

A 12552

50

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 9

WRZESIEŃ 1955

Treść

	Str.		Str.
W. Brud — Jak wykonać i pogłębić zadania przemysłu chemicznego w II półroczu 1955 r.	473	J. Fejgin — Otrzymywanie silikonowych lakierów żaroodpornych	510
B. Pastuszka — Dziesięć lat przemysłu gumowego w Polsce Odrodzonej	476	K. Kowalski — Kleje fenolowo-formaldehydowe do klejenia na zimno	517
J. Kucharski — Zagadnienia ustalania niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych	480	W. Dahlig — Otrzymywanie styrenu zmodyfikowaną metodą dekarboksylacji kwasu cynamonowego	518
S. Maciaszek — Odfenolowanie wód ściekowych w zakładach tworzyw sztucznych	483	T. Lipiec — Możliwość zastosowania amidu kwasu tiooctowego (AKT) jako odtrutki przy zatruciach metalami ciężkimi	520
A. Swinarski — Mechanizm absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy	485	K. Kapitańczyk i M. Miedziński — Oznaczanie dwutlenku węgla aparatem Ströhleina w węglanach, wapieniach, marglach oraz fosforytach	521
J. Majewski — Adyabatyczna absorpcja chlorowodoru w wodzie	487	Z. Bellen i B. Sękowska — Oznaczanie kwasu bursztynowego, maleinowego i fumarowego obok siebie	523
W. Tomassi, A. Frąckiewicz i M. Sanchez — Badania nad metodą posługiwania się elektrodami proszkowymi	492	N. Bellen i M. Jurowska-Wernerowa — Oznaczanie zawartości kwasów dwu- i trójchlorooctowego w kwasie jednoclorooctowym	526
F. Kacprzak — Barwniki do poprawiania odcienia	494	A. Grzybowski — Wykres awaryjny	527
K. Adwentowski i E. Zieliński — Poszukiwanie krajowych źródeł gazów szlachetnych	502	Kronika	529
T. Pompowski, Z. Dudziński i A. Kosiński — Katalityczne otrzymywanie etylenu z alkoholu etylowego	507		

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

	стр.		
В. Бруд — По вопросу выполнения и более тщательного вникания в экономические задания химпромышленности во второй половине 1955 года . . .	473	How to Perform and to Deepen the Economic Tasks of Chemical Industry in the Second Half of the Year 1955 — by W. Brud . . .	4
Б. Пастушка — Десятилетняя годовщина резиновой промышленности в Возрожденной Польше . . .	476	Ten Years of Rubber Industry in Poland — by B. Pastuszka . . .	4
И. Кухарский — По вопросу установливания необходимой степени очистки промышленных сточных вод . . .	480	Problems of Determining the Indispensable Degree of Purification of Industrial Sewage — by J. Kucharski . . .	41
С. Мацяшек — Удаление фенола из сточных вод на заводах пластмасс . . .	483	Dephenolation of Sewage in Plastic Industry — by S. Maciaszek . . .	41
А. Свинарский — Механизм абсорбции окисей азота серной кислотой . . .	485	The Mechanism of Absorption of Nitrogen Oxides in Sulphuric Acid — by A. Swinarski . . .	41
Я. Маевский — Адиабатическая абсорбция хлористого водорода в воде . . .	487	Adiabatic Absorption of Hydrogen Chloride in Water — by J. Majewski . . .	41
В. Томасси, А. Фронцкевич и М. Санхез — Исследования метода применения порошковых электродов . . .	492	Investigation of the Method of Using Powder Electrode — by W. Tomassi, A. Frąckiewicz, and M. Sanchez . . .	45
Ф. Кацпшак — Красители для усовершенствования оттенка . . .	494	Dyestuffs for Shade Improvement — by F. Kacprzak . . .	45
К. Адвентовский и Э. Зелинский — Поиски местных источников инертных газов . . .	502	Exploration of Indigenous Sources of Rare Gases — by K. Adwentowski and E. Zieliński . . .	50
Т. Помповский — Каталитическое получение этилена из этилового спирта . . .	507	Catalytic Preparation of Ethylene from Ethyl Alcohol — by T. Pompowski . . .	50
Г. Фейгин — Получение силиконовых жаростойких лаков . . .	510	Preparation of Heat-Resistant Silicon Lacquers — by J. Fejgin . . .	51
К. Ковальский — Фенол-формальдегидные клеи для холодного склеивания . . .	517	Phenol-Formaldehyde Glue for Cold Gluing — by K. Kowalski . . .	51
В. Далиг — Получение стирола по модифицированному методу декарбоксиляции коричной кислоты . . .	518	Preparation of Styrene by the Modified Method of Decarboxylating Cinnamic Acid — by W. Dahlig . . .	51
Т. Липец — Возможности применения амида тиоуксусной кислоты в качестве противоядия при отравлениях тяжелыми металлами . . .	520	The Possibility of Using Amide of Thioacetic Acid as Antidote Against Poisoning with Heavy Metals — by T. Lipiec . . .	52
К. Капитанчик и М. Медзинский — Определение двуокиси углерода при помощи аппарата Штрелайна в карбонатах, мергелях и фосфоритах . . .	521	Determination of Carbon Dioxide in Carbonates, Limestones, Marls, and Phosphorites Using Ströhlein Apparatus — by K. Kapitańczyk and M. Miedziński . . .	52
З. Бэлен и Б. Сэнковская — Определение янтарной, малеиновой и фурмаровой кислот в смеси . . .	523	Simultaneous Determination of Succinic, Maleic and Fumaric Acids by Z. Bellen and B. Sękowska . . .	52
Н. Бэлен и М. Юровская — Определение содержания ди- и трихлоруксусной кислот в монохлоруксусной кислоте . . .	526	Determination of the Content of Di- and Trichloroacetic Acids in Monochloroacetic Acid — by N. Bellen and M. Jurowska-Wernerowa . . .	52
А. Гжибовский — Аварийная номограмма . . .	527	Damage Diagram — by A. Grzybowski . . .	52
ХРОНИКА . . .	529	CHRONICLE . . .	52

БИБЛИОГРАФИЯ

BIBLIOGRAPHY

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

Komitet Redakcyjny: mgr Karol Akerman, mgr inż. Marian Axt, mgr inż. Tadeusz Borucki, prof. dr Stanisław Bretsznajder, mgr inż. Maria Głowacka, mgr inż. Stanisław Miernik, mgr inż. Bolesław Szatański, prof. dr Wojciech Świętosławski, prof. dr Tadeusz Urbański, mgr inż. Wacław Zieliński

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny mgr inż. F. Wajngot

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

Warunki prenumeraty na rok 1955

Prenumerata normalna

Kwartalna	27.—
Półroczna	54.—
Roczna	108.—

Prenumerata ulgowa

Kwartalna	13.50
Półroczna	27.—
Roczna	54.—

Zgłoszenia na prenumeratę przyjmują urzędy pocztowe oraz listonosze miejscy i wiejszy. Można również zamawiać prenumeratę normalną przez wpłacenie należności na konto PKO 1-6-100020 podając dokładnie nazwisko, adres, okres prenumeraty i tytuł zamawianego czasopisma.

Termin zgłaszania prenumeraty normalnej na okres kwartalny, półroczny lub roczny upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Z prenumeraty ulgowej korzystać mogą: członkowie stowarzyszeń naukowo-technicznych zrzeszonych w NOT, członkowie SARP, członkowie klubów techniki i racjonalizacji oraz studenci szkół wyższych. Zamówienia zbiorowe, imienne, z podaniem adresów, okresu prenumeraty i tytułu czasopisma oraz należności przyjmują: koła zakładowe, od członków nie zrzeszonych w kołach — oddziały stowarzyszeń naukowo-technicznych, a od studentów — koła naukowe uczelni. Zamówienia w poniżej podanych terminach przekazywać należy do Centrali Kolportażu Prasy i Wydawnictw Ruch Warszawa, Srebrna 12, wpłacając jednocześnie należności na Konto PKO 1-6-100020. Terminy zgłaszania prenumeraty ulgowej: na IV kwartał — do 1.9.55.

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

Nakład 3.000 egz. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122.

Oddano do składania 21.VII.55. Podpisano do druku 8.IX.55.

Druk ukończono 20.IX.55. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 960c/55. B-6-125706.

Jak wykonać i pogłębić zadania oszczędnościowe przemysłu chemicznego w II półroczu 1955 r.

66.013(438)

W. Brud

Realizacja zadań NPG na 1955 r. w okresie pierwszych miesięcy wskazuje na to, że przemysł chemiczny wykona zadania przypadające na pierwsze półrocze br. z nadwyżką. Wykonanie przez przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego planu obniżki kosztów w roku 1954, jak również pomyślny przebieg realizacji zadań planowych na rok 1955 stanowią wynik poważnych zmian jakie dokonały się w naszym przemyśle w ostatnich latach.

Kilkuletnia praca organizacyjna wyjaśniająca, prowadzona przez aktyw gospodarczy w przedsiębiorstwach chemicznych nad zagadnieniem kosztów, zaczyna już dawać rezultaty.

Obecnie już większość dyrektorów fabryk żyje zagadnieniami kosztów produkcji. Poważny odsetek inżynierów, techników i robotników w naszych fabrykach wie, że ich praca, wiadomości i doświadczenie mają zasadniczy wpływ na kształtowanie się kosztów produktów.

Potwierdzeniem tego są liczne wystąpienia pracowników inżynieryjno-technicznych i robotników na naradach robotniczych i konferencjach partyjno-ekonomicznych. Tak np. na konferencji partyjno-ekonomicznej w jednym z zakładów w miesiącu czerwcu 1955 r. majstrowie i kierownicy oddziałów, Ob. Jakubowski, Klein i inni potrafili prostym ale zupełnie zrozumiałym językiem mówić o kosztach. Wykazywali że wysokie koszty to nieuporządkowane normy zużycia surowców, to zła jakość dostarczanych z innych przemysłów surowców, to przerosty w zatrudnieniu, to zupełnie nieuzasadnione przesadne koszty warsztatów pracujących dla oddziałów produkcyjnych itd.

O kosztach produkcji swego oddziału może mówić kierownik oddziału witaminy C w zakładach farmaceutycznych w Krakowie, gdzie to zagadnienie od szeregu miesięcy znajduje się w centrum uwagi całego personelu technicznego. Zagadnienie kosztów to dzisiaj zasadnicze zadanie robotników, inżynierów i całej załogi w ZP Tworzyw Sztucznych w Pustkowie, to jeden z zasadniczych elementów właściwego kierowania fabryką przez Dyr. Zawadzkiego.

W świetle powyższych faktów zdawać by się mogło, że przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego są dostatecznie przygotowane do usprawnienia gospodarki. Stwierdzić jednakże należy, że mimo niewątpliwych osiągnięć na tym polu nie objęto jeszcze całokształtu życia wszystkich naszych fabryk, że sprawa obniżania kosztów nie jest jeszcze w pełni rozumiana przez wszystkie załogi w przedsiębiorstwach, że na tym odcinku jest jeszcze wiele do zrobienia.

Przed przemysłem stoją zadania przypadające na III półrocze 1955 r. wymagające nie tylko utrzymania osiągnięć II półrocza, ale dalszego pogłębiania obniżki kosztów produkcji.

Analizując zadania przemysłu na III półrocze br. należy zastanowić się nad trzema sprawami, które można ująć w trzy pytania:

- 1) Czy wyniki za 6 miesięcy 1955 r. odzwierciedlają faktyczną pracę i wysiłki przedsiębiorstw i przemysłów nad obniżaniem kosztów produkcji?
- 2) Czy w dotychczasowych zadaniach planowych nie było rezerw, które winny być operatywnie zdyskontowane w planach na III półrocze?
- 3) Jakie drogi do zrealizowania zadań obniżki kosztów na II półrocze 1955 r. należy sobie wytyczyć, aby tę obniżkę osiągnąć?

Analizując szczegółowo wyniki 6 miesięcy 1955 r. trzeba jednak stwierdzić, że wykazane w sprawozdaniach finansowo-księgowych niespodziewanie korzystne wyniki tego okresu w obniżce kosztów w szeregu przypadków nie stanowią rzeczywiste wypracowanej oszczędności. Wykazana obniżka kosztów za 6 miesięcy wynosi 154 mln zł, z czego około 14,8 mln nie jest w zasadzie wypracowaną oszczędnością. — Nie można bowiem dodawać do rachunku wygospodarowa-

nych oszczędności kwoty 5,7 mln w przemyśle farmaceutycznym, które wynikają (między innymi):

- a) ze zmiany cen (w tym estru acetylooctowego w Pabianicach),
- b) z niewprowadzenia do produkcji drobnych opakowań na leki zgodnie z założeniami Narodowego Planu Gospodarczego (Z. Farm. w Warszawie, Krakowie, Jeleniej Górze),
- c) z produkcji leków (w tabletkach) na najniższej tolerancji wagowej.

Trudno aprobować i uważać za osiągnięcie obniżki kosztów to, że przemysł gumowy zaliczył do swoich oszczędności kwotę 4,7 mln, która jest wynikiem niewprowadzenia przez przemysł do produkcji opon planowanego w Narodowym Planie Gospodarczym większego zużycia kauczuku (33,1% zamiast 33%) i innej gramatury otrzymywanych kordów dla polepszenia ich jakości.

Nie można uznać za wypracowaną oszczędność kwoty zł 9,0 mln, którą wykazały ZCh w Oświęcimiu na kwasie octowym w wyniku błędnie opracowanego planu. Podobne fakty miały miejsce również w ZCh „Rokita”.

Poważnym błędem i niedociągnięciem jest również wykazywanie w rachunku oszczędności kwot wynikających z niedoliczania w minionym okresie amortyzacji (Z. Wł. Szt. w Jeleniej Górze), remontów bieżących (Z. P. A. Tarnów), przesuwania niektórych kosztów produkcji na roboty w toku (Z. Wł. Szt. w Gorzowie), nierozliczanie mank surowcowych (Z. Sodo-we w Krakowie).

Dotychczasowa realizacja zadań obniżania kosztów własnych w 1955 r. nasuwa nieodparte i wymagające odpowiedzi pytanie, czy ustalone zadania obniżki kosztów w planach techniczno-przemysłowo-finansowych na 1955 r. są we wszystkich branżach równomiernie napięte i mobilizujące. Odpowiadając na to pytanie można stwierdzić, że większość przemysłów ma zadania ustalone prawidłowo.

Przyznać należy, że najwłaściwsze podejście do sprawy ustalania zadań w planie na 1955 r. miały kierownictwa i działy planowania w Centralnych Zarządach: Tworzyw Sztucznych, Barwników i Półproduktów oraz Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych. Były jednakże centralne zarządy, które nie zrozumiały tego zadania, i wykorzystując różne pozornie słuszne argumenty, naginając szereg faktów, spowodowały odpowiednio luźne plany, by stworzyć sobie możliwość łatwego ich wykonania. Niewątpliwie motorem tego rodzaju postępowania był w szeregu przypadków motyw uzyskania odpowiednio wysokich premii. W grupie tej wymienić należy takie centralne zarządy, jak: CZP Farmaceutycznego z zakładami Tarchomin, Kraków, Warszawa, CZP Gumowego z zakładami Stomil, Dębica, CZP Syntezy Chem. z zakładami Chorzów, Oświęcim, CZP Erg.

Bardzo wysokie kwoty oszczędności, jakie przemysły osiągnęły za 6 miesięcy 1955 r., bardzo wyraźnie wykazują, że plany ich były mało mobilizujące i zawierały poważne rezerwy, co obciąża i przedstawia w niekorzystnym świetle kierownictwo tych jednostek.

Są również i takie przypadki, które świadczą o tendencji ustalania niskich zadań w pierwszych kwartałach roku, by można było za okres ten uzyskać wysoką premię za obniżkę kosztów, zakładając z góry ewentualne niewykonanie wyższych zadań w IV kw. roku. — W świetle powyższych stwierdzeń wydaje się, że zadania na III półrocze 1955 r. powinny być zasadniczo wyższe od przewidywanych wyników I półrocza 1955 r. o około 8%. Przede wszystkim powinny zwiększyć swoje zadania w drugim półroczu:

CZP Farmaceutycznego	o około 7%
CZP Syntezy Chem.	o „ 13%
CZP Gumowego	o „ 14%



W zadaniach tych i obliczeniach nie powinno się uwzględniać kwot, które nie stanowią rzeczywiście wygospodarowanej oszczędności, a w sprawozdaniach finansowo-księgowych kwoty te należy wyraźnie wyodrębnić i szczegółowo naświetlić.

W obecnych warunkach przemysł może i powinien przy odpowiedniej i właściwej mobilizacji załóg w pełni realizować zwiększone z własnej inicjatywy zadania na III półroczu. Konferencje partyjno-ekonomiczne powinny być pomocne załogom przy ujawnianiu tych rezerw, które obecnie dostrzec można w fabrykach przemysłu chemicznego.

Konferencje te stwarzają możliwość śmiałego ujawnienia przez pracowników oddziałów produkcyjnych (robotników, majstrów i inżynierów) wszystkich niedociągnięć w pracy maszyn i ludzi, które mają ujemny wpływ na koszty. Czy ludzie z oddziałów mogą i będą umieli mówić o tych kosztach, potrafią zdawać sobie z nich sprawę? Praktyka konferencji partyjno-ekonomicznych w przedsiębiorstwach podległych CZP Tworzyw Sztucznych wykazały, że robotnicy i technicy świetnie orientują się co o kosztach decyduje, potrafią po swojemu wskazać możliwości poprawy w kosztach swoich jednostek, przedstawić koszty jakie można zaoszczędzić i w jakim czasie, potrafią wysuwać słuszne żądania pod adresem administracji, aby otrzymać najszyciej cyfry kontrolne potrzebne do sprawdzenia właściwych obliczeń oszczędności. Ale konferencje w tych przemysłach były starannie przygotowane przez kierownictwo centralnych zarządów i zakładów. Konferencja partyjno-ekonomiczna to nie tylko formalne wykonanie poleceń Ministerstwa, jak to miało miejsce w przemysłach: farb i lakierów (fabryka w Radomiu), gumowym (ZPG w Grudziądzu), czy włókien sztucznych (w Gorzowie), to porządnie przygotowana robota w zakładach, która ma poprawić ich gospodarkę.

Dobrze przygotowane konferencje partyjno-ekonomiczne spełniają następujące warunki:

- zmieniają poglądy na zagadnienie kosztów produkcji tych wszystkich pracowników zakładów i centralnych zarządów, dla których ta sprawa była jeszcze obojętna,
- ujawniają te wszystkie rezerwy, które tkwią w przedsiębiorstwach niedostrzegane przez załogi, kierownictwo zakładów i jednostek nadrzędnych.

W przemyśle chemicznym wiele jest jeszcze miejsc, na których można obniżać koszty produkcji, znane powszechnie jest również wiele przyczyn, które wpływają niekorzystnie na koszty własne produkcji. Przedsiębiorstwa nie umieją jeszcze skupić w dostatecznym stopniu energii na tym, by te przyczyny usunąć, ponieważ najniższe komórki zakładów produkcyjnych — oddziały produkcji podstawowej i pomocniczej — a szczególnie ich kierownicy żyją jeszcze w zbyt małym stopniu zagadnieniem kosztów.

Główne źródło obniżki kosztów w naszym przemyśle, z którego można uzyskiwać oszczędności w ciągu roku bieżącego i lat najbliższych, to fabryki nowe, wielkie kombinaty, takie jak Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu, Zakłady Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie, Zakł. Chem. „Rokita”, Zakłady Włókien Sztucznych w Jeleniej Górze, Zakłady Włókien Sztucznych w Gorzowie, Zakłady Sodowe w Inowrocławiu, Zakłady Solne w Kłodawie, Zakłady Farmaceutyczne w Starogardzie i inne.

W przedsiębiorstwach tych prawie wszystkie elementy kosztów produkcji kształtują się bardzo wysoko. Poniżej podano przykładowo niektóre różnice między kosztami produkcji tych samych wyrobów produkowanych w zakładach nowych (na ogół pracujących już od roku) i w zakładach starych:

Włókno cięte „textra” — koszty w Zakładach w Jeleniej Górze są w rb. średnio wyższe niż w Zakładach w Widzewie	o 15,00%
Saletrzak — koszty w ZPA Kędzierzyn są w rb. średnio wyższe niż w ZPA Chorzów	o 40,00%
Metanol — koszty w ZCh Oświęcim są średnio wyższe w rb. od kosztów w ZPA Tarnów	o 28,00%
Formalina — koszty w ZCh „Rokita” są średnio wyższe w rb. od kosztów w ZPA Tarnów	o 42,00%
Kwas siarkowy — koszty w ZCh Wivó są w rb. średnio wyższe od średnich kosztów produkcji wg metody kontaktowej	o 35,00%

Powodowane to jest tym, że nie dba się od pierwszej chwili uruchomienia produkcji o to, aby wskaźniki zużycia głównych elementów kosztów: surowców, energii, robocizny spro-

wadzić do założeń projektowych. Np. zużycie koksu na amoniak, główny półprodukt do produkcji saletrzaku, kształtuje się w Kędzierzynie o 17% wyżej od zużycia tego surowca w Chorzowie; zużycie celulozy na włókno cięte w Jeleniej Górze kształtuje się o 2,40% wyżej od zużycia tego surowca w Łodzi.

Wynika to stąd, że dyrekcje tych fabryk mają uwagę zwróconą przede wszystkim na inwestycje, czy rozruch stale nowopowstających jednostek i nie liczą się zupełnie ze środkami finansowymi, zbyt hojnie je wydają. W wielu budujących się fabrykach przyjął się pogląd, że nowy produkt z rozruchu czy nawet z pierwszych okresów produkcji porzuchowej może kosztować każdą kwotę. A przecież założenia dotyczące kosztów produkcji nowego asortymentu przyjmowane są w dokumentacji technicznej, istnieją obliczenia techniczno-ekonomiczne, uzasadniające celowość danej inwestycji. Materiałów tych nie bierze się jednak zupełnie pod uwagę, przy czym nadmienić należy (co potwierdza praktyka), że częstokroć dokumentacja inwestycyjna zawiera poważne rezerwy wynikające z tolerancyjnych obliczeń.

Wyda się, że nadszedł czas, by inżynierowie w tych zakładach zaczęli prowadzić produkcję w nowych obiektach zgodnie z reżimem technologicznym ustalonym w projekcie inwestycyjnym i zgodnie z możliwościami obniżyć zużycie surowców na artykułach nowo produkowanych i ważnych dla gospodarki narodowej. Trzeba aby w ZCh „Rokita” obniżono zużycie metanolu na formalinę z około 2,0 t/t do 1,7 t/t (w NRD 1,4 t/t), w ZCh Oświęcim obniżono zużycie karbidu na kwas octowy z 2,5 t/t do 2,0 t/t (zatwierdzona norma przez CZP): należy obniżyć zużycie koksu w ZPA Kędzierzyn z 2,2 t/t do 1,8 t/t, dalej obniżyć normy surowców na włókno cięte w Jeleniej Górze, na steelon w Gorzowie i na szeregu innych jeszcze surowcach i wyrobach.

Trzeba aby wysokie koszty rozruchu kończyły się równoległe z okresem rozruchu produkcji, względnie osiągały ustalony ekonomicznie poziom w krótkim okresie czasu po pozytywnie zakończonym okresie rozruchu technologicznego.

Możliwości obniżenia kosztów mają również zakłady na szeregu starych opanowanych produkcjach, szczególnie dotyczy to odcinka surowców. Przykładem może być stałe obniżanie laktozy na brzeczke i brzeczki na sól N. E. P. przy produkcji penicyliny w Tarchominie. Ilustrują to następujące dane:

	r. 1953	r. 1954	r. 1955
laktoza na brzeczke	28,83	23,0	22,14
brzeczka na sól N. E. P.	1,55	1,50	1,37

Również wiele mówiącym przykładem może być walka o obniżenie zużycia surowców na trzecim miejscu po przecinku we wskaźniku zużycia w ZP Barwników „Boruta” w Zgierzu.

Nie można jednak pominąć milczeniem pewnej niepokojącej sprawy, a mianowicie tego, że szereg zakładów ustalając w planach normy zużycia surowców nie zakłada norm możliwie najniższych, opartych o średnio optymalne najlepsze wyniki okresu minionego (normy średnio progresywne), lecz o średnio-ważone arytmetyczne wyniki tego okresu, w którym występuje, i bardzo niekorzystne i często nieuzasadnione wysokie zużycie surowców. Podkreślić należy i to, że centralne zarządy składając wnioski o zatwierdzenie norm zużycia w Departamencie Techniki MPChem. proponują bardzo często wysokie normy z dużą rezerwą.

O obniżaniu kosztów materiałów bezpośrednich (surowców) na drodze obniżenia norm zużycia decyduje przede wszystkim postęp techniczny. Przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego już z uwagi na charakter swojej produkcji i urządzeń są predestynowane do tego, by stać się ośrodkami rozwoju myśli technicznej i stałego wzrostu postępu technicznego. Postęp techniczny będzie się rozwijał i oddziaływał na ekonomikę produkcji w przedsiębiorstwach wtedy, gdy w ramach obowiązującego systemu premiowania za koszty przewidziane zostaną odpowiednie bodźce materialne za wartościowe projekty udoskonaleń technicznych i wynalazki. Posiadamy w naszym przemyśle szczególnie dogodne warunki dla rozwoju racjonalizatorstwa i wynalazczości. W wielu zakładach zagadnieniami tymi interesują się już poważne zastępy pracowników ruchu (Z. Farm. Kraków, Z. Farm. Starogard, ZPA Tarnów, Z. Wł. Szt. Tomaszów i inne), w znacznej jednakże liczbie przedsiębiorstw zagadnieniom tym nie poświęca się jeszcze dostatecznej uwagi. Istnieje przedsię-

biorstwa nawet duże o szerokim wachlarzu produkcji, o trudnej i wielostopniowej technologii, które mają bardzo ubogie plany techniczne na rok 1955, zamykające się nieraz kilkoma pozycjami o minimalnych efektach techniczno-ekonomicznych. Do takich należą np. ZPB „Boruta”, ZCh „Rokita”, Z. P. O. G. w Łodzi i inne.

Czyniąc przygotowania do realizacji zadań II półrocza, spobiąc się do konferencji partyjno-ekonomicznych, trzeba wejrzeć w plany techniczne, sprawdzić, czy założenia w nich zawarte są wykonywane, a tam gdzie te plany nie wyczerpują możliwości przedsiębiorstwa należy je jeszcze rozwinąć i pogłębić. Należy wykorzystać wszystkie wynalazki i usprawnienia, które zostały przyjęte i zatwierdzone przez komisje, zwłaszcza te które nie wymagają większych wkładów. W ostatnich 5 miesiącach zakwalifikowano do realizacji w całym resorcie 3.534 wynalazków, które winny dać około 59 mln zł oszczędności w przekroju rocznym, z czego około 60% winno przypaść w roku bieżącym jako dodatkowy efekt (poza planem). Przytoczone tu przykłady świadczą o tym, jak wysokie kwoty oszczędności dają nieraz wnioski racjonalizatorskie, a mianowicie:

W ZP Barwników „Boruta” brygada Jerzego Walensa ukończyła w styczniu prace nad zwiększeniem wydajności zieleni naftalenowej V o 50 do 60% w stosunku do wydajności dotychczasowej przez zmianę metody utleniania hydroflu w postaci soli oraz skrócenie cyklu produkcyjnego o około 50% i zwiększenie przelotowości aparatury o około 35%. Przewidywana oszczędność 466.228 zł rocznie.

W ZCh Oświęcim ob. Rak podał projekt zastąpienia koksu koksikiem odpadkowym z hut przy produkcji karbidu. Oszczędność około 700.000 zł rocznie.

W ZPA Tarnów wg projektu inż. Dratusa i towarzyszy, dotyczącego zmiany procesu absorpcji formaldehydu z metanolu w skrubierach, obniżono zużycie metanolu czystego z 1993 t/t do 1829 t/t. Oszczędność w styczniu i lutym wyniosła 118 t metanolu o wartości 211.823 zł.

W Gliwickich Zakładach Tworzyw Sztucznych Borys, Dygoda i Cadzich podali projekt dotyczący zmiany wykoju tkaniny na helmy górnicze, co ma dać 40% oszczędności zużycia tkaniny na ten asortyment i stanowi 1.300.000 zł oszczędności.

Uchwały konferencji partyjno-ekonomicznych, w których większość pozycji stanowią zwykłe wartości wynikające z postępu technicznego, z usprawnień i racjonalizacji, stanowią nowy i ważny element planu technicznego zakładu.

Zadania planu technicznego winny stanowić temat bieżącej dyskusji aktywu technicznego zakładu. Przedsiębiorstwa podległe tym samym centralnym zarządom powinny za pośrednictwem tych instytucji wymieniać między sobą tematykę planów technicznych i wyniki ich realizacji, by wykorzystać zdobyte doświadczenia i zdyskontować je w walce o obniżkę kosztów.

W przemyśle chemicznym oprócz surowców w grupie materiałowej ważna jest sprawa opakowania i paliwa.

Przemysł chemiczny zużywa duże ilości różnorodnego opakowania — szklanego (fiolki, ampułki), tekturowego (pudła, kartony, pudełka do lekarstw), drewnianego (skrzynie, klatki, wióry), blaszanego (bębny) i papierowego. Zużycie opakowania zwłaszcza wysyłkowego jest bardzo słabo kontrolowane w naszym przemyśle, a stanowi przecież wartość milionów złotych. Opakowania, niezależnie od tego czy są zakupione jako nowe, czy odkupione od odbiorcy czy pochodzą z dostarczonych przedsiębiorstwu towarów, spotykamy w bardzo wielu wypadkach rozrzucone na placach fabrycznych, niszczone na powietrzu, w wielu wypadkach nie zainwentaryzowane, co powoduje olbrzymie straty w ogólnej gospodarce. Sprawa ta szczególnie jaskrawo występuje w przemysłach farmaceutycznym i nieorganicznym.

Zagadnienie kontroli zużycia paliwa, które winno być troską wszystkich, a przede wszystkim energetyków, jeszcze ciągle nie stoi w centrum uwagi tych służb.

Chociaż chemia w większości swoich branż jest przemysłem przetwarzającym olbrzymiej wartości surowce, na których koszty należy specjalnie zwracać uwagę, są jednak branże, w których koszty wydziałowe dominują, względnie stanowią poważny odsetek w całości kosztów produkcji. W przemysłach tych (nieorganicznym syntezie chemicznej, solnym, gazów technicznych, budowy z chem., kopalnictwa) istotnymi kosztami będą robocizna i energia, względnie transport. Wydajność pracy stanowi wtedy główny element działający na kształtowanie się kosztów w tych przemysłach, w przemysłach gdzie praca ludzi decyduje o kosztach.

Poniżej podane wskaźniki ilustrują kształtowanie się w poszczególnych centralnych zarządkach kosztów za I kwartał 1955 r.:

w CZP Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych	107,2%
„ Nieorganicznego	108,0%
„ Gumowego	97,5%
„ Budowy Ap. Chem.	96,6%

Osiągnięcie lepszych wyników na tym odcinku jest sprawą właściwej organizacji pracy, zorganizowanego współzawodnictwa tak wewnątrz zakładów jak i między poszczególnymi zakładami w danej branży przemysłu.

Zużycie energii i koszty transportu są tymi elementami, które wymykają się jeszcze spod kontroli. Dotyczy to również kosztów remontów bieżących. Kierownicy oddziałów w zakładach nie zwracają jeszcze zupełnie uwagi na wysokość doliczeń do kosztów produkcji, jakie wynikają z rozliczenia energii, transportu czy remontów. Np. straty na parze wynikające z błędów w przewodach parowych, powstałe z niedopatrzenia służby głównego energetyka, przerzuca się na poszczególne oddziały. Wysokie koszty drobnych remontów bieżących nieraz przekraczające sześć lub dziesięciokrotnie istotne koszty tych napraw świadczą o złej organizacji pracy, słabej kontroli w warsztatach, a czasem wręcz o niedbalstwie. Mały obrót w transporcie wewnętrznym, względnie przewóz towarów mało wartościowych na długich trasach (ZCh Oświęcim) są zasadniczą przyczyną wysokich kosztów transportu przerzuconych na oddziały.

O wysokości kosztu produkcji artykułu wytwarzanego na oddziale decyduje również w poważnym stopniu wielkość powstających odpadów. Jednym z bardzo istotnych momentów mogących obniżyć koszty produkcji w przemysłach: włókien sztucznych, tworzyw sztucznych, gumowym jest zmniejszenie odpadów; np. wskaźniki istniejących jeszcze odpadów w przemyśle włókien sztucznych podane poniżej świadczą o poważnych możliwościach oszczędzania w tym przemyśle:

Tomaszów na jedwabiu	9,0%
Chodaków na jedwabiu	9,4%
Wrocław na jedwabiu	12,3%

Rytmiczne i pełne wykonanie planów produkcyjnych wpływa na obniżenie kosztów stałych, tzn. kosztów administracji ogólnej i wydziałowej. Z tego samego tytułu tytułu przedsiębiorstwa naszego przemysłu winny uzyskać około 80 do 90 mln zł oszczędności w II półroczu br. W tym zakresie jest wiele do zrobienia ponieważ:

- Istnieją jeszcze duże przerosty w administracji, które zgodnie z ostatnią Uchwałą Rządu trzeba bezwzględnie rozładować.
- Przedsiębiorstwa mają jeszcze wysokie koszty postojowego (CZP Syntezy, CZP Nieorganicznego, CZP Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych).
- Wydatkuje się olbrzymie sumy za odsetki bankowe w wyniku złej gospodarki finansowej zakładów, które płać za przeterminowanie kredytów.
- Przedsiębiorstwa płać kary za złą jakość dostarczanych towarów i nieterminowe regulowanie zobowiązań.

O wysokości tych kwot świadczyć mogą 2 przykłady z I kwartału br. a mianowicie:

Zakł. P. Tw. Sztucz. w Oławie zapłacił z tytułu kar za ten okres 244 tys. zł.

Zakłady Przem. Kwasu Siark. zapłaciły z tytułu kar za ten okres 688 tys. zł.

Na tle tych wszystkich momentów, które dotyczą kosztów produkcji asortymentów porównywalnych w ramach poszczególnych przedsiębiorstw, konieczne staje się rozszerzenie analizy kosztów tych wyrobów w przekroju różnych zakładów podległych danemu centralnemu zarządowi, względnie centralnym zarządom. Trzeba przenosić dobre wyniki na tym odcinku do zakładów źle lub słabo pracujących. Zakłady winny dążyć do obniżenia swoich kosztów do poziomu zakładów pracujących właściwie. Realizacja tych zamierzeń jest systematycznie kontrolowana przez kierownictwo Resortu.

Na tle sytuacji produkcyjnej jaka się rysuje w II półroczu br. w przemyśle chemicznym oraz w świetle istniejących możliwości pogłębienia obniżki kosztów wydaje się, że Resort przemysłu chemicznego winien z poważną nadwyzką wykonać zadania ustalone przez Narodowy Plan Gospodarczy na r. 1955.

Dziesięć lat przemysłu gumowego w Polsce Odrodzonej

B. Pastuszka

678.4(438)

Przemysł gumowy — jak zresztą niemal cały przemysł w Polsce przedwrześniowej — był w przeważnej części w rękach kapitału zagranicznego. Fakt ten zaciążył na olbrzymim zacofaniu technicznym i wyjątkowo ciężkich warunkach pracy w tym przemyśle.

Przemysł ten nastawiony był na produkcję artykułów łatwych do zbytu, kalkulacyjnie dobrych, jak obuwie gumowe, tkaniny gumowe, opony rowerowe, galanteria skórzana i drobne artykuły techniczne.

Dopiero na krótko przed wojną rozpoczęto produkować po raz pierwszy w Polsce opony.

W tych warunkach przemysł gumowy nie spełniał w Polsce normalnej funkcji, jaką mu wyznacza gospodarka państwa uprzemysłowionego, gdzie przedmiotem produkcji przemysłu gumowego są przede wszystkim: oponiarstwo i artykuły techniczne. Stan ten wynikał z zacofania gospodarczego kraju, a ten z kolei był następstwem pozostawania Polski w niewoli kapitału własnego i obcego.

Tę niewłaściwą strukturę przemysłu gumowego w Polsce ilustruje najlepiej zestawienie kilku wskaźników z roku 1937.

W Polsce oponiarstwo stanowiło 16% całej produkcji, podczas gdy w skali światowej wynosiło ono 71,2%. Produkcja obuwia wynosiła u nas 64% przy 8,9% w skali światowej.

Znikomy udział branży trakcyjnej i artykułów technicznych w całości produkcji gumowej był następstwem braku w Polsce przemysłu motoryzacyjnego i motoryzacji, słabo rozwiniętego przemysłu maszynowego, małej mechanizacji górnictwa i braku mechanizacji rolnictwa.

Na ogólną ilość około 50 zakładów gumowych (w tym 14 zatrudniających po kilkuset robotników) nie było żadnego podziału branżowego czy też wyraźnej specjalizacji produkcji. Ten sam artykuł produkowano we wszystkich albo w większości fabryk, zależnie od koniunktury. Obuwie gumowe produkowało 8 fabryk, opony rowerowe 7 fabryk, a drobne artykuły formowe 17 fabryk.

Pewne ożywienie w przemyśle gumowym rejestrujemy w latach 1928-31, ale pogłębiający się kryzys gospodarczy w latach następnych dotknął poważnie również przemysł gumowy. Największe zakłady przemysłu gumowego „PE-PE-GE” w Grudziądzu ogłosily w marcu 1936 r. upadłość.

Jedynie firmy mające większe możliwości manewrowania asortymentem produkcji i większe możliwości finansowe — jak np. „Sanok” i „Gentleman” w Łodzi rozwijają się nadal, wypierając i niszcząc słabsze przedsiębiorstwa. Rozpoczęta na krótko przed wojną produkcja opon była całkowicie uzależniona od kapitału amerykańskiego. Zarówno „Stomil” jak i „Gentleman” zawarły umowy licencyjne z przedsiębiorstwami amerykańskimi i za pomoc techniczną płaciły ciężki ha-racz.

Poziom techniczny zakładów, szczególnie mniejszych, był bardzo niski, park maszynowy na ogół przestarzały, a metody produkcyjne dalekie były od nowoczesnych, przy czym opierano się w dużym stopniu na rękodzielnictwie.

Pod względem bezpieczeństwa i higieny pracy zakłady przemysłu gumowego były krzyżącym dokumentem wyzysku kapitalistycznego i braku troski o robotnika.

Opieka socjalna nad matką i dzieckiem, troska o sprawy kulturalne i bytowo-mieszkaniowe robotnika nie istniały wcale. Zrozumiiałe jest, że w takich warunkach przeprowadzali robotnicy akcje strajkowe, domagając się poprawy warunków pracy i podwyższenia płac. Strajk i manifestacja robotników krakowskiego „Semperitu” przeszły do historii ruchu robotniczego w Polsce.

Wojna nie oszczędziła przemysłu gumowego. Zostały zniszczone Zakłady „PE-PE-GE” w Grudziądzu, Zakłady gumowe w Dębicy, w Sanoku i Fabryka w Wojciechowie: pozostałe — zdewastowane znalazły się bez maszyn i urządzeń, bez fachowców i bez surowców.

W pierwszych więc latach powojennych stanęły przed przemysłem gumowym jako najważniejsze zadania:

Odbudowa zniszczonych zakładów i zdewastowanego parku maszynowego.

Wyszukanie i zgrupowanie fachowców — techników technologów gumowców.

Zdobycie puli niezbędnych surowców zabezpieczających ciągłość produkcji.

Dzięki pomocy technicznej i surowcowej Związku Radzieckiego, który dostarczył nam kauczuków, przyspieszaczy i innych niezbędnych materiałów, jak również dzięki ofiarnej i chętniej pracy załóg fabrycznych, zadania powyższe zostały zrealizowane.

Już w roku 1948 wszystkie zakłady — oprócz istniejących obecnie ZPG w Dębicy i Bolechowie — podjęły normalną produkcję, przekraczając na koniec tego roku przedwojenny poziom produkcji o przeszło 16 tys., a w roku 1949 o 37 tys. t.

Realizacja postawionych w planie 3-letnim zadań z jednej strony zapewniła osiągnięcie i przekroczenie poziomu produkcji przedwojennej, z drugiej zaś — zabezpieczyła zaspokojenie najbardziej palących potrzeb. W tym czasie przemysł gumowy produkował takie artykuły, na jakie pozwalały urządzenia i wiedza techniczna i technologiczna pracowników, a оголоzony rynek krajowy chłonał wszystko.

Okres ten, to okres krzepnięcia przemysłu, zdobywania wiedzy, szukania dróg organizacyjnych i właściwych metod technologicznych oraz stwarzanie podstaw do nowych planów perspektywicznych.

W tym też czasie celem zlikwidowania występującego w każdym zakładzie dużego profilu produkcyjnego, wysoce nieekonomicznego i utrudniającego pracę — dokonano podziału zakładów na specjalistyczne branże. W związku z tym celem osiągnięcia jak największej produkcji drogą specjalizacji poszczególnych zakładów, wyodrębniono cztery branże:

- produkcji artykułów trakcyjnych (oponiarstwo)
- „ „ „ technicznych
- „ „ obuwia
- „ „ artykułów różnych

Specjalizacja ta przyniosła znaczne efekty ekonomiczne powodując wzrost produkcji, który np. w branży obuwianej sięga do 50%.

Zwycięskie i pełne wykonanie zadań planu 3-letniego zakończył okres odbudowy. Przystawienie całej gospodarki narodowej, a przede wszystkim szybki rozwój przemysłu motoryzacyjnego i maszynowego, zwiększające się z dnia na dzień potrzeby górnictwa, budownictwa i rolnictwa jak i innych dziedzin życia gospodarczego spowodowały, że plan 6-letni postawił przed przemysłem gumowym wielkie i trudne zadania pod względem technicznym i technologicznym.

Zadania postawione przed przemysłem gumowym w planie 6-letnim miały na celu jak najpełniejsze zaspokojenie potrzeb gospodarczych i polegały w zasadniczym ujęciu na:

1. Podniesieniu produkcji (w stosunku do wykonania w roku 49) wg ilości o 266%

w tym:

trakcji kołowej	o 471,9%
artykułów technicznych	o 191,5%
obuwia ogółem	o 163,9%
regeneratu	o 500%

2. Rozszerzeniu asortymentów produkcji o nowe artykuły.
3. Oparciu produkcji na bazie najnowszej techniki przez wprowadzenie nowoczesnych maszyn i urządzeń oraz automatyzację i mechanizację szeregu procesów i czynności.
4. Rozpoczęciu na dużą skalę prac o charakterze badawczym celem podniesienia poziomu technicznego drogą — nie tylko adaptacji osiągnąć światowego przemysłu gumowego, w pierwszym rzędzie radzieckiego — lecz także wypracowania własnych metod i oryginalnych rozwiązań.

Dla spełnienia tych zadań powołano Instytut Przemysłu Gumowego. Pierwszym czynnikiem zabezpieczającym ten — niemal trzykrotny wzrost produkcji — była:

- intensyfikacja istniejących zakładów przez dalszą rozbudowę, przebudowę i unowocześnienia, a następnie
- odbudowa fabryki opon w Dębicy i fabryki regeneratu w Bolesławowie, jak również wybudowanie od podstaw dwóch nowych fabryk:
 - jednej dla produkcji opon w Płocku,
 - drugiej dla produkcji regeneratu w Kole.

Drugim czynnikiem zabezpieczającym pełną realizację zadań produkcyjnych było wykonanie planu postępu technicznego, którego założenia szły w kierunku:

- zlikwidowania występującego na tym odcinku zacofania technicznego (na co zwrócili specjalną uwagę eksperci radzieccy), oraz
- podniesienia wydajności pracy.

Drogami przyjętymi przez przemysł dla realizacji tych dwóch celów były:

1. Dalsza specjalizacja zakładów w zakresie poszczególnych produkcji.
2. Wprowadzenie nowoczesnych maszyn i urządzeń produkcyjnych, mechanizacja i automatyzacja produkcji i transportu, ulepszenie i usprawnienie istniejących metod produkcyjnych.
3. Wprowadzenie nowych produkcji i nowych metod w oparciu o prace naukowo badawcze, nowe surowce i współpracę z za granicą przede wszystkim z ZSRR.
4. Rozwój wynalazczości i racjonalizacji pracowniczej.

Trzecim czynnikiem, na którym budowano wykonanie zadań produkcyjnych planu 6-letniego jest zlikwidowanie występującego niedoboru kadr fachowych drogą:

1. Szkolenia zawodowe.
2. Zlikwidowania fluktuacji przez poprawę warunków sanitarno-higienicznych w zakładach oraz poprawę warunków bytowo kulturalnych załóg.

Czwartym z zasadniczych czynników zabezpieczających pełną realizację postawionych zadań na odcinku produkcji jest współzawodnictwo pracy i zastosowanie stachanowskich wyższych metod pracy.

Czy zostały zrealizowane powyższe zadania?

Zadania planu 6-letniego w zakresie produkcji zostały przez przemysł wykonane przedterminowo.

Mimo ogólnego przekroczenia zadań planowych, pewne zahamowania i niedobory występują w zakresie produkcji artykułów tradycyjnych (w oponach); nie mniej jednak zaznaczyć należy, że takie asortymenty grupy artykułów trakcyjnych, jak opony osobowe i motocyklowe zostały wykonane z nadwyżką, a mianowicie wykonanie planu 6-letniego w procentach przedstawia się jak następuje:

	do 31.12.54	do 31.3.55	do 31.12.55 (przewidywane)
Opony osobowe	104,4	114,1	139,0
„ motocyklowe	84,5	91,7	111,0

Ujemne wyniki na odcinku trakcji są następstwem z jednej strony opóźnienia odbudowy fabryki w Dębicy, z drugiej zaś strony gwałtownego spadku zapotrzebowania na opony 750×20 w 1951 roku (i to tak dużego, że produkcja w tym roku była niższa od produkcji w 1950 roku), a ponadto niedostatecznego zaopatrzenia zakładów w kordy przede wszystkim w 1952 roku. Nie mniej jednak jest faktem, że wzrost uzyskany w produkcji opon w stosunku do 1949 roku wynosi 380%.

