L1 — 4,52  
 Russ A.: **Emulsje i emulgatory III. Rozpuszczalniki**. „Emulsionen und Emulgatoren. III. Lösungsmittel Seifen — Öle-Fette — Wachse“, Augsburg, dwutyg., t. 77, Nr 8, kw. 51, s. 173, (dod. Die chem. — techn. Ind., t. 47): A4, 3,5 str. — Określenie pojęcia rozpuszczalnika i zjawiska rozpuszczania. Przegląd własności i zakresu stosowania oraz oddziaływania na organizm ludzki rozpuszczalników: benzyn, węglowodorów aromatycznych, węglowodorów alifatycznych, chlorowco-  
 pochodnych, terpenów, alkoholi i pochodnych glikoli.
- VII. H. Środki lecznicze.**
- 194W 547.831.024 : 615.75 L1 — 4,52  
 Landouist J. K. (Imperial Chemical Industries Ltd, Blackley, Manchester). **Syntetyczne związki antyma-  
 laryczne. Część 46. Niektóre pochodne 4-dwualkiloa-  
 minoalkilaminochinoliny**. „Synthetic antimalarials. Part 46. Some 4-dialkylaminoalkylaminoquinoline derivatives“. *J. chem. Soc.*, London, mies., kw. 51, s. 1038, B5, 10 str., 3 wyk., 4 tab., 37 poz. bibl. — W badaniach nad syntetycznymi związkami antyma-  
 larycznymi przeprowadzono syntezę 4,3'-dwuetylo-
- amino-propyloaminowych pochodnych chinoliny, 2-, i 3-metylochinoliny i otrzymano odpowiednie związki 6-metoksyłowe i 7-chlorowcowe. Otrzymano szereg pochodnych 4-dwualkilaminoalkilaminochinoliny. Przedyskutowano strukturę otrzymanych związków na podstawie ich widm absorpcyjnych. Podano ich czynność antymalaryczną. Zidentyfikowano szereg produktów przeprowadzonych reakcji.
- 195W 547.789.5.07 L1 — 4,52  
 Vögtli W., Sorkin E., Erlenmeyer H. (Anstalt für anorg. Chemie der Universität Basel). **Własności nie-  
 których 4(o-oksyfenylo)-tiazoli**. „Über die Eigenschaf-  
 ten einiger 4-(o-Oxyphenyl)-thiazole“. *Helv. chim. Acta. Basel.* t. 33, Nr 5; 1 sier. 50, s. 1297, B5; 6,5 str., 5 poz., bibl. — Podano syntezę 4-(o-oksy-fenylo)-  
 tiazolu 4-(p-amino-o-oksyfenylo)-tiazolu i estru ety-  
 lowego kwasu 4(p-amino-o-oksy-fenylo)-tiazolo-2-  
 karbonowego. Związki te, ze względu na zależności strukturalne, mogą być porównywane z kwasem sa-  
 licylowym lub p-amino-salicylowym.
- 196W 547.821.4 : 547.831.7 : 547.576 : 577.17 L1 — 4,52  
 Bergmann E. D., Pinchas S. (Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel). **Redukcje kondensacji 2,6-  
 lutydyny i estrogena pochodna 2,6-dwustyrylopi-  
 ryny**. „Condensation reactions of 2,6 — lutidine and an estrogen 2,6-distyrylpyridine derivative“. *J. org. Chem.*, Baltimore, dwumies., t. 15, Nr 6, list. 50, s. 1184, B5; 7 str., 1 wyk., 25 poz. bibl. — 2,6 — luty-  
 dyna kondensuje się w obecności bezwodnika octo-  
 wego z p-hydrokso-, p-nitro- i p-cyjanoben-  
 zalddehydem. Powstają związki zawierające w pierścieniu pi-  
 rydynowym w pozycji 4, jedną lub dwie grupy p-hy-  
 drokso-p-nitro, p-cyjanostyrylowe. 2,6 -dwo-(p-nitro-  
 styrylo)-pi-rydynę zredukowano na pochodną dwuami-  
 nową, przeprowadzenie jednak tej ostatniej w odpo-  
 wiednią pochodną cyjanową nie udało się. 2,6-dwo-  
 propylopi-rydyna ulega również kondensacji z p-hy-  
 droksobenzaldehydem. Pochodna 2,6-lutydyny zawie-  
 rająca 2 atomy litu daje z p-etoksypropiofenonem  
 2,6-dwo-(4'-etoksy-a-etylostyrylo)-pi-rydynę, będącą a-  
 nalogonem stilbestronu i posiadającą własności estrogenne.
- 197W 547.333.3-315.4 : 615.525 L1 — 4,52  
 Stoll W. G., Morel Ch. J., Frey Ch. (Pharmazeutisch-  
 wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy  
 A. G., Basel). **Związki antyhistaminowe. II. Synteza  
 1,2-dwu podstawionych 4-amino α 2-butenów**. „Anti-  
 histaminica II. Über die Synthese von 1,2-disubsti-  
 tuirten 4-amino- Δ 2-butenen *Helv. chim. Acta.*,  
 Basel, t. 33, Nr 5, 1 sier. 50, s. 1194, B5; 13 str.,  
 4 tabl., 22 poz., bibl. — Opisano syntezę 1,2-dwu-  
 podstawionych 4-amino- 2-butenów, polegającą na kon-  
 densowaniu trzeciorzędowych aminoketonów ze zwią-  
 kami Grignarda z podstawionego chlorku metylu oraz  
 odszczepieniu wody z powstałych na tej drodze 1,2-  
 dwupodstawionych trzeciorzędowych-amino-butenoli.  
 Stwierdzono, że metodą korzystniejszą od odszczepia-  
 nia wody wprost jest zastąpienie grupy wodorotleno-  
 wej chlorowcem i odszczepianie chlorowcowodoru.  
 Udowodniono położenie podwójnego wiązania w Δ<sup>2</sup>.  
 Badanie na czynność antyhistaminową wykazało, że  
 tylko niektóre pochodne nienasycone są czynne.

Niniejszy Przegląd Bibliograficzny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowej - Technicznej (Warszawa - Ligocka 8). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukową - techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. Cena karty dokumentacyjnej wynosi w prenumeracie 10 groszy. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem bibliograficznym jak i 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.