W drugiej grupie, w grupie artykułów technicznych, postawione zadania zostały wykonane, gdyż nie tylko wzrost produkcji przebiegał zgodnie z założeniami planu 6-letniego, ale na ogół przemysł wykonywał z nadwyżką każdorazowo plany roczne, wyższe znacznie od odpowiednich wycinków planu 6-letniego. Dostosowując się do szybko rosnących potrzeb rynku, znacznie większych od oceny przyjętej przy ustalaniu planu 6-letniego, przewidywany poziom produkcji na rok 1955 został osiągnięty przez przemysł, w większości wypadków już w 1952 roku.

Asortymentowe wykonanie produkcji w tej grupie zobrazowane jest w poniższym zestawieniu.

Wykonanie planu 6-letniego w %

	do 31.12.54	31.3.55	31.12.55 (przewidywane)
Artykuły techn. (ogółem)	128,8	137,9	166,7
w tym			
transportery	140,9	150,2	176,9
węże	137,9	150,5	185,8
pasy płaskie	91,8	93,8	109,5
„ klinowe	125,3	135,7	164,4
art. ebonitowe	103,6	111,6	135,3

Grupa obuwia stanowi tę część naszej produkcji, która wzrastała najszybciej w stosunku do przewidywań planu 6-letniego.

Było to przede wszystkim wynikiem — z jednej strony zbyt niskiego szacunku potrzeb w planie 6-letnim, z drugiej strony — nieodpowiedniej jakości tych artykułów, która powodowała ich krótką żywotność.

Wykonanie zadań planu 6-letniego (w procentach) w tej grupie wyrobów jest następujące:

	do 31.12.54	do 31.3.55	do 31.12.55 (wykonanie przewidywane)
Obuwie ogółem	106,4	112,3	130,8
w tym:			
zawodowe	99,4	106,2	126,1
zimowe	132,5	141,5	167,3
letnie i sportowe	95,3	99,2	113,0
podeszwy, obcasy i monolity	124,3	131,1	158,7

Produkcja pozostałych artykułów kształtuje się również znacznie wyżej od planu 6-letniego, na co wskazuje poniższa tabela:

Wykonanie planu 6-letniego w %

	do 31.12.54	do 31.3.55	do 31.12.55
Artykuły różne (ogółem)	100,6	108,1	129,3
w tym:			
artykuły sanitarne i higieniczne	95,9	105,6	132,1
tkaniny gumowe	325,2	347,0	394,3
regenerat	90,5	97,3	118,5

W trosce o rozszerzenie krajowej bazy surowcowej przemysł gumowy przystąpił od 1950 roku do produkcji regeneratu jako surowca zastępującego w wielu wypadkach kauczuki.

Z powyższych ustaleń wynika, że na odcinku wykonawstwa zadań produkcyjnych nakreślonych przez plan 6-letni przemysł gumowy ma bardzo poważne osiągnięcia, wyrazem czego jest podniesienie wskaźnika zużycia kauczuku na jednego mieszkańca z 0,17 w 1938 do 0,54 w 1952 i 0,80 kg w 1955 r.

W strukturze produkcji przemysłu gumowego na skutek niepełnego wykonania wyrobów trakcyjnych występują poważne odchylenia od założeń planowych, co ilustruje poniższa tabela:

	Planowano %	Wykonano % do 31.3.55
Trakcja	48,0	28,2
Artykuły techniczne	13,7	20,2
Obuwie	15,8	23,0
Pozostałe	22,5	28,6

Niemniej jednak niewątpliwym osiągnięciem przemysłu gumowego mimo zachowania tej struktury produkcji, jest fakt, że w końcu 1951 r. podnieśliśmy w stosunku do roku 1949 produkcję trakcji o 280%, artykułów technicznych o 158%, obuwia o 249%, artykułów sanitarno-higienicznych o 340% i regeneratu o 1100%.

Ponadto przemysł gumowy — realizując wytyczne III Zjazdu PZPR — uruchomił nowe produkcje takich wyrobów jak: pewne rodzaje opon ciężarowych, osobowych i motocyklowych, ogumienie traktorowe, opony rowerowe dziecięce i wysięgowe, trampki, monolity, wiele artykułów sanitarno-higie-

nicznych (korki do penicyliny, korki do ampułek z krwią, korki do plazmy) zabawki konfekcjonowane i lateksowe, artykuły sportowe (jak pantofle kąpielowe, koła ratunkowe) monolity mikroporowate, tkaniny gumowane i szereg innych artykułów masowego spożycia.

W okresie realizacji zadań planu 6-letniego przemysł gumowy rozpoczął również na szerszą skalę produkcję wyrobów eksportowych.

Przyczyną niedostatecznej jakości wyrobów powodującą uzasadnione skargi konsumentów należy doszukiwać się zarówno w samym przemyśle, jak również częściowo poza nim. Brak odpowiednio wyszkolonego średniego dozoru technicznego i brak kontroli międzyoperacyjnej, to najważniejsze — obok nieodpowiednich częstokroć surowców — przyczyny niskiej jakości wyrobów gumowych.

Skoncentrowanie większej uwagi na tym zagadnieniu, podniesienie poziomu szkolenia zawodowego i politycznego załóg, wzrost kontroli produkcji, a przede wszystkim stopniowe podnoszenie wskaźnika zużycia kauczuku na jednostkę wyrobu — powodują w konsekwencji poprawę jakości produkowanych wyrobów.

O ile w 1952 roku, gdy jakość produkowanych wyrobów, przede wszystkim obuwia, była najniższa — wskaźnik zużycia kauczuku na jednostkę wyrobu wynosił 30,4, to już w 1953 r. wyniósł 32,8, w 1954 — 33,6, by w roku 1955 osiągnąć 36,1.

Drugim niedociągnięciem przemysłu gumowego jest produkowanie jeszcze stosunkowo małej ilości artykułów masowego spożycia, słaba różnorodność w rodzajach, fasonach i kolorach.

Jakie trudności napotykał przemysł gumowy w realizacji swych zadań? Jedną z zasadniczych trudności — to zaopatrzenie przemysłu w niezbędne surowce. Dostarczane surowce nie tylko nie odpowiadały wymaganiom pod względem jakości, ale również ich okresowe braki i nierytmiczne dostawy poważnie komplikowały pracę przemysłu gumowego. Dotyczyło to w pierwszym rzędzie takich surowców jak: kordy, zawory, tkaniny, dzianiny, zamki błyskawiczne itp.

Duże perturbacje w produkcji powodowała również nieodpowiednia częstokroć praca aparatu dystrybucyjnego, wynikająca z nieznamościami specyfiki przemysłu gumowego oraz nieznamościami chłonności i możliwości nabywczych rynku. Stąd wynikały trudności związane z odpowiednim ustaleniem wysokości produkcji jak i terminów wykonania.

Niewątpliwie poważną przyczyną hamującą wykonawstwo planów produkcyjnych było niepełne zrealizowanie zadań postawionych na odcinku inwestycji, (np. nie rozbudowano do planowej wielkości fabryki w Dębicy). Również poważnym hamulcem i utrudnieniem było niedostateczne jeszcze zlikwidowanie zacofania na odcinku mechanizacji i do pewnego stopnia prymitywnych metod pracy.

Zaznaczyć bowiem należy, że park maszynowy w przemyśle gumowym jest w swej ogromnej większości przestarzały, co tym samym nakreśla już w pewnym stopniu metody samej pracy, która — jak zaznaczyliśmy — odbywa się w sposób prymitywny wymagający częstokroć dużego wysiłku fizycznego.

Realizację zadań produkcyjnych przemysł gumowy bazował w dużym stopniu na planach postępu technicznego — jako jednym z zasadniczych czynników wzrostu produkcji.

Realizacja nakreślonego planu postępu technicznego napotykała jednak na trudności związane z dużymi zahamowaniami w wykonywaniu planów inwestycyjnych. W związku z tym specjalizacja produkcji zapoczątkowana w branży obuwowej i oponiarskiej i polegająca na ulokowaniu produkcji o dobrym profilu w zakładach podzielonych na 4 branże w celu koncentracji produkcji poprzez jej znormalizowanie — nie została dotychczas jeszcze doprowadzona do końca. Nie została również w pełni zrealizowany plan rekonstrukcji zakładów.

Na odcinku parku maszynowego nastąpiła pewna poprawa. Zostały wprowadzone do produkcji nowe maszyny jak: kalandry uniwersalne, opłatkarki do węzy i taśmy do obuwia. Ponadto zakłady zostały zaopatrzone w nowoczesne przyrządy pomiarowe i urządzenia laboratoryjne, warsztatowe i kontrolne. Zmechanizowane zostały takie operacje, jak konfekcja transporterów oraz częściowo transport wewnętrzny.

Na odcinku materiałowym i technologicznym zostały wprowadzone normy na zużycie surowców, jak również opracowano i wprowadzono do produkcji nowe mieszanki i recepty zmniejszające w dużym stopniu zużycie surowców importowanych

oraz mieszanki bogate w regenerat, co zmniejszyło zużycie kauczuku. Ponadto do produkcji opon zastosowano częściowo kordy ze sztucznego włókna, opracowano metody łączenia gumy z metalem, produkcję węzy wysokociśnieniowymi odpornymi na oleje i smary oraz produkcję gumy odpornej na niskie i wysokie temperatury. Poważnie wzrosła dyscyplina technologiczna na skutek opracowania instrukcji technologicznych na wszystkie wyroby, jak również dyscyplina wykonawstwa remontów dzięki wprowadzeniu metody remontów wzorcowych przyspieszonych.

Niemniej jednak postęp techniczny w przemyśle gumowym należy w dalszym ciągu do tej dziedziny, w której możliwości twórczej inwencji pracy są jeszcze bardzo duże i mało wykorzystane.

Dużą rolę w dziedzinie postępu technicznego spełnia ruch racjonalizatorski i wynalazczość pracownicza.

Ruch racjonalizatorski datuje się w przemyśle gumowym już od roku 1947, ale właściwy jego rozwój przypada na pierwsze lata planu 6-letniego. W ostatnich kilku latach składano przeciętnie około 1300 projektów racjonalizatorskich. W ubiegłym roku realizacja projektów racjonalizatorskich dała przemysłowi 7.550 tys. zł oszczędności, a racjonalizatorom 420 tys. zł premii.

Niemniej jednak pracę przemysłu na odcinku racjonalizacji cechuje jeszcze pewien formalizm przejawiający się w przedłużaniu załatwiania wniosków czy też terminów sporządzenia prototypów, jak i pewne niedociągnięcia w rozpowszechnianiu między zakładami doświadczeń i osiągnięć. Wykonanie zadań planu 6-letniego było niewątpliwie połączone ze wzrostem załóg. Szybszy jednak od zaplanowanego wzrost produkcji spowodował wiele trudności na odcinku zatrudnienia, a w niektórych okęgach jak w Dębicy, Bydgoszczy, Warszawie czy Krakowie, w związku z wysokim uprzedysponowaniem tych okęgów — poważnie dał się odczuć deficyt na rynku pracy.

Te trudności powiększał jeszcze fakt stałej fluktuacji pracowników i brak pracowników wykwalifikowanych.

Realizację planu 6-letniego rozpoczął przemysł gumowy z wielkim deficytem inżynierów i techników jak i robotników wykwalifikowanych, gdy na potrzebnych — jako minimum — 140 inżynierów przemysł zatrudniał — 70, a na minimum 350 techników — tylko 135.

Stąd też problem kadr technicznych w przemyśle gumowym był jednym z najpoważniejszych.

Aby sprostać narastającym zadaniom, konieczne było przygotowanie kadr fachowych drogą zorganizowania szkolenia zawodowego.

Pierwsze szkoły przemysłu gumowego powstały w 1949 roku. Od 1950 roku istnieją już cztery szkoły techniczne, które dały do 1950 roku — 477 absolwentów, z których jednak nie wszyscy zostali skierowani do przemysłu gumowego.

Duży postęp osiągnął przemysł również na polu doszkalania i uzupełniania robotników wykwalifikowanych. Siedem szkół zawodowych w latach 1950 — 1955 wyszkoliło około 1600 robotników. Ponadto przemysł prowadzi intensywne szkolenie robotników w samych zakładach pracy, w wyniku czego przeszkolono do końca 1954 roku około 12.500 osób. Podniesienie kwalifikacji zawodowych, nauczanie się i opanowanie zawodu przyczyniło się w bardzo dużym stopniu do zmniejszenia fluktuacji pracowniczey. Nie mniej jednak na ograniczenie tej fluktuacji i przywiązanie do zakładu pracy poważny wpływ wywarła poprawa warunków pracy, podniesienie na wyższy poziom bezpieczeństwa i higieny pracy. W związku z tym w szeregu zakładów — obok zastosowania urządzeń jak najbardziej zabezpieczających przed wypadkami — dokonano klimatyzacji i wentylacji, podniesiono na wyższy poziom higienę i stan sanitarny wszelkich pomieszczeń.

Ponadto przemysł zorganizował kilkanaście placówek socjalnych, z których korzysta rocznie 3500 dzieci pracowników.

W trosce o warunki bytowo materialne zorganizowane zostały przy większych zakładach oddziały zaopatrzenia robotniczego, a kilkuset robotników fabryk w Poznaniu, Wolbromiu i Warszawie otrzymało mieszkania z nowego budownictwa.

Czwartym czynnikiem zabezpieczającym wykonawstwo planów produkcji było współzawodnictwo pracy, jako jeden z podstawowych elementów wzrostu wydajności.

Powszechność współzawodnictwa pracy i różnorodność jego form są dowodem uświadomienia politycznego mas pracujących i właściwej pracy i współpracy organizacji związkowych z kierownictwem przemysłu. Do rozpowszechnienia współza-

wodnictwa pracy w przemyśle gumowym przyczynił się obok właściwie pojętej współpracy między zakładami a Zarządem Głównym Z. Z. Prac. Przem. Chem. — również stały wzrost prac znormowanych. (1949 — 55%, w 1954 — 70,5% i 1955 — 76%).

Współzawodnictwo pracy w przemyśle gumowym charakteryzuje się nie tylko umasowieniem ale bogatą ilością form, do których — jako najważniejsze i najpopularniejsze — należą: współzawodnictwo indywidualne i zespołowe, współzawodnictwo o tytuł najlepszego w zawodzie i branży oraz najlepszego zespołu branży, współzawodnictwo oszczędnościowe, współzawodnictwo o kulturę miejsca pracy, współzawodnictwo głównych mechaników, współzawodnictwo mistrzów i współzawodnictwo o tytuł najlepszego zakładu w przemyśle.

We współzawodnictwie indywidualnym bierze ostatnio udział 92,2% zatrudnionych w grupie przemysłowej, w tej liczbie około 54% kobiet.

Rozbudowane współzawodnictwo pracy sprzyja powstawaniu i rozpowszechnianiu nowych metod pracy. W przemyśle gumowym są stosowane szeroko: metody inż. Kowalowa, Lidii Korabielnikowej, Żandarowej, Saja, Kłaji, Floriana Ostrowskiego pracownika ZPG. „Stomil”.

Rozpowszechnione i bogate w formy współzawodnictwo pracy w przemyśle gumowym mogłoby być dowodem dobrej pracy masowo politycznej i organizacyjnej, gdyby jego — niewątpliwego znaczenia, wpływu i efektów nie obniżały nie przewyżnione jeszcze pewne charakterystyczne uchybienia. Do uchybień tych należą:

Ograniczenie w dużym stopniu zainteresowań kierownictwa zakładów współzawodnictwem pracy do formalnego i biurowego rejestrowania uzyskanych wyników.

Brak kolektywnego kierowania i kontrolowania wyników współzawodnictwa przez dyrekcję zakładów, rady zakładowe i podstawową organizację partyjną.

Niewytężanie dla ruchu współzawodnictwa kierunków rozwojowych uwzględniających zasadnicze postulaty gospodarcze przemysłu gumowego, jak zwłaszcza poprawa jakości i obniżka kosztów własnych.

Brak podbudowy podejmowanych przez załogi zobowiązań zobowiązaniami kierownictwa zakładu, co dałoby gwarancję pomyślnego realizowania i ich dalszego rozwoju. Jest bowiem rzeczą zrozumiałą, że każdemu zobowiązaniu podjętemu przez załogę czy robotnika winno towarzyszyć równolegle zobowiązanie kierownictwa zakładu — w sensie stworzenia i zabezpieczenia warunków materialnych i moralnych — umożliwiających jego wykonanie.

Brak opracowania własnych nowatorskich metod pracy.

Brak właściwego przystosowania do specyfiki przemysłu znanych powszechnie i cenionych metod pracy, zwłaszcza L. Korabielnikowej, F. Kłaji i Saja.

Mimo niezrealizowania w pełni planowego postępu technicznego przemysłu gumowego — dzięki pozytywnym efektom na odcinku szkolenia, racjonalizacji i współzawodnictwa — zwiększał z roku na rok wydajność pracy przekraczając w dużym stopniu planowane wskaźniki, wyrazem czego jest 23-krotny wzrost na koniec 1954 roku w stosunku do 1945 roku.

Równocześnie ze wzrostem wydajności pracy szedł w parze wzrost realnych zarobków robotników: w porównaniu do 1949 roku przeciętne zarobki robotnika wzrosły o 40%.

Charakterystyka przemysłu gumowego za ubiegłe lata była by niepełna bez omówienia zagadnienia obniżki kosztów własnych.

Zagadnienie obniżki kosztów własnych w przemyśle gumowym nie jest nowe, było bowiem stawiane przed załogami już w roku 1952. Realizacja tych zadań ustalonych w planach rocznych nie dała jednak spodziewanych rezultatów w latach 1952—53, gdyż nie można było szybko zlikwidować dotychczasowego koncentrowania uwagi i zainteresowań na ilościowym wykonawstwie planów i również zmienić dotychczasowy niewłaściwy styl pracy.

Dopiero rok 1954 — w wyniku zmian w sposobie zarządzania i gospodarowania, większego usprawnienia technologii i procesów produkcyjnych, pełniejszego wprowadzenia planowania wewnątrzzakładowego, nowej i całkowitej dokumentacji produkcyjnej i uświadamiania politycznego — przyniósł nadplanową obniżkę kosztów własnych, co znajduje swe odbicie w obniżaniu się kosztów jednostkowych. Wskazuje to poniższa tabela.

Ważniejsze wyroby	k o s z t y		
	1953	1954	I kw. 1955
Buty robocze	100	98,12	92,12
Płyty niewulkanizowane	"	79,47	75,15
Węże strażackie	"	91,48	90,56
" bez przekładek	"	67,72	65,80
" z przekładkami	"	91,66	87,30
" hamulcowe	"	93,87	92,96
Rękawice gumowe	"	94,97	92,60
Monolity brązowe	"	95,60	93,50
Uszczelniacze	"	85,81	92,43
Piłki do gry	"	91,19	85,40
Klocki pedałów	"	42,31	40,35
Tkaniny gumowe	"	90,54	85,56
Skórguma	"	91,58	89,90
Artykuły techniczne	"	98,55	96,56
Obkłady gumowe	"	93,60	93,50

Osiągnięcia takie stały się możliwe jedynie dzięki poważnemu wkładowi pracy inżynierów i techników, licznyemu zespołowi racjonalizatorów i przodowników pracy.

Z tej awangardy pracowników przemysłu gumowego należy wymienić tych, którzy dzięki upowszechnieniu socjalistycznych metod pracy podnoszą postęp techniczny i wydajność pracy. Są to: inż. Becker i inż. Saganowski z ZPG „Stomil”, inż. Olaszek, inż. Paczowski z Biura Projektów Przemysłu Gumowego, przodujący racjonalizatorzy: Bujny, Karalus, Kmieciowski, Rosada i Wojtkowiak z ZPG „Stomil”, Wajdowski z ZPG „Dębica”, mgr Panasiewicz i Maślaniec z Krakowskich Zakładów Przemysłu Gumowego, Pasichowa z ZPG „Wolbrom” (najwybitniejsza racjonalizatorka wśród kobiet zatrudnionych w przemyśle gumowym), Kowalewski z ZPG Grudziądz, oraz tacy przodownicy pracy jak Wądzinski Alojzy z Grudziądzkich Zakładów Przemysłu Gumowego, który do dnia 22 lipca 1954 r. wykonał po raz drugi zadania 6-latk, Mikołajczyk Wiktor z ZPG „Stomil”, Wróbel z Łódzkich Zakładów Obuwia Gumowego, którzy w początku ub. r. wykonali swoje zadania 6-latk.

Do awangardy pracowników przemysłu gumowego należy młodzież (około 28% zatrudnionych), która swoją aktywnością poważnie oddziałuje na realizację zadań produkcyjnych i podejmowanych zobowiązań.

Mimo przedterminowego wykonania zadań planu 6-letniego, produkcja przemysłu gumowego nie nadążała za ogólnymi potrzebami przemysłu szczególnie na odcinku trakcji. Wynika to z faktu, że tempo wzrostu innych przemysłów jest większe niż tempo rozwojowe przemysłu gumowego.

Polska odrabiająca we wzmożonym tempie swoje zaległości na odcinku uprzemysłowienia kraju musi więc z konieczności — znacznie szybciej niż dotychczas — rozwijać swój przemysł gumowy.

Zaspokojenie potrzeb krajowych w najbliższych 5 latach, mierzone wskaźnikiem konsumpcji kauczuku na jednego mieszkańca, może być zapewnione tylko w tym wypadku, jeżeli zużycie kauczuku na jednego mieszkańca wyniesie w roku 1960 — 2,7 kg przy obecnym zużyciu 0,80 kg.

Z porównania tych dwóch cyfr wynika paląca konieczność jak najszybszej rozbudowy przemysłu gumowego.

Powyzsza wielka i szybka rozbudowa przemysłu gumowego jest uwarunkowana stałym i zasadniczym postępowaniem we wszystkich podstawowych dla rozwoju tego przemysłu dziedzinach, jak w dziedzinie: surowców, maszyn i urządzeń, technologii, mechanizacji i automatyzacji produkcji, metod badań i eksploatacji.

W związku z tym stoją przed przemysłem gumowym następujące podstawowe i kluczowe zagadnienia:

1. Wzmoczenie tempa inwestycji — w kierunku budowy nowych zakładów i w kierunku rozbudowy istniejących, co związane jest z wprowadzeniem nowych, wydajniejszych maszyn i urządzeń.

2. Zużycie kauczuków syntetycznych, wynoszące obecnie około 35% w stosunku do wszystkich kauczuków, musi wzrosnąć w bardziej wydajny sposób. Kauczuki te odznaczają się bowiem poza właściwościami kauczuków naturalnych jeszcze odpornością na działanie olejów i wyższych temperatur oraz niepalnością.

3. Wprowadzenie nowych i udoskonalonych technologii, co wiąże się z koniecznością rozbudowy urządzeń badawczych i rozwoju Instytutu Przemysłu Gumowego.

4. Systematyczne i wytrwałe dążenie do poprawy jakości produkowanych wyrobów.

5. Dalsze rozszerzenie asortymentów produkcji, a przede wszystkim: ogumienia dla maszyn rolniczych i budowlanych, nowych fasonów i rodzajów obuwia, gum gąbczastych i piankowych, nowych zabawek i artykułów sportowych.

Główny nacisk i zainteresowania przemysłu muszą być skoncentrowane na produkcji artykułów trakcyjnych, co wypływa z szybkiego wzrostu przemysłu motoryzacyjnego.

W związku z tym struktura produkcji w ciągu najbliższych 5 lat winna ulec zasadniczej zmianie, a mianowicie:

	1956 r., %	1960 r., %
artykuły trakcyjne	32,2	41,8
" techniczne	22,8	20,2
obuwie	21,6	14,9

monolity i płyty	8,5	7,9
różne	15,1	15,2

Liczne niedociągnięcia w pracy przemysłu gumowego były przełamywane i usuwane dzięki realizowaniu zaleceń i wytycznych stawianych przemysłowi przez Partię i Rząd i również dzięki głębokiej świadomości kierownictwa przemysłu, inżynierów, techników, majstrów i robotników w sprawie zadań i roli przemysłu gumowego w gospodarce narodowej.

Dotychczasowa droga rozwojowa przemysłu gumowego daje gwarancję, że nowe jeszcze bardziej poważne i odpowiedzialne zadania, wytyczone przemysłowi na III Zjeździe PZPR oraz przez III Plenum KC PZPR, będą niewątpliwie wykonane.

Wykonanie tych zadań wymaga w pierwszym rzędzie dużego wzrostu produkcji szczególnie w dziedzinie artykułów trakcyjnych i również należytego zaopatrzenia człowieka pracy w artykuły gumowe odpowiadające jego potrzebom.

Zagadnienia ustalania niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych

(Artykuł dyskusyjny)

J. Kucharski

Instytut Chemii Ogólnej

628.543

Konieczności oczyszczania ścieków przemysłowych nie potrzeba obecnie udowadniać. Szeroko zakrojone akcje z udziałem czynników rządowych, naukowych i społecznych przyczyniły się wiele do intensywnego poprawienia sytuacji na tym tak zaniedbanym odcinku. Najbardziej zasadniczą sprawą jest dobór i zastosowanie właściwej metody dla unieszkodliwienia ścieków danego zakładu przemysłowego. Zdarza się często, że projektanci i technolodzy bądź nie doceniają konieczności dokładniejszego oczyszczania ścieków, bądź stosują czasem metody umożliwiające oczyszczanie ścieków w znacznie większym stopniu niż wymagają tego warunki odbiorników. W obecnym stanie naszej gospodarki wodnościekowej bardziej niebezpieczny jest przypadek pierwszy, niż mniej drugi jest czasem przyczyną zbytecznych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Wybór właściwej metody łączy się przede wszystkim z zagadnieniem określania dopuszczalnego obciążenia wód odbiorników ściekami, a co za tym idzie niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków. Podstawą obliczeń powinny być zasadniczo zarządzenia władz komunalnych.

W związku z tym należy zwrócić uwagę na:

- 1) zawartość zawiesin w ściekach,
- 2) zapotrzebowanie tlenu przez ścieki,
- 3) pH ścieków,
- 4) barwę i zapach,
- 5) związki toksyczne.

Obliczenie prowadzi się na podstawie danych o ilości (i równomierności spływu) oraz składzie ścieków przemysłowych a także danych hydrologicznych, sanitarnych i chemicznych odbiorników, jak: przepływ na jednostkę czasu (minimalny, niski średni, średni), szybkość.

Z powyższych danych wynika prosty wzór na stopień rozcieńczenia ścieków w odbiorniku:

$$n = \frac{Q}{q}, \text{ w którym:}$$

Q — przepływ wody w m^3/sek

q — " ścieków w m^3/sek .

Najczęściej wartość Q wyraża średnią niską wartość przepływu wody zanotowaną przez PIHM w okresie kilku lat. Wielkość q jest to średniodobowa ilość ścieków spuszcanych przez dany zakład w ciągu 1 sekundy przy maksymalnej wydajności pracy zakładu.

Wspomniane wyżej rozcieńczenie dotyczy oczywiście punktu pełnego zmieszania, który jest nieraz dość odległy od miejsca spuszczenia, i zależy przede wszystkim od wartości bezwzględnej Q i od n . W praktyce najczęściej stosowana jest orientacyjna tablica S. A. Niesmiejanova i S. N. Czerkinskiego⁷⁾, którą podano jako tablicę 1.

Dane powyższej tablicy oparte na obserwacjach rzek w ZSRR należy traktować orientacyjnie, dotyczą one przy-

padków, gdy ścieki spuszczone są do rzeki przy brzegu. Przy spuszczeniu ścieków bezpośrednio w nurt rzek autorzy tablicy proponują półtorakrotne zmniejszenie odczytanego z tablicy czasu. Przy tzw. dyfuzyjnym rozprowadzeniu ścieków w rzece (nie mniej niż 4 wpusty wprowadzające ścieki na połowie poprzecznego przekroju rzeki) czas podany w tablicy może być zmniejszony nawet trzykrotnie.

Przy obliczeniach dopuszczalnego obciążenia wody odbiorników ściekami wypada często brać pod uwagę zamiast punktu pełnego zmieszania, który może być przecież dość odległy, obszar rzeki bliżej punktu spuszczenia. Zależy to przecież od przeznaczenia rzeki na różnych jej odcinkach. W zasadzie w praktycznych obliczeniach traktuje się najczęściej stopień zmieszania na odcinku między punktem spuszczenia ścieków a pełnym zmieszanym jako proporcjonalny do odległości.

Tablica 1. Określenie punktu pełnego zmieszania

n	Q w m^3/sek			
	do 5	5—50	50—500	pow. 500
	Czas potrzebny do całkowitego zmieszania ścieków z wodami odbiornika przy spuszczeniu ich przy brzegu w godz.			
1—5	0,6	0,8	1,0	1,5
1—25	4,5	5,5	6,7	8,0
25—125	12,0	13,1	17,0	22,0
125—600	28,0	33,0	39,0	55,0
pow. 600	56,0	66,0	77,0	112,0

Określenie dopuszczalnego obciążenia w odniesieniu do zawiesin reguluje zarządzenie Min. Gosp. Kom., które nie dopuszcza do zwiększenia zawiesin w wodach pierwszej kategorii powyżej 0,25, dla drugiej — 0,75, a dla trzeciej 1,5 mg/l .

Można zatem określić dopuszczalną zawartość zawiesin w ściekach za pomocą równania:

$$m = P \left(\frac{Q}{q} + 1 \right) + b \text{ mg/l, w którym:}$$

P — dopuszczalne zwiększenie zawiesin w zależności od kategorii odbiornika w mg/l ,

b — zawartość zawiesin w wodzie odbiornika w mg/l .

Dla obliczenia dopuszczalnego obciążenia odbiornika ściekami, a co za tym idzie dla określenia niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków, służy najczęściej bilans tlenowy. Sposobów bilansowania stosowanych w praktyce i dyskusjach

teoretycznych jest kilka. W tym miejscu chciałbym przedstawić jeden z najprostszych przykładów, który daje wyniki do przyjęcia w praktyce. Każdy sposób przeprowadzenia bilansu tlenowego sprowadza się w zasadzie do określenia zdolności samooczyszczania odbiornika, bez narażania na szwank jego równowagi tlenowej, a co za tym idzie — jego życia biologicznego. Nie liczenie się z „równowagą biologiczną”, a być może niewłaściwe obliczanie, prowadzi do bezrybnych, brudnych i cuchnących rzek będących raczej kanałami ściekowymi nieprzydatnymi do innych celów. Dla sporządzenia bilansu tlenowego wg jednego ze sposobów obliczeń podanych przez K. Skalskiego²⁾, głównie na podstawie źródeł niemieckich^{3, 4)}, potrzebne są następujące dane:

- Q — przepływ odbiornika w m³/sek dla niskiego średniego stanu wody,
 A — zawartość tlenu w wodzie odbiornika przy 20°C w mg/l,
 B — zużycie tlenu przez wodę odbiornika w ciągu doby w mg/l,
 a — szerokość koryta odbiornika przy najszerszym stanie rzeki w m,
 h — głębokość koryta odbiornika w m,
 v — szybkość przepływu wody w odbiorniku w m/sek,
 k — określenie kategorii odbiornika,
 M — określenie grubości warstwy namułu dennego, w mm
 q — dobową ilość ścieków spływających do odbiornika w m³/sek,
 BZT₅ — biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (5-dniowe) w mg/l.

Jak w każdym bilansie istnieją tu dwie strony — aktywna i pasywna.

Do strony aktywnej należeć będą:

1) O₁ = A — B — zawartość tlenu w wodzie po 24 godzinach.

2) C — dopuszczalna obniżka zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie odbiornika, która ustalona została jako równa 4 mg/l, licząc wg średniodobowej ilości tlenu w lecie, a dla odbiorników posiadających znaczenie dla rybołówstwa — według dobowego minimum w tym okresie.

3) D — rozpuszczalność tlenu w wodzie dla określonej temperatury w warunkach nasycenia, w mg/l.

4) O₂ = O₁ — C — ilość tlenu jaka pozostaje do dyspozycji dla procesów biologicznych w mg/l.

W okresie jednej doby uczyni to:

$$O_d = Q \cdot 86400 \cdot O_2.$$

5) F — dobową ilość pochłanianego przez absorpcję z powietrza tlenu.

Dla obliczenia tego trzeba znać powierzchnię dobową wody W = a · v · 86400 (m²) oraz stan nasycenia tlenem wody odbiornika:

$$X\% = \frac{A \cdot 100}{D}$$

Następnie z tablicy 2 można znaleźć jednostkowe pochłanianie tlenu z powietrza przy 20°C (wartość E w g/m² na dobę).

Tablica 2. Jednostkowe pochłanianie tlenu z powietrza przy 20°C w zależności od stopnia nasycenia²⁾ wody

Nr kol.	Rodzaj odbiornika	Stopień nasycenia					
		100	80	60	40	20	0
1	mały staw	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
2	duże jezioro	0	1,0	1,9	2,9	3,8	4,8
3	rzeka o wolnym prądzie	0	1,3	2,7	4,0	5,4	6,7
4	duża rzeka	0	1,9	3,8	5,8	7,6	9,6
5	rzeka o szybkim prądzie	0	3,1	6,2	9,3	12,4	15,5
6	szypot	0	9,6	19,2	28,6	38,4	48,0

Dobowa zatem ilość pochłanianego tlenu F = W · E. Należy tu zaznaczyć, że dla potrzeb technicznych nie uwzględniamy tu tej ilości tlenu jaka wzbogaca wodę z procesów fotosyntezy. Ilość ta stanowiąca, szczególnie w okresie letnim, dość pokątną pozycję stanowi „strefę bezpieczeństwa” nie pozwalającą przekroczyć zdolności samooczyszczania odbiornika.

Sumaryczna zatem ilość tlenu po stronie aktywnej wynosi

$$O_{sum} = O_d + F$$

Strona pasywna będzie miała następujące pozycje:

1) Tlen zużywany do procesów biochemicznych likwidacji zanieczyszczeń w ściekach:

$$O_{sc} = 0,3 \cdot BZT_5 \cdot q$$

2) Tlen zużywany do procesów biochemicznego niszczenia składników namułu dennego:

$$O_m = W \cdot G, \text{ gdzie wartość } G \text{ można znaleźć z tablicy 3.}$$

Tablica 3. Jednostkowe zużycie tlenu przez namuł denną w zależności od jego grubości i okresu oddziaływania²⁾

Grubość warstwy namułu świeżego o zawartości 90% wody i 30% związków organicznych w suchej masie M	127	47	17	7
dobowe zużycie tlenu				
po 1-ej dobie	4,7	3,1	1,7	1,1
po 100-ej dobie	2,2	1,2	0,7	0,4
po 200-ej dobie	1,2	0,6	0,3	0,2
po 400-ej dobie	0,4	0,2	0,1	0,07

Sumaryczne zatem zużycie tlenu na skutek wymienionych procesów biochemicznych:

$$O_{sum} = O_{sc} + O_m$$

Porównanie obu stron bilansu daje możliwość zorientowania się co do wielkości nadwyżki czy braku tlenu (w procesach), umożliwiającą przez to określenie koniecznego stopnia oczyszczania wyrażanego przez wzór:

$$\frac{O_{sum \text{ pas.}} - O_{sum \text{ akt.}}}{O_{sum \text{ pas.}}} \cdot 100$$

Obliczony stopień niezbędnego oczyszczania sugeruje wybór właściwej metody. Innym aspektem, który należy brać pod uwagę, i to już prawie wyłącznie odnośnie ścieków przemysłowych, jest sprawa odczynu ścieków.

Obliczenie w tym kierunku prowadzi się przyjmując za podstawę rozporządzenie Min. Gosp. Kom. 1), które wyraźnie precyzuje wymagania stawiane pod tym względem, mianowicie: Wody odbiornika po wprowadzeniu doń kwaśnych czy alkalicznych ścieków powinny mieć odczyn w granicach 6,5 — 8,5 pH.

Dopuszczalne obciążenie obliczyć można wychodząc ze znanego równania:

$$PH = 6,52 + \lg B - \frac{C}{44}, \text{ w którym:}$$

B — określa zasadowość naturalną wody wyrażoną w milivalach/l,

C — zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie.

Po odpowiednich przekształceniach⁵⁾ otrzymać można zależność:

$$X_k = \frac{B - 0,0216 \cdot c}{1,96}$$

oraz

$$X_a = \frac{2,2 \cdot (C - B)}{96,4}, \text{ gdzie:}$$

X_k — ilość kwasów jakie mogą być wpuszczone do odbiornika wyrażone w milivalach,

X_a — odpowiednie ilości alkalii.

Należy tu z miejsca podkreślić, że przy obliczaniu dopuszczalnego obciążenia bierze się pod uwagę odpowiedni współczynnik bezpieczeństwa. Wobec katastrofalnego stanu naszych rzek nie będzie chyba przesadą jeśli przyjmijemy, że dopuszczalne obciążenie nie powinno przekraczać dziesiątej części obliczonego, oczywiście już po uwzględnieniu odległości od punktu zmieszania. Obliczony w ten sposób niezbędny stopień oczyszczania ścieków może sugerować szereg metod, które różnią się dość znacznie kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Będą to różne sposoby poczynając od zastosowania dowolnych odpadkowych ścieków alkalicznych przy odprowadzaniu kwaśnych ścieków, poprzez dawkowanie rozdrabnianych materiałów zasadowych, aż do klasycznych metod zobojętnienia za pomocą mleka wapiennego.

Zarządzenia władz komunalnych zabraniają wpuszczać do odbiorników ścieki odznaczające się odrażającym zapachem. Dla określenia dopuszczalnego obciążenia ściekami zawierającymi substancję zapachową bierze się pod uwagę tzw. „próg” zapachowy, tj. taką zawartość substancji (w mg/l) w wodzie, która powoduje już powstanie wyczuwalnego zapachu.

Dla niektórych związków będących często składnikami wód ściekowych podane są tzw. „progi” zapachowe, jak to widać z tablicy 4.

Tablica 4. „Progi” zapachowe niektórych składników ściekowych wód przemysłowych

Substancja	„Próg” zapachowy
siarkowodór	0,5 mg/l
kamfora	1,8 „
siarczek węgla	1,0 „
benzyna	0,5 „
ropa naftowa	0,1 — 0,5 „
fenole	20 — 30 „
czterochlorek węgla	10 „
chloro fenole	0,02 — 0,005 „

Podane w tablicy 4 graniczne stężenie zanieczyszczeń powodujących zapach wody należy traktować orientacyjnie.

W obliczeniach, w związku z nierównomiernością mieszaniny ścieków z wodami odbiornika oraz możliwością wahań co do zawartości zanieczyszczeń, dane z tablicy 4 należy zmniejszyć 2 — 3-krotnie.

Zabawienie wód ściekowych może udzielać się wodom odbiornika i budzić obawę przed ich użytkowaniem. I w tym przypadku należy ustalić „próg barwy”, o ile dopuszczalna zawartość toksyczna (o czym niżej) związku powodującego powstawanie barwy nie jest wystarczająco niska. Określenie takiego „progu barwy” sprowadza się po prostu do znalezienia stopnia rozcieńczenia, przy którym barwa już zanika. Dla niektórych typów związków barwnych zostały ustalone takie granice zawartości ⁶⁾.

Tak więc dla barwników azowych — 0,06 — 0,6 mg/l, dla siarkowych 0,08 — 0,5 mg/l, a dla ksantogenowych, 0,005 — 0,1 mg/l.

Najbardziej jednak drastycznym momentem, szczególnie w przypadku ścieków przemysłowych, jest ich toksyczność. W zasadzie substancje działające szkodliwie na zdrowie ludzi i zwierząt oraz na rozwój typowej dla danego odbiornika flory i fauny nie powinny być wpuszczane do odbiorników. Jednak z przyczyn ekonomiczno-technicznych ustala się dopuszczalną dla danego odbiornika zawartość związków toksycznych w ściekach.

Obliczenie dopuszczalnej zawartości związków toksycznych w odprowadzanych do odbiornika ściekach mogłoby się wyławać łatwe. Wystarczyłoby bowiem znać stopień rozcieńczenia ($n = \frac{Q}{q}$) oraz ustaloną dopuszczalną dla odbiornika zawartość omawianych związków i zastosować zwykle stosowany wzór:

$$d_{sc} = d_w n, \text{ w którym:}$$

d_{sc} — dopuszczalne stężenie substancji trujących w spuszcza-
nych ściekach,

d_w — dopuszczalna zawartość tych związków w wodzie odbiornika.

Niemniej chociaż sposób taki jest w praktyce, przynajmniej do orientacyjnych obliczeń, najczęściej używany, nasuwa on jednak pewne zastrzeżenia. Zastrzeżenia te stają się tym bardziej aktualne, jeżeli projektant chce być w porządku z jednej strony z rozporządzeniem Min. Gosp. Kom. a z drugiej — ze względami ekonomiczno-technicznymi, które są tak ważne dla zakładów przemysłowych.

Uwagi poniższe, które może najlepiej naświetli przykład rozważań toksyczności ścieków, są oczywiście także aktualne dla wszelkich obliczeń dotyczących określenia dopuszczalnego obciążenia ściekami wody odbiornika.

Wszelkie dopuszczalne stężenia (ustalone w mniej czy bardziej zdecydowanej formie) różnych zanieczyszczeń ściekowych dotyczą zawsze przypadku, kiedy ścieki mieszają się całkowicie z wodami odbiornika. W zależności od stopnia rozcieńczenia przepływu rzeki (patrz tablica 1) zmieszanie całkowite nastąpić może nieraz bardzo daleko od miejsca spuszczenia ścieków w punkcie odbiornika, który ze względów sanitarnych mógłby nie być przy obliczeniach brany pod uwagę, ponieważ odcinek rzeki w tym miejscu należy np. do III czy nawet do IV kategorii.

Załóżmy natomiast, że na 1/3 tej długości znajduje się odcinek rzeki, który z uwagi na przeznaczenie wody scharakteryzowano jako należący do I kategorii.

Obliczenie dopuszczalnego obciążenia prowadzimy więc dla tego bliższego punktu. I tu leży pewna trudność nie rozwiązana właściwie dotychczas w sprecyzowany i zadowalający sposób. W praktyce przyjmuje się, że stopień zmieszania, a więc i wielkość dopuszczalnej dawki, jest proporcjonalna do odległości punktu spuszczenia ścieków od punktu pełnego zmieszania. Czyli w naszym przypadku wielkość dopuszczalnego obciążenia stanowiłaby 1/3 część tego, jakie byłoby przewidziane dla punktu pełnego zmieszania. Ten sposób rozumowania można by przyjąć jako praktycznie słuszny dla prostego biegu uregulowanych rzek. Natomiast rzeki zmieniające po drodze kierunek, nieuregulowane będą przede wszystkim miały punkt zmieszania znacznie bliższy, a więc i obliczenia dotyczące innych punktów nie będą właściwe. Inna rzecz, że błędy i to dość znaczne będą szły raczej w kierunku zwiększania pewności przed ewentualnym zanieczyszczeniem odbiornika, nie mniej mogą często prowadzić do zbyt dużych inwestycji. W publikacjach spotyka się różne sposoby obliczeń.

S. A. Niemiejanow i S. N. Czerkiński⁷⁾ przy obliczaniu dopuszczalnego obciążenia odbiornika ściekami kwaśnymi czy alkalicznymi mnożą uzyskaną wartość kwasów czy alkali dopuszczalną dla danego odbiornika w punkcie pełnego zmieszania przez stosunek $\frac{n_{\Phi}}{n}$, w którym n_{Φ} stanowi faktyczne

rozcieńczenie w punkcie, do którego odnoszą się obliczenia, a n w punkcie pełnego zmieszania.

O ile wartość n można praktycznie wyrazić po prostu stosunkiem $\frac{Q}{q}$, to wartość n_{Φ} dla dokładnego określenia musia-

łaby być określona eksperymentalnie, przez oznaczenie stałych nie rozkładających się składników ściekowych.

G. W. Wasiliew⁸⁾ wychodząc ze słusznego założenia, że w pobliżu miejsca spuszczenia ścieków zachodzi tylko częściowe zmieszanie z wodą odbiornika, zaleca wprowadzenie do obliczeń dopuszczalnych obciążeń pewnych empirycznych współczynników a .

Mianowicie przy dufuzyjnym wprowadzeniu ścieków do odbiornika dla małych rzek $a = 0,75$ — 0,80, dla dużych zaś rzek — 0,25 — 0,30. Odnosnie zanieczyszczeń toksycznych wchodzi tu jeszcze aspekt trwałości, który komplikuje ustalenie granicy toksyczności, a także brak konsekwentnie sprecyzowanych danych co do toksyczności zwykle spotykanych zanieczyszczeń ścieków przemysłowych oraz niestałość tych danych i dość częste zmiany.

Ostatnie braki spowodowane są przede wszystkim trudnościami eksperymentalnymi.

Wydaje się celowe podanie w tym miejscu zestawienia własności toksycznych, a właściwie, dopuszczalnych stężeń związków toksycznych spotykanych w ściekach przemysłowych.

Dane przedstawione w tablicy 5 w dużej części nie są jeszcze ustalonymi normami państwowymi, lecz raczej stanowią dane zaczerpnięte z literatury.

Tablica 5. Zestawienie dopuszczalnych stężeń niektórych związków w wodach odbiornika ⁷⁾

Nr kolejny	Nazwa substancji	Dopuszczalne stężenie w mg/l
1	miedź (w związkach)	0,1 — 0,2
2	ołów (w związkach)	0,1
3	nikiel „	0,1
4	rtęć „	0,005
5	chrom „ (sześciowart.)	0,1
6	cynk „	5,0
7	fluor „	1,5
8	cyjanki „	0,1
9	siarczki	nie może być wcale
10	wolny chlor	nie może być w ogóle
11	trójnitoluol	0,5
12	dwunitronaftalen	1,0
13	chlorobenzen	0,1
14	dwunitrobenzen	0,5
15	dwunitrochlorobenzen	0,5
16	dwuchloroetan	2,0
17	czteronitrometan	0,5
18	dwunitrobenzen	0,5
19	siarczek węgla	1,0
20	fenol (tworzący chlorofenol)	0,001
21	czterochlorek węgla	5,0

Dla wyczerpania zagadnienia należałoby wspomnieć o braniu także pod uwagę przy projektowaniu urządzeń dla oczyszczania ścieków przemysłowych możliwości zakażenia wód odbiornika przez niektóre rodzaje ścieków przemysłowych (garbarskie, z płuczek wełny, wytwórni serologicznych itp.). W tym przypadku rozporządzenia władz komunalnych mówią wyraźnie o dezynfekcji tych ścieków.

Reasumując można stwierdzić, że właściwe podejście do obliczenia dopuszczalnego obciążenia ściekami prowadzi do racjonalnego projektowania urządzeń. Racjonalnego nie tylko, jak już podkreślano, ze względu na zabezpieczenie odbiornika przed zanieczyszczeniem, ale również z punktu widzenia strony ekonomicznej wybudowanego urządzenia. Weźmy dla przykładu ścieki przemysłowe zawierające fenole. W pewnych przypadkach obliczenia i badania wykazały, że dla zabezpieczenia wody odbiornika przed toksycznym działaniem fenoli (albo chlorofenoli) wystarczy metoda ekstrakcji benzenem, solwentem, a w innym rozpuszczalnikiem, bądź równorzędna co do stopnia oczyszczenia metoda bakelityzacji — w każdym razie metody, których zastosowanie obliczone jest także na odzyskanie znajdującego się w ściekach wartościowego materiału.

Przy niewłaściwym obliczaniu projektant może doprowadzić do wybudowania urządzeń, jak w danym przypadku sorpcyjnych czy biologicznych, które będą dokładnie oczyszczać ścieki, ale w ogólnym bilansie będą to koszty niepotrzebne, uniemożliwiające, albo utrudniające załatwienie bardziej pilnych potrzeb przemysłowych.

I odwrotnie, niewłaściwe i niedbale przeprowadzone obliczenia mogą znacznie pogorszyć i tak już katastrofalny stan naszych rzek.

W innych dziedzinach przemysłu może się okazać, że dla podobnych co do produkcji zakładów raz wystarczą zwykłe metody mechaniczne, zbiornik wyrównawczy i nieskomplikowana neutralizacja, a w innym wypadku przy analogicznej produkcji muszą być dodatkowo opracowane inne metody fizykochemiczne czy biologiczne. Z różnych dziedzin przemysłu można by przytoczyć dużo takich przykładów świadczących o konieczności rzetelnego, fachowego podejścia projektantów do określania niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych.

Na zakończenie należy podkreślić pewne zagadnienia mające specjalne znaczenie przy określaniu niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych. Z uwagi na często dowolną, niecałkowicie sprecyzowaną interpretację mogą one być i bywają przyczyną wątpliwości i rozbieżności poglądów. Z zagadnień tych można by wymienić następujące:

1. Sposób określania punktu pełnego zmieszania ścieków z wodami odbiornika.

2. Właściwe określenie stopnia zmieszania dla różnych miejsc odbiornika, a co za tym idzie dopuszczalnego obciążenia ściekami.

3. Podany sposób sporządzenia bilansu tlenowego należy traktować jako jeden z szeregu komentowanych już w literaturze przypadków ^{3, 5, 7, 8)}, co nie wyklucza, że mogłaby się rozwinąć na ten temat dyskusja na łamach „Przemysłu Chemicznego”.

4. Czy proponowana w artykule dość duża ostrożność w stosunku do kwaśnych ścieków nie budzi zastrzeżeń? Przy komentowaniu tego zagadnienia należałoby wziąć pod uwagę, że zakwaszanie naszych odbiorników przez ścieki różnych zakładów przemysłowych jest zjawiskiem dość powszechnym. Z drugiej strony nie wydaje się, aby unieszkodliwianie tych ścieków było trudne, chociaż — jak wykazuje doświadczenie — i tu jest jeszcze wiele do zrobienia.

Otrzymano 14.III.1955 r.

Literatura

1. Rozporządzenie Min. Gosp. Komun. z dn. 2.IX.1950
2. K. Skalski, *Gaz Woda*, **28**, 249 (1954)
3. K. Imhoff, *Taschenbuch der Stadtentwässerung*, München 1950
4. F. Meinek, P. Sander, H. Stoof, R. Weldert, *Industrieabwasser*, Stuttgart 1951
5. J. Kucharski, B. Koziorowski, *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Warszawa 1954
6. G. W. Wasiliew, *Wodosnabżenie i kanalizacja predpriatii legkoj promyslennosti*, Moskwa 1954
7. S. A. Niesmiejajow S. N. Czerkinskij, *Proizvodstwiennyye stocznyje wody*, Moskwa 1948
8. L. Gromski, *Gaz Woda*, **28**, 152 (1954)

Odfenolowanie wód ściekowych w zakładach tworzyw sztucznych

S. Maciaszek

Instytut Tworzyw Sztucznych, Oddział w Pustkowie

628.547.87:668.736.32

Problem zanieczyszczania wód odbiorników wodnych (rzeki, jeziora) urasta w chwili obecnej do zagadnienia pierwszoplanowego. Nabiera on — u nas — szczególnego znaczenia w związku z bardzo szybkim rozwojem przemysłu. Problem ten jest niejako proporcjonalny do rozwoju przemysłu.

Usuwanie, lub zmniejszanie ilości niektórych substancji w ściekach podyktowane jest koniecznością doprowadzenia ścieków w takim stanie, aby po zmieszaniu się z wodą odbiornika nie utrudniały one rozwoju normalnej dla danego odbiornika flory i fauny oraz by z wód odbiornika

mógł korzystać inny użytkownik (wodociągi miejskie, zakłady przemysłu spożywczego itp.).

Nieprzestrzeganie istniejących przepisów dotyczących oczyszczania ścieków, pomniejszanie wagi zagadnienia, może w konsekwencji doprowadzić do tego, że rzeki nasze, szczególnie przepływające przez centra przemysłowe, zamieniają się w kanały narażając gospodarkę na duże straty.

Zagadnienie czystości wód posiada również głęboki aspekt społeczny i polityczny: woda jest tak „codziennym” artykułem, że nawet nieznaczne zanieczyszczenie, np. lekko wyczu-

walny (lub nie przez wszystkich wyczuwalny) specyficzny smak lub zapach, skądinąd nawet zupełnie nieszkodliwy, jest niedopuszczalny.

Usunięcie względnie zniszczenie substancji organicznych zanieczyszczających ścieki i odbiorniki wodne zachodzi zwykle w dwu fazach: pierwsza — to oczyszczanie w urządzeniach sztucznych (filtry, osadniki itp.), druga — to samoczyszczenie się już w odbiorniku.

Poprawne rozwiązywanie zagadnień oczyszczania ścieków musi uwzględnić przede wszystkim drugą fazę — samooczyszczania.

Wydaje się, że uwzględnienie wszystkich czynników, znajomość których jest konieczna do właściwego rozwiązania zagadnienia ścieków, wymaga współpracy naukowców z różnych dziedzin, np. biologów, hydrobiologów i innych, oraz wymaga odpowiedniej organizacji badań naukowych.

Należałoby się zastanowić, czy istniejąca forma organizacji badań nad ściekami jest wystarczająca, czy nadaje ona za problemami stawianymi przez przemysł, czy ewentualnie nie należałoby połączyć istniejących ośrodków badań nad ściekami względnie ściśle koordynować ich prace. Badania te winny obejmować przede wszystkim aktualne i przyszłe potrzeby przemysłu, zaś lokalizacja nowych zakładów przemysłowych winna być poprzedzona dokładnymi studiami hydrobiologicznymi odbiorników i określeniem ich obciążalności ściekami. Spośród wielu grup substancji organicznych zanieczyszczających odbiorniki do najbardziej niepożądanych należą fenole. Przyczyną tego jest fakt, że fenole (fenol, krezole, ksylenole itp.) są substancjami bardzo trwałymi i zanikanie ich w procesach samooczyszczania jest raczej długotrwałe. Nie wielkie stężenie fenoli działa hamująco na rozwój życia biologicznego w odbiornikach, jakkolwiek znane są mikroorganizmy znoszące stosunkowo wysokie stężenie fenolu (400 cz. na milion) i wytwarzające enzymy rozkładające fenol.

Fenol, nawet w stężeniach nie wywierających znaczącego wpływu na życie biologiczne w odbiornikach i nie wyczuwalny organoleptycznie, jest niepożądany w wypadku, gdy wodę zawierającą ślady fenolu poddaje się chlorowaniu w wodociągach miejskich. Powstające podczas chlorowania zanieczyszczonej wody chlorofenole nadają nieprzyjemne własności organoleptyczne dyskwalifikując często zupełnie dobrą i nieszkodliwą wodę. Z powyższych względów pożądane jest jak najdalej idące odfenolowanie wszelkich ścieków zawierających nawet ślady fenoli.

Ścieki zawierające fenol powstają głównie w koksowniach i w mniejszych ilościach w fabrykach tworzyw fenolowo-formaldehadowych.

Ścieki w koksowniach odfenolowywane są głównie przez ekstrakcję organicznymi rozpuszczalnikami.

W zakładach produkujących tworzywa fenolowo-formaldehadowe fenol zawarty jest w wodzie pokondensacyjnej oraz w destylatach. Zawartość fenolu w takich ściekach wynosi około 2 — 4 g/l. Usunięcie fenolu z powyższych ścieków przeprowadza się przez powtórna kondensację fenolu z formaldehydem przy dużym nadmiarze formaldehydu dochodzącym do 3,5 mola na 1 mol fenolu.

Duży nadmiar formaldehydu jest korzystny, a nawet konieczny z tego powodu, że szybko uzyskuje się żywicę w formie nierozpuszczalnej w wodzie oraz przereagowanie znacznie większych ilości fenolu, niż byłoby to możliwe przy mniejszym nadmiarze formaldehydu.

Reakcje prowadzi się w zasadzie w środowisku alkalicznym dla wód ściekowych alkalicznych; prowadzenie reakcji w środowisku kwaśnym jest możliwe, jednakże wówczas występują trudności aparaturowe.

Celem przeprowadzenia odfenolowania powyższą metodą, ścieki zawierające fenol ujęto w odrębną kanalizację, doprowadzając je do zbiorników-reaktorów o pojemności 50 m³. W zebranych ściekach oznacza się zawartość fenolu i dodaje formalinę do uzyskania odpowiedniego stosunku molowego.

Ścieki alkalizuje się do pH = 9 — 10 i przeprowadza się kondensację w możliwie wysokiej temperaturze.

W czasie kondensacji powstaje żywica fenolowo-formaldehadowa a stężenie fenolu znacznie maleje. Początkowo otrzymuje się żywicę w stanie płynnym, która z postępem kondensacji wytrąca się. Czas trwania kondensacji w warunkach technicznych wynosi kilka do kilkunastu godzin (w zależności od temperatury), przy czym uzyskuje się około 15 — 20-krotny spadek stężenia fenolu.

Próby na skalę laboratoryjną przeprowadzone w temperaturze wrzenia wykazały, że czas trwania kondensacji do wytrącania się żywicy wynosi około 1 — 1,5 godz. i uzyskuje się około 100-krotny spadek stężenia fenolu.

Odzielenie wytrąconej żywicy odbywa się w filtrach. Próby laboratoryjne wykazały, że ścieki z wytrąconą żywicą można przesączyć przez kilkunastocentymetrową warstwę piasku uzyskując zupełnie klarowny przesącz. Klarowność przesączu zależy również od końcowego pH; celem całkowitego strącenia żywicy po kondensacji pH musi być obniżone tym bardziej im niżej żywica została skondensowana. Na skalę techniczną zastosowano filtry płócienne. Osadzająca się na filtrach żywica jest objętościowym koloidalnym osadem o zawartości około 10% suchej substancji.

Odfenolowane ścieki zawierają resztę fenolu w ilości około 50 — 150 mg/l i pH około 6 — 7. W tym stanie ścieki fenolowe mieszane są z pozostałymi ściekami fabrycznymi i częściowo fekalnymi, przy czym stężenie fenolu spada ponownie prawie 10-krotnie wskutek rozcieńczenia.

Celem scharakteryzowania ścieków zawierających fenol oznaczono ich utlenialność (1/80 n KMnO₄ w temperaturze wrzenia przez 10 min.). Wyniki podaje poniższa tabela:

	Zawartość fenolu mg/l	Utlenialność mg tlenu/l
Ścieki fenolowe przed kondensacją	2000	10000
Ścieki po odfenolowaniu	200	1200
Ścieki po odfenolowaniu i zmieszaniu z pozostałymi ściekami fabrycznymi	24	190

Przeprowadzono wstępne badania nad zachowaniem się pozostałości fenolu w odbiorniku (rzeka) na przestrzeni około 30 km.

Interpretacja uzyskanych wyników wykazuje, że na przestrzeni tej w zasadzie nie zachodzi jeszcze w znaczącej mierze odfenolowanie drogą samooczyszczania biochemicznego. Oznaczanie stężenia fenolu w rzece w odległości około 30 km od miejsca wypuszczenia ścieków pozwala wnioskować, że spadek stężenia jest prawie wyłącznie spowodowany rozcieńczeniem. Należy przy tym uwzględnić to, że badania przeprowadzano w okresie zimowym, w którym procesy biochemiczne ulegają pewnemu zahamowaniu.

Podana powyżej metoda odfenolowania ścieków pozwoliła na obniżenie poziomu fenolu do granic dopuszczalnych ze względu na chlorofenole.

Prowadzone badania wykazują, że należy poświęcić wiele uwagi zachowaniu się fenoli w odbiornikach.

Rozpracowanie dopuszczalnego obciążenia fenolami poszczególnych odbiorników względnie ich odcinków w zależności od pory roku, stanu wód itp. wymagać będzie współpracy chemików z biologami i hydrologami.

—o—

Przy opracowaniu niniejszego artykułu posługiwano się niektórymi wynikami oznaczeń fenolu wykonanymi przez Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Mielcu.

Otrzymano 18.IV.55

Errata

W pracy pt. „Doświadczalna produkcja 1000 ton termofosfatu magnezowego topionego” na str. 364 bieżącego rocznika w rubryce 4-tej tabeli 1 zamiast O₂ powinno być MgO.

Mechanizm absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy

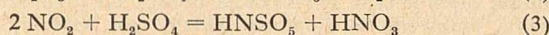
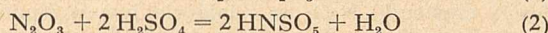
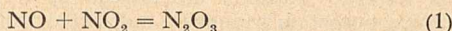
A. Swinarski

541.124:541.183:661.98:661.25

Katedra Chemii Nieorganicznej U. M. K. Toruń

Absorpcja tlenków azotu przez kwas siarkowy należy do najważniejszych reakcji procesu nitrozowego produkcji kwasu siarkowego.

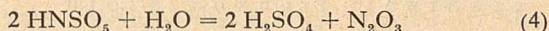
Proces ten poprzez system komorowy i wieżowy znalazł ostatnio ciekawe rozwiązanie technologiczne w metodzie jednoczesnej produkcji kwasu azotowego i siarkowego¹⁾. Coraz lepsze opanowanie technologicznych warunków absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy pozwoliło na osiągnięcie wysokich wydajności produkcji w systemie wieżowym²⁾. W podręcznikach³⁾ i artykułach⁴⁾ omawiających technologię kwasu siarkowego absorpcja tlenków azotu przez kwas siarkowy przedstawiona jest w formie dwóch reakcji zachodzących w zależności od formy występowania tlenków azotu:



Proces absorpcji zachodzi dobrze gdy skład gazów w momencie absorpcji odpowiada stechiometrycznie reakcji (1). Jeżeli gazy dochodzą do wież absorpcyjnych zbyt utlenione, czyli jeżeli istnieje nadmiar NO_2 w stosunku do NO , absorpcja przebiega wg schematu (3) i jest gorsza na skutek tworzenia się kwasu azotowego. Prężność par kwasu azotowego nad kwasem siarkowym przeciwdziała dalszemu rozpuszczaniu NO_2 .

Przedstawione reakcje (2) i (3) nie dają istotnego obrazu mechanizmu tej absorpcji.

Jako jedyną przyczynę stosowania do absorpcji tlenków azotu kwasu siarkowego stężonego i zimnego podaje się, że woda zawarta w kwasie siarkowym rozcieńczonym poniżej 78% powoduje hydrolizę kwasu nitrozylosiarkowego.



Reakcja ta, będąca odwrotnością reakcji absorpcji (2), wywołuje desorpcję tlenków azotu, co zmniejsza działanie kwasu siarkowego jako absorbenta.

Także i takie uproszczenie zaciemnia obraz przemian zachodzących w procesie absorpcji.

Praca ma na celu przedstawienie w bardziej szczegółowym ujęciu obecnych poglądów na przebieg poszczególnych reakcji w procesie absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy.

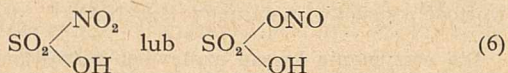
Kwas nitrozylosiarkowy

Kwas nitrozylosiarkowy jest produktem końcowym absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy. Wzór elektronowy



wskazuje, iż związek ten w rzeczywistości jest kwaśnym siarczanem nitrozyłu (wodorosiarczanem grupy nitrozylowej).

Budowie kwasu nitrozylosiarkowego przypisywano początkowo inny wzór:



Zagorzałymi obrońcami pierwszej struktury byli Michaelis, Schuman, Wentzki, Raschig. Natomiast Tilden, Girard i Lunge są zwolennikami drugiego wzoru. W r. 1916 Bielminger i Borsum proponują wzór



aby podkreślić możliwość odmian tautometrycznych.

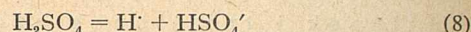
Obecnie przyjmuje się budowę kwasu nitrozylosiarkowego podaną przez Hantscha i Bergera⁵⁾, wyprowadzoną przez analogię do nadchloranu nitrozyłu NOClO_4 oraz chlorku nitrozyłu NOCl , związków, których struktura nie nasuwała wątpliwości.

Przyjęty obecnie wzór kwasu nitrozylosiarkowego potwierdzili badaniami widm Ramanowskich W. R. Angus i A. Leckie⁶⁾.

Kwas siarkowy jako absorbent

Wzór (5) podaje formę, w której występuje reszta kwasu siarkowego w kwasie nitrozylosiarkowym.

Niezbędnym więc warunkiem otrzymywania kwasu nitrozylosiarkowego jako produktu reakcji jest wyłączenie występowanie pierwszego stopnia dysocjacji kwasu siarkowego w roztworze absorbującym tlenki azotu:



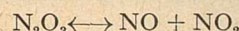
T. G. Owe Berg w swej pracy nad dysocjacją kwasu siarkowego⁷⁾ udowadnia ścisłą stopniowość jego dysocjacji. Monohydrat H_2SO_4 w miarę rozcieńczenia dysocjuje tylko wg pierwszego stopnia dysocjacji i to aż do momentu, gdy rozpad ten (8) będzie całkowity, czyli gdy $\alpha_1 = 1$. Dysocjacja wg drugiej stałej dysocjacji zaczyna się dopiero po osiągnięciu całkowitej dysocjacji pierwszego stopnia. Ten sam autor podaje, że granicą osiągnięcia całkowitej dysocjacji pierwszego stopnia jest rozcieńczenie $\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, co odpowiada stężeniu kwasu 65,8% H_2SO_4 .

Teoretycznie można więc stosować dla otrzymania kwasu nitrozylosiarkowego kwas siarkowy o stężeniu powyżej 65,8% H_2SO_4 . Praktycznie w procesie absorpcji stosuje się stężenie wyższe, w granicach 75% H_2SO_4 , co odpowiada $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gdyż gazy absorbowane posiadają znaczne ilości wilgoci, która w krótkim czasie mogłaby spowodować rozcieńczenie kwasu absorbującego poniżej 65,8% H_2SO_4 .

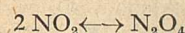
Utrzymywanie niskiej temperatury w procesie absorpcji znajduje swe uzasadnienie nie tylko w zmniejszeniu prężności par tlenków azotu, ale także w znanym fakcie podwyższania stopnia dysocjacji ze wzrostem temperatury. Istnieje więc obawa, że podwyższenie temperatury kwasu o stężeniu nawet wyższym niż 65,8% może spowodować przekroczenie pierwszej stałej dysocjacji.

Tlenki azotu i kwas azotowy

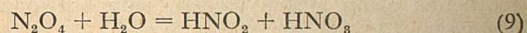
Substratami reakcji absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy są:



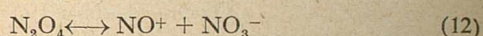
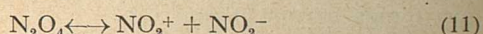
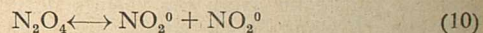
oraz



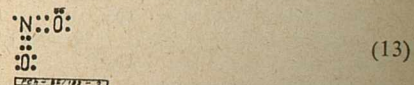
a) d w u t l e n e k a z o t u NO_2 lub jego bimer N_2O_4 określany jest często jako bezwodnik kwasu azotowego i azotowego, gdyż z wodą daje:



F. Seel i J. Nogradi⁸⁾ przyjmują możliwość następujących form dysocjacji czterotlenku azotu:

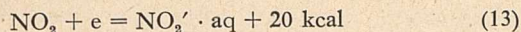


A. I. Titow⁹⁾ przyjmuje, że cząsteczka monomeru NO_2 ma charakter wolnego rodnika o strukturze:



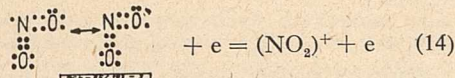
Koncepcję takiej struktury potwierdza tak paramagnetyzm NO_2 , jak i jego barwa wskazująca na istnienie przy azocie samotnego elektronu. Charakter rodnikowy NO_2 przejawia się także w bardzo wielkiej szybkości oddziaływania tego związku na wszystkie cząsteczki posiadające nieparzyste elektrony np. $\cdot \text{NO}$, $\cdot \text{NO}_2$, Fe^{++} ,

Charakter rodnikowy NO_2 powoduje także jego silnie znaczącą elektronofilność. Z obliczeń Titowa⁹⁾ wynika, że:

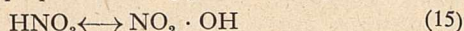


Ta elektronofilność dwutlenku azotu będzie powodowała także jego duże powinowactwo do wodoru atomowego. Reakcje te upodabniają dwutlenek azotu do haloidków.

Jeżeli dwutlenek azotu znajdzie się w środowisku o właściwościach elektronofilnych silniejszych, wówczas może on ulec przekształceniu na:



kation nitroniowy. Istnienie takiego kationu przewiduje się w kwasie azotowym w obecności silniejszego kwasu. Wówczas kwas azotowy przybiera formę pseudozasady



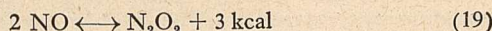
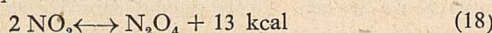
b) tlenek i trójtlenek azotu. Także i tlenkowi azotu przypisuje się formę wolnego rodnika



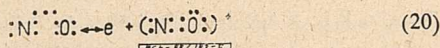
Natomiast Pauling, uwzględniając zbliżony elektroujemny charakter obydwóch składników cząsteczki, przyjmuje dla tlenku azotu wiązanie trójelektronowe



tłumacząc takim wiązaniem właśnie brak zabarwienia charakterystycznego dla paramagnetycznych cząsteczek o niesparowanym elektronie oraz fakt małej skłonności monomeru tlenku azotu do tworzenia bimeru. Występuje to zwłaszcza w porównaniu z dwutlenkiem azotu szczególnie łatwo tworzącym bimery:

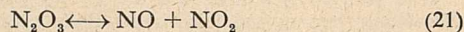


W tym potrójnym wiązaniu występującym w tlenku azotu nieparzysty elektron łatwy jest do usunięcia, z czego wynika łatwość przekształcenia tlenku azotu w kation nitrozylowy, jeżeli środowisko wykazuje własności elektronofilne:



Takie własności elektronofilne posiadać będzie np. rodnik $\cdot\text{NO}_2$.

Trójtlenek azotu N_2O_3 istnieje w stanie czystym tylko w fazie stałej. Skład ciekłego N_2O_3 wykazuje tam już istnienie roztworu N_2O_3 w N_2O_4 . W stanie gazowym trójtlenek azotu znajduje się w równowadze z jego produktami rozkładu:



Trójtlenek azotu można uważać jako bezwodnik kwasu azotowego:



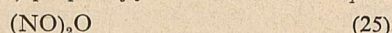
Budowa trójtlenku azotu nie została dotychczas definitywnie ustalona. Wieland¹⁰⁾ nie zgadza się z wzorem odpowiadającym formie bezwodnikowej



gdyż ta symetryczna budowa nie pokrywa się z ciemno niebieskim zabarwieniem N_2O_3 w roztworze. Według tego autora odpowiedniejszy byłby wzór:



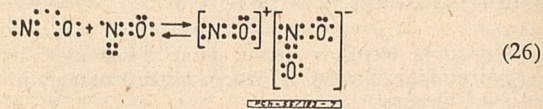
uwypuklający istnienie w tym związku grupy nitrozylowej. A. Aalam i M. J. Martinet¹⁰⁾ proponują wzór tlenku nitrozylu:



Ciekawe dane odnośnie trwałości cząsteczki N_2O_3 podaje A. Smits¹¹⁾, który przeprowadzając pomiary na N_2O_3 ciekłym i odwodnionym dochodzi do wniosku, że w dokładnie bez-

wodnej atmosferze związek ten jest trwały nawet w temperaturze odpowiadającej jego fazie gazowej.

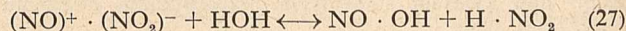
Na podstawie omówionego powyżej charakteru i budowy składowych części trójtlenku azotu, można zaproponować następującą budowę jonową tego związku:



Tlenek azotu NO z wiązaniem trójelektronowym znajdując się w środowisku silnie elektronofilnego rodnika NO_2 oddaje mu swój elektron utleniając się do kationu nitrozylowego, podczas gdy NO_2 redukuje się do anionu azotawego.

Silnie elektroujemny charakter obu składników kationu nitrozylowego musi oddziaływać polaryzująco na anion azotowy powodując deformację zewnętrznych sfer elektronowych. Przyjąć więc można, że w wyniku polaryzacji między składnikami tego związku wiązanie jonowe zanika częściowo na korzyść wiązania atomowego spolaryzowanego. Ta koncepcja pozostaje w zgodzie z doświadczalnie stwierdzoną trwałością cząsteczki N_2O_3 w stanie ciekłym w środowisku absolutnie bezwodnym. Polaryzacja dążąca do przekształcenia wiązania jonowego w atomowe będzie tym bardziej wpływać na typ wiązania, im większe jest zbliżenie składników związku i mniejsza ich ruchliwość w niskiej temperaturze. Tym tłumaczyć można brak przewodnictwa elektrycznego w skroplonym N_2O_3 .

Przyjmując taką budowę trójtlenku azotu, tworzenie się kwasu azotawego można przedstawić jako hydrolizę azotynu nitrozyłu:



Badania przeprowadzone¹²⁾ nad względną mocą kwasu azotawego określając HNO_2 jako kwas silniejszy od drugiego stopnia dysocjacji kwasu ortofosforowego i silniejszy od kwasu octowego.

Warunki technologicznego przebiegu absorpcji tlenków azotu

Gazy skierowane do wież absorpcyjnych w metodzie nitrozywej produkcji kwasu siarkowego posiadają temperaturę w granicach 40 — 50°C oraz wilgotność zależną od systemu produkcyjnego.

W systemie komorowym, gazy przed wejściem do wież absorpcyjnych przepływają nad kwasem siarkowym o stężeniu 48 — 50° Bé oraz są jeszcze dodatkowo zraszane wodą. Najmniejsza ich wilgotność odpowiadać będzie prężności pary wodnej nad kwasem o tym stężeniu. Dla temperatury 40°C otrzymuje się wartość 8,8 g $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ gazów. Stężenie tlenków azotu w przeliczeniu na N_2O_3 wynosi w gazach przed absorpcją około 25 g m^3 N_2O_3 .

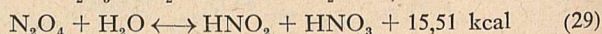
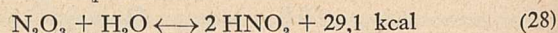
W systemie wieżowym zraszanie wież kwasem o stężeniu około 58° Bé zmniejsza zawartość wilgoci w temperaturze 50°C do 4 g $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ gazów. Natomiast stężenie tlenków azotu jest znacznie wyższe i wynosi około 60 g $\text{N}_2\text{O}_3/\text{m}^3$.

Poniższe zestawienie przedstawia różnice zachodzące w systemie wieżowym i komorowym:

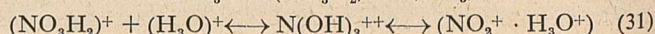
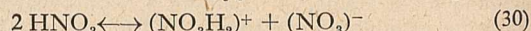
	wieżowy	komorowy
Temperatura gazów przed absorpcją °C	50	40
wilgotność gazów w molach $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$	0,22	0,4
zawartość tlenków azotu w molach $\text{N}_2\text{O}_3/\text{m}^3$	0,8	0,33
wartość stosunku molarnego $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2\text{O}_3$	0,3	1,2

Dla otrzymania kwasu azotawego z trójtlenku azotu trzeba, aby wartość stosunku stężeń wyrażona w molach $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2\text{O}_3$ była równa lub większa od jedności.

Jak wynika z tego zestawienia w systemie komorowym takie warunki istnieją, można więc przewidzieć tworzenie się z tlenków azotu odpowiednich kwasów:



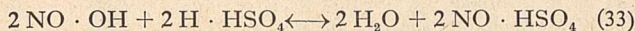
Jak udowodniły badania Hantscha¹³⁾, Ingolda¹⁴⁾ i Zasławskiego¹⁵⁾ kwas azotowy może dysocjować w środowisku innego silnego kwasu zasadowo dając kation nitroniowy:



Tym bardziej spodziewać się należy podobnego sposobu dysocjacji przy kwasie słabszym, jakim jest kwas azotawy w obecności innego silnego kwasu:

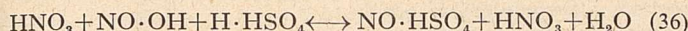
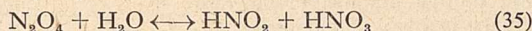


W warunkach systemu komorowego reakcje absorpcji trójtlenku azotu przez kwas siarkowy przedstawić więc można jako zespół reakcji prostych:



Ostateczny wynik reakcji (34) nie różni się więc od znanego schematu podawanego na wstępie (2).

Tak samo rozpatrywać można absorpcję dwutlenku azotu



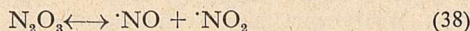
Także i w tym wypadku ostateczny wynik (37) nie odbiega od schematu podanego na wstępie (3).

Założenie istnienia kwasu azotawego w gazach poddawanych absorpcji na którym to założeniu opiera się wyżej przedstawiony schemat absorpcji, potwierdzają w swych pracach A. Klemenc i E. Hayeck¹⁶⁾ oraz E. Abel i E. Neusser¹⁷⁾, którzy stwierdzili istnienie kwasu azotawego w fazie gazowej.

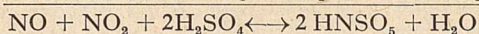
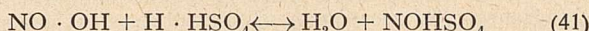
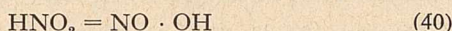
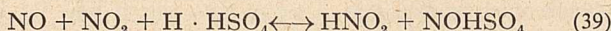
Można więc przyjąć możliwość działania tlenków azotu z parą wodną jeszcze przed zetknięciem się gazów z kwasem siarkowym jako absorbentem.

Przy systemie wieżowym zbyt mała wilgotność gazów przed wieżami absorpcyjnymi pozwala przewidzieć tylko częściowe zachodzenie reakcji wg schematów (33) i (36), natomiast przeważnie zachodzić muszą reakcje tlenków azotu nieuwodnionych.

W tym wypadku zachodzić mogą reakcje homolitycznego rozpadu tlenków azotu:

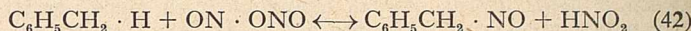


Silnie elektronofilny rodnik NO_2 wiąże wodór oderwany od H_2SO_4 , a na miejsce wodoru wchodzi rodnik $\cdot\text{NO}$



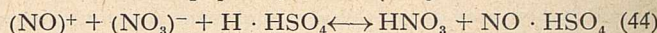
Także i tutaj otrzymuje się taki sam wynik sumaryczny reakcji absorpcji (2).

Homolityczny przebieg reakcji absorpcji w środowisku bezwodnym lub mało wodnym nasuwa się przez porównanie z reakcjami, których przebieg udowodnił A. I. Titow⁹⁾ w swych pracach nad nitrowaniem związków alifatycznych przy pomocy tlenków azotu:



Tak w jednym jak i w drugim wypadku (39), (42), współdziałanie silnie elektronofilnego nienasyconego rodnika NO_2 z atomem wodoru powoduje reakcję i staje się czynnikiem obniżającym energię aktywacji.

Jeżeli w takim samym środowisku, o małej zawartości wody, zachodzić będzie absorpcja dwutlenku azotu przez kwas siarkowy, to reakcję tę przedstawić można zgodnie z założeniami Seela i Nogradie⁸⁾ w sposób następujący:



Powyższe rozważania teoretyczne nad mechanizmem reakcji absorpcji stanowią materiał wyjściowy dla prac doświadczalnych prowadzonych obecnie nad tym zagadnieniem. Wyniki doświadczalne podane będą w dalszych komunikatach.

Otrzymano 1.III.55

Literatura

1. E. Salsas-Serra, *La Fabrication combinée de H_2SO_4 et HNO_3* . Communication au XX Congrès de Chimie Industr., Paris 1946
2. A. Swinarski, *Przegląd Chem.*, **6**, 327 (1948)
3. K. M. Malin, N. L. Arkin, G. K. Boriekow, M. G. Slinko, *Technologia kwasu siarkowego*, Warszawa 1953
4. A. Swinarski, *Przem. Chem.*, **5**(28), 291 (1949)
5. A. Hantsch, T. Berger, *Z. anorg. Chem.*, **190**, 328 (1930)
6. W. R. Angus, A. Leckie, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, vol. 149 (1935)
7. T. G. Owe Berg, *Z. anorg. Chem.*, **265**, 83 (1951); **267**, 165 (1952)
8. F. Seel, J. Nograd, *Z. anorg. allg. Chem.*, **264**, 298 (1951); **269**, 230 (1952)
9. A. I. Titow, *Ž. obszcz. Chim.*, **14**, 1897 (1946)
10. *Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie*, Berlin 1936
11. A. Smits, *Z. phys. Chem.*, **100**, 477 (1922)
12. C. Matignon, G. Marchal, *Compt. rend.*, **170**, 233 (1920)
13. A. Hantsch, *Z. anorg. Chem.*, **190**, 328 (1930)
14. C. Ingold, *Nature*, **158**, 480 (1946)
15. J. Zasiłowski, O. Klimowa, *Ž. prikl. Chim.*, **22**, 689 (1949)
16. A. Klemenc, E. Hayek, *Z. anorg. Chem.*, **186**, 222 (1930)
17. E. Abel, E. Neusser, *Monatsh.*, **53/54**, 869 (1929)

Adiabatyczna absorpcja chlorowodoru w wodzie

J. Majewski

541.183:546.131

Absorpcja chlorowodoru jest podstawową operacją jednostkową przy produkcji kwasu solnego. Chlorowodor otrzymuje się zazwyczaj z chloru i wodoru, duże jednak ilości stanowią produkt uboczny przy chlorowaniu chlorem gazowym związków organicznych. Chlorowanie jest często stosowanym procesem w przemyśle organicznym. Dlatego też sposób technologicznego i konstrukcyjnego rozwiązania instalacji absorpcyjnej posiada zasadnicze znaczenie.

W ciągu ostatnich lat daje się zauważyć poważny rozwój prac i notowane są poważne osiągnięcia w technologicznym usprawnieniu procesu absorpcji chlorowodoru oraz konstrukcyjnym i materiałowym rozwiązaniu aparatury. Najważniejszymi czynnikami przy projektowaniu absorberów do produkcji kwasu solnego z punktu widzenia inżynierjno-chemicznego są:

1. Odbieranie ciepła absorpcji.
2. Zapewnienie wystarczająco dużej powierzchni absorpcji dla uzyskania kwasu solnego o założonym stężeniu.

Absorbery pracujące w stałej temperaturze, czyli tzw. izotermiczne, wymagają chłodzenia z zewnątrz. Ze względu na duże ciepło absorpcji chlorowodoru w wodzie oraz silnie korozyjne środowisko natrafiono początkowo na duże trudności

konstrukcyjne oraz w doborze tworzywa. Szybkość absorpcji uzależniona jest w tego typu absorberach praktycznie od szybkości odprowadzania ciepła. W powierzchniowych absorberach kamionkowych zachowano odpowiedni stosunek między powierzchnią absorpcji, objętością cieczy a powierzchnią wymiany ciepła z otoczeniem drogą konwekcji naturalnej. Intensywność wymiany ciepła zwiększono w bardzo poważnym stopniu wprowadzając przeponowe chłodzenie wodą. Dzięki temu można było znacznie rozwijać powierzchnię absorpcji zwiększając wydajność aparatu przypadającą na 1 m³ pojemności. Początkowo tworzywo chłodnicy stanowił tantal. Ponieważ jest to metal drogi i na ogół trudno dostępny, wszczęto usilne poszukiwania nowego bardziej ekonomicznego tworzywa. Zastosowanie uszlachetnionego węgla i grafitu o wysokim przewodnictwie cieplnym i doskonałej odporności chemicznej na chlorowodor wobec wody i zazwyczaj spotykanych domieszek pozwoliło wprowadzić jeszcze bardziej ekonomiczne typy aparatów absorpcyjnych. Zaliczyć do nich należy absorbery skrzynkowe, świecowe, rurkowe i z wypełnieniem.

Koncepcja aparatu adiabatycznego, to znaczy odizolowane go cieplnie od otoczenia, pozwala w dużym stopniu uprościć konstrukcję absorbera. Unika się bowiem tutaj konieczności

chłodzenia przeponowego, a więc umieszczania w aparacie powierzchni wymiany ciepła. Wydzielające się ciepło absorpcji powodować będzie wzrost temperatury w aparacie. Ciepło absorpcji przy otrzymywaniu kwasu solnego zawierającego 20% wagowych HCl wynosi 89 kcal na 1 kg kwasu. Przyjmując średnie ciepło właściwe kwasu na równe 0,7 kcal/kg °C, wydzielone ciepło wystarczy do podniesienia temperatury kwasu o 127°C. Górną granicą temperatury, do jakiej może ulec ogrzaniu kwas solny w absorberze, jest jego temperatura wrzenia.

Nadmiar ciepła może być odprowadzony przez odparowanie wody z kwasu. Zatem w granicznym przypadku rozkład temperatury w absorberze adiabatycznym odpowiadać może temperaturze wrzenia kwasu solnego o różnym stężeniu na różnych wysokościach absorbera. Zależność temperatury wrzenia kwasu solnego od stężenia pod ciśnieniem atmosferycznym podano na rys. 3. Podwyższenie temperatury pociąga za sobą zwiększenie ciśnienia cząstkowego chlorowodoru nad roztworem wodnym. W związku z tym nasuwa się pytanie, czy drogą tą można otrzymać kwas solny o większym stężeniu. Badania wykazały^{1,2)}, że w procesie adiabatycznym można otrzymać stężony kwas solny i to zarówno na skalę laboratoryjną jak i techniczną. Krzywa składu cieczy na rys. 3, wyrażająca zależność temperatury wrzenia kwasu od stężenia, posiada maksimum przy stężeniu ok. 20% wagowych HCl. Od tego punktu temperatura wrzenia gwałtownie spada ze wzrostem stężenia, co częściowo kompensuje wzrost ciśnienia chlorowodoru nad roztworem wskutek wzrostu stężenia. Faza gazowa nad kwasem solnym o stężeniu mniejszym niż 20% zawiera mniej chlorowodoru niż faza ciepla, co ułatwia wymyćcie HCl z gazów odlotowych nawet w wyższej temperaturze.

Do dzisiaj proces adiabatycznej absorpcji został już wielokrotnie zrealizowany na skalę techniczną i dzięki temu uzyskano szereg danych ruchowych i konstrukcyjnych. Dużą zaletą tego procesu jest możliwość odbierania wielkich ilości ciepła, którego nośnikiem jest para wodna, a w konsekwencji możliwość znacznego obciążania aparatu. Parę wodną można skroplić i zawrócić do absorpcji. Nie posiada to wpływu na sam proces, istnieją jednak pewne korzyści wynikające ze skraplania par i zawracania skroplin do absorbera:

1. Chlorowódor może być dodatkowo absorbowany w skraplaczu, co zapobiega stratom HCl a także pary wodnej.
2. Ponieważ przy skraplaniu mamy do czynienia z dużymi wartościami współczynników przewodzenia ciepła oraz dużą różnicą temperatur między parami a czynnikiem chłodzenia skraplacz jest najbardziej ekonomicznym aparatem dla odbioru ciepła absorpcji.

Skraplacz może stanowić część absorbera lub oddzielny aparat. Niezależnie od sposobu rozwiązania omawianego zagadnienia o pracy i konstrukcji adiabatycznego absorbera z wypełnieniem decydują w zasadzie dwa czynniki:

1. Stężenie produkowanego kwasu.
2. Temperatura wody wprowadzanej na szczyt aparatu do absorpcji.

Na podstawie obserwacji pracy pierwszych absorberów adiabatycznych stwierdzono, że kwas o dowolnym stężeniu do 14,4% wagowych HCl można otrzymać bez odprowadzania pary wodnej ze szczytu aparatu, jeżeli temperatura podawanej wody absorpcyjnej wynosi 30°C.

Całe ciepło absorpcji pobierane jest wówczas przez kwas, którego temperatura wzrasta. Przy otrzymywaniu kwasu o stę-

żeniu 14,4 — 19,5% HCl należy odprowadzać parę wodną ze szczytu absorbera, przy czym zawartość w niej chlorowodoru leży znacznie poniżej 1%. Produkcja kwasu o zawartości 30% HCl wymaga odprowadzania większych ilości pary, która zawierać może pewną ilość chlorowodoru. Ilość ta maleje w miarę rozwinięcia większej powierzchni absorpcji. Powyższe dane odnoszą się do gazów zawierających minimum 50% chlorowodoru. Dla gazów uboższych w HCl nie poczyniono w danym przypadku³⁾ obserwacji, wpływ ich jednak wynika z innych publikacji⁴⁾ oraz z ogólnej nautry stanów równowagi międzyfazowej. Obciążenie absorbera z wypełnieniem produkującego kwas o stężeniu do 20% HCl nie jest ograniczone ilością wydzielanego ciepła lecz hydrodynamicznymi warunkami przepływu gazu i cieczy.

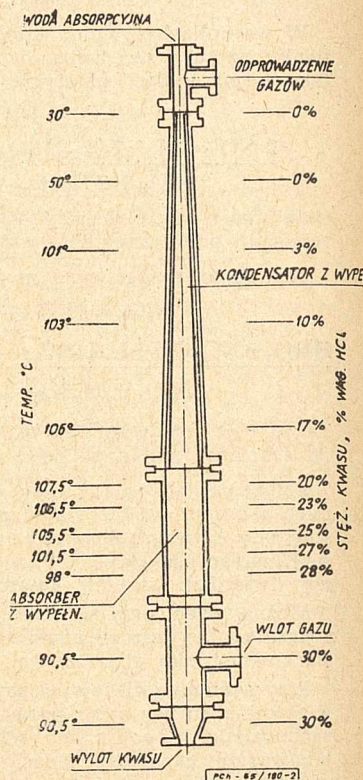
Absorbery typu „kondensatorowego”

Absorbery adiabatyczne, na których bezpośrednio nasadzony jest skraplacz zalicza się do typu „kondensatorowego”³⁾.

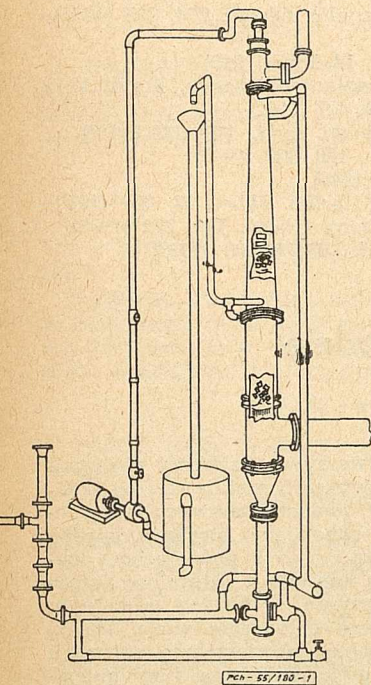
Jeden z pierwszych aparatów przemysłowych tego rodzaju pokazano na rys. 1. Aczkolwiek aparat ten będzie całkowicie absorbował chlorowódor o dowolnym stężeniu, jest on jednak z powodu swych małych rozmiarów ekonomiczny tylko dla gazów bogatych w HCl. Właściwym jego zastosowaniem jest absorpcja gazów stanowiących produkt uboczny z chlorowania związków organicznych. Absorber ten może dawać kwas solny o stężeniu do 40% wagowych HCl (24° Bé) przy niskich obciążeniach; przy obciążeniach większych — kwas 33% (20,50 Bé), jeżeli temperatura wody chłodzącej wynosi 30°C.

Absorber składa się z krótkiej wypełnionej kolumny niechłodzonej oraz nasadzonej na niej dłuższej chłodzonej przeponowo kolumny z wypełnieniem, która stanowi skraplacz. Część ta wykonana jest ze zwężającej się ku górze rury tantalowej otoczonej płaszczem wodnym. Zwężenie rury uzasadnione jest zmiennym obciążeniem aparatu na różnych wysokościach. Zapewnia to lepsze wymyćcie chlorowodoru z gazów odlotowych. Kwas solny spływa z aparatu do chłodnicy pokazanej u dołu rysunku i odprowadzany jest przez studzienkę areometru z pyreksu do zbiornika. Gazy wchodzą u dołu i płyną w przeciwnym prądzie do wody absorpcyjnej. Składniki niezaabsorbowane odprowadza się na górze. Wodę do absorbera pompuje się przez rotametr ze zbiornika o stałym poziomie wody, która pochodzi z płaszcza skraplacza. Zawór zwrotny umieszczony powyżej rotametrza zapobiega opróżnianiu się rurociągu wodnego po wyłączeniu pompy, co zabezpiecza rurociąg i pompę przed korozją. Gaz wchodzący u dołu absorbera do przestrzeni pod wypełnieniem spotyka się z gorącym kwasem solnym o końcowym stężeniu. Płynąc ku górze w nieochłodzonej części absorbera gaz natrafia na coraz gęstszy i słabszy kwas. Rozkład temperatury i stężenia podany na rys. 2 odpowiada przypadkowi, gdy stężenie produkowanego kwasu nie przekracza 30% HCl. Obserwacje na tego rodzaju aparaturze, której drobna część nieochłodzona jest dobrze zaizolowana i odpowiednio zaopatrzona w termometry i urządzenia do pobierania próbek, można ująć w następujące twierdzenia;

1. Końcowe stężenie kwasu zależy tylko od stosunku chlorowodoru do wody wprowadzanych do absorbera. Przy stężeniu kwasu powyżej 36% wag. HCl pewna ilość chlorowodoru może uchodzić z parą wodną.
2. Temperatura produkowanego kwasu zależy od stężenia kwasu i zawartości składników obojętnych w doprowadzanych



Rys. 2. Rozkład temperatury i stężenia kwasu w absorberze kondensatorowym



Rys. 1. Adiabatyczny absorber tantalowy typu kondensatorowego

Tabela II. Dane doświadczalne uzyskane z pracy laboratoryjnego absorbera adiabaticznego. Temperatura wody absorbującej 32–34°C

Gaz do absorpcji		Kwas solny		Gazy odlotowe	
% mol. HCl	Temp., °C	% wag. HCl	Temp., °C	% mol. HCl	Temp. °C
11,5	48	32,4	33	0,179	52
15,2	47	31,4	40	0,026	55
15,8	45	32,5	36	0,04	57
34,0	47	33,1	46	0,026	72
47,0	42	32,2	63	—	79
89,0	42	33,5	65	—	94
99,7	48	33,5	—	—	97

gazach. Przy stałej jakości kwasu temperatura jego zależy od jakości gazów i jest w przybliżeniu proporcjonalna do zawartości HCl, jeżeli stężenie kwasu przekracza 27%.

3. Temperatura i stężenie kwasu nie zależą od obciążenia aparatu, dopóki absorber pracuje poniżej dopuszczalnej szybkości przepływu gazu.

4. Temperatura cieczy zmienia się od niskiej u dołu wieży do maksymalnej w górze części izolowanej i następnie spada do temperatury wody absorpcyjnej wprowadzanej na szczyt aparatu.

Tabela III. Dane doświadczalne uzyskane z pracy technicznego absorbera adiabaticznego. Temperatura wody absorbującej 28–35°C

Gaz do absorpcji			Kwas solny	Gazy odlotowe		Spadek ciśnienia cm sł. H ₂ O
kmol/godz.	% mol HCl	Temp., °C		% mol. HCl	Temp. °C	
1,13	10,0	40	32,2	0,25	66	2,5
7,55	9,9	27	32,3	0,00	60	8,9
13,80	10,0	27	32,0	0,00	—	20,3
7,55	15,5	27	32,2	0,10	—	8,9
7,55	15,5	40	32,5	0,25	73	8,9
13,80	15,5	27	32,5	0,10	—	20,3
3,75	24,2	27	32,6	1,30	69	2,5
3,75	30,5	40	32,1	0,31	83	2,5
7,55	30,0	40	32,3	0,45	83	8,9
13,80	29,0	27	32,3	0,15	—	20,3

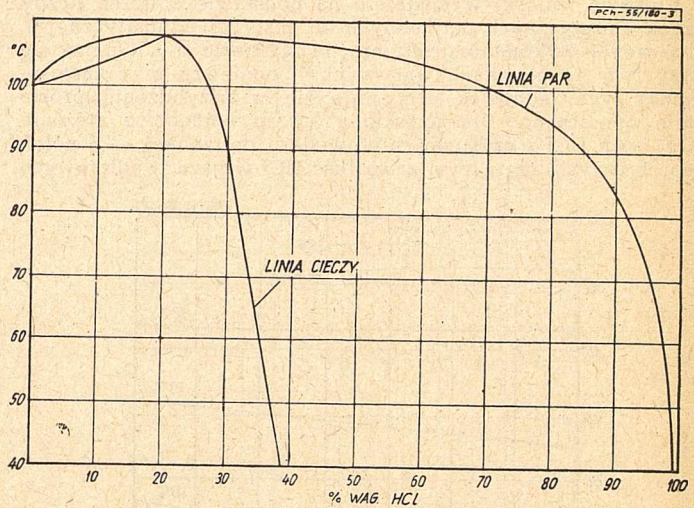
Wyjaśnienie powyższych zagadnień opiera się na warunkach określających stan równowagi, jaki ustala się w aparacie między fazami; gazową, parową i ciekłą. Zagadnienia te będą szczegółowiej omawiane w dalszej części.

Absorbery bez skraplaczy

Absorbery tego typu przypominają skrubery. Do wieży z wypełnieniem doprowadza się u dołu chlorowódór i na górze odprowadza się gazy obojętne i parę wodną. Parę można wykrępać w oddzielnym skraplaczu i skropliny usuwać lub zwracać do aparatu. Na górę wprowadza się wodę absorbowaną, a u dołu odbiera gorący kwas.

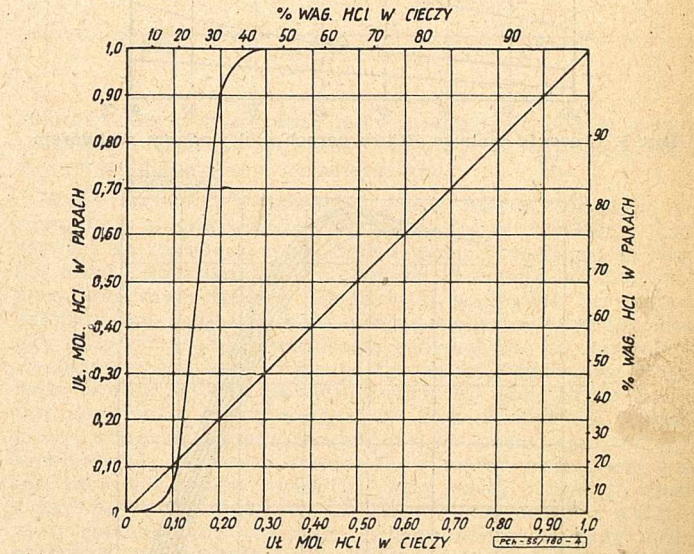
Na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych z pracy absorberów adiabaticznych tego typu stwierdzono⁴⁾, że kwas o stężeniu do 32–33% wagowych HCl można produkować na skalę techniczną z gazów zawierających od 10 do 100% chlorowodoru przy nieznacznych stratach HCl. Wykazano również, że teoretyczne maksymalne stężenie produkowanego kwasu z gazów zawierających 10% molowych chlorowodoru wynosi 35% wagowych HCl.

Badania na skalę laboratoryjną przeprowadzono w kolumnie szklanej o wewnętrznej średnicy 70 mm, wypełnionej pierścieniami Raschiga o wymiarach 8 × 8 mm, wysokości 3048 mm. Kolumnę zaizolowano warstwą filcu grubości 50 mm. Chlorowódór rozcieńczono metanem i powietrzem. Wyniki zestawiono w tabeli II.



Rys. 3. Krzywe składu fazy ciekłej i parowej dla układu H₂O-HCl pod ciśnieniem atmosferycznym

Dokonano również pomiaru parametrów w aparacie przemysłowym ze stali wyłożonym kwasoodpornym tworzywem ceramicznym. Średnica aparatu wynosiła 305 mm, wysokość około 5 500 mm. Aparat wypełniony był pierścieniami Raschiga o rozmiarach 50 × 50 mm. Dane doświadczalne zestawiono w tabeli III. Jak wynika z tabel wzajemna zależność parametrów wykazuje jakościową zgodność z ogólnymi wnioskami



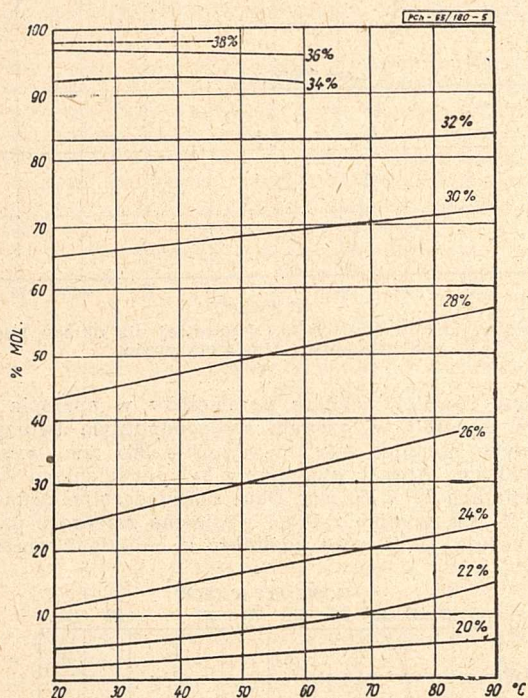
Rys. 4. Krzywa równowagi dla układu H₂O-HCl pod ciśnieniem atmosferycznym

wysuniętymi przy omawianiu procesu absorpcji w ogólności i absorberów typu kondensatorowego. Ścisłejsze uzasadnienie wynika z warunków równowagi międzyfazowej ustalającej się w aparacie.

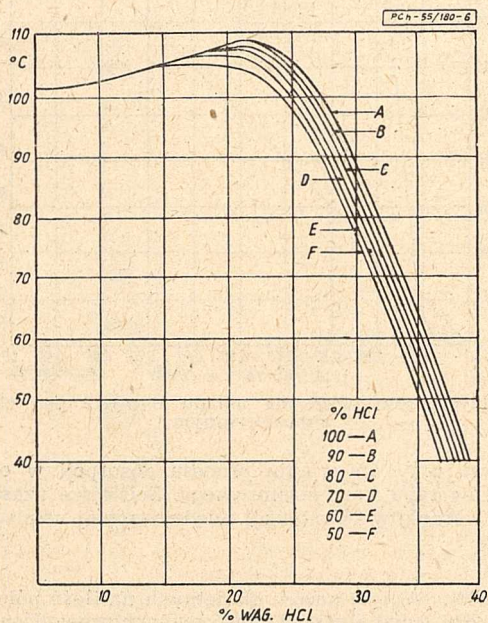
Tabela IIII. Wpływ gazów obojętnych na ilość póltek teoretycznych dla adiabaticznej absorpcji chlorowodoru. Woda absorcyjna podawana jest na szczyt aparatu w temperaturze równowagi. Gazy odlotowe zawierają 0,1% wag. HCl

Ilość póltek teoretycznych	% wagowy HCl w kwasie solnym	
	Zawartość HCl w gazach do absorpcji 10 % mol.	100 % mol.
2	26,5	20,5
4	32,0	30,5
6	33,8	32,8
10	34,7	34,0
8	35,0	34,6

Ciekawe wnioski wyciągnięto na podstawie obliczeń liczby pól teoretycznych potrzebnych do absorpcji adiabatycznej⁴⁾. Obliczenia wykonano graficznie na wykresie x-y. Oparto się przy tym na ułamkach wagowych⁵⁾, ponieważ przy zastosowaniu tych jednostek otrzymuje się w przybliżeniu proste linie operacyjne. Dla uzyskania kwasu solnego o stężeniu 32% wag. HCl z czystego chlorowodoru potrzeba 5 — 6 pól teoretycznych, przy czym zawartość HCl w gazach odlotowych



Rys. 5. Procenty molowe HCl w parach nad wodnym roztworem



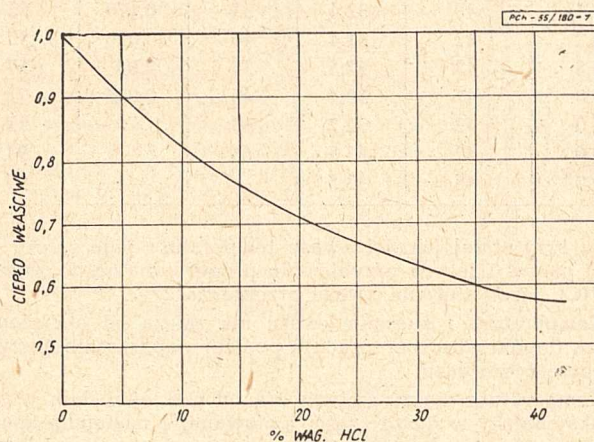
Rys. 6. Temperatura kwasu solnego produkowanego w absorberze adiabatycznym w zależności od składu gazów do absorpcji. Kwas znajduje się w równowadze z fazą gazową

nie powinna przekraczać 0,1% wagowych. Dokładnie przy 5 pólkach teoretycznych gazy odlotowe nie powinny zawierać więcej niż 0,18% HCl; przy 6 pólkach teoretycznych — nie więcej niż 0,001%.

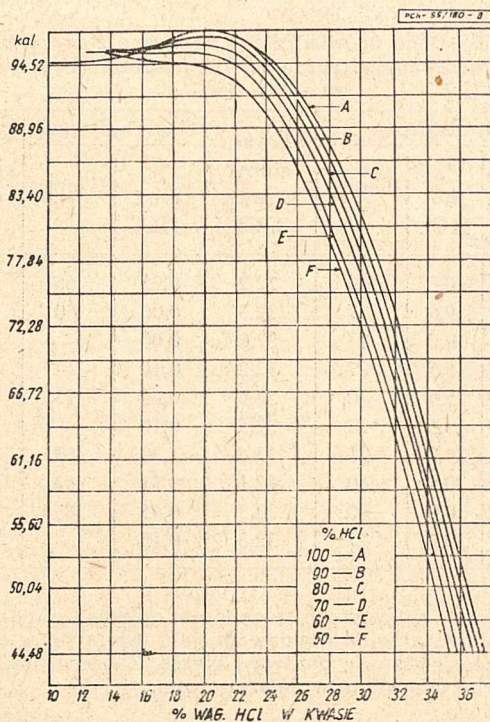
Z obliczeń wynika, że dla otrzymania kwasu o wymienionym stężeniu z gazów zawierających 10% mol. HCl wymagana jest mniejsza liczba pól teoretycznych aniżeli w przypadku czystego chlorowodoru. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli III. Z tabeli tej wynika, że liczba pól teoretycznych potrzebnych do otrzymania kwasu przy stratach 0,1% wag. HCl w gazach odlotowych wzrasta szybko ze wzrostem stężenia kwasu.

Za gaz obojętny obrano do obliczeń metan. Z położenia linii operacyjnej względem krzywej równowagi można wyciągnąć także następujące wnioski:

1. Obniżenie temperatury wody absorpcyjnej wprowadzanej na szczyt aparatu powinno zmniejszyć ilości wydzielanych par wody i tym samym obniżyć liczbę pól teoretycznych potrzebnych do otrzymania kwasu o danej mocy.



Rys. 7. Przeciętne ciepło właściwe kwasu solnego

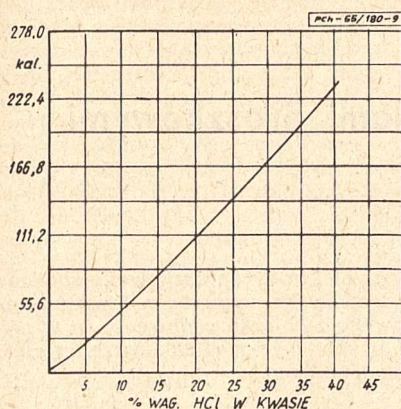


Rys. 8. Pojemność cieplna kwasu solnego powyżej 0°C na 1 kg wody absorpcyjnej w stanie równowagi z fazą gazową o różnej zawartości gazów obojętnych

2. Jeżeli gaz doprowadzany do absorpcji posiada temperaturę wyższą od temperatury wrzenia produkowanego kwasu, liczba pól teoretycznych ulegnie zwiększeniu. Stąd wynika również, że przy niezmienniej liczbie pól teoretycznych moc kwasu ulegnie obniżeniu ze wzrostem temperatury gazów. Z obniżeniem temperatury gazów zachodzą zjawiska odwrotne.
3. Podobny wpływ wywiera ilość pary wodnej odprowadzana ze szczytu absorbera. Im mniejsza jest ta ilość, tym lepsze są warunki absorpcji.

Dynamiczna równowaga między gazem, cieczą i parami

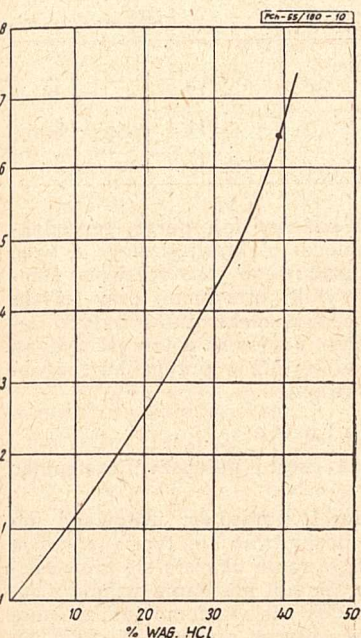
Dla wyjaśnienia i uzasadnienia omówionych poprzednio parametrów absorpcji adiabatycznej należy założyć, że w aparacie istnieje dynamiczny stan równowagi między gazem, cieczą i parami.



Rys. 9. Ciepło absorpcji chlorowodoru na 1 kg wody absorbującej

Opierając się na danych dotyczących ciśnień cząstkowych i prawach Daltona, Henrygo i Raoult'a można obliczyć rozkład temperatury i stężenia i porównać je z danymi doświadczalnymi. Obliczenia dają obraz wyidealizowany, lecz jak się okazuje bardzo zbliżony do rzeczywistego. Wyniki przedstawiono graficznie na wykresach.

Wyobraźmy sobie, że absorber produkuje kwas solny o stężeniu 30% wagowych HCl i w aparacie ustala się stan równowagi. Kwas o wymienionym stężeniu może istnieć w stanie równowagi z fazą gazową w temperaturze 90,5°C (rys. 3 i 6), zawierającą 15% wag. pary wodnej i resztę HCl. Jeżeli gaz wchodzący do absorbera zawiera mniej pary wodnej, woda przechodzić będzie z gorącego kwasu do fazy gazowej do chwili ustalenia się stanu równowagi. Kwas nie będzie przy tym tracił chlorowodoru, jeżeli ciśnienie jego w doprowadzanym gazie jest równe lub większe od ciśnienia w stanie równowagi nad roztworem.



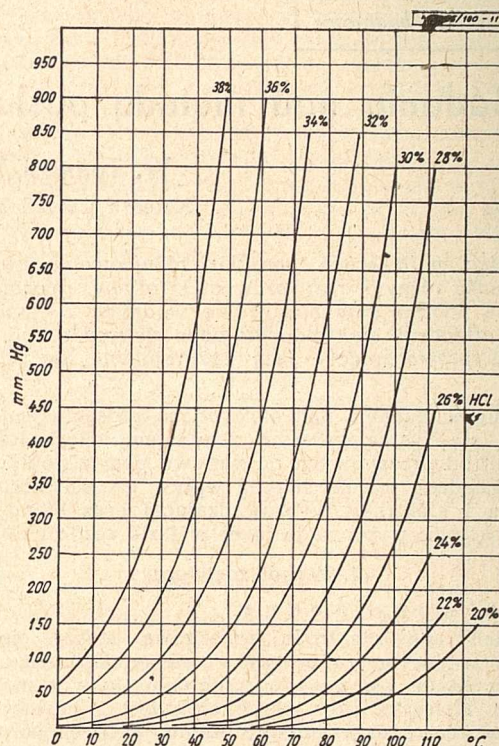
Rys. 10. Ilość kg kwasu solnego z 1 kg wody absorbującej

może istnieć w stanie równowagi z fazą gazową zawierającą 27% pary wodnej. Ponieważ nasycony gaz zawierał początkowo 15% pary wodnej, nastąpi dalsze odparowanie wody i równocześnie obniżenie temperatury kwasu poniżej temperatury wrzenia. Proces taki zachodzić może na dolnym odcinku absorbera do wysokości, gdzie stężenie kwasu wynosi 20% wag. HCl.

Obojętne gazy nieskrapające się obniżają temperaturę równowagi międzyfazowej. Wpływ zawartości tych gazów pokazano na rysunkach 3 i 8: dane doświadczalne zamieszczono w tabelach I i III. Dlatego w niektórych przypadkach doprowadza się do absorbera dodatkowo powietrze lub azot, lecz sposób ten nie zawsze może być stosowany bez rozpatrzenia innych czynników⁶⁾.

Ogólne wnioski

Rozważania teoretyczne i doświadczenie praktyki prowadzą do wniosku, że absorpcję adiabatyczną można zrealizować na skalę mniejszą lub większą przy jednorazowym przepływie cieczy i gazu. Typ aparatury adiabatycznej zależy od mocy produkowanego kwasu i w pewnym stopniu od zawartości



Rys. 11. Ciśnienie chlorowodoru nad kwasem solnym w różnych temperaturach

chlorowodoru w gazie. Przy małych stężeniach HCl w gazach i dużych stężeniach kwasu dobre wyniki daje połączenie absorpcji adiabatycznej z izotermiczną.

Wybór konstrukcji aparatury zależy przede wszystkim od czynników ekonomicznych. Ponieważ koszty ruchowe i konserwacji są zazwyczaj małe, decydującym czynnikiem są zwykle koszty inwestycyjne. Porównując absorbery adiabatyczne z izotermicznymi należy jednak tutaj podkreślić, że aparaty adiabatyczne posiadają bezwzględną przewagę w przypadku, gdy gazy do absorpcji zawierają substancje o wystarczająco wysokiej temperaturze wrzenia, tak że ich punkt rosy w gazach odlotowych leży powyżej normalnej temperatury u wylotu absorberów izotermicznych. W tych absorberach bowiem można utrzymać wysoką temperaturę nie pozwalającą na wykroplenie się substancji zawartych w gazie i zachowanie par jest takie jak gazów trwałych. Przy małej produkcji wieże z karbatu są tańsze od stalowych wygumowanych i wyłożonych ceramicznymi płytkami kwasoodpornymi. przy dużej produkcji jest odwrotnie. Obciążenie cieplne aparatu wzrasta w stosunku do kwadratu średnicy, co w przypadku absorpcji izotermicznej wymaga odpowiedniego zwiększenia wysokości aparatu. Ekonomiczniejsze w tym wypadku są absorbery adiabatyczne i to zarówno przy produkcji słabego jak i stężonego kwasu bez względu na to, czy gazy odlotowe i pary usuwa się, czy też pary po skropleniu zawraca się do aparatu. W drugim przypadku stosuje się do wykraplania par wieże wyłożone tworzywem ceramicznym z natryskiem wodnym lub skraplacze przeponowe z odpowiedniego tworzywa.

Otrzymano 27.XII.54

Literatura

1. Gasparian A. M., *Połączenie solanoj kisloty bez ochłodzenia absorbera*, Trudy Jeryw. Pol. Inst. nr 1 (1941)
2. Atramonow P. S., Izbekow W. N., *Chim. Prom.*, (1941), nr 3, 13
3. Hunter F. L., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 37, 741 (1941)
4. Oldershaw C. F., Simenson L., Brown T., Radcliffe F., *Chem. Eng. Progr.*, 43, 371 (1947)
5. Van Nuys C. C., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 39, 663 (1943)
6. *Pat amer.* 2 220 570 (1941)

Badania nad metodą posługiwania się elektrodami proszkowymi

W. Tomassi, A. Frąckiewicz i M. Sanchez

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej

541.135.5.09

Szukając najlepszego sposobu różnicowania substancji rozdrobnionych za pomocą elektrody proszkowej, zbadano przydatność różnych roztworów elektrolitów, rozmaitych elektrod wyprowadzających i stopnia ich zanurzenia. Stwierdzono, że dobre wyniki daje stosowanie wodnych i etanolowych roztworów chlorku potasowego i chlorku sodowego, że w niektórych układach elektroda drugiego rodzaju o budowie uproszczonej jest wygodna w użyciu i że stopień otoczenia elektrody wyprowadzającej fazą rozdrobnioną nie wpływa na wynik pomiaru potencjometrycznego.

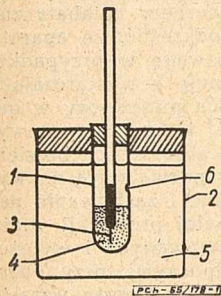
Kontynuując badania nad elektrodami proszkowymi^{1, 2, 3, 4}) zajęliśmy się systematycznym zbadaniem zależności potencjału elektrod proszkowych od wpływu poszczególnych parametrów. Zbadano między innymi wpływ jakości stosowanego elektrolitu i elektrody wyprowadzającej oraz stopnia zanurzenia elektrody wyprowadzającej w fazie rozdrobnionej.

1. Wybór roztworu

a) Roztwory wodne

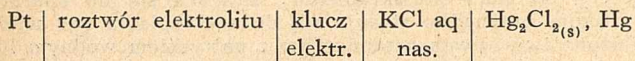
Do badań nad elektrodą proszkową stosuje się często, zwłaszcza w przypadku proszków niemetalicznych, roztwór elektrolitu który nie posiada wspólnego jonu z materiałem elektrody. Należało więc obrać elektrolit i posługiwać się jego roztworem o określonym stężeniu jako roztworem standardowym. We wcześniejszych pracach stosowano w tym celu 0,5 m roztwór chlorku potasowego. Wybór chlorku potasowego nie miał wówczas żadnego uzasadnienia w odniesieniu do elektrody proszkowej i oparty był tylko na częstym stosowaniu tej soli w różnych pomiarach elektrochemicznych. W niektórych przypadkach reprodukcja potencjału elektrody proszkowej była słaba, co nasunęło przypuszczenie, że zastąpienie chlorku potasowego przez inny elektrolit może zmniejszyć rozrzut wyników.

Opis elektrody proszkowej był już podany wcześniej²), przedstawiamy ją na rys. 1.



Rys. 1. — probówka, 2 — naczynie zewnętrzne, 3 — elektroda wyprowadzająca, 4 — sproszkowana substancja, 5 — roztwór elektrolitu, 6 — otwór w ścianie probówki

Najczęściej stosowaną elektrodą wyprowadzającą jest platyna, poszukiwano więc przede wszystkim roztworu elektrolitu, w którym potencjał elektrody platynowej odtwarzałby się najlepiej. W tym celu mierzono siłę elektromotoryczną ogniwa.

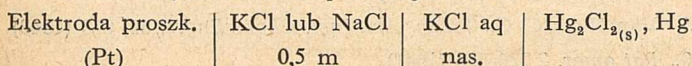


Elektrody platynowe przemywano przed pomiarem stężonym kwasem azotowym i wielokrotnie wodą destylowaną.

Zbadano następujące roztwory wodne: 0,5 m KCl, 0,5 m KNO₃, 0,25 m K₂SO₄, 0,5 m NaCl, 0,5 m NaNO₃, 0,25 m Na₂SO₄, 0,1 m cytrynian sodowy, 0,1 m CuSO₄. Reprodukacja wyników we wszystkich przypadkach była słaba, potencjał elektrody platynowej w ciągu kilkunastu godzin nie osiągał stałej wartości. Stosunkowo najlepsze wyniki otrzymano dla 0,5 m roztworu KCl i 0,5 m roztworu NaCl.

Dalszym etapem pracy było badanie reprodukcji wyników uzyskiwanych dla elektrod proszkowych przy użyciu już tylko roztworów chlorku potasowego i sodowego.

Mierzono siłę elektromotoryczną ogniwa



Elektrodę proszkową konstruowano z kontaktu kobaltowego do syntezy Fischera — Tropscha, elektrolitycznego proszku miedzi i niklu Raneya. Elektrodą wyprowadzającą była elektroda platynowa.

Tabela 1. Wyniki otrzymywane dla różnych elektrod proszkowych w roztworach KCl i NaCl w granicach

Materiał elektrody proszkowej	Elektrolit	0,5 m KCl	0,5 m NaCl
		mV	
1. Kontakt do syntezy Fischera-Tropscha		± 17	± 38
2. Miedź elektrolityczna		± 11	± 8
3. Nikel Raneya		± 1	± 3

Z tabeli 1 wynika, że chlorek sodowy daje gorszą reprodukcję potencjału (z wyjątkiem miedzi elektrolitycznej), a więc stosowanie roztworu chlorku potasowego jako roztworu standardowego jest uzasadnione. Wyniki otrzymane przy użyciu innego spośród zbadanych uprzednio elektrolitów byłyby zapewne jeszcze słabiej odtwarzalne, ponieważ potencjał platyny w ich roztworach ustala się trudniej niż w przypadku roztworów chlorku sodowego i potasowego.

b) Roztwory etanolowe

Reprodukcję wyników można często polepszyć zastępując roztwór wodny etanolowym.

Stosując jako elektrolit chlorek potasowy, usiłowano nasycić nim bezwodny etanol i posługiwać się tym roztworem jako standardowym. Takie postępowanie okazało się niewłaściwe z dwu przyczyn. Bezwodny alkohol pochłania wilgoć z powietrza i w czasie pomiarów nigdy nie wiadomo jaki zawiera procent wody. Z drugiej strony chlorek potasowy bardzo powoli rozpuszcza się w etanolu nawet w temperaturze wrzenia i trudno jest określić kiedy osiągnął stan nasycenia. Przyjęto więc za roztwór standardowy roztwór 0,5 g w litrze mieszaniny etanolu i wody o składzie odpowiadającym punktowi azeotropowemu pod ciśnieniem normalnym. Przy zastosowaniu tego roztworu otrzymano szczególnie dobrą odtwarzalność wyników w przypadku elektrod proszkowych utworzonych z tlenku oraz wodorotlenku cynkowego i wyraźne rozróżnienie potencjometryczne bardzo bliskich sobie własności proszków.

2. Wpływ rodzaju elektrody wyprowadzającej na potencjał elektrody proszkowej

W celu zbadania wpływu jakości elektrody wyprowadzającej na potencjał elektrody proszkowej, wykonano szereg pomiarów siły elektromotorycznej ogniów różniących się tylko elektrodą wyprowadzającą.

Elektroda proszk.	KCl _{aq}	klucz	KCl	Hg ₂ Cl _{2(s)} , Hg	1
Ag, AgCl _(s)		elekt.	(nas.)		
Elektroda proszk.	KCl _{aq}	klucz	KCl	Hg ₂ Cl _{2(s)} , Hg	2
Pt		elekt.	(nas.)		

W ogniwie 1 jako elektrodę wyprowadzającą stosowano elektrodę drugiego rodzaju otrzymaną metodą uproszczoną⁵)

(tzn. przez zanurzenie oczyszczonych drutów srebrnych na określony czas do roztworu chlorku żelazowego), w ogniwie 2 zastosowano elektrodę platynową. Doświadczenia prowadzono dla różnych proszków metalicznych (nikiel Raneya, miedź elektrolityczna rozdrobniona) oraz niemetalicznych (kontakty kobaltowo-torowe do syntezy Fischera-Tropscha, różne preparaty tlenku cynkowego). Zauważono, że potencjał elektrody proszkowej zasadniczo zmienia się w zależności od rodzaju elektrody wyprowadzającej. W dotychczasowych pracach jako elektrodę wyprowadzającą stosowano dla proszków metalicznych (i dla tlenku miedziowego) platynę pokrytą elektrolitycznie odpowiednim metalem. Natomiast dla proszków niemetalicznych stosowano czystą platynę. Zastąpienie platynowej elektrody wyprowadzającej przez elektrodę drugiego rodzaju srebro-chlorek srebra o budowie uproszczonej wykazało możliwość zastosowania tej elektrody jako elektrody wyprowadzającej w przypadku niemetalicznych substancji rozdrobnionych. Zastosowanie elektrod chlorosrebrnych do elektrod proszkowej pozwala na lepsze odróżnienie od siebie kontaktów tlenkowych o odmiennej aktywności katalitycznej niż w przypadku stosowania platynowych elektrod wyprowadzających. W tabelicy podano dla przykładu wartości potencjału elektrod proszkowych o fazach rozdrobnionych z dwóch różnych preparatów tlenku cynkowego w alkoholowym roztworze chlorku potasowego w stosunku do elektrody kalomelowej.

Tabela 2

substancja rozdrobniona	E (mV)					
	elekt. wyprow. Pt			elekt. wyprow. Ag, AgCl _(s)		
	1	2	3	4	5	6
numery prób						
ZnO (1)	+111,5	+98,0	+104,4	+12,8	+13,3	+17,4
ZnO (2)	-69,3	-75,3	-69,8	-17,3	-17,4	-12,8

Zastosowanie elektrody drugiego rodzaju o budowie uproszczonej jako elektrody wyprowadzającej do proszków metalicznych okazało się niemożliwe, ponieważ warstwa chlorku srebra na powierzchni tej elektrody zostaje zniszczona w toku pomiaru na skutek ubocznych reakcji elektrochemicznych zachodzących w ogniwie między proszkiem metalicznym a elektrodą chlorosrebrną.

Platynowa elektroda wyprowadzająca daje tu dobrze ustalające się i reprodukuje wartości potencjału elektrody proszkowej. Wskazuje to, że elektrody drugiego rodzaju o budowie uproszczonej dają dobre wyniki tylko w przypadku proszków niemetalicznych i mają ograniczone zastosowania. Pokrywanie elektrolityczne platyny metalem stanowiącym fazę rozdrobnioną nie wpływa na wartość potencjału elektrody proszkowej, jeśli roztwór zawiera jony tego metalu w dostatecznym stężeniu.

3. Zależność potencjału elektrody proszkowej od ilości proszku i stopnia zanurzenia w nim elektrody wyprowadzającej

Na proszkowej elektrodzie miedzianej sprawdzono wpływ ilości proszku w próbce oraz wpływ stopnia zanurzenia w proszku miedzianym pomiedziowanej elektrody wyprowa-

*) Pomiaru wykonał mgr Stanisław Zukowski.

dzającej*). Stwierdzono, że w granicach ilości proszku od sięgającej do otworka próbówki do minimalnej, zapewniającej tylko zanurzenie całkowite długiej na 3 mm elektrody wyprowadzającej (bez zetknięcia jej ze szkłem próbówki), ilość proszku nie wpływała na potencjał elektrody. Różnice nie przekraczały paru dziesiątych miliwolta, leżały więc w granicach dokładności i reprodukcji pomiaru. Roztworem był 0,5 m wodny roztwór siarczanu miedziowego.

Badanie wpływu zanurzenia przeprowadzono w ten sposób, że elektrodę wyprowadzającą otaczano proszkiem całkowicie, do połowy wysokości, do $\frac{1}{3}$ wysokości, stykano tylko jej koniec z proszkiem, pozostawiano o 1 mm ponad warstwą proszku. W pierwszych trzech przypadkach otrzymano wyniki identyczne, w przypadku tylko dotykania proszku elektrodą wyprowadzającą potencjał elektrody proszkowej wzrastał o ok. 0,5 mV, w braku zetknięcia potencjał elektrody skokowo wzrastał o 9 mV.

Wszystkie pomiary wykonano potencjometrem lampowym typu Radiometer PHM 3h w stosunku do kalomelowej elektrody nasyconej jako elektrody odniesienia. Pomiary punktu 1 wykonano w pokoju laboratoryjnym bez termostatowania, pomiary punktów 2 i 3 w pokoju termostatowym w temperaturze $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}$.

Otrzymano 19.III.55

Краткое изложение

Имея ввиду найти наилучший способ различения измельченных веществ при помощи порошкового электрода, исследована пригодность различных растворов электролитов, различных отводящих электродов и также степень их погружения в порошкообразных средах. Сделаны следующие выводы: 1) хорошие результаты получаются в случае применения растворов хлористого натрия и хлористого калия в воде и этаноле, 2) в некоторых системах является очень удобным применение электрода второго рода упрощенной конструкции и 3) степень погружения отводящего электрода в порошкообразной среде не влияет на результат потенциометрического измерения.

Summary

Looking for the best method of differentiating desintegrated substances by using powder electrode, usefulness of various solutions of electrolytes, of different leading out electrodes, and of the degree of their dipping have been investigated. It has been found that: (1) good results can be obtained by applying aqueous and ethanol solutions of potassium chloride and sodium chloride, (2) the second kind electrode of simplified construction can be used conveniently in some systems, and (3) the degree of surrounding the leading out electrode with the desintegrated phase has no influence on the results of the potentiometric measurement.

Literatura

1. W. Tomassi, *Roczniki Chem.*, **27**, 304 (1953)
2. W. Tomassi, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 603 (1953)
3. W. Tomassi, W. Palczewska, *Roczniki Chem.*, **28**, 499 (1954)
4. W. Palczewska, *Roczniki Chem.*, **29**, 594 (1955)
5. W. Tomassi, W. Jodzewicz, *Przem. Chem.*, **11(34)**, 129 (1955)

Errata

W zeszyte 7/1955 czasopisma wydrukowano częściowo mylnie I szpaltę pierwszej okładki (treści). Poczynając od 6 do 13 wiersza powinno być:

H. Konar — 10 lat przemysłu farmaceutycznego . . .	334
A. Lach — Dorobek przemysłu barwnikarskiego w okresie 10-lecia . . .	336

Z. Klonowski — Polski przemysł farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu . . .	340
K. Barański — Niektóre problemy surowcowe i ekonomiczne produkcji olefin gazowych dla syntezy chemicznej . . .	343
R. Dobrowolski — Problem syntyny w Polsce . . .	347

Barwniki do poprawiania odcienia

F. Kacprzak

Instytut Barwników i Półproduktów

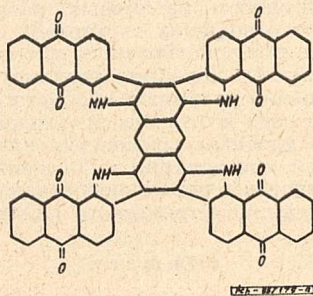
667.21—12

Omówiono przyczyny otrzymywania niejednorodnych odcieni przy produkcji różnych barwników. Barwniki bezpośrednie podzielono na grupy w zależności od temperatury absorpcji z kąpeli. Połączono analizę parametrów mających wpływ na uzyskane efekty farbiarskie oraz sposoby dobierania właściwych barwników do poprawiania odcienia złych partii produkcyjnych. Na podstawie wyników doświadczalnych wytypowano dla szeregu barwników komponenty do niuansowania. Nowością jest tu odstąpienie od klasycznego sposobu barwienia włókien celulozowych w temperaturze wrzenia, względnie w pobliżu tej temperatury i stosowanie indywidualnych temperatur w zależności od ustalonych optymalnych warunków.

Produkcja barwników syntetycznych jest procesem chemicznym, uzależnionym od szeregu czynników, jakie mają wpływ na przebieg reakcji, a w rezultacie tego na jakość otrzymywanego produktu, tzn. jego odcień i własności.

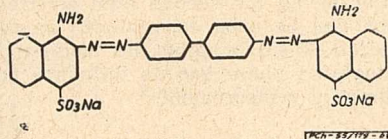
Na jakość barwników o składzie prostym, powstałych na skutek pojedynczych reakcji, wpływa mniej czynników, niż na związki bardziej złożone, wielocząłkowe. Analizując składy chemiczne poszczególnych grup, dochodzimy do wniosku, że najbardziej skomplikowaną budowę posiadają barwniki kadziowe, a szczególnie pochodne antracenu i dalszych wielocząłkowych węglowodorów aromatycznych.

Jako przykład powyższego może służyć wzór barwnika Khaki indantrenowe GG (Hoechst) ^{1, 2}.



Stosunkowo najprostszą budowę posiadają barwniki azowe, w skład których wchodzi pochodne benzenu i naftalenu.

Przykładem może tu być popularny barwnik, Czerwień Kongo, o wzorze:

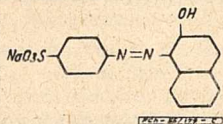


Prosty i łatwo wytłumaczalny proces powstawania barwników azowych kryje w sobie jednak bardzo często wiele trudności, towarzyszących ich produkcji. Znajduje to wyraz w końcowym efekcie, jakim jest odcień otrzymanego barwnika. Trudności te potęgują się wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki barwnika.

Wynika stąd to, że proces fabrykacyjny barwników monoazowych jest łatwiejszy do opanowania od produkcji barwników dis-, tris-, czy też tetrakis-azowych.

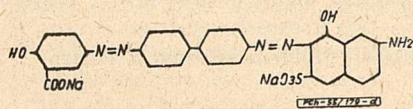
Obraz budowy i wielkości cząsteczek dają poniższe wzory:

1. Barwnik mono-azowy:



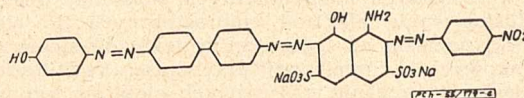
Oranż III (barwnik kwasowy) ^{3, 4}

2. Barwnik dis-azowy:



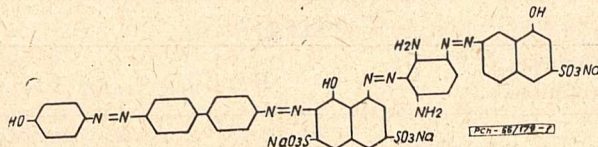
Brunat krezotynowy RC ^{5, 6}

3. Barwnik tris-azowy



Zieleń ciemna krezotynowa B ^{5, 4}

4. Barwnik tetrakis-azowy



Katechina bezpośrednia B ^{7, 8}

Widzimy więc, że pierwszy barwnik powstaje na skutek jednej tylko reakcji sprzęgania, podczas gdy produkcja drugiego wymaga połączenia tetrazobenzyny z kwasem salicylowym i drugi raz z kwasem Gamma. Trzeci natomiast barwnik jest wynikiem trzech indywidualnych reakcji sprzęgania, z których każda przeprowadzona jest w innym środowisku i w innej temperaturze. To samo odnosi się również do czwartego przykładowego barwnika, synteza którego składa się z 4 oddzielnych reakcji przeprowadzonych w odmiennych warunkach.

Łatwo jest z tego wyciągnąć wniosek, że błędy fabrykacji są tym trudniejsze do uniknięcia, im więcej reakcji obejmuje proces produkcyjny danego artykułu, tzn. im więcej parametrów i subtelności należy opanować. Można by też zaryzykować twierdzenie, że trudności fabrykacyjne są związane przy barwnikach azowych w pewnym stopniu z wielkością cząsteczki samego barwnika. Aczkolwiek nie należy tego uogólniać, to jednak potwierdza się to, obserwując pracę mniej doświadczonych chemików przy produkcji barwników.

Podobnie można by scharakteryzować niedociągnięcia fabrykacji barwników otrzymywanych na drodze kondensacji dwóch czy więcej aromatycznych produktów organicznych, jak barwniki stylbenowe, trójfenylooctanowe, azynowe, siarkowe, pochodne indyga czy antrachinonu i inne.

Barwniki azowe stanowią najliczniejszą grupę w swojej klasie towarowej. W przemyśle krajowym produkcja ich jest najbardziej rozwinięta, wytwarzane są bowiem we wszystkich grupach, na jakie je dzielimy wg praktycznego zastosowania. Produkuje się ich obecnie w kraju tysiące ton rocznie, w asortymencie sięgającym 200 indywidualnych związków. Należą one do jednej z niżej podanych grup użytkowych, jak bezpośrednie, kwasowe, kwasowo-chromowe, zasadowe, tłuszczowe i pigmenty. Poza tym do barwników azowych zalicza się wytwarzane na włóknie nierozpuszczalne barwniki lodowe. Biorąc pod uwagę, że pigmenty i barwniki tłuszczowe są nierozpuszczalne w wodzie, omawianie ich własności musi być potraktowane osobno. Natomiast wszystkie pozostałe barwniki azowe, jako rozpuszczalne w wodzie przy nastawianiu w fabryce na typ handlowy, są badane na koncentrację, odcień, rozpuszczalność i substancyjność (powinowactwo) w odniesieniu do włókien celulozowych czy proteinowych. Praktyka na tym odcinku uczy, że bardzo często przy sprawdzaniu gotowej partii barwnika okazuje się, że odbiega on w odcieniu od wzorca handlowego. O ile różnice te są nieznaczne, dostrzegalne tylko przez „wyspecjalizowane oko”,

partie takie są nastawiane na typ handlowy i na tym czynności fabrykacyjne uważa się za zakończone.

Bywają jednak wypadki, gdzie różnica w odcieniu jest wyraźna i musi być usunięta lub zmniejszona do dopuszczalnego minimum.

Poprawienie partii na drodze chemicznej jest już niemożliwe. Trudne jest też poprawienie złej partii na drodze fizykochemicznej, jak np. rozpuszczenie gotowego barwnika i oddzielenie części powodujących zmętnienie barwy lub kierunkową zmianę odcienia. Znanie są nieliczne wypadki tego rodzaju poprawiania odcienia nieudanej partii barwnika. Zabiegom takim towarzyszy zawsze duża strata barwnika, co w rezultacie okazać się może wprost nieopłacalne.

Trudność polega jeszcze na tym, że chcąc usunąć zło, trzeba znać przyczynę jego powstania. Jest to często dość trudne do ustalenia, a zwłaszcza przy barwnikach wielo-azowych lub innych grup o budowie złożonej, wielocząsteczkowej.

Przy barwnikach azowych zły odcień może być spowodowany przez:

- a) nieodpowiednie pH kąpeli, w jakiej następuje sprzęganie;
- b) niewłaściwą temperaturę sprzęgania (za niska — słabo sprzęga, za wysoka — powoduje rozkład dwuazowego związku);
- c) nieodpowiedni czas sprzęgania (są komponenty sprzęgające bardzo powoli, inne zaś bardzo szybko);
- d) źle dobrany stosunek komponentów (czasem wymagany jest nadmiar komponentu biernego, w innych znów wypadkach odwrotnie);
- e) procentowość używanych półproduktów;
- f) zanieczyszczenie półproduktów;
- g) reakcje poboczne (jeśli takie zachodzą dzięki zanieczyszczeniom półproduktów lub zmianie środowiska sprzęgania).

Wymienione wyżej przyczyny^{7,9)} oraz inne jeszcze czynniki, nie występujące już tak nagminnie, wpływają na to, że w fabrykach barwników azowych znaczny odsetek produkcji posiada niewłaściwy odcień, wymagający poprawienia, aby barwnik mógł być zakwalifikowany do sprzedaży jako zgodny z ustalonym wzorcem.

Rozwiązanie tego ważnego zagadnienia odnosi się do poprawienia odcienia partii barwnika, który nie jest zgodny z wzorcem. Dotychczasowy sposób dochodzenia do właściwego odcienia przez dodatek innych barwników tej samej grupy bez względu na ich własności, nie zawsze był szczęśliwym wyjściem. Mieszanie bowiem barwników uzależnione jest nie tylko od samych potrzeb czy wymagań kolorystycznych, ale głównie należy zwrócić uwagę, aby do niuansowania używać takich barwników, które by posiadały jednakową rozpuszczalność oraz jak najbardziej zbliżone wszystkie parametry barwienia, a ponadto jednakową zdolność wyciągania z kąpeli i zbliżoną odporność wybarwień na różnego rodzaju czynniki. Innymi słowami można by powiedzieć, że do niuansowania należy używać barwników jeśli już nie jednakowych, to przynajmniej o bardzo zbliżonych własnościach.

Biorąc pod uwagę, że produkcja barwników azowych stoi na pierwszym miejscu przed innymi grupami, postanowiono przyjść z pomocą przemysłowi na tym odcinku i opracować dla każdego wzorca handlowego barwniki dopuszczalne do poprawienia odcienia.

Na pierwszym miejscu postawiono barwniki bezpośrednie, używane w kraju w dużych ilościach przez przemysł bawełniany, jedwabniczy, zgrzebny, dziewiarski, a częściowo i wełniany oraz w garbarstwie i papiernictwie.

Praca niniejsza obejmuje na pozór zagadnienia proste, ale nie opisane w literaturze fachowej i dlatego poświęciłem temu wiele doświadczeń, aby przeanalizować je od strony naukowej, a jednocześnie chciałem powiązać wyniki badań z potrzebami i możliwościami przemysłu. Spośród wielu barwników selekcjonuje się najwłaściwsze, które poprawiają zły odcień produkowanego barwnika nie zmieniając w znaczeniu ujemnym charakteru macierzystego produktu.

Otrzymane wyniki wytypowania barwników do poprawiania odcienia nieodpowiednich partii poprzedzone były szeregiem żmudnych badań analitycznych i doświadczeń farbiarskich. Bazą doświadczalną stanowiły złe partie produkcyjne z Zakładów Przemysłu Barwników „Boruta” w Zgierzu, które oznaczono tam jako „referencje J”; pochodziły one z różnych lat okresu powojennego. A zatem nie były żadną przypadkowo-

ścią, lecz stanowiły właściwy materiał dla doświadczeń zaczerpnięty bezpośrednio z przemysłu.

Droga do wyników końcowych prowadziła przez szereg prac nad każdym barwnikiem, z których za podstawowe uważa się:

- a) Ustalenie warunków optymalnego barwienia z wykresem krzywych wyciągania barwników z kąpeli farbiarskiej. Stosowano metody podane w publikacji Laboratorium Kolorystycznego w Warszawie¹⁰⁾ oraz prace własne, wykonane nad analizą barwników w Zakładzie Stosowania Barwników J. B. i P. dotychczas nie publikowane, a przeznaczone do druku w ramach specjalnego wydawnictwa PWT²⁰⁾. Oznaczenie pozostałości barwnika w kąpeli farbiarskiej po wybarwieniu wykonywano kolorymetrycznie na aparacie typu „Visomat”.
- b) Ustalenie stopnia rozpuszczalności dla każdego barwnika badanego.
- c) Sprawdzenie trwałości wybarwień i określenia ich w stopniach zarówno dla barwnika wzorcowego, jak i wybranych do niuansowania oraz z partii o wadliwej produkcji. Badania przeprowadzono wg sposobów publikowanych^{11, 21)}.
- d) Wykonanie wybarwień porównawczych barwnika wzorcowego i niuansowanego oraz ustalenie ich mocy. W tym wypadku postępowano zgodnie z normą: „PN/C-04700. Barwniki bezpośrednie. Barwienie porównawcze”.
- e) Sprawdzenie zabarwienia efektów z innych włókien, jak wełny, jedwabiu naturalnego, octanu celulozy, steelonu przed i po niuansowaniu.
- f) Oznaczenie czystości barwy za pomocą aparatury fizyko- optycznej.

Część doświadczalna

Od dawna było przyjęte, że barwniki bezpośrednie najlepiej zabarwiają włókna roślinne w pobliżu temperatury wrzenia. W tej temperaturze miało następować najintensywniejsze pochłanianie barwnika przez włókno. Czasami dla otrzymania jaśniejszych kolorów zalecano temperaturę od 40° — 70°C w zależności od intensywności wybarwienia, natomiast pełne i ciemne wybarwienia wykonywane były z reguły w temperaturze jeśli już nie całkowitego wrzenia, to przynajmniej w jej bliskości^{6, 13)}. Takie metody barwienia podają również ostatnie krajowe publikacje książkowe z zakresu farbiarstwa barwnikami bezpośrednimi¹²⁾. Tymczasem skrupulatne badania naukowe dowodzą, że absorpcja barwnika przez włókno celulozowe jest różna nie tylko w czasie, ale i w temperaturze. Różne barwniki bezpośrednie są w różnym stopniu absorbowane przez włókna w jednej i tej samej temperaturze. Niektóre z nich osiągają swoje maksimum wyciągania już przy 40°C, inne znów przy 60°C, 80°C, 90°C, czy wreszcie spora ich grupa wymaga temperatury wrzenia. Analizując optymalne warunki barwienia przy uwzględnieniu parametru temperatury, daje się łatwo zauważyć, że barwniki bezpośrednie w odniesieniu do włókien celulozowych mają swoje maksimum absorpcji w różnych temperaturach.

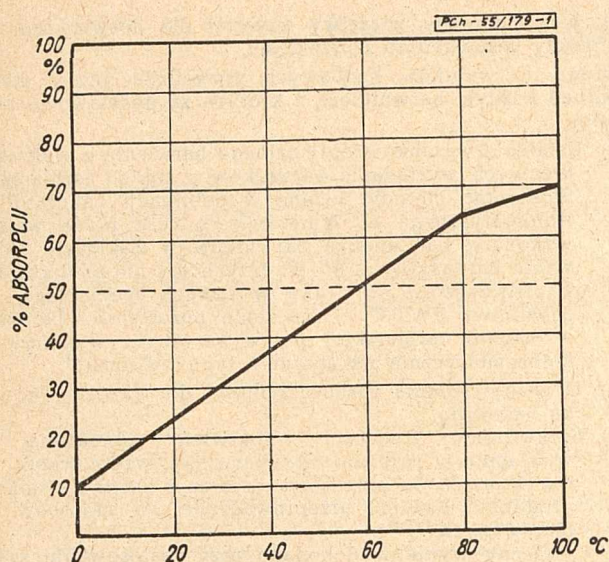
Biorąc powyższe pod uwagę, można podzielić barwniki bezpośrednie na dwie zasadnicze grupy, a mianowicie:

- I — Wymagające temperatury wrzenia dla uzyskania maksimum absorpcji.
- II — Mające maksimum absorpcji w temperaturze poniżej 90°C.

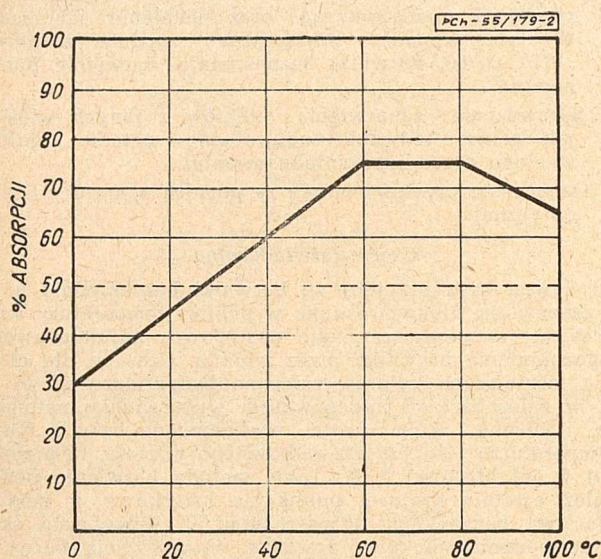
Charakterystykę tych barwników podano na rys. 1 i 2.

Podział barwników na dwie powyższe grupy jest jeszcze może za ogólny, nie mniej jednak jest konieczny i musi być brany pod uwagę wszędzie tam, gdzie ma się do czynienia z mieszaniem barwników, a więc przy ustalaniu receptury farbiarskiej, zestawianiu mieszanek barwników, czy też poprawianiu odcienia i nastawianiu na wzorec fabryczny przy produkcji.

Biorąc pod uwagę optymalne warunki temperatury barwienia można by podzielić omawiane barwniki nie na dwie, a na więcej grup, np. 4 czy 5, ale w pracach tych uważałem podział na dwie grupy za praktyczny i wystarczający, skoro weźmie się pod uwagę, że obejmują one przeważnie barwniki krajowe, asortyment których nie składa się ze wszystkich znanych barwników bezpośrednich.



Rys. 1. Krzywa powinowactwa barwników I grupy



Rys. 2. Krzywa powinowactwa barwników II grupy

Analizując dokładnie optymalne temperatury absorpcji, jak 40°, 60°, 80° i 100°C stwierdziłem, że granice maksymalnej absorpcji nie załamują się gwałtownie (przy 40 czy 60°C), lecz przebiegają łagodnie i spadają powoli. Dlatego zmieszanie barwników o podobnych własnościach nie będzie miało złego skutku w praktyce farbiarskiej.

Pierwsza grupa barwników zwiększa swoją zdolność wyciągania z kąpieli wraz ze wzrostem temperatury osiągając maksimum w pobliżu lub przy samym wrzeniu.

Druga grupa barwników posiada to maksimum poniżej temperatury wrzenia, a praktycznie biorąc, nie przekracza 90°C. Barwniki te po osiągnięciu maksymalnej temperatury absorpcji zmniejszają swoje powinowactwo przy dalszym wzroście temperatury. Trzeba dodać, że niektóre z nich zwiększają powoli swoją substantywność do włókna wraz ze wzrostem temperatury, a po osiągnięciu maksimum absorpcji zachowują tę zdolność w pewnych granicach przy dalszym wzroście temperatury.

Są też przykłady inne, gdzie osiągnięcie maksimum stanowi punkt zwrotny i przy wzroście temperatury substantywność barwnika do włókna maleje. W każdym bądź razie druga grupa barwników ma swoje maksimum absorpcji wyraźnie poniżej temperatury wrzenia, a przy 95 — 100°C absorbują gorzej od barwników zaliczonych do I grupy.

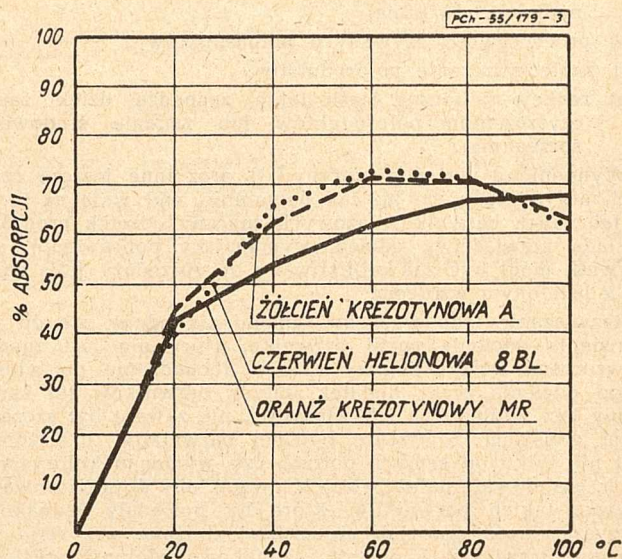
W dalszej części pracy podaje się szereg przykładów z barwnikami przepracowanymi. Przykłady te są wyjęte z całego szeregu opracowań, jakimi objęto wszystkie barwniki bezpośrednie, wytwarzane obecnie przez przemysł krajowy.

Dla każdego barwnika bezpośredniego, produkowanego w kraju na skalę przemysłową, wytypowałem najmniej 2 barwniki, jakie można będzie używać do poprawiania odcienia produkowanej partii, jeśli odcień jej nie jest zgodny z ustalonym wzorcem. W szczególnych wypadkach wybrano 3 barwniki lub nawet 4 do ewentualnego niuansowania partii macierzystych. Wyboru barwników dokonałem drogą selekcji spośród wielu innych, jakie wchodziły w rachubę ze względu na odcień.

Przy doborze barwników kierowano się nie tylko potrzebami kolorystycznymi, ale brano pod uwagę wszystkie własności i trwałość barwników wchodzących w rachubę. Wybrano te, które posiadały trwałość i własności najbardziej zbliżone do barwnika macierzystego. Poza tym zwracano uwagę, aby wybrany barwnik był w kraju produkowany, a w rzadszych wypadkach uciekano się do barwników pochodzących z importu.

Na rys. 3 przedstawiono krzywą absorpcji barwników nadających się do niuansowania. Rys. 4 daje przykłady barwników, których nie należy stosować w praktyce, mimo że metoda „majsterska”, która uwzględniała tylko wymagany odcień, pozwala na to.

Stosowanie dodatku 5 — 10% barwnika o różnym przebiegu krzywych barwienia daje wypadkową nierówną i barwnik taki nie powinien być używany do barwienia włókien mieszanych o różnej absorpcji, względnie do zestawiania przepisów farbiarskich, gdzie wymagane jest, aby wszystkie składniki możliwie równo wyciągały z kąpieli na włókno.



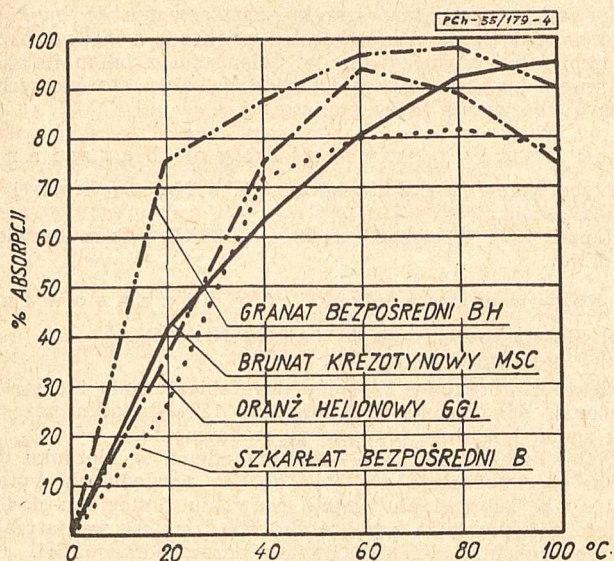
Rys. 3. Barwniki nadające się do niuansowania

Oczywistą jest rzeczą, że i w tym wypadku nie można było dokonać idealnego doboru barwników, ale różnice jakie mogą istnieć między wybranymi leżą w granicach tolerancji farbiarskiej.

Podział barwników bezpośrednich na grupy w zależności od sposobu wyciągania z kąpieli

I Grupa — maksimum wyciągania w temp. 100°C.

1. Oranż krezotynowy MR
2. Oranż krezotynowy trw. S
3. Brunat bezpośredni 5G
4. Brunat krezotynowy MSC
5. Katechina bezpośrednia B
6. Brunat helionowy G
7. Brunat helionowy BRS
8. Szkarłat krezotynowy trw. 4BS
9. Czerwień krezotynowa trw. F
10. Bordo krezotynowe BG
11. Fiolet bezpośredni N
12. Fiolet krezotynowy ciemny
13. Błękit helionowy RL



Rys. 4. Barwniki nie nadające się do niuansowania

14. Błękit helionowy BL
15. Błękit helionowy 4GL
16. Zielen siriusowa śwtrw. BB
17. Czerwień helionowa 6BLL (odpowiednik Chlorantinlichtrot 6BLL)

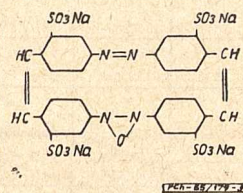
III Grupa — maksimum wyciągania w temp. 60 — 80°C

1. Chryzofenina G
2. Żółcień helionowa 5G (Siriuslichtgelb 5G)
3. Żółcień krezotynowa A
4. Żółcień helionowa B
5. Żółcień helionowa BR
6. Żółcień helionowa R (Siriuslichtgelb R)
7. Oranż bezpośredni G
8. Oranż bezpośredni R
9. Oranż helionowy GGL
10. Oranż helionowy GRL
11. Oranż helionowy 3R
12. Szkarłat bezpośredni B
13. Czerwień Kongo
14. Benzopurpuryna 4B
15. Benzopurpuryna 10B
16. Róż krezotynowy 3B
17. Czerwień helionowa 8BL
18. Rubin siriusowy R
19. Bordo krezotynowe HW
20. Fiolet krezotynowy R
21. Fiolet siriusowy BB
22. Granat bezpośredni BH
23. Błękit krezotynowy RW
24. Błękit krezotynowy 2B
25. Błękit krezotynowy 3B
26. Błękit krezotynowy czysty
27. Błękit krezotynowy 6B
28. Zielen krezotynowa B
29. Zielen krezotynowa ciemna B
30. Brunat krezotynowy RC
31. Brunat helionowy B
32. Szarzeń helionowa L
33. Szarzeń krezotynowa HW
34. Czern Meta
35. Czern Dazo RW
36. Czern na sztuczny jedwab CA
37. Czern na sztuczny jedwab G
38. Czern krezotynowa FF

Żółcień krezotynowa A

Otrzymuje się przez kondensację 4 części kwasu p-nitroto-lueno-o-sulfonowego w środowisku stężonego NaOH.

Posiada wzór strukturalny:



Schultz Nr 703

Odpowiedniki: Priamoj żółtyj K (ZR) *)
 Benzoechtgelb A (Bayer)
 Columbiaechtgelb AW (Wolfen)
 Curcumin S (J. G.)
 Diaminechtgelb A (Cassella)
 Direktgelb T (Ciba)
 Sonnengelb 2G (Sandoz)
 Chlorazol Yellow GS (JCJ)
 Jaune Diazol solide A (Francolor)
 Giallo diretto solido A (ACNA)
 Prima žlt G (CSR)

Stosowany w przemyśle włókienniczym¹³⁾, papierniczym¹⁴⁾ i skórzonym¹⁵⁾.

Warunki optymalnego barwienia

Wybarwienie 2% w kąpieli (1:40), zawierającej 20% Na₂SO₄ kryst. (bez sody).

Temperatura barwienia 60°C. Czas 60 min.

Wybrane barwniki do niuansowania

- a) Żółcień helionowa BR (Schultz Nr. 935),
- b) Oranż krezotynowy MR (Schultz Nr. 706).

Dla ożywienia i zmiany odcienia w kierunku czystej żółci dodaje się Żółcień helionowej BR w maksymalnej ilości 8% całej substancji barwnika. Większy dodatek Żółcień BR zmienia własności poprawianego barwnika w odniesieniu do zabarwiania efektów z jedwabiu naturalnego i włókien syntetycznych, jak np. steelon oraz wpływa ujemnie na stopień rozpuszczalności.

Oranż krezotynowy MR służy do zmiany odcienia w kierunku czerwieni. Stosowany być może do partii zielenszych i brudniejszych. Maksymalny dodatek wynosi 7%. Większy zmienia widocznie własności barwnika w odniesieniu do zabarwiania włókien wełnianych.

Inne bezpośrednie barwniki żółte czy pomarańczowe, z produkowanych w kraju, różnią się znacznie właściwościami od macierzystego — Żółcień krezotynowa A i nie wchodzi w rachubę jako komponenty do poprawiania odcienia.

Wyciąganie barwników z kąpieli (patrz rysunek 5).

Krzywa dla Żółcień krezotynowej A wskazuje, że maksymalna absorpcja barwnika zachodzi w temperaturze 60 — 70°C, co jest dodatnią cechą w odniesieniu do barwienia włókien celulozowych i skóry. Biorąc pod uwagę, że barwniki użyte do niuansowania przy temperaturze 80°C ciągną nadal intensywnie, a zdolność zasadniczego barwnika maleje, należy przestrzegać ustalonych optymalnych warunków barwienia, tj. 60 minut w temperaturze 60°C. Ewentualnie powstałe różnice przy zastosowaniu wyższej temperatury nie mają praktycznego znaczenia kolorystycznego (porównaj tablice 1 i 2).

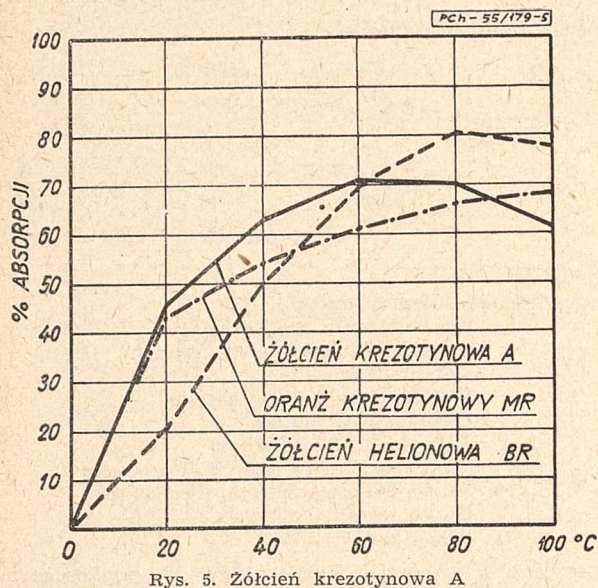
Żółcień helionowa BR użyta do niuansowania Żółcień krezotynowej A polepsza trwałość na światło, prasowanie, alkalia i kwasy. Nie obniża trwałości na takie czynniki, jak woda, pranie i pot. Oranż MR może polepszyć trwałość na światło, wodę, pranie i alkalia. Inne różnice w trwałości nie mają praktycznego znaczenia przy używaniu komponentów w procentach podanych wyżej.

Wniosek

Ustalono warunki optymalnego barwienia, uzyskiwany efekt kolorystyczny, zabarwianie innych włókien oraz uzyskiwane

*) ZR = barwnik ZSRR

trwałości wybarwień wskazują, że do niuansowania Żółcieni krezotynowej A może być użyty jeden z barwników, jak: Żółcień helionowa BR lub Oranż krezotynowy MR.



Tablica 1. Zabarwianie innych włókien

Barwnik	Wełna	Jedwab natur.	Jedwab octan.	Steelon
Żółcień krezotynowa A	3–4 odcień kremowy	2–3 odcień normalny	4–5 mało widoczne	4 zieleni
a) z dodatkiem Żółci BR	3–4 odcień czystszy	2–3 odcień zieleni	4–5 mało widoczne	3–4 zieleni
b) z dodatkiem Oranżu MR	3–4 odcień kremowy	2–3 odcień normalny	4–5 mało widoczne	3–4 odcień normalny

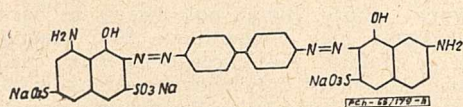
Tablica 2. Porównanie trwałości wybarwień

Barwniki	Światło	Woda	Pranie 40°C	Pot	Prasowanie	Alk.	Kwasy	Chlor
Żółcień krezot. A	3	4	3	3–4	4	2	4–5	4
a) Żółcień hel. BP	6	3	3	3	3–4	4	4	4
b) Oranż krezot. MR	4	3	3–4	3	3	3	3	3–4
Średnia po zniuansowaniu:								
a)	3–4	3–4	3	3–4	4	2–3	4	4
b)	3–4	4	3	3–4	4	2–3	4	4

Granat bezpośredni BH

Jest to barwnik dis-azowy otrzymywany przez połączenie tetrazowanej benzydiny z jednej strony z kwasem H, a z drugiej z kwasem Gamma w środowisku alkalicznym.

Posiada wzór budowy:



Schultz Nr. 393

Odpowiedniki: Priamoj diazoczerwony S (ZR)
Benzoschwarzblau BH (By)
Chloraminschwarz BH (Sandoz)
Diaminschwarz BHM (Cassella)
Diazoschwarz BHN (I. G.)
Diphenylblauschwarz GHS (Gy)
Melantherin BH (Ciba)
Sambeschwarz BH (I. G.)
Triazoldunkelblau BH (Wolfen)
Chlorazol Black BHS (JCJ)
Noir diazol BH (Francolor)
Diazonero solido BH (ACNA)
Prima čern BH (ČSR)

Barwnik ten znajduje szerokie zastosowanie do barwienia włókien celulozowych (bawełna i wiskoza), zarówno bezpośrednio, jak i zduwazowany w połączeniu z betanftolem¹³. Używany jest również w farbiarstwie skór chromowych¹⁵ oraz do barwienia masy papierowej¹⁴.

Warunki optymalnego barwienia

Wybarwienie 2% z dodatkiem 20% Na₂SO₄ kryst. i 1% Na₂CO₃ kalc.

Kąpiel 1:40. Temperatura 70° — 80°C. Czas barwienia 45 minut.

Wybrane barwniki do niuansowania

a) Błękit krezotynowy 2B (Schultz Nr. 385)

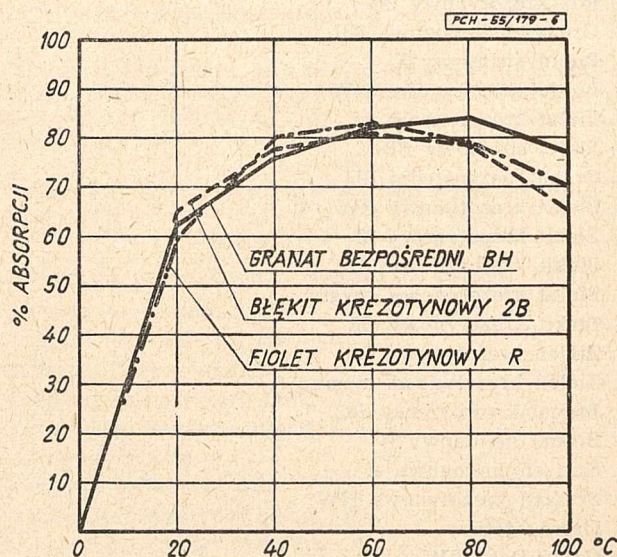
b) Fiolet krezotynowy R*).

Błękit krezotynowy 2B służy do niebieszczenia i ożywiania odcienia. Zabarwianie efektów przy 15% dodatku pozostaje bez zmian i tę ilość przyjęto za maksymalną.

Fiolet krezotynowy R — zmienia odcień w kierunku czerwieni i jednocześnie pogłębia go. Ze względu na wyraźne zmiany w zabarwianiu wełny, jedwabiu i steelonu dodatek fioletu nie powinien przekraczać 5%, co jest wystarczające do poprawiania odcienia Granatu bezpośredniego BH.

Wyciąganie barwników z kąpeli

Na rys. 6 podano krzywą absorpcji z kąpeli Granatu BH oraz barwników wybranych do poprawiania jego odcienia.



*) Barwnik otrzymany — kw. metanilowy + p-krezydyna + kwas — J.

Błękit 2B ma podobną krzywą wyciągania do barwnika zasadniczego, a mianowicie: w temp. od 20° do 80°C. W wyższej temperaturze następuje spadek wyciągania, wprowadzie nie równomierny, ale doświadczenia farbiarskie potwierdzają, że nie ma to znaczenia praktycznego w odniesieniu do barwnika zniuansowanego.

Krzywa fioletu przebiega nieco odmiennie, a szczególnie powyżej 80°C, ale nie ma to wpływu na odcień końcowy, gdyż optymalne warunki barwienia przewidują temperaturę barwienia dla granatu 70 — 80°C (patrz tablica 3 i 4).

Tablica 3. Zabarwianie innych włókien (efektów)

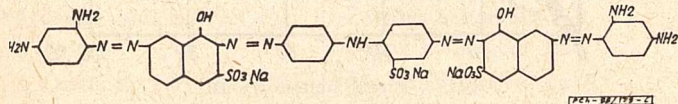
Barwnik	Wełna	Jedwab natur.	Jedwab octan.	Steelon
Granat bezpośredni BH	3—4 odcień czerwien- szy	2—3 odcień fiolet	5 prakt. biały	3—4 odcień fiolet
a) z dodatkiem Błękitu krezotynowego 2B	3—4 odcień fiolet	2—3 odcień fiolet	5 prakt. biały	3—4 odcień fiolet
b) z dodatkiem Fioletu krezotynowego R	3 odcień czer- wieńszy	2—3 odcień czer- wieńszy	5 prakt. biały	3 odcień czer- wieńszy

Przy użyciu błękitu do niuansowania obniża się o 0,5 stopnia trwałość na światło i wodę, pozostałe trwałości pozostają bez zmiany. Przy użyciu fioletu nie zachodzą zmiany w tabeli trwałości.

Wniosek. Niuansowane partie Granatu bezpośredniego BH przy pomocy Błękitu 2B nie mogą być używane do dwuazowania. Mogą być użyte do barwienia wiskozy, gdzie trwałości są wyższe od uzyskiwanych na bawełnie.

Czerń na sztuczny jedwab CA

Jest to bezpośredni barwnik tetrakis-azowy, otrzymywany przez sprzęgnięcie dwuazowego kwasu FC (kw. 4,4'-dwufenylo-dwuamino-3-sulfonowy) z 2 cz. kwasu Gamma (dwustronnie). Otrzymany produkt jest powtórnie dwuazowany i sprzęgnięty z 2 cz. m-fenyleneodwuaminy.



Odpowiedniki wzgl. marki podobne:

Benzonerol ABS (By)
Cotonerol AB (Wolfen)
Kunstseidenschwarz CA (Ciba)
Chlorazol Black GFS (JCJ)
Noir diazol solide JRA (Francolor)
Nero diretto solido SA (ACNA)

Zastosowanie do barwienia włókien wiskozowych.

Warunki optymalnego barwienia

Moc wybarwienia 20% w kąpieli 1:40, zawierającej 20% Na₂SO₄ kryst. i 20% Na₂CO₃ kalc. Temperatura 80°C. Czas 60 minut.

Tablica 4. Porównywanie trwałości wybarwień

Barwniki	Światło	Woda	Pranie 40°C	Pot	Prasowanie	Alk.	Kwasy	Chlor
Granat bezpośredni BH	3—4	3—4	3—4	3	2—3	4	3—4	1—2
a) Błękit krezotynowy 2B	1—2	2—3	3	3	2—3	3—4	4	1
b) Fiolet krezotynowy R	3—4	2—3	2—3	3	4	3—4	4	1
Średnio po zniuansowaniu:								
a)	3	3	3—4	3	2—3	4	3—4	1—2
b)	3—4	3—4	3—4	3	2—3	4	3—4	1—2

Wybrane barwniki do niuansowania

- Czerń krezotynowa FF (Schultz Nr. 628)
- Czerń na sztuczny jedwab G (Schultz Nr. 691)
- Błękit helionowy BL (patrz niżej).

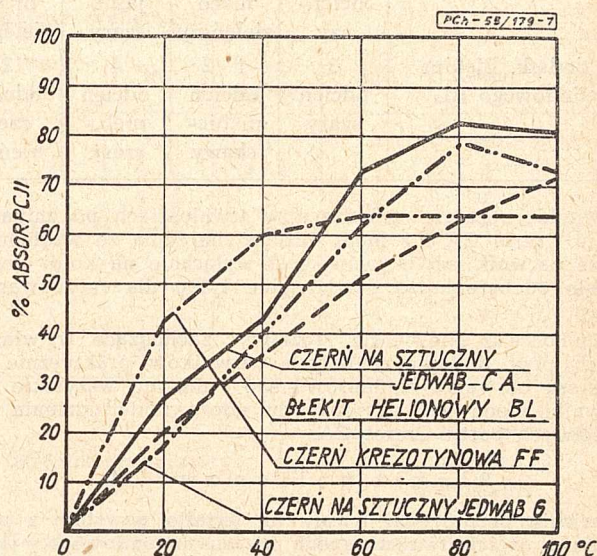
Czerń FF — użyta do niuansowania zmienia odcień na czerwony. Dopuszczalna ilość do niuansowania wynosi 15% barwnika. Przy tej ilości zabarwienie różnych włókien powstaje bez zmian.

Czerń G — stosuje się do zmiany odcienia w kierunku zielonego. Ze względu na znacznie gorszą rezerwę jedwabiu octanowego maksymalny dodatek nie powinien przekraczać 8% barwnika.

Błękit BL — służy do zniebieszczenia odcienia, przy czym wybarwienia zyskują na czystości. Maksymalny dodatek wynosi 10% i jest wystarczający do poprawiania znacznych odchyleń w odcieniu. Na zabarwianie efektów błękit nie wpływa.

Wyciąganie barwników z kąpieli

Krzywe absorpcji podano na rys. 7.



Rys. 7. Czerń na sztuczny jedwab CA

Krzywa dla Czerni na sztuczny jedwab G jest podobna do barwnika zasadniczego. Maksymalne wyciąganie następuje w temperaturze 80°C; powyżej następuje spadek.

Czerń FF osiąga swoje maksimum już w temperaturze 60°C i utrzymuje się na jednym poziomie aż do wrzenia. Utrzymanie jednakowego wyciągania w tak dużej rozpiętości temperatur gwarantuje otrzymywanie wybarwień o identycznym odcieniu.

Krzywa absorpcji dla Błękitu „BL” wzrasta bardzo równomiernie w temperaturze 20 — 100°C. Przy wrzeniu osiąga swoje maksimum. Słabsze wyciąganie z kąpieli błękitu nie wpływa ujemnie na odcień, gdyż krzywa niuansatora i barwnika zasadniczego w temperaturze 60 — 80°C są równoległe, a zatem ilości zaabsorbowane będą proporcjonalne.

W wypadku barwienia w temperaturze wyższej niż 85°C wybarwienia mogą posiadać odcień nieco bardziej niebieski

ze względu na większą absorpcję błękitu w tych temperaturach. Praktycznie rzecz biorąc przy kolorach czarnych będzie to dla gołego oka mało widzialne (tablice 5 i 6).

Tablica 5. Zabarwianie innych włókien (efektów)

Barwnik	Wełna	Jedwab natur.	Jedwab octan.	Steelon
Czerń na sztuczny jedwab CA	3 odcień popielaty	1–2 odcień czerwienizy	4 odcień szary	2 odcień czerwony
a) z dodatku. Czerni krez. FF	3 odcień czerwienizy	1–2 odcień czerwienizy	4 odcień szary	2 odcień czerwony
b) z dodatku. Czerni G	3 odcień zielenszy	1–2 odcień nieco zielenszy	4 odcień jasno szary	2 odcień nieco zielenszy
c) z dodatku. Błękitu helionowego BL	3 odcień szary	1–2 odcień niebieskawym	4 odcień niebieskawym	2 odcień czerwienizy

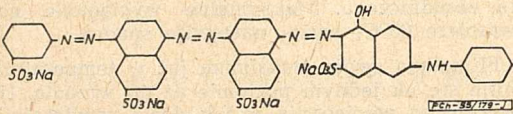
Niewielkie różnice zachodzące w trwałościach po zniuansowaniu Czerni CA nie mają dużego znaczenia ze względu na to, że barwnik ten używany jest wyłącznie na kolor czarny i małe odchylenia są dostrzegalne tylko dla rutynowanego oka.

Wniosek Niewielkie różnice, zachodzące w własnościach przy dodaniu podanych barwników praktycznie nie pogorszą barwnika zniuansowanego i dlatego wszystkie trzy barwniki mogą być używane do poprawiania odcienia niewłaściwych partii Czerni CA.

Błękit helionowy BL

Barwnik bezpośredni trwały na światło powstaje z połączenia 1 części dwuazowanego kwasu metanilowego i 1 cz. kwasu Clevé. Otrzymany związek dwuazuje się i sprzęga z kwasem Clevé. To połączenie jest znów dwuazowane i sprzęgnięte z kwasem fenylo-J w środowisku alkalicznym.

Posiada wzór budowy:



- Odpowiedniki: Chlorantinlichtblau 2GL (Ciba)
Diphenylechtblau 2GL (Gy)
Siriuslichtblau B (By)
Solarblau GB (Sandoz)
Solantine Blue 2GL (JCJ)
Bleu diazol lumière B (Francolor)
Bleu eliamine GL (ACNA)

Stosowany w farbiarstwie włókienniczym i papiernictwie.

Tablica 6. Porównywania trwałości wybarwień

Barwnik	Światło	Woda	Pranie 40°C	Pot	Prasowanie	Alk.	Kwasy	Chlor
Czerń na szt. jedwab CA	4–5	4	2–3	4	3–4	4–5	3–4	1
a) Czerń krezotyn. FF	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3	3–4	1
b) Czerń na szt. jedw. G	3	3	3	3	3	4	3	1
c) Błękit helion. BL	5	3	3	3–4	3	4	3–4	1–2
Średnio po zniuansowaniu								
a)	4	3–4	3	4	3–4	4	3–4	1
b)	4	3–4	2–3	3–4	3–4	4–5	3–4	1
c)	4–5	3–4	2–3	4	3–4	4–5	3–4	1

Warunki optymalnego barwienia

Wybarwienie o mocy 2% wykonano w kąpieli 1:40 z dodatkiem 20% Na₂SO₄ kryst. (bez sody). Temperatura 95° — 100°C w czasie 60 minut.

Wybrane barwniki do niuansowania

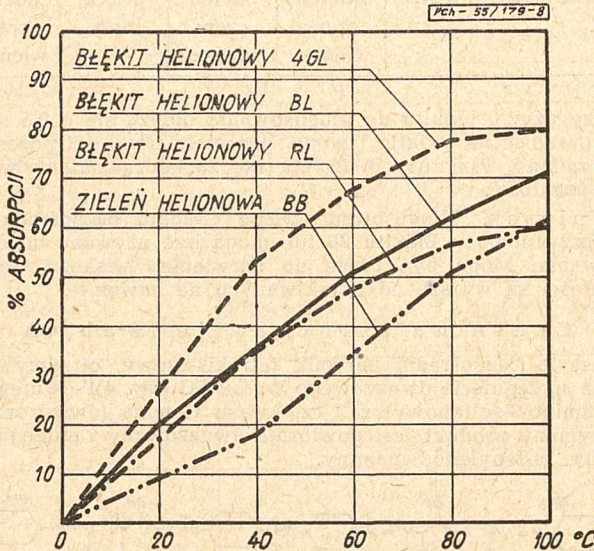
- a) Błękit helionowy 4GL*)
b) Błękit helionowy RL (Schultz 617)
c) Zielen helionowa BB (Siriuslichtgrün BB).

Błękit 4GL zmienia odcień barwnika zasadniczego w kierunku zieleni. Do wyraźniejszych zmian w odcieniu należy użyć do 15% niuansatora. Wybarwienia stają się intensywniejsze i czystsze. Radykalniej zmienia odcień Zieleni helionowa BB, której maksymalna ilość nie może przekraczać 6%, gdyż przy większym dodatku intensywniejsze zabarwienie innych włókien staje się widoczne.

Błękit RL — poprawia odcień w kierunku czerwieni. Dopuszczalna ilość może wynosić 15%.

Krzywe wyciąganie barwników z kąpieli

Rysunek 8 obrazuje przebieg wyciągania z kąpieli barwnika zasadniczego i wybranych niuansatorów. W temperaturze od 40 do 100°C nachylenie krzywych Błękitu helionowego BL oraz marki 4GL i Zieleni BB są do siebie prawie równoległe.



Rys. 8. Błękit helionowy BL

Różnica krzywych dla barwnika macierzystego i Błękitu RL powstaje w 80°C, ale nie jest ona duża. Wyciąganie barwników wzrasta proporcjonalnie, wskutek czego odcienie wybarwień, otrzymane barwnikiem poprawionym w różnych temperaturach, winny być podobne. Maksymalne wyciąganie dla wszystkich niuansatorów następuje w temp. 95° — 100°C, co odnosi się również do barwnika zasadniczego. Podane własności absorpcji barwników, wybranych do niuansowania sta-

*) Otrzym. — 2,5-dwusulfoanilina + kwas Clevé + α-naftyloamina + kwas fenylo-J.

Tablica 7. Zabarwianie innych włókien (efektów)

Barwnik	Wełna	Jedwab natur.	Jedwab cotan.	Steelon
Błękit helionowy BL	3 fiolet-granat	1-2 granat	4-3 mało widoczny	2 granat
a) z dodatkiem Błękitu helion. 4GL	3 fiolet-granat	1-2 żywszy	4-5 jak wyżej	2 żywy
b) z dodatkiem Błękitu helion. RL	3 fiolet-granat	1-2 fiolet	4 niebieskawe	2 ciemniejszy
c) z dodatkiem Zieleni helion. BB	3 zieleńszy	1-2 nieco zieleńszy	4-5 mało widoczne	2 nieco zieleńszy

nowią gwarancję dla otrzymywania wybarwień o odcieniu zgodnym z wzorcem (patrz tablice 7 i 8).

Przy wszystkich trzech wariantach nie zachodzą godne uwagi zmiany w trwałościach, poza przypadkiem trwałości na chlor dla barwnika zniuansowanego za pomocą Zieleni BB.

Wniosek. Podane własności i trwałości barwników wybranych upewniają, że nadają się one do poprawiania odcienia przy Błękitie helionowym BL.

—o—

Postępując analogicznie wytypowano dla wszystkich barwników bezpośrednich barwniki nadające się do poprawiania odcienia partii niezgodnych z wzorcem.

Ogółem zbadano 43 barwniki. Poza opisanymi przykładami dla 4 barwników podano w tablicy 9 najważniejsze barwniki bezpośrednie i dobrane do nich niuansatory.

U w a g i k o ń c o w e

Na zakończenie pragnę podać swoje uwagi odnośnie literatury. Trzeba stwierdzić, że literatura fachowa poruszonego zagadnienia nie omawia, a przynajmniej nie udało mi się spotkać wzmianki o poprawianiu odcienia. Nie omawiają rów-

Tablica 8. Porównanie trwałości wybarwień

Barwnik	Światło	Woda	Pranie 40°C	Pot	Prasowanie	Alk.	Kwasy	Chlor
Błękit helionowy BL	5	3	3	3-4	3	4	4	1-2
a) Błękit helionowy 4GL	5	3	3	3-4	3-4	5	4	1
b) Błękit helionowy RL	5-6	3	2-3	3-4	3	4	4	1
c) Zieleni helionowa BB	5	3	2-3	3-4	3-4	4	4	4-5
Średnio po zniuansowaniu:								
a)	5	3	3	3-4	3-4	4-5	4	1-2
b)	5-6	3	3	3-4	3	4	4	1-2
c)	5	3	3	3-4	3	4	4	2

Tablica 9

Barwnik macierzysty	Barwnik do poprawiania odcienia (niuansator)	Barwnik macierzysty	Barwnik do poprawiania odcienia (niuansator)
1. Chryzofenina G	Żółcień siriusowa śwtrw. 5G Oranż helionowy 3R	12. Zieleni krezotynowa B	Chryzofenina G Żółcień krezotynowa A Błękit krezotynowy 3B Zieleni ciemna krezotynowa B
2. Oranż helionowy GGL	Żółcień helionowa BR Oranż helionowy 3R	13. Br nat bezpośredni 5G	Oranż bezpośredni G Czerwień krezotynowa trwała F Brunat krezotynowy MSC Zieleni krezotynowa B
3. Oranż krezotynowy MR	Żółcień krezotynowa A Oranż krezotynowy trwały S	14. Brunat helionowy BRS	Oranż helionowy 3R Brunat helionowy B Szarzeń helionowa L
4. Szkarłat krezotynowy trw. 4BS	Oranż krezotynowy trwały S Bordo krezotynowe J	15. Brunat krezotynowy RC	Czerwień krezotynowa trwała F Brunat bezpośredni 5G Fiolet krezotynowy ciemny Granat bezpośredni BH
5. Benzopurpuryna 4B	Czerwień Kongo Benzopurpuryna 10B	16. Katechina bezpośrednia B	Brunat bezpośredni 5G Fiolet bezpośredni N Zieleni bezpośrednia B
6. Czerwień krezotynowa trw. F	Szkarłat bezpośredni B Bordo krezotynowe BG	17. Szarzeń helionowa L	Błękit helionowy 4GL Błękit helionowy RL Czerń na sztuczny jedwab CA
7. Czerwień helionowa 8BL	Oranż helionowy 3R Rubin siriusowy R	18. Czerń krezotynowa FF	Szarzeń helionowa L Błękit helionowy RL Czerwień Kongo
8. Bordo krezotynowe BG	Czerwień krezotynowa trwała F Bordo krezotynowe J Bordo krezotynowe HW Fiolet bezpośredni N	19. Czerń Meta	Zieleni ciemna krezotynowa B Czerń Dazo RW
9. Błękit helionowy RL	Błękit helionowy BL Czerwień helionowa 8BL Fiolet siriusowy BB	20. Czerń Dazo RW	Zieleni ciemna krezotynowa B Czerń Meta Granat bezpośredni BH.
10. Błękit krezotynowy 2B	Błękit krezotynowy czysty Błękit krezotynowy 3B Fiolet bezpośredni N		
11. Błękit krezotynowy 3B	Błękit krezotynowy czysty Błękit krezotynowy 2B Fiolet bezpośredni N		

niez tego zagadnienia raporty alianckie BIOS i FIAT. Natomiast literatura fachowa, dotycząca barwników azowych, omawia je najczęściej od strony technologicznej, jak sposób otrzymywania i ewentualnie stosowania^{5, 6, 12, 13}). Nie ma natomiast wzmianek o otrzymywaniu lepszych czy gorszych odcieni i ewentualnym poprawianiu partii, jeśli te nie są zgodne z ustalonym wzorcem. Należy przeto przypuszczać, że sprawa ta jest traktowana jako zagadnienie wewnętrzne fabryk barwników i jak wiele zagadnień produkcyjnych jest strzeżona przez wytwórnię, względnie praktykowane są metody indywidualne opracowywane przez poszczególnych branżystów na swoim odcinku. Stwierdzić bowiem muszę, że spotyka się partie barwników, pochodzące nawet od największych i najpoważniejszych producentów, poprawiane w odcieniu przez podniuanowanie za pomocą innych barwników.

Ponadto należy dodać, że cała literatura, jaką miałem do dyspozycji, zarówno krajowa, jak radziecka, czy z państw kapitalistycznych, podaje barwniki pod starymi nazwami używanymi przez różne fabryki przeważnie w okresie przedwojennym. Niektóre nazwy są zaczerpnięte jeszcze z okresu sprzed pierwszej wojny światowej. Wobec tych faktów liczne używane w literaturze nazwy są zupełnie nieaktualne w handlu. Zmiana nazw była dyktowana najczęściej przez reorganizację dużych koncernów barwniarskich. Na pierwszym miejscu rozczłonkowanie koncernu IG Farben na kilka firm spowodowało zmiany w nazwach barwników azowych. To samo da się powiedzieć o innych grupach¹⁰).

Zmiany nazw nastąpiły również u francuskich producentów, którzy w okresie wojennym zostali scentralizowani (Franco-lor), a zjednoczenie to działa nadal po wojnie.

Poza tym na rynku światowe weszły barwniki radzieckie, o których literatura państw kapitalistycznych dotychczas nie wspomina. Literatura radziecka omawia je jednak również tylko od strony syntezy^{17, 18}), nie poruszając zagadnienia odcienia uzyskanych partii produkcyjnych i jego korygowania.

Należałoby jeszcze nadmienić, że najobszerniejsze dzieło o barwnikach G. Schulza³) podaje obok danych technologicznych również charakterystyczne własności i główne trwałości barwników, ale dane te bardzo często nie pokrywają się z dzisiejszymi wiadomościami w tym względzie. Trwałości, podane w tej pracy, zostały również sprawdzone wg aktualnych i obowiązujących u nas norm i przepisów.

Podane odpowiedzi przy omawianych przykładach nie są zaczerpnięte z literatury, lecz zostały przeze mnie ustalone na podstawie laboratoryjnych prac analitycznych.

Należy jeszcze dodać, że opisane sposoby dobierania niuanatorów barwników można zastosować również w farbiarstwie włókien celulozowych względnie mieszanych (półwełna, wiskoza) przy dobieraniu barw wieloskładnikowych. Trzeba jednak pamiętać, że przy ustalaniu kompozycji barw myślą przewodnią będzie nie tylko potrzeba kolorystyczna, ale również trwałość i własności farbiarskie poszczególnych składników.

Otrzymano 27.I.55

Краткое изложение

Изложены причины получения неоднородных оттенков при продукции различных красителей. Прямые красители разделены на группы в зависимости от температуры абсорбции в ванне. Рассмотрен анализ параметров, влияющих на полученные красильные эффекты, и также изло-

жены способы подбора соответственных красителей для усовершенствования оттенков плохих производственных серий. На основании полученных экспериментальных результатов установлены для ряда красителей подцветывающие компоненты. Новостью в этом случае является отступление от классических методов крашения целлюлозных волокон вблизи температуры кипения и применение индивидуальных температур в зависимости от установленных оптимальных условий.

Summary

Reasons of obtaining nonuniform shades in production of various dyestuffs have been discussed. Direct dyestuffs have been divided into groups, depending on the temperature of absorption from the bath. The parameters, exerting influence on the dyeing effects obtained, have been analysed, and the means of choosing adequate dyestuffs for shade improvement of bad production series have been given. On the basis of experimental results components for nuancing several dyestuffs have been selected. The novelty consists in abandoning the classical method of dyeing cellulose fibers at boiling temperature or near it and in applying individual temperatures depending on the determined optimum conditions.

Literatura

1. K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, New York 1952
2. F. Weiss, *Die Küpenfarbstoffe und ihre Verwendung in der Färberei und im Zeugdruck*, Wien 1953
3. G. Schultz, L. Lehman, *Farbstofftabellen*, Leipzig 1931
4. *Sprawoznik chemika*, III, Moskwa 1952
5. J. S. Turski, Cz. Demel, J. Gierlach, J. Majzner, B. Tar-chalski, *Barwienie barwnikami bezpośrednimi*, Warszawa 1952
6. *Chemiczna obróbka włókna*, praca zbiorowa, Warszawa 1954
7. J. S. Turski, *Barwniki azowe*, Warszawa 1950
8. *Materiałoznawstwo przemysłu chemicznego*, praca zbiorowa, (w druku)
9. N. N. Woroczow, *Podstawy syntezy półproduktów i barwników*, Warszawa 1954
10. *Przem. Włók.*, 8, 12 (1954)
11. *Laboratorium Kolorystyczne, Metody oznaczania trwałości wybarwień w oparciu o szarą skalę*, Warszawa 1954
12. E. Trepka, J. Łukoś, *Technologia farbiarstwa*, Warszawa 1954
13. W. Jasionowicz, *Technologia wykończalnictwa*, Warszawa 1953
14. *Barwniki na papier*, katalog Biura Zb. Prod. Organ., Łódź 1950
15. F. Kacprzak, B. Niewieczerzak, *Barwniki do skóry* (w druku)
16. W. Wojtkiewicz, *Wstęp do chemii barwników*, Łódź, 1951
17. M. A. Czekalin, F. F. Jeriemin, *Proizvodstvo azokrasitlej*, Moskwa 1952
18. N. Amiantow, *Chemia i technologia półproduktów i barwników*, Warszawa 1951
19. F. J. Sadow, *Chimическая технология волоконистых материалов*, Moskwa 1952
20. *Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym* (w druku)

Poszukiwanie krajowych źródeł gazów szlachetnych

Komunikat I

K. Adwentowski i E. Zieliński

Pracownia Niskich Temperatur przy Katedrze Chemii Ogólnej
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

661.93

Przeanalizowano gazy odpadowe z rozdzielaczy Lindego w Chorzowie i Tarnowie i znaleziono dostateczną zawartość mieszaniny He + Ne, aby można było te gazy uznać za dostateczne źródło do otrzymywania helu i neonu na skalę półtechniczną. Skonstruowano przyrząd, który umożliwia otrzymanie w laboratorium 300 ml tej mieszaniny na godzinę.

Organizująca się przy Katedrze Chemii Ogólnej AGH w Krakowie Pracownia Niskich Temperatur w dążeniu do osiągnięcia całkowitej skali niskich temperatur stanęła przed potrzebą skonstruowania termostatu, który by umożliwił pro-

wadzenie badań także w temperaturach wodorowych i helowych.

Zaprojektowanie i konstrukcja tego rodzaju termostatu wodorowo-helowego stanie się jednak dopiero wtenczas aktual-

na, o ile będzie się dysponować helem w ilości co najmniej 20–30 litrów. Ponieważ zaś otrzymanie helu z importu w dzisiejszych warunkach pracy jest, jeżeli nie niemożliwe, to w każdym razie bardzo problematyczne, kierownictwo pracowni postanowiło poszukać w kraju takiego źródła helu, które by umożliwiło wytwarzanie pożądanego gazu w ilościach możliwie większych, a w każdym razie takich, jakich wymagałby cel wyżej podany. O ile zaś to poszukiwanie umożliwiłoby wytwarzanie helu w skali przemysłowej, czy półtechnicznej, osiągnięcie to stałoby się tym bardziej pożądane. W ostatnich bowiem latach hel — poza celem, o który nam chodziło, znalazł szerokie zastosowanie przy pracy nurków, w całym szeregu zastosowań w medycynie, przy samorodnym spawaniu, w pewnych procesach metalurgicznych itp.

Źródłami, wśród których należało szukać helu, mogły być albo gazy krajowe lub takie minerały, jak monacyt, kleweit, fergusonit, torianit, gadolinit i inne, które przy prażeniu wydzielają hel w stanie wolnym w ilościach około 1 — 10 ml na 1 g minerału.

Ponieważ minerałów powyżej wymienionych nie spotyka się u nas w kraju, pozostały więc do dyspozycji gazy krajowe: naturalne lub sztuczne.

Należało więc zwrócić badania na:

- 1) gazy ziemne
- 2) gazy wydobywające się ze źródeł mineralnych
- 3) gazy odpadowe wytwarzane w różnych zakładach przemysłowych.

Gazy ziemne

Głównym producentem helu są dotychczas Stany Zjednoczone Ameryki Północnej. Źródłami tego gazu stały się szyby gazów ziemnych w szeregu stanów, w których znaleziono stosunkowo dość duże ilości helu. Zbadano przeszło 1500 próbek gazów ziemnych. Wyniki można podać w następującym zestawieniu: ^{1, 2)}

Zbadane źródła przyjęto jako 100%

Z nich

20% wykazało	0,00% He
29% „ mniej niż	0,01% „
50% „ więcej niż	0,01% „
1% „ powyżej	1,00% „

Badania gazów ziemnych przeprowadzone we Francji ³⁾ wykazały zawartość helu w granicach 0,0141 — 0,029%. Jedynie głębokie wiercenie w Alzacji wykazało gaz o zawartości 1,09% He. Literatura technologiczna krajów ZSRR jak również innych krajów, podając analizę gazów ziemnych, nie uwzględnia danych dotyczących helu ⁴⁾.

W Polsce mniej więcej w tym samym czasie próbowano analiz gazów ziemnych na zawartość helu.

W artykule: dr W. Leśniewskiego — Produkcja helu ⁵⁾ znajduje się taki ustęp: „Te nowe horyzonty, jakie dzięki chemikom amerykańskim otwierają się przed przemysłem gazów ziemnych, zwrócić muszą też uwagę na nasz krajowy surowiec. W uznaniu wagi tej sprawy przystąpiono w laboratorium Instytutu Badawczego „Metan” do zbadania pod tym względem podkarpackich gazów naftowych”. Wyników badań o ile nam wiadomo nie ogłoszono.

Prof. dr K. Kling ⁶⁾ wraz z współpracownikami przeprowadzał szereg badań gazów ziemnych, podając szczegółowo warunki pracy, metody badań, wyniki analiz. Prace te ogłoszone jako „Sprawozdanie z laboratorium doświadczalnego „Metanu” nie zawierają jednak analiz na zawartość helu. Dopiero „Sprawozdanie i prace Polskiego Komitetu Energetycznego” zawierają artykuł ⁷⁾ w którym podany jest skład chemiczny gazów ziemnych z 12 szybów, a także wyniki analiz 18 gazów z różnych miejscowości na zawartość helu. Zawartość helu mieści się w granicach od 0,00% do 0,02%. Wyniki analiz wskazują według autorów na wzrost zawartości helu w miarę przesuwania się położenia źródeł w kierunku wschodnim.

W latach 1923—1924 w Zakładzie Fizyki ⁸⁾ prof. Zakrzewskiego przeprowadzono pobranie i zanalizowanie kilkunastu próbek gazów ziemnych z okręgu Krosno (10 szybów) a częściowo borysławskiego (5 źródeł). W próbkach oznaczano zawartość helu w procentach objętościowych przez adsorpcję na

węgłu innych składników i sprawdzano spektroskopowo jego obecność.

Dane otrzymane są nieco niższe, niż średnie wyniki badań Głównego Instytutu Naftowego w Krakowie.

Analizę całkowitą prawie wszystkich krajowych dziś znanych źródeł gazu ziemnego przeprowadził Główny Instytut Naftowy w Krakowie. Kierownictwo Pracowni Niskich Temperatur po zawarciu z Głównym Instytutem Naftowym umowy o współpracę otrzymało wyniki tych analiz. Ponieważ zawartość helu w krajowych gazach ziemnych okazała się mniejsza niż 0,1% He, postanowiono szukać gazu bogatszego w hel, rezerwując sobie przeróbkę najbogatszych gazów ziemnych na wypadek, jeżeli dalsze badania nie dadzą lepszych wyników.

Gazy ze źródeł mineralnych

Badania gazów ze źródeł mineralnych we Francji ³⁾ nie dały gorszych rezultatów niż gazy ziemne, a nawet w jednym wypadku wynik był nadspodziewany (Santano — Cote d'Or 10,31% He + Ne — niestety o małej wydajności). Również także badania prowadzone w Niemczech ⁸⁾ w latach od 1920 do 1927 dały rezultaty dość zachęcające (maksymalnie około 2% gazów szlachetnych). Na tej podstawie rozpoczęliśmy także badania gazów krajowych ze źródeł mineralnych. Badania są dopiero zapoczątkowane i będą prawdopodobnie dalej prowadzone. Osiem dotychczas z badanych źródeł (i to źródeł radioaktywnych) wykazało niestety zawartość helu i neonu w ilościach nie większych niż w gazach ziemnych.

Natomiast znacznie lepsze i obiecujące rezultaty dały nam badania gazów odpadowych w dwóch dużych zakładach przemysłowych. Gazy te w pokaźnych ilościach bezużytecznie dotychczas wypuszcza się w powietrze.

Gazy odpadowe

Ponieważ szereg zakładów przemysłowych stosuje jako surowiec gazy ziemne, w których badania Głównego Instytutu Naftowego wykazały mniejszą lub większą zawartość helu, można więc było przypuszczać, że w czasie przeróbek gazów ziemnych przy różnych syntezach chemicznych, hel z tych gazów, jako nie wiążący się musi się znaleźć w gazach po syntezach. Można więc było mieć nadzieję, że gazy odpadowe będą bogacie się w hel. Po skontaktowaniu się z Głównym Zarządem Przemysłu Syntezy Chemicznej i uzyskaniu od niego pozwolenia na pobranie próbek gazów odpadowych i zanalizowaniu tychże okazało się, że właściwe gazy odpadowe po syntezach — jak to widać z zestawienia dalej podanego — nie wykazały bogacenia się w hel. Okazało się jednak, że w innych gazach odpadowych z tychże badanych przez nas zakładów przemysłowych możemy znaleźć bogate źródło helu, które dotychczas zupełnie bezużytecznie w pokaźnych wcale ilościach wypuszcza się bez ich użytkowania.

Część doświadczalna

a) Przyrządy do analizy

Zbadane przez nas zostały gazy odpadowe z dwóch wielkich zakładów przemysłowych a mianowicie: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie i Zakłady Azotowe im. Findera w Chorzowie. Do analizy były pobierane próbki wszelkiego rodzaju gazów odpadowych — zwłaszcza w Tarnowie — a jako zbiorniki służyły albo zwykłe zbiorniki szklane o dwu kurkach, uszczelnianych następnie przez oblanie parafiną lub też, zwłaszcza gdy wchodziła w grę dalsza ewentualna przeróbka, chwytałyśmy gazy do dużych 50-litrowych butli metalowych, wytrzymałych i wypróbowanych na ciśnienie 50 lub wyżej atmosfer. Butle blaszane zamknięte bardzo szczelnymi zaworami iglicowymi, opróżniane z powietrza do ciśnienia rzędu 10–2 mm rtęci, można było wypełnić badanymi gazami do ciśnienia 2–3 atmosfer używając do połączenia grubościennych węży kauczukowych.

W literaturze ⁹⁾ łatwo można znaleźć opisy szeregu przyrządów, jakie mogą służyć do analizy gazów na gazy szlachetne. Wszystkie one w zasadzie polegają na usunięciu głównych składników badanych gazów, a objętość pozostałych gazów oznacza się jako gazy szlachetne, sprawdzając ich jakość na drodze spektroskopowej.

Do usunięcia składników i oczyszczania w ten sposób gazów szlachetnych stosuje się właściwie jedynie dwie metody:

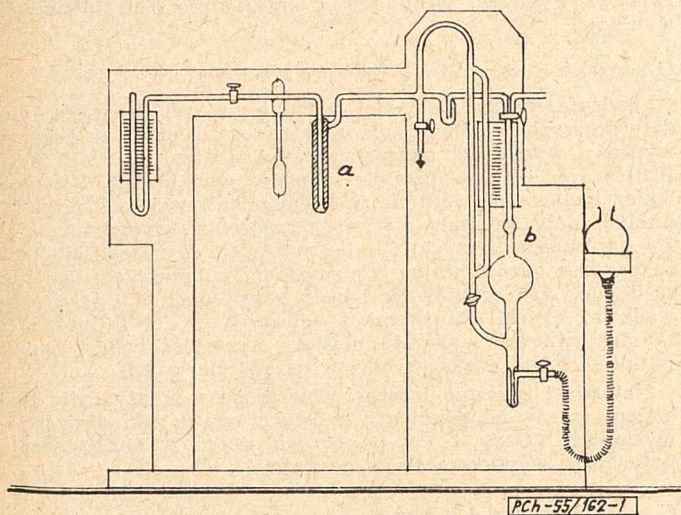
- 1) adsorpcję (najczęściej na węglu)

^{*)} Wiadomość o tych badaniach i ich wynikach podał nam ustnie dr Fabiani, adiunkt Katedry Fizyki UJ, który próbki te osobiście pobierał i przeprowadzał analizę.

2) absorpcję chemiczną przy pomocy wapnia metalicznego, uaktywnionego przez dodatek sodu metalicznego, przy czym w razie obecności gazów palnych (wodoru, węglowodorów, tlenku węgla) gazy te spalają się uprzednio nad tlenkiem miedzi.

W naszych oznaczeniach posługiwaliśmy się obu metodami. Częściej, zwłaszcza w początkowych analizach, stosowaliśmy przyrząd polegający na pierwszej zasadzie. Wygodny i przy pewnej wprawie dający szybkie rezultaty był stosowany przez nas przyrząd opisany przez dr Jana Jacka Głogoczowskiego¹⁰⁾.

Podajemy rysunek tego przyrządu w naszym wykonaniu na rys. 1.



Rys. 1

Nie będziemy szczegółowo opisywać przyrządu ani też sposobu jego użycia. Szczegóły te można zdobyć z wyżej podanego artykułu dr Głogoczowskiego.

Jak na rysunku widać metoda polega na adsorpcji gazów (prócz szlachetnych) na węglu aktywnym (adsorber (a)) i następnie pomiarze ciśnienia pozostałych gazów szlachetnych za pomocą manometru Mac Leoda (b). Znając objętość gazów szlachetnych w całej aparaturze i ich ciśnienie, można łatwo wyliczyć objętość, a z tego procent nie zaadsorbowanego gazu.

Przyrząd, jak zaznaczyliśmy, jest wygodny w użyciu i wystarczająco dokładny; ma jednak dwie wady:

1) Nie nadaje się do analizy gazów o większej procentowej zawartości gazów niezaadsorbowanych, ponieważ ze względu na kapilarę przy manometrze Mc Leoda nie można już dokładnie mierzyć ciśnienia.

2) Objętość gazów w adsorberze nie da się ściśle oznaczyć, ponieważ w rachunek wchodzi objętość całej przestrzeni wraz z objętością manometru, przy czym temperaturę przyjmuje się jako jednakową dla całej przestrzeni, a w rzeczywistości gaz w adsorberze, ziebnionym ciekłym powietrzem, ma inną i to zmienną temperaturę.

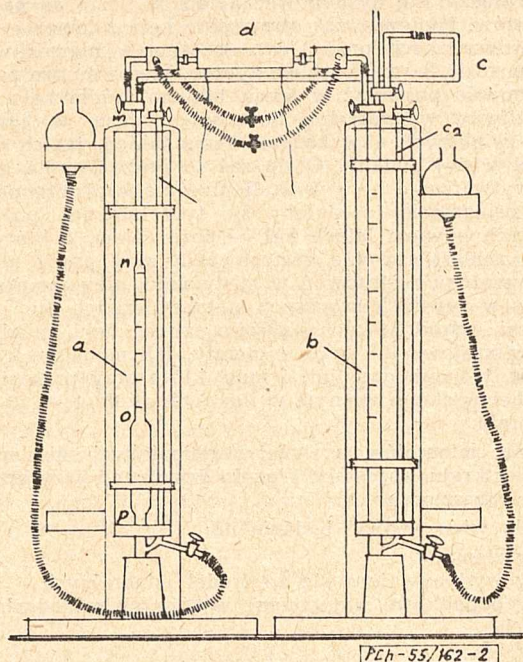
Ten drugi mankament przyrządu w praktyce można jednak śmiało pominąć, ponieważ wpływ jego na ostateczny wynik oznaczania jest minimalny.

Drugi przyrząd stosowany przez nas do analiz, a polegający na absorpcji składników gazowych na wapniu metalicznym, przedstawiony jest na rys. 2.

Jak widać z rysunku przyrząd składa się z dwu biuret gazowych (a, b) otoczonych płaszczami na wodę i zaopatrzonych w rurki manometryczne (c_1 , c_2). Między biuretami umieszczona jest właściwa rurka absorpcyjna (d) połączona z jednym wierceniem dwudrożnym kurków biuret i kapilar (e) łącząca drugie wiercenie tychże kurków. Umożliwia ona przesyłanie gazów z biurety b do a bez straty, bo kapilara daje się całkowicie wypełnić rtęcią. Dodatkowo włączenie jeszcze jednego kurka dwudrożnego (f) umożliwia ewentualne w razie potrzeby wyparcie gazów na zewnątrz.

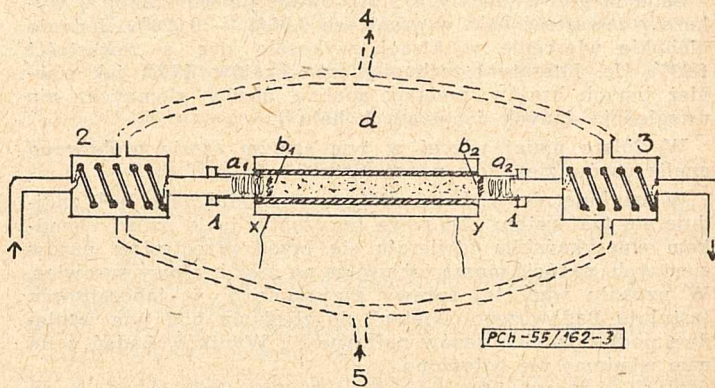
Rurka absorpcyjna (d) uwidoczniła jest na rys. 3 w przekroju pionowym.

Właściwy absorber (d) stanowi stalowa rurka (1) o średnicy 8 mm a długości 25 cm, do której z obu końców przymocowano chłodnice (2, 3) wkręczone do niej na gwincie



Rys. 2

i uszczelnione łożem. Rurka reakcyjna (1) zaopatrzona jest na przestrzeni (x—y) w grzejnik elektryczny połączony poprzez opornicę ze źródłem prądu; opornica umożliwia regulowanie temperatury rurki. Chłodnice (2, 3) mają na celu niedopuszczenie do biuret pomiarowych gazów gorących z rurki (1). Jak widać z przecięcia, każda chłodnica składa się z cienkościennej o małej średnicy zwojnicy o kilku zwojach a pomieszczonej w naczyniu mosiężnym, przez które stale przepływa woda (4, 5). Właściwa biureta pomiarowa (a) skonstruowana jest z trzech części, w których objętość gazów można mierzyć z różną dokładnością: (m—n) podziałka na 0,01 ml, biureta (b) ma zwykłą podziałkę na 0,1 ml.



Rys. 3

Absorber (d) jak widać z przekroju wypełniony jest w sposób następujący: mamy najpierw z jednej i drugiej strony około 2,5 cm długie korki (a_1 , a_2) z bardzo cienkiego drutu miedzianego utlenionego starannie, dalej małe koreczki (b_1 , b_2) z siatki miedzianej i wreszcie pozostała przestrzeń wypełniona jest ściśle opilkami wapnia metalicznego i sodu metalicznego; stosunek według F. Henricha⁸⁾ 10 : 1 (wagowy). Koreczki z miedzi mają na celu oddzielenie warstw wapnia i sodu od tlenku miedziowego, z którym mogłyby wejść w reakcję.

Przebieg analizy był następujący: posługując się biuretą (b) jako pewnego rodzaju pompą rtęciową, usuwamy z absorbera powietrze wyrzucając je poprzez dodatkowy kurek dwudrożny (f). Potem dołączamy do tego kurka zbiornik z badanym gazem (naturalnie rurkę doprowadzającą gaz ze zbiornika do biurety odpowiednio oczyszczamy poprzednio z powietrza i wprowadzamy gaz do biurety (b), mierząc w niej jego objętość przy ciśnieniu barometrycznym (B) i temperatu-

rze wody w płaszczu (t). Odmierzoną objętość gazu przepuszczamy powoli przez ogrzany absorber do biurety (a). Po odczytaniu zmiany objętości przesyłamy go z powrotem do biurety (b), gdzie odczytujemy znów jego objętość i powtarzamy tę czynność tak długo, aż objętość gazu przestaje się zmieniać. Zajmuje to kilkanaście minut, zależnie od szybkości absorpcji azotu przez wapń. Reakcja przebiega znacznie szybciej, jeżeli wapń był już uprzednio używany, bo obecność na wapniu pewnej ilości azotku bardzo przyspiesza reakcję. Z chwilą gdy objętość gazu przestanie się zmieniać, wyłączamy prąd z grzejnika i posługując się biuretą (b) jako pompą rtęciową przesyłamy go z biurety i z absorbera poprzez kapiłarę (e) uprzednio całkowicie wypełnioną rtęcią do biurety (a), gdzie mierzymy objętość niezaabsorbowanego gazu (przeważnie mieszaniny helu i neonu). O ile mamy jakiegokolwiek podejrzenia co do składu chemicznego pozostałego gazu, każdej chwili możemy go przenieść do rurki spektroskopowej i zbadać widmo emisyjne. Rzadko się zdarza, aby obok prążków gazów szlachetnych można było zauważyć także prążki innych gazów — a w naszym wypadku prążki niezaabsorbowanego azotu.

Przyrząd opisany i stosowany przez nas ma swoje dodatnie i pewne ujemne strony. Dodatnią jego stroną jest możliwość dowolnej zmiany objętości badanego gazu nawet w czasie analizy, jeżeli okaże się to potrzebne (np. gdy zawartość gazów szlachetnych jest tak mała, że po związaniu gazów towarzyszących objętość pozostałych jest przy normalnym ciśnieniu mniejsza niż pojemność absorbera (d). Wskutek tego przyrząd nadaje się do oznaczeń przy różnych zawartościach gazów szlachetnych. Dalej — w razie zużycia się wapnia metalicznego i sodu łatwo absorber wypełnić na nowo. Wreszcie odczyty objętości są wystarczająco dokładne, a użycie rtęci jako cieczy zamykającej umożliwia wykonanie pomiarów również z dużą dokładnością. Ujemną stroną przyrządu jest przede wszystkim dość żmudne i ciężkie podnoszenie i opuszczanie zbiorników z rtęcią a zwłaszcza zbyt przydługie pompowanie gazu z absorbera do biurety (a).

b) Wyniki analiz i ich omówienie

Tabela 1. Zakłady Azotowe w Tarnowie

Lp.	Data	Określenie jakości próbki	Zawartość gazów niezaabsorbowanych w % objętości
1.	20.3.52	Gaz odpadkowy po syntezie M.	0,0007%
2.	"	Gaz odpadkowy po syntezie A.	0,0003%
3.	8.3.52	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,3% mieszanina He+Ne
4.	20.3.52	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,5% " "
5.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,7% " "
6.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,7% " "
7.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,48% " "
8.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II.	0,03% " "
9.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II.	0,04% " "
10.	22.5.52	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,54% " "
11.	24.5.52	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,5% " "
12.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,4% " "
13.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I.	0,51% " "

Tabela 1 wykazuje przede wszystkim, że spodziewane bogacenie się gazów ziemnych w hel w czasie przeróbek synte-

Tabela 2. Zakłady Azotowe — Chorzów

L. p.	Data	Określenie jakości gazu	Szybkość wypływu	Zawartość gazów niezaabsorbowanych w % obj.
1.	18.11.53	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I	przeciętna, norm.	0,72% mies. He + Ne
2.	16.3.54	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II	"	1,13% "
3.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II	"	1,14% "
4.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II	"	0,5 % "
5.	18.11.53	Gaz odpadkowy z rozdzielacza IV	"	0,37% "
6.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza IV	"	0,55% "
7.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza V	"	0,23% "
8.	16.3.54	Gaz odpadkowy z rozdzielacza V	"	0,14% "
9.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza VI	"	0,52% "
10.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza VI	"	0,73% "
11.	18.11.53	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I	po zatrzymaniu w płynie	4,4% "
12.	26.11.53	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I	"	6,6% "
13.	26.11.53	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I	"	7,2% "
14.	18.11.53	Gaz odpadkowy z rozdzielacza I	"	7,2% "
15.	18.3.54	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II	"	7,6% "
16.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza III	"	3,1% "

Tabela 3. Ilość wydobywających się gazów odpadkowych Zakłady Azotowe — Chorzów

Lp.	Data	Określenie jakości gazu	Szybkość wypływu	Szybkość wypływu w 1/min
1.	16.3.54	Gaz odpadkowy z rozdzielacza II	przeciętna, norm.	28
2.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza III	"	22
3.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza V	"	46
4.	"	Gaz odpadkowy z rozdzielacza VI	"	42

tycznych okazało się żłudne (L. p. 1, 2), dalej, że w Zakładach Przemysłowych w Tarnowie jedynie rozdzielacz I wykazał zawartość gazów szlachetnych w gazach odpadkowych w wysokości podobnej jak rozdzielacze w Chorzowie. Rozdzielacz III (L. p. 8, 9) a także reszta badanych rozdzielaczy wykazała zawartość gazów szlachetnych mniej więcej (wyników nie podano) w takiej ilości co gazy ziemne. Różnicę między rozdzielaczem I a innymi w Tarnowie tłumaczy się prawdopodobnie znacznie większą wydajnością rozdzielacza I niż pozostałych. Produkcja rozdzielacza I przewyższa — jak nas objaśniono — znacznie produkcję pozostałych rozdzielaczy.

Porównanie tabeli 3 z odpowiednimi pozycjami tabeli 2 wskazuje, że wysokość średniego (normalnego) wypływu gazów odpadkowych w dużym stopniu wpływa na zawartość w tych gazach szlachetnych. Widać to zwłaszcza wyraźnie przy porównaniu pozycji (L. 7, 8, 9, 10) tabeli 2 z pozycjami (L. 3, 4) tabeli 3. Świadczy o tym zwłaszcza wyraźnie wysoki wzrost procentu gazów szlachetnych przy wstrzymaniu na pewien czas (1 godzina) całkowicie wypływu gazu odpadkowego, jak to widać przy porównaniu odpowiednich pozycji tabeli 2: pozycje 11, 12, 13, 14 w porównaniu z pozycją 1; pozycja L. 15 w porównaniu z L. 3; wreszcie pozycja L. 16 w porównaniu z L. 4. Przez odpowiednie unormowanie szybkości wypływu da się to łatwo wykonać przy pomocy odpowiedniego wentyla — można uzyskać powolniejszy ale za to znacznie bogatszy w gazy szlachetne wypływ gazów odpadkowych.

c) Próby bogacenia gazów odpadkowych

Aby oddzielić i otrzymać czystą mieszaninę helu i neonu, należało usunąć główny składnik gazu odpadkowego — azot. Można próbować tego dokonać w różny sposób, myśmy bogacił ten gaz przez usuwanie azotu w trojaki sposób.

Najpierw próbowaliśmy osiągnąć oczyszczenie gazu przez absorpcję azotu wapniem metalicznym a resztki przez adsorpcję na węglu aktywnym. Z gazometru przepuszczaliśmy gaz odpadkowy ponad wapniem metalicznym (aktywowanym sodem metalicznym) w elektrycznym piecu rurowym, a w dalszym ciągu poprzez adsorber z węglem aktywnym ziebionym ciekłym powietrzem. Wkrótce zarzuciliśmy tę metodę głównie z tego powodu, że przepływ gazu musiał być stosunkowo powolny. Przy nieco szybszym bowiem tylko przepływie azot w piecu mało się absorbował, a głównie adsorbował się na węglu, co powodowało szybkie zużycie węgla i trzeba było przerywać przepływ, aby węgiel w adsorberze regenerować desorpcją przez odpompowanie przy ogrzaniu. Ujemną stroną tej metody jest również zwiększone zużycie ciekłego powietrza.

Zmieniliśmy wtedy nasze postępowanie i absorbowaliśmy azot wiążąc go z karbidem na azotniak. W tym celu ogrzewaliśmy w dużym piecu karbid sproszkowany do temperatury około 1000°C w rurze stalowej wyłożonej azbestem. Reakcja przebiegała w wysokiej temperaturze wcale szybko i otrzymywaliśmy gaz o zawartości 20—30% gazów szlachetnych. Gaz ten trzeba było więc dalej oczyszczać przez adsorpcję na węglu aktywnym, a poza tym rura stalowa mimo swej grubości nie długo potrafiła wytrzymać tak wysoką temperaturę. Zastąpienie rury stalowej rurą kwarcową czy trudno topliwą szklaną nie dało dobrych wyników, bo następowało jeszcze szybsze zużycie tego rodzaju rur przed czym jak się okazało, zupełnie słusznie ostrzega, W. Heinrich przy sposobności swych badań nad gazami ze źródeł mineralnych w Niemczech.

Wobec powyższych niepowodzeń postanowiliśmy skonstruować aparat, w którym azot adsorbowany byłby w sposób ciągły przez szereg adsorberów z węglem aktywnym ziebionych ciekłym powietrzem. Aparat jest w ten sposób zbudowany, że gaz odpadkowy może przechodzić naprzykład przez trzy

czynne w danym okresie czasu adsorbery, podczas gdy następne trzy są kolejno przygotowywane przez desorpcję przy pomocy ogrzania i odpompowanie. Zastosowanie kilku równoczesnych adsorberów gwarantuje daleko posuniętą czystość otrzymanej mieszaniny z jednej strony i pozwala równocześnie na szybki przepływ gazu oczyszczanego. Przyrząd mamy przedstawiony na rys. 4.

Połączenia i kurki są tak skombinowane, że można dowolnie włączać i wyłączać poszczególne adsorbery.

Próba przyrządu przy przepływie z prędkością około 200 ml na minutę dała niżej podane wyniki.

Gaz wzięty do przeróbki wykazywał według analizy 3,5% mieszaniki (He + Ne).

- 1 adsorber czynny daje gaz o zawartości 40% azotu
- 2 adsorbery czynne dają gaz o zawartości 25% azotu
- 3 " " czynne równocześnie dają gaz o zawartości 0% azotu.

Wydajność gazu wynosiła przeszło 250 ml w czasie 1 godziny. Oznaczenie ciężaru właściwego z doświadczenia (c) dało: jako średnią z 2 oznaczeń $s = 0,000185$ g (czysty He, $s = 0,00017846$ g) czyli skład badanego gazu:

He — 98,4% na objętość

Ne — 1,6% " "

Gęstość gazu wyznaczano w bańce o pojemności ca 100 ml, zrównoważonej przy pomocy drugiej zalutowanej bańki o takiej samej objętości.

Badanie spektroskopowe tego gazu wykazało dwie bardzo intensywne linie czerwone i szereg słabszych prążków czerwonych, dwie linie żółte blisko obok siebie, z których jedna była bardzo mocna, druga słabsza dalej mocną linię zieloną i dwie intensywne linie niebieskie z czasami występującą linią w fioletcie.

Szereg słabych linii czerwonych, jak również słaba linia żółta, pomieszczone z silnymi wyżej podanymi liniami helu, potwierdzają skład chemiczny gazu: duża ilość helu z małą ilością neonu. Innych linii nie można było zauważyć.

Wynik badania gazów przechodzących przez przyrząd doprowadza do następujących wniosków:

1) Przepuszczanie gazów odpadkowych przez 3 adsorbery usunęło dopiero całkowicie azot.

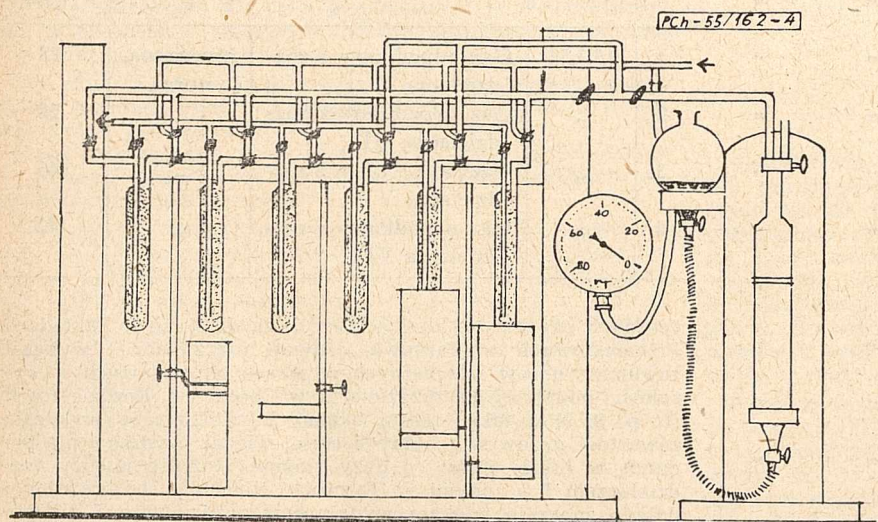
2) Obok azotu został jednak usunięty także w dużym stopniu neon. Wskazuje na to analiza gazu i potwierdza wyliczenie.

3) Przy prędkości przepływu około 200 ml na minutę gazu o zawartości 3,5% mieszaniny (He + Ne) powinno się było otrzymać około 800 ml tej mieszaniki w czasie 2 godzin, a otrzymano tylko 500 ml. Około więc 300 ml Ne zostało zatrzymanych przez węgiel aktywny, przy czym przyjmujemy, że cała ilość helu została przepuszczona przez węgiel, co w rzeczywistości nie jest ściśle, bo także hel przepływający przez dłuższy okres czasu zostaje częściowo pochłonięty.

4) Przepuszczanie przez 4 adsorbery powinno dać w rezultacie chemicznie czysty hel, przy czym jednak cała ilość neonu zostałaby zatrzymana.

5) Jeżeli więc chodzi o otrzymanie czystego helu, to przyrząd przedstawiony na rys. 4 w warunkach laboratoryjnych pozwala na otrzymanie czystego helu w ilościach około 300 ml na godzinę, a jeżeli do produkcji weźmie się gaz nie 3,5% lecz wyżej procentowy, co nie przedstawia żadnej trudności, to łatwo można w warunkach naszej pracowni otrzymać w przybliżeniu około 500 ml helu na godzinę.

6) Ponieważ w produkcji gazów szlachetnych ważna jest również produkcja neonu jak i helu, otrzymanie osobno tych produktów wymaga innej metody, która jest zaplanowana, a po wypróbowaniu doświadczenia zostanie opublikowana w II komunikacie.



Rys. 4

Z e s t a w i e n i e

1) Przeanalizowano dostępne wyniki analiz krajowych gazów ziemnych na hel i wobec wyników nie dochodzących 0,1% helu postanowiono szukać innych bogatszych źródeł.

2) Rozpoczęto badanie gazów z krajowych źródeł mineralnych. Dotychczasowe wyniki analiz nie wykazały większych zawartości gazów szlachetnych niż w gazach ziemnych.

3) Zbadano gazy odpadkowe w Zakładach Azotowych w Tarnowie i Chorzowie.

4) Znalaziono gazy odpadkowe w tych Zakładach zawierające średnio około 0,7 do 0,5% mieszaniny helu i neonu odchodzące w znacznych ilościach z rozdzielaczy skroplonego powietrza.

5) Zmierzono wydajność tego gazu odpadkowego przy normalnym funkcjonowaniu rozdzielaczy i oznaczono je średnio na 30 litrów na minutę.

6) Przez zmniejszenie szybkości wypływu na 20 l/min można łatwo otrzymać gaz o zawartości przeszło 1% mieszaniny helu i neonu.

7) Wydajność w samych tylko Zakładach w Chorzowie przy pięciu normalnie będących w ruchu rozdzielaczach wyniesie 150 m³ gazu o zawartości 1% mieszaniny (He + Ne) na dobę.

8) Przyjmując 100% wydajności oznacza to produkcję 1,5 m³ mieszaniny (He + Ne) na dobę.

Otrzymano 24.II.55

Краткое изложение

Проведен анализ отходящих газов из сепараторов Линде на промышленных заводах в Хожеве и Тарнове. Установлено наличие смесей газов He и Ne в таком количестве, что является возможным их использование в качестве

источников этих газов в полутехническом масштабе. Построен аппарат, при помощи которого возможно получить в лаборатории 300 мл этой смеси в час.

Summary

The waste gases from the Linde separators in factories of Chorzów and Tarnów have been analysed. The content of the mixture He+Ne found in these gases is sufficient to the purpose of using them as a source of helium and neon production on a pilot plant scale. A device has been designed and described which enables to obtain in laboratory about 300 ml/h of the mixture He+Ne.

Literatura

1. K. Winnacker, E. Weingartner, *Chemische Technologie*, München 1950
2. Cady Mc Farland, *Trans. Kansas Acad. Sci.*, **26(II)**, 802 (1907), *Science*, **24**, 344 (1906); C. A. 1528 (1907); *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 153 (1907)
3. C. Moureu, A. Lepape, *Ann. Chim.*, **4**, 137 (1915); **5**, 5, 225 (1916); *Compt. rend.*, **171**, 941 (1920); C. Moureu, *J. Chem. Soc.*, **123**, 1995 (1923)
4. A. S. Smirnow, *Transport i chranienije gaza*, Moskwa-Leningrad 1950
5. W. Leśniański, *Metan*, **3**, 53 (1919)
6. K. Kling, Z. Dobijanka, *Metan*, **2**, 25, 37, 49 (1918)
7. K. Kling, E. Suchowiak, *Sprawozdanie z prac P. K. En.*, **2**, 81 (1928)
8. H. Henrich, *Ber.*, **53**, 1940 (1920); **55**, 30, 3026 (1922); **56**, 1250 (1923); **60**, 2047 (1927)
9. W. Chlopin, A. Lukasuk, *Ber.*, **58**, 2392 (1925)
10. J. Głogoczewski, *Nafta*, **5**, 340 (1949)

Katalityczne otrzymywanie etylenu z alkoholu etylowego

T. Pompowski, Z. Dudziński i A. Kosiński

Katedra Analizy Technicznej i Towaroznawstwa
Politechniki Gdańskiej

547.313.2.07:547.262.09:542.97

Przeprowadzono próbę katalitycznego odwodnienia alkoholu etylowego w kierunku otrzymywania etylenu. Użyto do tego celu tlenku glinowego osadzonego na azbeście. Ustalono optymalne warunki procesu oraz najkorzystniejszy skład katalizatora. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania tej metody na skalę przemysłową.

Konwersatorium, które odbyło się w Oświęcimiu w październiku roku ubiegłego, wykazało, że w rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce na czołowe miejsce wysuwają się zagadnienia technologiczne oparte na katalizie.

Niniejsza praca z zakresu katalizy dotyczy otrzymywania etylenu przez katalityczne odwodnienie etanolu przy użyciu jako katalizatora spreparowanego tlenku glinu.

Etylen jest gazem o bardzo szerokim zastosowaniu technicznym i rozwój przemysłu chemicznego opartego na procesach katalitycznych jest w dużym stopniu uzależniony od opracowania technicznie opłacalnej metody produkcji tego gazu.

W Katedrze Analizy Technicznej i Towaroznawstwa Politechniki Gdańskiej wykonano na skalę laboratoryjną próbę katalitycznego otrzymania etylenu, a osiągnięte wyniki należy uważać za pozytywne. Właściwym celem pracy było opracowanie metody otrzymania eteru dwuglikolowego, który zestryfikowany z wyższymi kwasami tłuszczowymi dał produkty syntezy o własnościach wosków¹⁾. Produkty te mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle, gdyż odznaczają się silnymi własnościami emulgującymi.

Zaplanowano następujące etapy pracy:

- a) Katalityczne otrzymanie etylenu z etanolu
- b) Katalityczne utlenienie etylenu do tlenku etylenu
- c) Otrzymanie glikolu, a następnie eteru dwuglikolowego (eter β , β' -dwohydroksydwuetylowy).
- d) Otrzymanie polimerów eteru dwuglikolowego z kwasem akrylowym.

Z zamierzonych etapów pracy wykonano już część wymienioną w punktach a) i d), natomiast prace wymienione pod b) i c) wchodzą w zakres dalszych projektowanych przez Katedrę prac naukowych.

Otrzymywanie etylenu

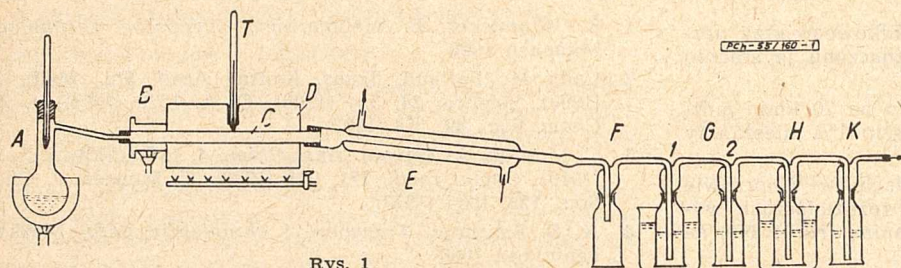
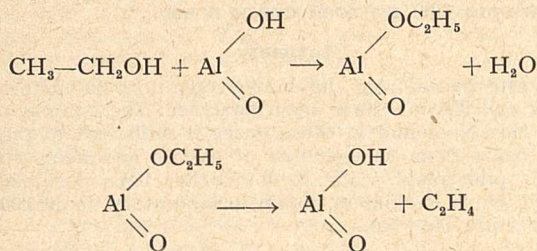
a) S p o r z ą d z e n i e k a t a l i z a t o r a

Istnieje kilka metod otrzymywania etylenu. W pracy niniejszej zastosowano metodę katalitycznego odwodnienia alkoholu etylowego. Badania w tej dziedzinie prowadzili: Ipatjew, Senderans, John, Alvarado, Perkins, Sabatier^{2,3,4)} i inni. W ich pracach stosowano jako katalizatory reakcji: pył cynkowy, dobrze sproszkowany i oczyszczony węgiel kostny, lekko prążony tlenek glinowy, świeżo stracony i lekko wyprażony kwas krzemowy, bezwodny siarczan glinowy, pirofosforan magnezowy, fosforan glinowy, fosforan wapniowy, tlenek toru, niebieski tlenek wolframu i inne.

Ogólnie w pracach tych stwierdzono, że optymalna temperatura odwodnienia waha się w granicach 300—400°C w zależności od katalizatora i że reakcja nie przebiega wyłącznie w kierunku tworzenia się etylenu, lecz ubocznie powstają również eter i aldehyd octowy. Na przykład: przy użyciu tlenku glinowego w temperaturach niższych od 300°C powstaje głównie eter, w granicach temperatur od 300 do 400°C etylen obok pewnych ilości eteru, aldehydu octowego oraz śladów etanu i acetylenu. W temperaturze powyżej 400°C wydajność aldehydu octowego zwiększa się, a w temperaturze nieco wyższej od 450° staje się on głównym produktem reakcji.

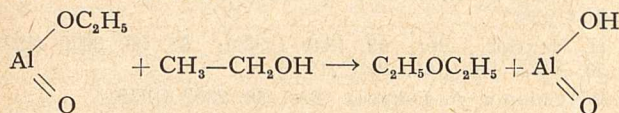
W pracy użyto jako katalizatora tlenku glinowego osadzonego na azbeście. Ipatjew³⁾ uważa, że odwadniająco działa

tu nie sam tlenek glinowy, lecz jego postać częściowo uwodniona i podaje następujący schemat przebiegu reakcji:

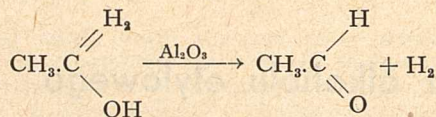


Rys. 1

Uboczną reakcją tworzenia się eteru Ipatjew tłumaczy w sposób następujący:



aldehydu zaś (temperatura wyższa):



W pracy naszej przeprowadzono próby odwodnienia przy użyciu dwóch rodzajów katalizatora: początkowo użyto gotowego tlenku glinowego, stosując sproszkowany preparat Mercka używany do analizy chromatograficznej, następnie zaś spreparowano katalizator w postaci granulek z pasty złożonej z tlenku i wodorotlenku glinowego. Sformowane granulki poddano wysuszeniu i lekkiemu wyprażeniu. Przeprowadzone próby wykazały w obu wypadkach słabe działanie katalizatora i małą wydajność etylenu. Wyniki podano w tabeli 1.

Tabela 1

Rodzaj katalizatora	Nr pomiaru	Temperatura °C	Czas odparowania alkoholu	Objętość odparow. alkoholu	Wydajność etylenu
sproszkowany	1	320 — 350°	4 godz.	300 ml	1,2%
	1a	360 — 370°	4 godz.	300 ml	1,5%
granulowany	2	320 — 350°	4 godz.	300 ml	6,2%
	2a	360 — 370°	4 godz.	300 ml	7,0%

Wykonano też próbę z katalizatorem osadzonym na azbeście. W tym celu rozpuszczono w wodzie odważoną ilość chemicznie czystego chlorku glinowego o zawartości 95% AlCl_3 i dodano do roztworu odważoną ilość dokładnie oczyszczonego azbestu. Spreparowano katalizatory, w których stosunek ilości osadzonego tlenku glinowego do ilości użytego azbestu wynosił kolejno: 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4.

Osadzenie tlenku glinowego na azbeście przeprowadzano przez wytrącanie wodorotlenku glinowego amoniakiem w obecności azbestu. Otrzymaną masę odsączono i przemyto gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorowy i po wysuszeniu w suszarce (w ciągu 6 godzin w temperaturze 150°) wyprażono w temperaturze 350°. Tak przygotowany katalizator

jeszcze ważono dla dokładniejszego określenia ilości osadzonego tlenku glinowego na azbeście, co było łatwe do stwierdzenia na podstawie przyrostu wagi azbestu. Otrzymany katalizator miał postać włóknistą, a więc podobną do użytego azbestu.

b) Aparatura

Schemat aparatury zastosowanej w procesie otrzymywania etylenu i przy przeprowadzaniu pomiarów podano na rys. 1.

Pary alkoholu wytworzone w kolbie A przechodzą boczną rurką do szklanej rury, w której umieszczony jest katalizator. Ponieważ część par ulegała skropleniu, zastosowano wstępne ogrzewanie tej części rury, która wystawała z pieca. Rura szklana, w której przebiegał proces, owinięta była azbestem

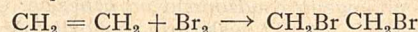
- A — Kolba destylacyjna do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 B — Wstępne ogrzewanie
 C — Rura ogniotrwała
 D — Łóżnia piaskowa
 T — Termometr
 E — Chłodnica
 F — Odbieralnik
 G — Płuczka z H_2SO_4 (1) i NaOH (2)
 H — Płuczka z Br_2
 K — Płuczka z NaOH

i umieszczona w piecu żelaznym, ogrzewanym gazowymi palnikami. Piec wypełniony był piaskiem i zaopatrzony w termometr. Termometr umieszczony był w piasku tuż nad rurą, a więc wskazywał temperaturę bezpośredniego otoczenia rury i nawet jej ścianek. Przez umieszczenie drugiego termometru w rurze stwierdzono doświadczalnie, że wskazania termometru zewnętrznego są o 20° niższe, niż termometru wewnątrz rury. Przy dalszych pomiarach temperatury uwzględniano odpowiednią poprawkę.

Rura została połączona z chłodnicą, której zadaniem było oziębianie gazów poreakcyjnych i skraplanie wody, aldehydu, eteru oraz resztek alkoholu.

Kondensat zbierał się w odbieralniku, a gaz przechodził przez zespół dwóch płuczek. Pierwsza z nich, wypełniona stężonym kwasem siarkowym, służyła do zatrzymywania resztek wody, eteru itp., druga zaś, wypełniona stężonym roztworem wodorotlenku sodowego, służyła do zatrzymania kwasu siarkowego porywanego przez gaz.

W następnej płuczce, umieszczonej w naczyniu z wodą i lodem, znajdował się brom. W płuczce tej etylen reagował z bromem w myśl równania:



Resztki gazu składającego się z powietrza (wypełniającego uprzednio aparat), wodoru i par bromu przepuszczano przez płuczkę z wodorotlenkiem sodowym, gdzie pary bromu były pochłaniane. Ilość powstałego etylenu określano z ilości otrzymanego bromku etylenu. W tym celu zadawano zawartość płuczki (po każdym pomiarze) roztworem wodorotlenku sodowego. Nadmiar bromu reagował z NaOH przechodząc do górnej warstwy wodnej, zaś w warstwie dolnej pozostawał dwubromoetan, który oddzielano przy pomocy rozdzielacza, przemycano wodą i ważono.

W obliczeniach nie uwzględniano strat powstałych na skutek rozpuszczania dwubromoetanu w wodzie.

Pomiary

Zbadano sprawność przygotowanych katalizatorów przy stałej szybkości przepływu par alkoholu etylowego 50 ml/godzinę. Temperaturę zmieniano w granicach od 305 do 405°. Uzyskane wyniki podano w tabeli 2.

Tabela 2. Katalizator Al_2O_3 : azbest = 2 : 1

Temperatura	% Wydajności etylenu	Temperatura °C	% Wydajności etylenu
305°	14,2	365°	73,0
315°	20,2	375°	77,6
325°	26,7	385°	84,5
335°	34,2	395°	75,5
345°	40,4	405°	59,0
355°	56,1		

Tabela 3. Temperatura = 385°C

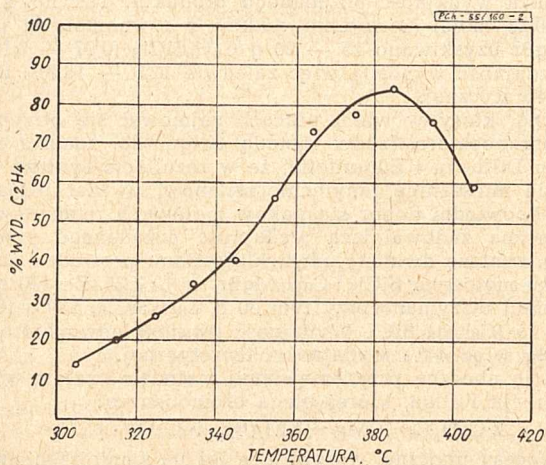
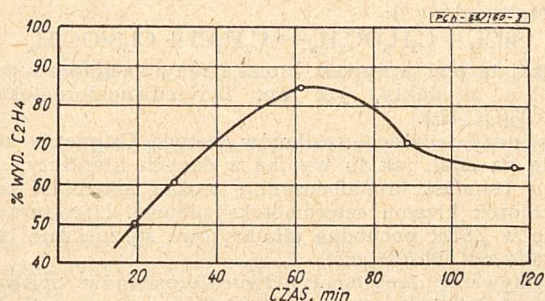
Czas w minutach	% Wydajności etylenu
19	50,1
29	60,6
61	84,2
88	70,3
115	64,3

Tabela 4

Temperatura °C	% wydajności etylenu
375°	78,3
385°	89,5
385°	93,5
385°	93,5
385°	93,5
395°	86,3

Zależność procentowej wydajności acetyleny od temperatury przy stałej szybkości przepływu par alkoholu podaje wykres na rys. 2. Jak wynika z tego wykresu optymalna temperatura reakcji wynosi 385°.

Z kolei przeprowadzono badanie zależności wydajności w temperaturze optymalnej od czasu przepływu par alkoholu. Uzyskane wyniki podano w tabeli 3.

Rys. 2 — Wykres zależności wydajności % C₂H₄ od temperatury czas = 1 godzRys. 3 — Wykres zależności wydajności % C₂H₄ od czasu przepływu (temp. 385°)

Zależność wydajności procentowej etylenu od czasu przepływu przy stałej temperaturze podano na wykresie (rys. 3). Następnie przeprowadzono pomiary z katalizatorem o składzie Al₂O₃ : azbest = 1 : 1. Zachowano przeciętny czas przepływu 50 ml/godz. Temperaturę zmieniano w granicach 375—395°. Uzyskane wyniki umieszczono w tabeli 4.

Zależność wydajności procentowej etylenu od temperatury przy stałej szybkości przepływu par alkoholu dla katalizatora (1 : 1) przedstawia wykres na rys. 4.

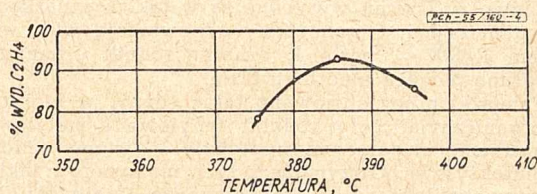
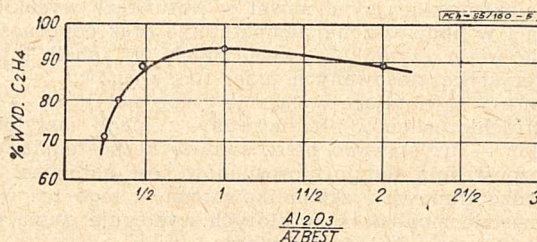
W dalszym ciągu zbadano zależność wydajności procesu od stosunku tlenku glinowego do azbestu w sporządzonym katalizatorze. Rurę wypełniano stale tą samą ilością katalizatora (15 g). Pomiary przeprowadzono w optymalnych warunkach, tzn. w temperaturze 385° i przy szybkości przepływu par alkoholu 50 ml/godz.

Uzyskane wyniki podano w tabeli 5.

Tabela 5

Katalizator Al ₂ O ₃ : azbest	% wydajności etylenu
2 : 1	89,5
1 : 1	93,5
1 : 2	89,5
1 : 3	80,2
1 : 4	71,0

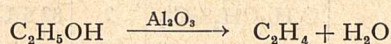
Zależność wydajności procentowej etylenu od składu katalizatora przy t = 385° i stałej szybkości przedstawiono na wykresie (rys. 5).

Rys. 4 — Wykres zależności wydajności % C₂H₄ od temperaturyRys. 5 — Wykres zależności wydajności % C₂H₄ od stosunku $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{azbest}}$ w masie katalizatora (temp. 385°C, czas = $\frac{1}{2}$ godz) dla 25 ml C₂H₅OH

Kondensat zbierający się w odbieralniku F ważono i analizowano. Składał się on z wody, alkoholu, eteru i aldehydu octowego.

Wnioski

Ustalono, że optymalna temperatura reakcji:



wynosi 385°, optymalna szybkość przepływu par alkoholu 50 ml/godz, a skład katalizatora Al₂O₃ : azbest = 1 : 1.

W czasie przeprowadzania pomiarów nie zauważono zjawiska zmęczenia katalizatora.

Ze względu na znaczną krajową produkcję alkoholu etylowego z ziemniaków i taniość tego produktu można przypuszczać, że wyżej opisana metoda laboratoryjna powinna znaleźć zastosowanie na skalę przemysłową.

Punkt d) zaplanowanej pracy „Otrzymanie polimerów eteru dwuglikolowego z kwasem akrylowym” jest tematem oddzielnej publikacji.

Otrzymano 2.XI.54

Краткое изложение

Проведена проба каталитического обезвоживания этилового спирта для получения этилена. Для этой цели применялась окись алюминия, осажденная на азбесте. Установлены оптимальные условия процесса и также наиболее выгодный состав катализатора. Полученные результаты указывают на возможность применения этого метода в промышленности.

Summary

An experiment of catalytic dehydration of ethyl alcohol to obtain ethylene has been carried out. Aluminium oxide on asbestos carrier has been used. Optimum conditions of the process and the most advantageous composition of the catalyst have been established. The results obtained point to the possibility of applying the method on an industrial scale.

Literatura

1. T. Pompowski, *Przem. Chem.*, **8**(31), 118 (1952)
2. Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, Berlin 1928/1941
3. Maxted E. B., *Catalysis*, New York 1933
4. Lohse H. W., *Catalytic Chemistry*, New York 1945

Otrzymywanie silikonowych lakierów żaroodpornych

J. Fejgin

661.718.5:667.624.65

Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa

Zbadano reakcje czterochloru krzemu i metylotrójchlorosilanu z bromkiem fenylomagnezowym i ustalono takie stosunki molowe reagentów, przy których otrzymuje się największą wydajność fenylotrójchlorosilanu lub fenylometylodwuchlorosilanu. Zbadano też niektóre własności żywic i lakierów silikonowych w zależności od składu monomerów użytych do ich syntezy. Stwierdzono, że lakiery otrzymane z mieszaniny niewyodrębnionych monomerów wymagają utwardzania w wyższej temperaturze niż lakiery z czystych monomerów o tym samym składzie.

Lakiery silikonowe są roztworem produktu hydrolizy i kondensacji dwu- i trójfunkcyjnych organosilanów. Funkcyjność organosilanu jest równa ilości zdolnych do hydrolizy atomów lub grup atomów połączonych z krzemem. Pozostałe z czterech wartościowości krzemu wysycone są w takich związkach grupami organicznymi. Organosilany odpowiadają więc wzorowi ogólnemu R_nSiX_{4-n} , gdzie R oznacza rodnik organiczny, X zaś — grupę mogącą ulec hydrolizie.

W niniejszej pracy stosowano takie silany, w których grupami organicznymi były rodniki fenylowe i metylowe, zaś podstawnikami ulegającymi hydrolizie — atomy chloru lub grupy butoksylowe. Otrzymane z tych monomerów lakiery — polifenylometylosiloksanowe — stanowią najbardziej rozpowszechniony typ lakierów silikonowych, charakteryzujących się doskonałą wytrzymałością cieplną, dobrymi własnościami elektroizolacyjnymi nawet w warunkach wysokiej wilgotności i w podwyższonej temperaturze oraz odpornością na działanie wielu czynników chemicznych. W tabeli 1 podano charakterystykę stosowanych przez nas silanów.

Monomery zawierające wyłącznie grupę metylową — a więc metylotrójchlorosilan i otrzymywany z niego metylotrójbutoksysilan — uzyskiwano przez syntezę bezpośrednią²⁾. Synteza bezpośrednia fenylchlorosilanów jest natomiast procesem bardzo trudnym i skomplikowanym; z tego też względu trzy pozostałe monomery, w których występuje grupa fenylowa, otrzymywano metodą Grignarda.

Tabela 1. Monomery używane do otrzymywania żaroodpornych lakierów polifenylometylosiloksanowych

Nazwa związku	Wzór chemiczny	Funkcyjność	Temp. wrzenia ¹⁾
Metylotrójchlorosilan*)	CH_3SiCl_3	3	65,7°C/760 mm Hg
Fenylometylodwuchlorosilan	$C_6H_5 \cdot CH_2SiCl_2$	2	82,5°C/13 mm Hg
Fenylotrójchlorosilan	$C_6H_5SiCl_3$	3	201,5°C/760 mm Hg
Metylotrójbutoksysilan	$CH_3Si(OC_4H_9)_3$	3	115,0°C/10 mm Hg

*) Związek ten często oznacza się w skrócie przez MTS.

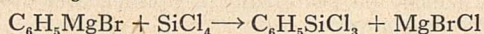
Jest to najbardziej rozpowszechniona z tzw. metod podstawienia lub metod pośrednich syntezy organosilanów, do których zalicza się również sposoby otrzymywania tych związków poprzez połączenia metaloorganiczne takich metali, jak cynk, glin, rtęć, sód i lit³⁾.

Tak więc praca niniejsza obejmuje dwa zasadnicze etapy:

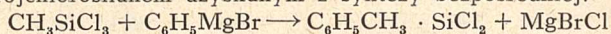
- 1) Synteza fenylchlorosilanów metodą Grignarda.
- 2) Hydroliza i kondensacja monomerów.

Synteza fenylchlorosilanów metodą Grignarda

Otrzymywanie fenylotrójchlorosilanu metodą Grignarda polega na reakcji bromku fenylomagnezowego z czterochlorem krzemu wg równania:



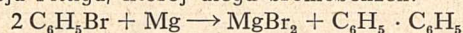
W celu otrzymania fenylometylodwuchlorosilanu czterochlorek krzemu zastąpić można w powyższym procesie metylotrójchlorosilanem uzyskanym z syntezy bezpośredniej:



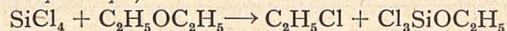
Fenylchlorosilany otrzymane zostały w 1904 roku przez Dilttheya i Eduardoffa⁴⁾. Stwierdzili oni powstawanie mieszaniny silanów: podstawieniu rodnikiem fenylowym ulegały kolejno 3 atomy chloru w czterochloru krzemu. Autorzy nie wyodrębniali zresztą poszczególnych silanów, lecz całą mieszaninę poddawali hydrolizie i rozdzielali dopiero odpowiednie silanole (tj. produkty hydrolizy silanów, w których atomy chloru zastąpione są grupami wodorotlenowymi). Diltthey i Eduardoff podkreślali, że wielokierunkowość procesu znacznie obniża wydajność pożądanego produktu. Tak np. z 90 g $SiCl_4$ (0,53 mola) w wyniku reakcji z równomolową ilością C_6H_5MgBr uzyskiwano 15 — 20 g $C_6H_5SiCl_3$ (0,07 — 0,10 mola). Wydajność wynosiła więc zaledwie 12,5 — 18,7% wydajności teoretycznej.

Kipping, który w wielu pracach zajmował się otrzymywaniem organochlorosilanów metodą Grignarda, zgadzał się ze zdaniem Dilttheya i Eduardoffa, że w rezultacie syntezy otrzymuje się mieszaninę fenylchlorosilanów, uważał jednak, że przez odpowiedni dobór stosunków molowych reagentów uzyskać można zadowalającą wydajność pożądanego produktu. Tak np. syntezę dwufenylodwuchlorosilanu prowadził on przy stosunku molowym $SiCl_4 : C_6H_5MgBr = 1 : 2,25$. Ze 170 g $SiCl_4$ (ok. 1 mol) otrzymano przy tym 30 g $C_6H_5SiCl_3$, 110 g $(C_6H_5)_2SiCl_2$ i 15 $(C_6H_5)_3SiCl$. Wydajność dwufenylodwuchlorosilanu wyniosła więc 44% wydajności teoretycznej.

Reakcja uboczna przy omawianej metodzie syntezy silanów jest reakcja Fittiga, której ulega bromobenzen:



Inne procesy uboczne, wpływające też na zmniejszenie wydajności produktu, to utlenianie się bromku fenylomagnezowego pod wpływem tlenu powietrza oraz reakcja czterochloru krzemu z eterem dwuetylowym, w wyniku której powstają chloroetoksylany⁵⁾:



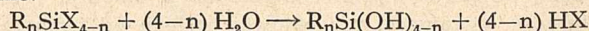
Związki te pod wpływem bromku fenylomagnezowego tworzą takie produkty, jak np. fenylodwuchloroetoksylan $C_6H_5SiCl_2(OC_2H_5)$.

Do syntezy fenylchlorosilanów metodą Grignarda nie stosuje się na ogół, jak to wynika z danych literatury, chlorobenzenu (zamiast bromobenzenu); można natomiast zastąpić czterochlorek krzemu czterometoksylanem. Literatura wskazuje, że w ZSRR pochodne alkoksylowe są znacznie częściej stosowane od chlorowych.

Otrzymywanie fenylometylodwuchlorosilanów opisane zostało w patentach amerykańskich^{6,7)}; podano tam jednak wyłącznie metodę równoczesnego działania na czterochlorek krzemu bromku fenylomagnezowego i chloru metylomagnezowego, nie wspomniano natomiast o wprowadzaniu metodą Grignarda grupy fenylowej do metylchlorosilanów.

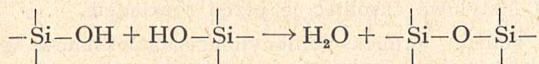
Hydroliza i kondensacja organosilanów

Hydrolizę organosilanów można przedstawić przez równanie ogólne:



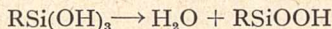
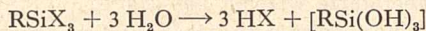
W wyniku reakcji powstają więc silanole — pochodne krzemooorganiczne zawierające grupy wodorotlenowe.

Silanole ulegają kondensacji zachodzącej kosztem grup wodorotlenowych z wydzieleniem cząsteczek wody. Powstające przy tym wiązanie tlenu z krzemem nosi nazwę siloksanowego:



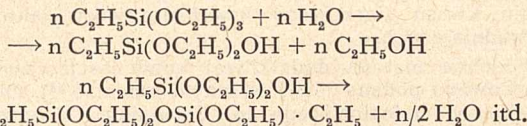
Trwałość silanoli uzależniona jest od wielkości rodnika organicznego i ilości grup wodorotlenowych związanych z atomem krzemu. Im mniejszy jest rodnik i im więcej grup OH zawiera silanol, tym mniejsza jest jego trwałość, tym łatwiej ulega on kondensacji. Stosunkowo trwałe są fenylosilanole, tak np. dwufenylosilandioli wyodrębniono już przed 50 laty⁴⁾, zaś dwumetylosilandioli — dopiero w roku 1953 w specjalnie dobranych warunkach⁸⁾. Warto tu dla porównania wskazać, że trójmetylosilanol $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ jest produktem trwałym, łatwym do uzyskania, podczas gdy metylosilantrioli $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ nie został dotąd wyodrębniony. Przykład ten ilustruje wpływ ilości grup wodorotlenowych na trwałość silanoli. Spośród 3 możliwych do otrzymania silanoli odpowiadających monomerom zawartym w tabeli 1 nie wyodrębniono do roku 1954 żadnego⁹⁾.

Synteza monomerów krzemooorganicznych rozwinęła się dzięki pracom szkoły Kippinga w początkach bieżącego stulecia. Panował wówczas pogląd, iż w rezultacie hydrolizy monomerów trójfunkcyjnych powstaje związek o własnościach kwasowych, posiadający podwójne wiązanie między krzemem i tlenem:



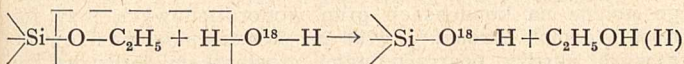
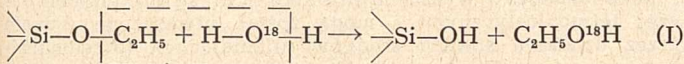
Mechanizm taki nie tłumaczył powstawania związków wielkocząsteczkowych, których tworzenie obserwował już Kipping; pisał on o ubocznym, niepożądanym zjawisku „zesmalania” się monomerów.

Andrianow badając w 1938 roku hydrolizę etylotrójetoksy-silanu⁹⁾ stwierdził, iż oprócz hydrolizy biegnie również i kondensacja tego związku. Tłumaczył on przebieg procesu w sposób następujący:



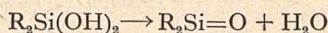
Jest to więc nowoczesny pogląd na przebieg hydrolizy i kondensacji z tym, że odpowiada on niedomiarowi wody (część grup etoksyliowych nie ulega hydrolizie).

Mechanizmem hydrolizy silanów zajmował się niedawno Chaskin¹⁰⁾. Poddawał on czteroetylosilan działaniu wody wzbogaconej w izotop tlenu O^{18} . Na podstawie badania gęstości wody uzyskanej przez odwadnianie alkoholu etylowego — jednego z produktów hydrolizy — stwierdzono, iż powstaje „lekki” alkohol; a więc z 2 możliwych schematów przebiegu hydrolizy:

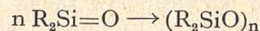


sluszny jest (III).

Nader interesujące dane dotyczące mechanizmu kondensacji silanoli opublikowane zostały w 1952 r. przez Andrianowa i Sokołowa¹¹⁾. Stwierdzili oni, że w rezultacie rozpadu polimerów krzemooorganicznych o wzorze $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ powstają związki typu $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$, jak np. dwumetylosilanon $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$, dwuetylosilanon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}=\text{O}$ itd. W związku z tym autorzy twierdzą, iż obok kondensacji międzycząsteczkowej silanole ulegają mogą i odwodnieniu wewnątrzcząsteczkowemu z utworzeniem związków o podwójnym wiązaniu między krzemem i tlenem:



Powstający tu nietrwały dwualkilosilanon ulega natychmiastowej polimeryzacji:



Wg autorów polimeryzacja jest głównym procesem biegnącym w warunkach całkowitej hydrolizy, natomiast przy niedomiarze wody (częściowa hydroliza) związki wielkocząsteczkowe powstają w rezultacie kondensacji.

Jak wynika z danych zawartych w literaturze, pH środowiska, w którym zachodzi hydroliza organosilanów, wywiera znaczny wpływ na jej przebieg. W przypadku organochlorosilanów szybkość procesu w środowisku zasadowym jest większa niż w kwaśnym; wydzielający się podczas reakcji chłorowodor zostaje zobojętniony, co przesuną równowagę w kierunku dalszej hydrolizy¹²⁾.

Przy powolnej hydrolizie ilość powstających grup wodorotlenowych jest stosunkowo nieduża; stwarza to możliwości wzajemnej kondensacji grup OH znajdujących się przy tym samym łańcuchu — mogą tu więc utworzyć się cząsteczki pierścieniowe. Szybka hydroliza dostarcza natomiast dostateczną ilość grup wodorotlenowych, co pozwala na powstawanie łańcuchów¹²⁾. Uwagi powyższe, dotyczące wpływu pH środowiska hydrolizy, odnoszą się zwłaszcza do monomerów dwufunkcyjnych.

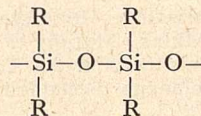
Hydroliza organochlorosilanów jest procesem egzotermicznym. Efekt cieplny związany z hydrolizą jednego atomu chloru w metylo — lub fenylochlorosilanach wynosi 16 — 17 kcal/mol. Zmienia się on stosunkowo nieznacznie w przypadku poszczególnych silanów, wykazując lekki spadek przy zmniejszaniu się ilości atomów chloru w cząsteczce oraz przy przejściu od metylo- do fenylochlorosilanów¹³⁾.

Żywyce polimetylo- i polifenylometylosiloksanowe

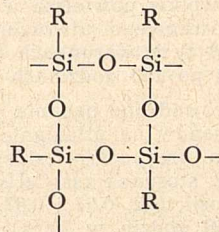
O własnościach polifenylometylosiloksanów decydują głównie dwa podstawowe czynniki, a mianowicie: ilość rodników organicznych przypadających na 1 atom krzemu ($\text{R}:\text{Si}$) oraz stosunek wzajemny grup fenyliowych do metyloowych ($\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}_3$).

Stosunek $\text{R}:\text{Si}$ dla żywic silikonowych mieści się w zakresie od 1:1 do 2:1. Te graficzne stosunki odpowiadają produktom kondensacji czystych związków trójfunkcyjnych RSiX_3 oraz dwufunkcyjnych R_2SiX_2 . Zmniejszanie stosunku $\text{R}:\text{Si}$ z 2:1 do 1:1 powoduje większe usieciowanie produktów kondensacji, co z kolei wywiera wpływ na takie własności żywicy, jak twardość, rozpuszczalność, temperatura mięknięcia itd.

Tak więc, gdy przy każdym atomie krzemu znajdują się 2 rodniki organiczne, produkt kondensacji ma budowę łańcuchową i pozbawiony jest wiązań poprzecznych:



Gdy ilość rodników zmniejsza się, oznacza to, iż zamiast wiązania $\text{Si}-\text{R}$ występują poprzeczne wiązania $\text{Si}-\text{O}$, tak że przy stosunku $\text{R}:\text{Si} = 1:1$ tworzy się struktura silnie usieciowana, rozgałęziona przy każdym atomie krzemu:



Przez dobór stosunku rodników organicznych do krzemu, a więc przez użycie do kondensacji odpowiednich ilości monomerów dwu- i trójfunkcyjnych można otrzymać produkt o pożądanym charakterze — od olejistej cieczy ($\text{R}:\text{Si} = 2:1$) do twardej i kruchej żywicy ($\text{R}:\text{Si} = 1:1$).

Można też uzyskiwać żywice o różnych własnościach zachowując niezmienną ogólną ilość rodników organicznych

⁹⁾ Już po oddaniu do druku niniejszego artykułu ukazała się wzmianka o wyodrębnieniu fenylosilantriolu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ — L. J. Tyler, J. Am. Chem. Soc., 77, 770 (1955).

(np. R:Si = 1,3:1), zmieniając natomiast stosunek wzajemny grup fenyłowych do metylowych. Produkty otrzymane przez kondensację samych fenylosilanów są na ogół twarde i kruche; grupy metylowe można traktować jako zmiekczacze tej szklistej żywicy. Zwiększając więc zawartość rodników $-CH_3$ podwyższa się elastyczność żywicy, podczas gdy grupy $-C_6H_5$ poza twardością nadają jej lepszą wytrzymałość cieplną. Konkondensaty polifenylometylosiloksanowe przewyższają swymi własnościami mechanicznymi czyste żywice polifenyl- lub polimetylosiloksanowe³⁾.

Rochow i Gilliam przeprowadzili badania własności produktu hydrolizy i kondensacji metylochloresilanów w zależności od stosunku R:Si¹⁴⁾. Żywice uzyskane przez nich z nierozfrakcjonowanego produktu reakcji Grignarda posiadały następujące własności:

Przy stosunku $CH_3:Si$ zawartym w granicach 1:1 — 1,3:1 kondensacja biegnąca w temperaturze pokojowej dawała w końcowym etapie dość twardą żywicę, która po dalszym ogrzewaniu zamieniała się w szklistą masę.

Przy $CH_3:Si$ = 1,3:1 — 1,5:1 uzyskiwano oleistą cieć; po ogrzewaniu w 100°C następował wzrost lepkości oleju, w 150° — 200°C próbka żelowiała po kilku godzinach i żel przechodził wreszcie w stałą twardą żywicę. W stanie ciekłym produkt był całkowicie rozpuszczalny w węglowodorach i alkoholach; stała żywica była już nierozpuszczalna i nie-
topliwa.

Przy $CH_3:Si$ = 1,5:1 — 1,9:1 uzyskiwano substancję ciekłą, która zestalała się i twardniała dopiero po kilkutygodniowym ogrzewaniu w 200°C.

Hyde otrzymywał żywice polifenylometylosiloksanowe o stosunku R:Si niższym od 1,5:1¹⁵⁾. Poddając wspólnej kondensacji wobec kwasu solnego fenyłometylodwuetoksylan i czteroetoksylan w stosunku molowym 1:1,25 uzyskał on produkt o R:Si = 0,93:1 i $C_6H_5:CH_3$ = 1:1. Po dwugodzinnym ogrzewaniu w 150°C żywica nie lepiała się, podczas gdy dla uzyskania nie lepłej się żywicy z produktu o identycznym stosunku wzajemnym grup fenyłowych i metylowych, lecz zawierającego 1,4 rodnika organicznego na 1 atom krzemu, należało go ogrzewać 18 godzin w 250°C.

Odporność polisiloksanów na wysokie temperatury i działanie czynników utleniających stanowi jedną z najbardziej cennych cech tego typu żywic. Jest ona uzależniona od rodzaju rodnika organicznego związanego z atomem krzemu; rodniki fenyłowe wykazują tu większą odporność od metylowych. Hyde i De Long stwierdzili¹⁶⁾, że przepuszczanie powietrza przez polifenylometylosiloksan w 200 — 250°C powoduje zwiększenie lepkości produktu z równoczesnym wydzielaniem aldehydu mrówkowego kosztem destrukcji grup metylowych. Następuje przy tym większe usieciowanie produktu, co znajduje wyraz w podwyższonej zawartości krzemionki.

Dokładne badania trwałości termicznej polimetylosiloksanów przeprowadzili Atkins, Murphy i Saunders¹⁷⁾. Badane produkty utleniano powietrzem w 200°C, mierząc zmiany lepkości oraz ilość wydzielanego formaldehydu i kwasu mrówkowego.

Doświadczenia wykonywane były z polimetylosiloksanami o stosunku $CH_3:Si$ zbliżonym do 2 (a więc raczej oleje niż żywice). Wszystkie badane ciecze wykazały wzrost lepkości i żelowaly po upływie 25 — 125 godzin. Gdy powietrze zastąpiono tlenem, szybkość wzrostu lepkości była o 50% większa. Badano również wpływ powietrza w 225°C. Ilość formaldehydu i kwasu mrówkowego utworzonych podczas 24-godzinnego utleniania w tych warunkach dwukrotnie przewyższała ilość otrzymaną po 168 godzinach w 200°C.

W roku 1950 przeprowadzono badania dotyczące odporności polifenylometylosiloksanów na utlenianie w wysokich temperaturach¹⁸⁾. I w tym przypadku stosunek R:Si badanych substancji był bliski 2, stosunek zaś $C_6H_5:CH_3$ dla poszczególnych polimerów wynosił 0,42, 0,62 i 0,67. Przy utlenianiu powietrzem w ciągu 168 godzin w 200°C i 225°C stwierdzono nieznaczne jedynie zmiany lepkości i ślady formaldehydu oraz kwasu mrówkowego. Podczas przepuszczania przez polimer powietrza i tlenu w 250°C stwierdzono nieco większy wzrost lepkości (zwłaszcza w przypadku tlenu) oraz znaczniejsze ilości produktów rozkładu.

Przy porównaniu zachowania się polimerów o różnym stosunku $C_6H_5:CH_3$ stwierdzono, iż powiększenie zawartości grup fenyłowych zmniejsza ilości tworzącego się formaldehydu

i kwasu mrówkowego i przedłuża czas żelowania produktu; w 275°C dla produktów o stosunku $C_6H_5:CH_3$ = 0,42 i 0,67 czas ten wynosił odpowiednio 96 godzin i 275 godzin. Można więc sądzić, że stosunkowo duże grupy fenyłowe osłaniają rodniki metylowe chroniąc je przed rozkładem.

Przy badaniu próbek polifenylometylosiloksanów w atmosferze helu zmiany lepkości nie nastąpiły nawet po ogrzewaniu w 300°C w ciągu 168 godzin.

Hyde i de Long w cytowanej już uprzednio pracy¹⁶⁾ omówili wpływ kwasu solnego na polifenylometylosiloksan. Produkt hydrolizy fenyłometylodwuchloresilanu poddawali oni działaniu kwasu solnego w podwyższonej temperaturze, stwierdzając przy tym wzrost lepkości badanej substancji aż do jej żelowania. Reakcji ulegają w tym przypadku rodniki fenyłowe, które są mniej odporne na działanie kwasów od grup metylowych.

Duża popularność, którą uzyskały lakiery silikonowe w ciągu minionego dziesięciolecia, jest przyczyną pojawienia się obszernej literatury patentowej dotyczącej sposobów hydrolizy i kondensacji organosilanów. Najnowsza i najwcześniejsza zarazem metoda ogłoszona została przez Rochow¹⁹⁾; polegała ona na wylaniu eterowego roztworu chlorosilanów na lód i następnym ogrzewaniu w podwyższonej temperaturze.

Szereg patentów dotyczy hydrolizy w środowisku alkoholowym²⁰⁻²⁴⁾. Niektórzy autorzy stosowali takie rozpuszczalniki, jak dioksan²⁵⁾, toluen²⁶⁾, dwuchloroetan²⁷⁾, benzyna laka-
wa²⁸⁾ o temperaturze wrzenia 140—220°C.

Kriebble i Elliott opisują sposób hydrolizy organochlorosilanów bez użycia rozpuszczalnika; uzyskuje się przy tym żywicę o krótkim czasie utwardzania²⁹⁾.

Jedną z ujemnych cech żywic polisiloksanowych jest pękanie w wysokiej temperaturze. Tłumaczy się to obecnością w nich grup wodorotlenowych, które pod wpływem podwyższonej temperatury ulegają dalszej kondensacji z wydzieleniem wody. Należy więc tak prowadzić hydrolizę i kondensację silanów, aby całkowicie usunąć grupy wodorotlenowe z żywicy. Wg jednego z patentów amerykańskich³⁰⁾ osiąga się to przez poddanie produktu częściowej kondensacji działaniu kwasu siarkowego lub fosforowego jako czynników odwadniających.

Podobna metoda dodatkowej kondensacji wobec kwasu siarkowego podana jest i w innym patencie³¹⁾. Obok kwasów siarkowego i fosforowego do odwadniania stosowany był też tlenek boru³²⁾ oraz wodorotlenki metali alkalicznych³³⁻³⁵⁾.

Własności żaroodpornych lakierów silikonowych

Lakier silikonowy jest, jak wiadomo, roztworem żywicy poliorganosiloksanowej w rozpuszczalniku organicznym. Żywice o niskim stosunku R:Si pod wpływem podwyższonej temperatury dają produkty nietopliwe i nierozpuszczalne; jest to proces pozornie przypominający utwardzanie żywic fenolowo-formaldehadowych.

Polisiloksan o wyższym stosunku R:Si są produktami raczej termoplastycznymi i mogą zostać utwardzone jedynie przez działanie silnych środków utleniających (przemieszanie gorącym tlenem itp.). Utwardzanie lakieru silikonowego polega na kondensacji grup wodorotlenowych przy różnych atomach krzemu, a więc na powstawaniu mostków tlenowych między poszczególnymi cząsteczkami oraz na rozkładzie termicznym pewnych grup organicznych (głównie rodników metylowych), co w konsekwencji również prowadzi do tworzenia się mostków tlenowych.

Lakiery silikonowe nie odznaczają się na ogół dobrą przyczepnością do metali i dlatego powierzchnie metalowe przed polakierowaniem należy fosfatyzować lub piaskować. Na polepszenie przyczepności wpłynąć może utworzenie wiązań tlenowych między lakierem a metalem kosztem grup wodorotlenowych zawartych w niezupełnie utwardzonej żywicy — stąd lepsza adhezja silikonów do metali łatwo ulegających utlenieniu¹²⁾. Szczególnie zła jest przyczepność do miedzi i cynku, lepsza — do glinu, magnezu, piaskowanej stali i żelaza.

Jedną z najważniejszych własności powłok silikonowych jest doskonała wytrzymałość cieplna, znacznie przewyższająca wytrzymałość wszystkich innych lakierów opartych na żywicach organicznych. Odporność ta jest spowodowana stabil-

nością wiązań Si-C i Si-O. Po przekroczeniu granicznej temperatury, którą wytrzymuje lakier silikonowy, może nastąpić rozkład polimeru i odparowanie składników o niższym ciężarze cząsteczkowym; wyraża się to w pękaniu powłoki.

Noll³⁶⁾ określa trwałą wytrzymałość cieplną jako temperaturę, w której własności mechaniczne produktu zmieniają się bardziej niż o 30%. Podaje on, że dla fenoplastów jest to 135°C, dla silikonów — ponad 200°C.

Jak wynika z szeregu badań, wytrzymałość cieplna lakieru silikonowego może być podwyższona przez zmieszanie go z pyłem alumiiniowym lub cynkowym^{37,38)}. Emalie takie wytrzymują temperaturę dochodzącą do około 600°C. Emalie zawierające inne pigmenty nie są już tak odporne, wypełniają jednak lukę między pokryciami czysto organicznymi, a nieorganicznymi. Tak np. białą emalię zawierającą dwutlenek tytanu i siarczan wapnia utrzymywano w ciągu 500 godzin w 260°C; nie zaobserwowano przy tym uszkodzenia powłoki, stwierdzając jedynie lekkie przebarwienie, stratę połysku oraz pewne pogorszenie przyczepności i elastyczności.

Pigmentowane lakiery silikonowe omawia Beduneau³⁹⁾ podkreślając, iż wprowadzenie pewnych chemicznie czynnych pigmentów spowodować może żelowanie lakieru; wynika stąd konieczność rozważnego doboru barwnika. Żelatyzacji sprzyja np. obecność związków chromu i ołowiu.

Pigment wpływa na przyczepność lakieru do podłoża metalowego. Tak np. emalia zawierająca dwutlenek tytanu odznacza się słabą adhezją, podczas gdy dodanie do niej litoponu i krzemianu magnezowego lub tlenku antymonowego znacznie polepsza przyczepność.

Pirson i Wick podają, że emalie zawierające dostateczną ilość pyłu alumiiniowego dają zadowalające rezultaty nawet w 700°C, aczkolwiek w tej temperaturze biegnie już oczywiście rozkład żywicy⁴⁰⁾. Autorzy uważają, iż w przypadku innych pigmentów nie należy przekraczać 200°C, chociaż i w 350°C uzyskiwano dobre wyniki; najlepsze z tych pigmentów to tlenek kadmu, tlenek cynku, dwutlenek tytanu, litopon, żółcień cynkowa, tlenek żelazowy li podszklivne farby porcelanowe. Stosunek pigment : żywica powinien wynosić od 2 : 3 do 1 : 1. Jako rozpuszczalnik stosować można benzynę lakową, estry, wyższe alkohole, ketony, węglowodory aromatyczne i chlorowane.

Nowak i Rickling⁴¹⁾ przeprowadzili niedawno badanie wytrzymałości cieplnej lakierów silikonowych opartych na 2 typach żywicy: A o stosunku $C_6H_5:CH_3 = 0,65:1$ i R:Si w pobliżu 1,5 oraz B o mniejszej zawartości grup fenylovych i R : Si około 1. Warstwę lakieru o grubości 100 μ znajdującą się na blaszce poddawano ogrzewaniu w 235°C aż do pojawienia się pęknięć. Lakiery o większej ilości grup fenylovych zachowywały się lepiej — pęknięcia zaobserwowano dopiero po upływie 180 dni. Badano też lakiery o tym samym stosunku $C_6H_5:CH_3$ lecz o różnym R:Si, stwierdzając, iż odporność na pękanie w podwyższonej temperaturze powiększa się wyraźnie wraz ze wzrostem stosunku R:Si.

Lakiery typu A bez dodatku sykatyw muszą być utwardzane 50 — 400 minut (zależnie od R:Si) w 230°C. Skrócenie czasu utwardzania osiąga się bądź przez podwyższenie temperatury procesu ponad 250°C, bądź też przez dodatek sykatyw. Przy stosowaniu tych ostatnich należy zwrócić uwagę na to, aby nie pogorszyć wytrzymałości cieplnej lakieru oraz nie skrócić zbytnio dopuszczalnego czasu magazynowania.

Do doświadczeń wybrano sykatywy: kobaltową (11% Co), ołowiową (31% Pb) i żelazową (13% Fe). Dwa pierwsze metale stosowano w postaci naftenianów, ostatni — jako organiczny związek kompleksowy. Za najkorzystniejsze ilości sykatyw uznano 0,05 — 0,11% Co, 0,03 — 0,06% Pb i 0,13% Fe (ilość metalu w odniesieniu do stałej żywicy). Stwierdzono, że dodatek sykatyw pogarsza elastyczność błony lakierniczej. Najaktywniejszą z sykatyw jest naftenian ołowiu. Pogarsza on jednak znacznie własności mechaniczne błony i powoduje żelowanie lakieru. Najmniejszy wpływ na własności mechaniczne błony wywiera naftenian kobaltowy; żelazo zajmuje miejsce pośrednie między kobaltem a ołowiem.

Patterson, który również zajmował się badaniem własności powłok na podstawie lakierów silikonowych, poleca obok soli żelaza i kobaltu stosowanie jako sykatyw związków cynku (0,5 — 1% Zn w stosunku do stałej żywicy), dyskwalifikując równocześnie ołów, cynę i wapń jako zbyt aktywne i znacząco obniżające wytrzymałość cieplną lakieru⁴²⁾.

Dodatek sykatyw zwiększa niebezpieczeństwo żelowania lakieru, co powoduje konieczność zabezpieczenia się przed

tymi procesami. Osiąga się to przez wprowadzenie do roztworu polisiloksanów 0,05 — 5% związku zawierającego grupę aminową lub wodorotlenową⁴³⁾ (p-aminofenol, dwufenyloamina, rezorcyna), bądź też czterofenylku ołowiu⁴⁴⁾ w ilości do 2%.

Odporność chemiczna lakierów silikonowych badana była przez kilku autorów. Patterson⁴⁵⁾ stwierdził odporność powłoki lakierniczej na działanie 3% roztworów kwasów solnego, siarkowego, azotowego i wodorotlenku sodowego w 40°C. Chapman⁴⁶⁾ podaje, że farby silikonowe wytrzymują jakoby działanie nawet 50% HCl i H_2SO_4 oraz 20% NaOH w temperaturze 40 — 45°C. Ze względu jednak na słabą przyczepność do metali i wysoką cenę, lakiery silikonowe nie są stosowane do pokryć antykorozyjnych. Obaj autorzy podkreślają słabą odporność badanej powłoki na rozpuszczalniki aromatyczne i alifatyczne oraz chlorowane węglowodory.

Drugą, obok doskonałej wytrzymałości cieplnej, zasadniczą zaletą lakierów silikonowych są ich własności elektroizolacyjne. Zagadnienie to nie zostanie tu omówione, ponieważ wykracza poza ramy niniejszego artykułu, warto jednak przytoczyć następujące dane dotyczące utwardzonych żywic polisiloksanowych⁴¹⁾:

tangens kąta stratności przy 800 Hz	1 — 2.10 ⁻³
stała dielektryczna przy 800 Hz	3 — 3,5
wytrzymałość dielektryczna	50 — 60 kV/mm

Własności te zostają zachowane do temperatury 200°C.

Do celów elektrotechnicznych stosowane są też tworzywa warstwowe z tkaniny szklanej nasycanej lakierem silikonowym oraz tłoczywa na podstawie azbestu i żywicy polisiloksanowych.

Część doświadczalna

Jak to wynika z przytoczonych powyżej danych, czynnikiem decydującym o własnościach lakieru silikonowego (warunki utwardzania, elastyczność, twardość) jest stosunek $R:Si$ i $C_6H_5:CH_3$ w żywicy polifenylometylosiloksanowej. Celem niniejszych pracy było uzyskanie lakieru żaroodpornego, który utwardzałby się w możliwie łagodnych warunkach (niska temperatura) i w ciągu krótkiego czasu.

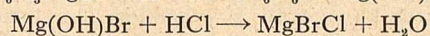
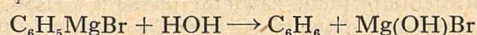
Lakier taki starano się uzyskać nie uciekając się do dodawania sykatyw, wywierających ujemny wpływ na własności produktu. Głównym więc parametrem ulegającym zmianom w toku doświadczeń był skład monomerów.

Równocześnie zbadano reakcję bromku fenylo-magnezowego z czterochlorkiem krzemu i metylotrójchlorosilanem ustalając optymalny stosunek reagentów, przy którym wydajność fenylotrójchlorosilanu względnie fenylo-metylodwuchlorosilanu jest największa.

Proces hydrolizy i kondensacji prowadzono wg łatwej do wykonania metody polegającej na hydrolizie mieszaniny silanów, otrzymanej po syntezie monomerów (bez wyodrębniania poszczególnych składników). Produkt hydrolizy poddawano kondensacji cieplnej, przepuszczając przez niego powietrze w podwyższonej temperaturze. Otrzymaną w ten sposób żywicę rozpuszczano na gorąco w toluenie uzyskując lakier.

S y n t e z a m o n o m e r ó w

a) O t r z y m y w a n i e b r o m k u f e n y l o m a g n e z o w e g o. Reakcję tę prowadzono stosując równomolowe ilości czystego bromobenzenu oraz magnezu w ilościach zawierających 99,5% Mg. Proces aktywowano eterowym roztworem C_6H_5MgBr (pozostałość z poprzedniej szarży). Próby aktywowania kryształkami jodu dały znacznie gorsze wyniki. Reakcję rozpoczynano wobec małej ilości rozpuszczalnika (bezwodny eter etylowy), ponieważ zbyt duże rozcieńczenie hamowało rozpoczęcie procesu. Pozostałą ilość rozpuszczalnika wprowadzano w miarę biegu procesu wkraplając eterowy roztwór bromobenzenu do kolby zawierającej wiórki magnezowe. Proces jest wybitnie egzotermiczny. W uzyskanym roztworze o barwie ciemnobrązowej oznaczano zawartość bromku fenylo-magnezowego przez hydrolizę próbki wodą, zobojętnienie powstającej przy tym zasadowej soli magnezowej kwasem solnym i oznaczenie nadmiaru kwasu. Jak wynika z równań:



1 mol zużytego HCl odpowiada jednemu molowi C_6H_5MgBr . Wydajność reakcji wynosiła 95% wydajności teoretycznej.

Ilość eteru dobierano w ten sposób, aby stężenie roztworu wyniosło 2,5 — 2,7 mola C_6H_5MgBr w litrze.

b) Otrzymywanie fenylotrójchlorosilanu. Zbadano wpływ stosunku molowego reagentów ($C_6H_5MgBr:SiCl_4$) na wydajność głównego produktu reakcji. Oprócz stechiometrycznych ilości stosowano 10% i 20% nadmiar bromku fenylomagnezowego. Sposób postępowania przy syntezie był następujący: Do kolby sulfonacyjnej o pojemności 6 l, umieszczonej w łaźni i zaopatrzonej w mieszałkę, wkraplacz i chłodnicę zwrotną wlewano 1600 g bezwodnego eteru i odpowiednią ilość czterochlorku krzemu. Następnie zawartość kolby chłodzono do około $-2^\circ C$ i utrzymując w tej temperaturze dodawano przy energicznym mieszaniu eterowy roztwór bromku fenylomagnezowego uzyskany z 3 moli magnezu. Chłodzenie ma tu na celu zahamowanie reakcji, która powinna się rozpocząć dopiero wówczas, gdy w naczyniu znajdują się reagenty w przewidzianym dla danego doświadczenia stosunku molowym. O tym, że reakcja w temperaturze $-2^\circ C$ nie biegnie, świadczy brak soli magnezowych, powstających w toku procesu. Po wkropleniu całej ilości roztworu C_6H_5MgBr zawartość kolby ogrzewano do temperatury wrzenia eteru i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 2 godzin przy stałym mieszanii. Następnie przy tym wydzielenie soli magnezowych w postaci $MgBrCl$.

Po oziębieniu mieszaniny do $12 - 15^\circ C$ sole te odsączano, a z eterowego roztworu fenylotrójchlorosilanu oddestylowano rozpuszczalnik, a następnie frakcjonowano.

Tabela 2. Wyniki syntezy $C_6H_5SiCl_3$ w zależności od stosunku molowego $C_6H_5MgBr:SiCl_4$

Stosunek molowy $C_6H_5MgBr:SiCl_4$	1 : 1	1,1 : 1	1,2 : 1
Wydajność $C_6H_5SiCl_3$ (w % w stosunku do wydajności teoretycznej)	43,7	53,8	53,2
% skład produktu reakcji ($A + B + C = 100\%$)			
A ($65^\circ C - 198^\circ C$)	18,4	11,5	8,4
B ($199^\circ C - 202^\circ C$)	50,7	54,3	54,1
C (pozostałość w kolbie)	30,9	34,2	37,5
Uzyskana ilość g $C_6H_5SiCl_3$ na 1 mol C_6H_5MgBr	91,8	102,8	99,7

Wyniki frakcjonowania podane są w tabeli 2. Frakcja B stanowi czysty fenylotrójchlorosilan identyfikowany na podstawie temperatury wrzenia i gęstości ($d_{20} = 1,3256 \text{ g/cm}^3$).

Najkorzystniejszym stosunkiem molowym $C_6H_5MgBr:SiCl_4$ jest więc 1,1 : 1. Wydajność procesu nie jest jednak wysoka i w tym przypadku. Duża ilość pozostałości świadczy o powstawaniu wyżej wrzących produktów o większej ilości grup fenylowych w cząsteczce. Należy się też liczyć ze stratami produktu w solach magnezowych.

Próbowano poddać dalszej destylacji frakcję A. Udało się z niej wyodrębnić jedynie bromobenzen (ok. 30% próbki). Pozostała ilość cieczy nie dawała ostrych frakcji.

c) Otrzymywanie fenylometylodwuchlorosilanu. Sposób postępowania i aparatura były tu analogiczne, jak w przypadku syntezy fenylotrójchlorosilanu. Przy rozdzielaniu mieszaniny poreakcyjnej po odpędzeniu z niej eteru udawało się wyodrębnić nieprzereagowany metylotrójchlorosilan; produkt poddawano następnie destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. Wykonano syntezy dla stosunków molowych C_6H_5MgBr i $CH_3SiCl_3 = 1 : 1, 1,1 : 1$ i $1,2 : 1$. Wyniki doświadczeń podane są w tabeli 3.

I w tym przypadku za najkorzystniejszy stosunek molowy $C_6H_5MgBr:CH_3SiCl_3$ uznano 1,1 : 1, przy którym uzyskuje się najwyższą wydajność produktu przy stosunkowo dobrym wykorzystaniu bromku fenylomagnezowego.

Powstawanie dużej ilości pozostałości C spowodowane zostało m. in. niedostateczną czystością stosowanego do syntezy metylotrójchlorosilanu; zawierał on 90% CH_3SiCl_3 ; zanieczyszczony zaś był głównie $(CH_3)_2SiCl_2$. Dwumetylodwuchlorosilan w wyniku reakcji z bromkiem fenylomagnezowym dawał silany o wyższej temperaturze wrzenia. Fenylometylodwuchlorosilan identyfikowano na podstawie temperatury wrzenia i gęstości ($d_{20} = 1,187 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 3. Wyniki syntezy $C_6H_5CH_2SiCl_2$ w zależności od stosunku molowego $C_6H_5MgBr:CH_3SiCl_3$

Stosunek molowy $C_6H_5MgBr:CH_3SiCl_3$	1 : 1	1,1 : 1	1,2 : 1
Ilość nieprzereagowanego CH_3SiCl_3 (w % ilości użytej do syntezy)	20	12,9	10,2
Wydajność $C_6H_5CH_2SiCl_2$ (w % wydajności teoretycznej)	42,4	46,3	45,6
% skład produktu reakcji ($A + B + C = 100\%$)			
A (przedgon)	2,3	1,7	1,9
B ($C_6H_5CH_2SiCl_2$)	59,1	58,6	52,5
C (pozostałości)	38,6	39,7	45,6
Uzyskana ilość g $C_6H_5CH_2SiCl_2$ na 1 mol C_6H_5MgBr	80,6	80,0	72,7

d) Otrzymywanie mieszaniny monomerów. Mieszaninę monomerów syntetyzowano w sposób następujący: kolbę sulfonacyjną o pojemności 6 l zaopatrzoną w mieszałkę, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszczano w garnku-łaźni i wlewano do niej eter oraz metylotrójchlorosilan w ilości odpowiadającej pożądanej zawartości $C_6H_5CH_2SiCl_2$ w mieszaninie. Zawartość kolby chłodzono do temperatury ok. $-2^\circ C$ i w tej temperaturze wkraplano odpowiednią ilość roztworu C_6H_5MgBr (stosując 10% nadmiar tego związku), następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury wrzenia eteru i utrzymywano w tym stanie w ciągu 1 godziny. Dalej zawartość kolby studzono do $-2^\circ C$, dodawano czterochlorek krzemu w ilości odpowiadającej pożądanej zawartości $C_6H_5SiCl_3$ w mieszaninie monomerów i wkraplano pozostałą część roztworu C_6H_5MgBr również z 10% nadmiarem w stosunku do $SiCl_4$. Po wkropleniu całej ilości bromku fenylomagnezowego zawartość kolby utrzymywano w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia eteru, po czym wprowadzano odpowiednią ilość metylotrójbutoksylsilanu.

W ciągu całej syntezy, prowadzonej w środowisku bezwodnym, mieszaninę reakcyjną energicznie mieszano.

Bezpośrednio po zakończeniu procesu i ostudzeniu roztworu monomerów do temperatury pokojowej odsączano sole magnezowe. Stwierdzono przy tym, iż na łatwość ich oddzielania wpływają dwa czynniki, a mianowicie:

1) Ilość eteru stosowana w procesie, która winna wynosić najmniej 600 g na 1 mol wprowadzanego C_6H_5Br , przy mniejszej zawartości otrzymuje się trudną do odsączenia zawiesinę.

2) Sposób podgrzewania mieszaniny reakcyjnej po jej ostudzeniu do $-2^\circ C$ i wkropleniu roztworu bromku fenylomagnezowego — proces ten należy prowadzić stopniowo, unikając gwałtownego wydzielenia się soli magnezowych.

Zamiast metylotrójbutoksylsilanu dodawanego w końcowym etapie syntezy można użyć odpowiednią ilość metylotrójchlorosilanu (niezależnie od CH_3SiCl_3 do syntezy $C_6H_5CH_2SiCl_2$). Stosowanie $CH_3Si(OC_4H_9)_3$ jest jednak korzystniejsze, jak to zostanie wyjaśnione w opisie hydrolizy mieszaniny silanów.

Oczywiście założony skład mieszaniny monomerów nie jest identyczny ze składem rzeczywistym; należy się tu liczyć z odchyleniami, o czym świadczą nawet omówione już wyniki syntezy poszczególnych silanów. Można jednak przyjąć z pewnym przybliżeniem, że założone stosunki $R:Si$ i $C_6H_5:CH_2$ nie ulegają w mieszaninie dużym zmianom, chociaż jej skład różni się od pożądanego.

Do reakcji stosowano metylotrójchlorosilan o teoretycznej temperaturze wrzenia i gęstości $1,260 - 1,270 \text{ g/cm}^3$ (93 — 96% CH_3SiCl_3) oraz metylotrójbutoksylsilan o następujących właściwościach: temperatura wrzenia $235 - 238^\circ C$ (760 mm Hg), 115° (10 mm Hg), $d_{20} = 0,877 \text{ g/cm}^3$, $n = 1,4106$. Monomery te otrzymywano na drodze syntezy bezpośredniej.

Hydroliza i kondensacja monomerów oraz otrzymywanie lakierów

Monomery hydrolizowano w sposób następujący: do kolby sulfonacyjnej o pojemności 6 l umieszczonej w garnku-łaźni i zaopatrzonej w mieszałkę, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz wlewano ok. 1,5 l wody, oziębano do $0^\circ C$ i, utrzymu-

jąc tę temperaturę, wkraplano roztwór silanów przy ciągłym mieszaniu. Po wdropleniu całej ilości monomerów zawartość kolby podgrzewano do temperatury wrzenia eteru i mieszano w ciągu 2 — 3 godzin.

Wyżej opisana metoda hydrolizy zabezpiecza przed żelowaniem produktu nawet przy tak niskim stosunku R:Si, jak 1 : 1. Biegnie ona w łagodnych warunkach, a jej cechy charakterystyczne polegają na:

a) Uwolnieniu roztworu monomerów od soli magnezowych. Pozwala to na uniknięcie podczas hydrolizy miejscowych przegrzań, które mogłyby być skutkiem dużego efektu egzotermicznego uwadniania i rozpuszczania bezwodnych soli.

b) Stosowaniu znacznego rozcieńczenia monomerów eterem (około 1 l rozpuszczalnika na 1 mol silanów).

c) Użyciu do hydrolizy bardzo dużego nadmiaru wody (ok. 8-krotnego). Unika się w ten sposób wysokiego stężenia chlorowodoru w środowisku reakcji.

d) Hamowaniu reakcji aż do momentu, gdy cała ilość reagentów znajdzie się w kolbie. Osiąga się przez to bardziej równomierny przebieg procesu.

e) Zastąpieniu metylotrójchlorosilanu przez metylotrójbutoksylan. Powstający podczas hydrolizy butanol daje wraz z częścią wody i eteru jednofazowy roztwór. Warunki hydrolizy w takim roztworze są dogodniejsze niż w dwufazowej mieszaninie eter — woda.

Po zakończeniu procesu i rozwarstwieniu mieszaniny po reakcyjnej oddzielano warstwę wodną, warstwę zaś eterową przepłukiwano kilkakrotnie wodą do osiągnięcia odczynu obojętnego i oddestylowywano z niej rozpuszczalnik. Obecność butanolu pozwala przy tym na całkowite odpędzenie eteru bez obawy przegrzania produktu lub też doprowadzenia do zbyt dużego wzrostu lepkości, co utrudniałoby dalsze operacje. W ten sposób unika się strat eteru podczas następnego etapu syntezy — oddestylowania zanieczyszczeń pod zmniejszonym ciśnieniem.

Destylacja ta ma na celu uwolnienie produktu od niepożądanych składników, jak bromobenzen, dwufenyl itd. Proces prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem ogrzewając łaźnię do 140 — 150°C.

Następnie produkt poddawano kondensacji cieplnej. Polegała ona na przedmuchiwaniu cieczy ogrzanej do 190 — 210°C strumieniem powietrza. Podczas kondensacji wzrasta lepkość żywicy; szybkość wzrostu uzależniona jest od temperatury. W przypadku żywicy o stosunku R:Si niższym od 1,2 należy dbać o to, by temperatura nie przekroczyła 210 — 220°C, w przeciwnym bowiem razie nastąpić może żelowanie produktu.

Kondensację prowadzi się tak długo, aż kropelka żywicy przeniesiona na płytkę szklaną zestali się i po kilku sekundach przebywania w temperaturze pokojowej nie przylepia się do palców. Czas trwania procesu wynosi od 1 do 1,5 godziny (zależnie od rodzaju żywicy). W przypadku produktu o stosunku R:Si wyższym od 1,4:1 kondensacja cieplna nie powoduje powstania stałej żywicy nawet po kilkugodzinnym ogrzewaniu w 210°C. Oczywiście odnosi się to tylko do produktu hydrolizowanego w wyżej opisany sposób.

Po zakończeniu kondensacji żywicę studzi się do 80 — 90°C i w tej temperaturze rozpuszcza w toluenie. Wydajność żywicy wynosi 75 — 85% wydajności teoretycznej. Tę ostatnią znajdując się, obliczając ciężar „mola podstawowego” żywicy $R_nSiO_{\frac{4-n}{2}}$ (gdzie n wynika z założonego stosunku R:Si, ciężar R zaś ze stosunku $C_6H_5:CH_3$) i mnożąc tę wielkość przez ilość moli użytych do hydrolizy monomerów.

Właściwości lakierów

a) lakiery z mieszaniny monomerów. Żywice o stosunku R:Si wyższym od 1,4:1 były, jak to już podano, oleistymi cieczami. Lakiery na ich podstawie wymagały ostrych warunków utwardzania (kilka godzin w temperaturze powyżej 240°C). Lakiery o niższej zawartości rodników organicznych utwardzały się w temperaturze 150° — 180°C w ciągu kilku godzin.

W tabeli 4 podana jest charakterystyka badanych żywic o stosunku R:Si niższym od 1,4:1.

Tabela 4. Charakterystyka żywic stosowanych do otrzymania lakierów silikonowych

Typ żywicy	Założony skład mieszaniny monomerów w % molowych	Założony stosunek R : Si	Założony stosunek $C_6H_5 : CH_3$
30/70	30% $C_6H_5CH_3SiCl_2$ 35% $C_6H_5SiCl_3$ 35% $CH_3Si(OC_4H_9)_3$	1,3 : 1	1 : 1
20/80	20% $C_6H_5CH_3SiCl_2$ 45% $C_6H_5SiCl_3$ 35% $CH_3Si(OC_4H_9)_3$	1,2 : 1	1,18 : 1
10/90	10% $C_6H_5CH_3SiCl_2$ 45% $C_6H_5SiCl_3$ 45% $CH_3Si(OC_4H_9)_3$	1,1 : 1	1 : 1
100/2 : 1	66,6% $C_6H_5SiCl_3$ 33,4% $CH_3Si(OC_4H_9)_3$	1 : 1	2 : 1
100/1 : 2	33,4% $C_6H_5SiCl_3$ 66,6% $CH_3Si(OC_4H_9)_3$	1 : 1	0,5 : 1

Tabela 5 zawiera właściwości żywic i otrzymywanych z nich lakierów. Dane w rubryce „czas przejścia w stan nietopliwy w 190° C” oznaczają niezbędny czas ogrzewania próbki lakieru w 190°C, aż zestali się ona w tej temperaturze. Jest to wielkość porównawcza charakteryzująca łatwość utwardzania lakieru. Podane w tabeli praktyczne warunki schnięcia nie odpowiadają jeszcze warunkom całkowitego utwardzenia lakieru (nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych), utwardzenie to wymaga temperatury o około 30° wyższej od podanej.

Dane powyższe wyraźnie świadczą o tym, że obniżenie stosunku R:Si ułatwia utwardzanie lakieru. Podobnie działa też podwyższenie zawartości grup fenyłowych. Przy badaniu mechanicznych właściwości lakierów stwierdzono, że obniżenie stosunku R:Si poniżej 1,2:1 powoduje znaczne pogorszenie elastyczności i odporności na uderzenie błony lakierowej. Lakiery pigmentowane proszkiem aluminiowym wytrzymują temperaturę kilkuset °C.

b) Lakiery z czystych monomerów. Z czystych monomerów otrzymano lakiery typu 10/90, 100/2:1, i 100/1:2. Tabela 6 podaje wyniki badania próbek.

Z porównania powyższych właściwości z danymi tabeli 5 wynika, że lakiery z czystych monomerów łatwiej ulegają utwardzeniu od lakierów uzyskanych z mieszaniny o tym samym założonym składzie; zasadniczy kierunek zmian własno-

Tabela 5. Właściwości żywic i lakierów silikonowych

Właściwości	Rodzaj lakieru (żywicy)				
	30/70	20/80	10/90	100/2 : 1	100/1 : 2
Temperatura mięknięcia wg Kraemera-Sarnowa, °C	47	55	63	87	51
Gęstość w g/cm³	1,22	1,23	1,28	1,32	1,22
Praktyczne warunki schnięcia	3 godz/180°C	2 godz/160°C	2 godz/150°C	1 godz/150°C	2 godz/160°C
Czas przejścia w stan nietopliwy w 190°C, w minutach	165	105	75	50	140

ści ze zmianą stosunku R:Si i $C_6H_5:CH_3$ zostaje zachowany. Wydaje się więc, że mieszanina silanów posiada w rzeczywistości stosunek R:Si wyższy od założonego. Jest to zresztą zrozumiałe, jeżeli uwzględnić możliwość tworzenia się podczas syntezy silanów o większej od pożądanej ilości grup fenylowych (stosowanie 10% nadmiaru C_6H_5MgBr) oraz fakt, że używany do reakcji metylotróchlorosilan zawiera ok. 5% dwumetylodwuchlorosilanu.

Tabela 6. Własności żywic i lakierów otrzymanych z czystych monomerów

Własności	Rodzaj lakieru (żywicy)		
	10/90	100/2 : 1	100/1 : 2
Temperatura mięknięcia wg Kraemera-Sarnowa w °C	70	108	64
Gęstość w g/cm ³	1,27	1,33	1,25
Czas przejścia w stan nietopliwy w 190 °C, w minutach	45	30	80

Różnice we własnościach obu typów produktów nie są jednak tak znaczne, aby zmuszały do zrezygnowania z dotychczasowej metody syntezy i wprowadzenia dodatkowej nader kłopotliwej operacji, jaką byłaby frakcjonowana destylacja mieszaniny monomerów.

Wyniki i wnioski

1. Zbadano wydajność syntezy fenylotróchlorosilanu z czterochloru krzemu i bromku fenylomagnezowego oraz fenylometylodwuchlorosilanu z metylotróchlorosilanu i bromku fenylomagnezowego w zależności od molowego stosunku reagentów. Stwierdzono, że najlepsze wyniki osiąga się przy stosowaniu 10% nadmiaru C_6H_5MgBr .

2. Zastosowano prostą metodę hydrolizy silanów pozwalającą na uniknięcie niebezpieczeństwa żelowania produktu nawet przy stosunku R:Si tak niskim, jak 1:1.

3. Zbadano zależność własności żywic i lakierów silikonowych otrzymanych z mieszaniny monomerów, od stosunku R:Si (w zakresie od 1,7:1 do 1:1) oraz $C_6H_5:CH_3$ (w zakresie od 2:1 do 0,5:1). Stwierdzono przy tym, zgodnie zresztą z danymi literatury, iż w miarę zmniejszania ilości rodników organicznych oraz podwyższania zawartości grup fenylowych kosztem metylowych obniża się temperatura utwardzania lakieru. Przy zbyt niskim jednak stosunku R:Si (poniżej 1,2:1) następuje znaczne pogorszenie własności mechanicznych powłoki lakierowej.

4. Porównano własności lakierów uzyskanych z czystych monomerów z własnościami lakierów otrzymanych z mieszaniny silanów o tym samym założonym składzie. Ustalono, że te ostatnie wymagają ostrzejszych warunków utwardzania, co świadczy o niższym od założonego stosunku R:Si.

Obecnie w IITS przystąpiono do prac nad otrzymywaniem silikonowych lakierów elektroizolacyjnych.

Otrzymano 21.III.55

Краткое изложение

Исследованы реакции четыреххлористого кремния и метилхлорсилана с фенилмагниибромидом. Установлены такие молярные соотношения реагентов, при наличии которых получается максимальный выход фенилтрихлорсилана или метилфенилдихлорсилана. Исследованы также некоторые свойства смол и силиконовых лаков в зависимости от состава мономеров применяемых к их синтезу. Установлено, что лаки полученные из смеси мономеров необходимо отверждать в более повышенной температуре чем лаки, получаемые из чистых мономеров такого же состава.

Summary

The reaction of silicium tetrachloride and methyl trichlorosilane with phenyl magnesium bromide has been investigated and molar ratio of reagents giving the highest yield of phenyl trichlorosilane or phenyl methyl dichlorosilane has been established. Some properties of silicon resins and lacquers, depending on the composition of monomers used for their synthesis, have been studied. It has been found, that curing of lac-

quers obtained from mixture of nonisolated monomers requires higher temperatures than of lacquers obtained from pure monomers or equal composition.

Literatura

1. A. Krieszkow, W. Bork, Ł. Myszlajewa, G. Niessonowa, *Analiz křiennieorganicznych sojedinenij*, Moskwa 1954
2. Rościszewski, Z. Sobiczewski, *Przem. Chem.*, **10**(33), 562 (1954)
3. E. Rochow, *An Introduction to the Chemistry of the Silicons*, New York 1951
4. W. Dilthey, F. Eduardoff, *Ber.*, **37**, 1139 (1904)
5. C. Porter, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 2650 (1920)
6. E. Rochow, *Pat. amer.* 2 258 222 (1941)
7. W. Collings, H. Fenn, H. Fletcher, *Pat. amer.* 2 447 611 (1948)
8. S. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2712 (1953)
9. K. Adrianow, *Ż. obszcz. Chim.*, **8**, 1255 (1938)
10. D. Chaskin, *Sbornik statiej po obszcz. chimii*, **2**, 1534 (1954)
11. K. Adrianow, N. Sokołow, *DAN SSSR*, **82**, 909 (1952)
12. A. Hunyar, *Chemie der Silikone*, Berlin 1952
13. K. Andrianow, S. Pawłow, *DAN SSSR*, **88**, 811 (1953)
14. E. Rochow, W. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 798 (1941)
15. J. Hyde, *Pat. amer.* 2 460 457 (1949)
16. J. Hyde, R. De Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1194 (1941)
17. D. Atkins, C. Murphy, C. Saunders, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1397 (1947)
18. C. Murphy, C. Saunders, D. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2642 (1950)
19. E. Rochow, *Pat. amer.* 2 258 218, 2 258 219, 2 258 220, 2 258 221 (1941)
20. R. Mc Gregor, E. Warvick, *Pat. amer.*, 2 375 998 (1945)
21. R. Sauer, *Pat. amer.*, 2 398 672 (1946)
22. J. Hyde, *Pat. amer.*, 2 460 457 (1949)
23. E. Britton, L. Berhenke, *Pat. amer.*, 2 521 673 (1950)
24. Ch. Doyle, *Pat. ang.* 647 322 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 6870 (1951)
25. J. Hyde, *Pat. amer.* 2 453 092 (1947), 2 456 783 (1948), 2 458 944, 2 470 562 (1949)
26. E. Smith, *Pat. amer.* 2 528 615 (1950), 2 605 194 (1952)
27. A. Gordon, *Pat. amer.* 2 622 072 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 3036 (1953)
28. H. Lamoreaux, *Pat. amer.* 2 470 497 (1949)
29. R. Kriebel, J. Elliot, *Pat. amer.* 2 501 525 (1950)
30. M. Seidel, J. Swiss, Mc Keesport, C. Arntzen, *Pat. amer.*, 2 508 196 (1950)
31. L. Hervey, *Pat. amer.* 2 432 891 (1947)
32. R. Mc Gregor, E. Warvick, *Pat. amer.* 2 431 878 (1947)
33. J. Hyde, W. Daubt, *Pat. amer.* 2 482 276 (1949)
34. J. Hyde, *Pat. amer.* 2 542 334 (1951); *Chem. Abstr.*, **45**, 6432 (1951)
35. E. Britton, L. Byers, *Pat. amer.* 2 521 674 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 8260 (1951)
36. W. Noll, *Angew. Chem.*, **66**, 50 (1954)
37. J. Breidenfeld, *Farbe u. Lacke*, **56**, 429 (1950)
38. M. Glaser, E. Miller, *Prod. Eng.*, **24**, 167 (1953); *Chem. Abstr.*, **47**, 9092 (1953)
39. H. Beduneau, *Rev. Prod. Chim.*, **55**, 265 (1952); *Chimie i chim. Tiechn.*, **4**, nr 10, 224 (1953)
40. E. Pirson, M. Wick, *Fette u. Seifen*, **55**, 792 (1953)
41. P. Nowak, E. Rickling, *Kunststoffe*, **44**, 191 (1954)
42. J. Patterson, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1376 (1947)
43. *Pat. ang.* 594 154 (1947); *Chem. Abstr.*, **42** 2614 (1948)
44. C. Lucas, *Pat. amer.* 2 598 402 (1952); *Chem. Abstr.* **46**, 9342 (1952)
45. J. Patterson, *Off. Dig. Fed. Paint a. Varnish Prod. Club*, **266**, 144 (1947); *Chem. Abstr.*, **41**, 5733 (1947)
46. F. Chapman, *J. Oil Colour Chemists Assoc.*, **31**, 205 (1948); *Chem. Abstr.* **42**, 8485 (1948)

Kleje fenolowo-formaldehydowe do klejenia na zimno

K. Kowalski

Instytut Tworzyw Sztucznych

668.31:679.562

Podano metodę wytwarzania kleju fenol-formaldehydowego do klejenia na zimno. Omówiono jego zalety oraz wyniki uzyskane w próbach praktycznych.

Zastosowanie żywic fenolowo-formaldehydowych w przemyśle drzewnym, szczególnie do wyrobu dykt i sklejek, zaliczyć należy do najdonioślejszych zdobyczy technicznych związanych z rozwojem Przemysłu Tworzyw Sztucznych.

Zastosowanie drewna jako materiału konstrukcyjnego w znacznej części oparte jest bowiem na użyciu klejów. Najważniejsze dziedziny takiego zastosowania, przy których dominującą rolę odgrywają kleje fenolowe, są następujące:

- wyrób dykt, sklejek, płyt płaskich,
 - formowanie wygiętych kształtów sklejkowych (dla skutnictwa, budowy samolotów),
 - wyrób żeber, belek itp. elementów konstrukcyjnych,
 - wyrób mebli i końcowe łączenie konstrukcji drzewnych.

Spośród żywic fenolowych na szczególną uwagę zasługują te żywice, które dają się utwardzać w temperaturze pokojowej(na zimno) przy pomocy kwasów i które na skutek dużej przyczepności do drewna wybitnie nadają się jako kleje.

Doceniając ich znaczenie Instytut Tworzyw Sztucznych opracował zagadnienie żywic fenolowo-formaldehydowych do klejenia drewna na zimno.

Metoda produkcji żywicy fenolowo-formaldehydowej do klejenia na zimno polega na kondensacji fenolu i formaliny w środowisku silnie alkalicznym.

Stosunek fenol/formalina, w zależności od rodzaju żywicy, waha się w granicach 1:1,2 — 2,5, a więc w pewnych wypadkach stosuje się dość znaczny nadmiar formaldehydu. W tych warunkach uzyskuje się produkt stanowiący mieszaninę rezoli o niskim stopniu skondensowania, posiadający urozmaiconą budowę i zmienną zawartość rdzeni benzenowych i grup metyloowych w cząsteczce.

Wskutek tego niemożliwe jest ustalenie ogólnego wzoru dla gotowego produktu, a zatem i dokonanie zapisu równania stechiometrycznego, a także podanie efektów cieplnych reakcji.

Jako katalizatora reakcji fenol-formalina używa się najczęściej wodorotlenku sodowego lub barowego, przy czym niektóre żywice są zobojeźniane po kondensacji np. kwasem mlekowym do pH = około 7, co zabezpiecza je przed starzeniem się. Odwodnienia skondensowanej żywicy dokonuje się pod próżnią, a to w celu zapobieżenia dalszej kondensacji produktu i usunięcia nadmiaru wody. Destylację próżniową prowadzi się do uzyskania określonej lepkości żywicy.

Własności otrzymanych w ten sposób żywic charakteryzuje się najczęściej zawartością wolnego fenolu, części lotnych, wspomnianą już lepkością oraz szybkością utwardzania.

Jak wiadomo szybkość twardnienia żywic fenolowo-formaldehydowych zwiększa się przez dodatek kwasów. Im większe stężenie jonów wodorowych w kleju, tym większa jest jego szybkość „zastygania”.

Przy utwardzaniu kwaśnym w spoinie klejowej pozostaje rozpuszczalnik—woda lub alkohol—który nadwyreża i obniża wytrzymałość spoiny klejowej. Pomimo to wytrzymałość spoiny jest wyższa od wytrzymałości samego drewna.

Najczęściej stosowanymi kwasami do utwardzania żywic są wodne lub alkoholowe roztwory takich kwasów organicznych, jak kwas benzenosulfonowy lub toluenosulfonowy.

Użycie kwasów nieorganicznych jest o tyle niewskazane, że tworzą one z alkalicznym katalizatorem nierozpuszczalne w żywicy sole. Natomiast wspomniane kwasy organiczne tworzą związki rozpuszczalne w żywicy, co zapobiega osłabieniu spoiny.

Ponieważ proces kwaśnego utwardzania żywicy jest procesem egzotermicznym, należy zawsze przyrządzać kleje w takiej ilości, aby mogły być bez reszty i szybko zużyte. Ilość ciepła, wydzielona na skutek zmieszania utwardzacza z żywicą, wystarczy w zupełności, aby temperaturę kleju pod-

nieść do 70°, co powoduje prawie natychmiastowe utwardzenie żywicy.

Celem zabezpieczenia kleju przed rozgrzewaniem, naczynie z klejem chłodzi się najlepiej bieżącą wodą tak, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 20°C.

Widać więc z tego, że szybkość twardnienia kleju zależna jest od ilości dodanego utwardzacza oraz od temperatury utwardzania.

Szybkość twardnienia wzrasta wraz ze wzrostem ilości utwardzacza, jak i ze wzrostem temperatury.

Zależność powyższą podaje tablica 1.

Tablica 1

Ilość części wagowych utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy	Czas utwardzania
12	zbyt długo
13	14 godz 14 min
14	12 „ 55 „
16	10 „ 12 „
18	8 „ 8 „

Utwardzacz KBS o c.wł. 1,20

Nie znaczy to, że im wyższa temperatura, im większa ilość utwardzacza tym wyższa jakość spoiny. Każdy klej posiada właściwe sobie optymalne warunki utwardzania, przy których jakość spoiny jest najlepsza.

Wielką zaletą klejów na zimno jest to, że przy klejeniu nie trzeba stosować dużych ciśnień. Przy klejeniu powierzchni płaskich wystarczy nacisk 2 — 4 kG/cm², a nawet nacisk własnego ciężaru.

Spośród kilku typów klejów najlepsze własności wykazał tzw. klej AG. Posiada on szereg zalet, jak:

- możność otrzymywania w nieskomplikowanym procesie produkcyjnym,
 - produkcję opartą na surowcach krajowych,
 - łatwość użycia, dużą wytrzymałość na ścinanie.

Własności żywicy AG podano w tablicy 2.

Tablica 2

Lepkość w cP	Zawartość wolnego fenolu	Zawartość wody
4000-6000	poniżej 10%	poniżej 20%

Badania wytrzymałościowe klejów ograniczały się do badań na ścinanie na „sucho” i po 6-godzinnym gotowaniu w wodzie sklejonych próbek.

Dla wspomnianego wyżej kleju AG wytrzymałość ta wynosi:

na sucho	około 80 kG/cm ²
po 6-godzinnym gotowaniu	„ 65 kG/cm ²

Wytrzymałość tę osiągnięto przy użyciu 18% utwardzacza na wagę żywicy oraz przez zastosowanie temperatury utwardzania 20°C. Pełną wytrzymałość spoiny uzyskuje się po 72 godzinach „sezonowania”.

Pierwsze próby klejenia, przeprowadzone w Warsztatach Doświadczalnych b. Ligi Morskiej, dały doskonałe wyniki.

Zastosowanie tego kleju pozwoliło na całkowite wyeliminowanie gwoździ przy produkcji łodzi. Poza tym stwierdzono, że miejsca łączone klejem AG wytrzymują bardzo duże obciążenia, a w każdym wypadku są mocniejsze od struktury materiału, który wiążą — w omawianym wypadku — drewna. Pozwala to na trwałe spajanie drewna bez uciekania się do pomocy konstrukcji metalowych, które zawsze osłabiają materiał. Klej ten jest odporny na zmienne warunki atmosferyczne, wytrzymuje ciągle i okresowe zanurzenie w wodzie zarówno słodkiej jak i morskiej, jest odporny nawet na dłuższe działanie wrzącej wody lub pary oraz na działanie bakterii.

Nie mniej ważną zaletą tego kleju jest zdolność równego wypełniania miejsc sklepanych.

W chwili obecnej klej AG stosuje przemysł sportowy do produkcji nart, rakietek ping-pongowych, wiosł itp., a także przemysł okrętowy do prób klejenia łodzi, kutrów i większych jednostek pływających.

Warsztaty LPŻ mają przystąpić w br. do seryjnej produkcji kajaków w oparciu o klej AG. Badania nad zastosowaniem kleju AG w budownictwie przeprowadza także Instytut Techniki Budowlanej.

Prostota użycia oraz wyeliminowanie prac pod wysokim ciśnieniem pozwalają przypuszczać, że klej AG znajdzie w najbliższym czasie szersze zastosowanie.

Otrzymano 17.V.54

Краткое изложение

Изложен метод получения фенол-формальдегидного клея для холодного склеивания. Рассмотрены преимущества этого клея и также полученные практические результаты.

Summary

The method of preparing phenol-formaldehyde glue for cold gluing has been given. The advantages of cold gluing and the results obtained in practice have been discussed.

Otrzymywanie styrenu zmodyfikowaną metodą dekarboksylacji kwasu cynamonowego

W. Dahlig

Zakład Technologii Organicznej I Pol. Warsz.

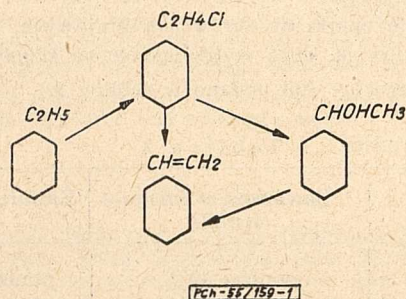
547.538.141.07:547.586.5.09

Podano przegląd laboratoryjnych metod otrzymywania styrenu ze szczególnym uwzględnieniem dekarboksylacji kwasu cynamonowego. Tę ostatnią metodę zmodyfikowano w ten sposób, że nadaje się ona do otrzymywania z odpadowego surowca czystego styrenu (z dobrą wydajnością) do prac badawczych.

Synteza styrenu i jego polimeryzacja są dokładnie opracowane tak pod względem teoretycznym jak i technologicznym. Polistyren uważać można nawet za klasyczne tworzywo przy równoczesnym szerokim jego zastosowaniu praktycznym i stale zwiększającej się produkcji przemysłowej. Wzrasta także zapotrzebowanie na styren jako ważny składnik przy produkcji pokrewnych tworzyw, a pracownice naukowe stale zajmują się tym niezwykle interesującym związkiem chemicznym.

Pierwsze próby syntezy styrenu podjęte były u nas w r. 1937 w Zakładzie Technologii Organicznej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. K. Smoleńskiego; opracowano tam stosunkowo dokładnie (jak na ówczesny stan wiedzy o styrenie) metodę produkcji styrenu i polistyrenu. W czerwcu r. 1938 zostało złożone sprawozdanie z pracy nad syntezą „styrolu” i „polistyrolu”¹⁾.

Surowcem wyjściowym w tej metodzie jest etylobenzen, a kolejność reakcji była następująca:



i prawdopodobnie jest wzięta z publikacji radzieckiej²⁾. Styren otrzymywano z wydajnością 80%. Polimeryzację prowadzono pod normalnym ciśnieniem otrzymując polistyren z wydajnością 90% i o własnościach zbliżonych do importowanego produktu.

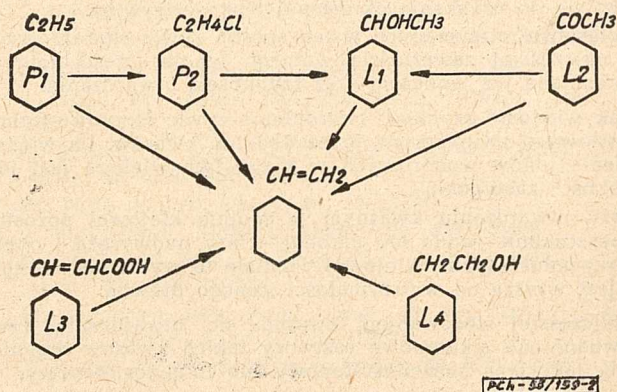
Mimo, że metoda była realna, oparta na dostępnych surowcach, a produkcja polistyrenu była gospodarczo uzasadniona (polistyren był już w znacznych ilościach importowany, a koszt własny 1 kg styrenu według szczegółowo przeprowadzonej kalkulacji wynosiłby około 4 zł), to jednak produkcja nie została uruchomiona, chociaż przystąpiono nawet do prób w skali ćwierćtechnicznej (20 kg/doba).

Dalsze badania w tym kierunku prowadził w czasie wojny i bezpośrednio po jej zakończeniu uczeń prof. Smoleńskiego dr Stanisław Porejko. Część wyników z tych prac opublikowa-

no w artykule „O możliwościach produkcji styrenu w Polsce”³⁾. Sugestie Porejki idą w kierunku przyjęcia, przynajmniej narazie, metody tak zwanej pośredniej, to jest przez chlorowanie etylobenzenu. Bezpośrednia bowiem metoda otrzymywania styrenu, a mianowicie przez odwodarnianie etylobenzenu jest odpowiednia wyłącznie w przypadku produkcji wielkoprzemysłowej.

W chwili obecnej stale są nam potrzebne pewne ilości monomeru styrenu o wysokim stopniu czystości do prowadzonych prac naukowych. Wśród najważniejszych kierunków badań wymienić należy, oprócz samej polimeryzacji, głównie metody otrzymywania tworzywa polistyrenowego o lepszych własnościach od czystego polistyrenu, kauczuku syntetycznego, żywicy poliestrowych zmodyfikowanych styrenem oraz styrenizację olejów i wiele innych prac odtwórczych i oryginalnych.

Przeprowadzając pod tym kątem widzenia selekcję licznych metod syntezy styrenu, szczegółowy przegląd których czytelnik znajdzie w pracy E. Treszczanowicza⁴⁾, dochodzi się do kilku najprostszych:



Określając poszczególne metody na podstawie produktów, z których bezpośrednio otrzymuje się styren, metody P₁ i P₂ oznaczone zostały jako przemysłowe, a L₁ — L₄ jako metody laboratoryjne. Pomijając metodę P₁ jako wyjątkowo trudną do realizacji w skali laboratoryjnej (rozdzielanie styrenu od etylobenzenu) oraz metodę P₂ dającą styren zanieczyszczony chlorostyrenami, stwierdzić należy, że wszystkie wymienione metody laboratoryjne są kosztowne. Zarówno acetofenon, metylofenylokarbinol, alkohol fenyletylowy jak i kwas cyna-

monowy są produktami drogimi. Nie mniej jednak wszystkie wymienione metody w mniejszym, lub większym stopniu znalazły zastosowanie. Np. metodą L₄ otrzymywany jest styren do kontroli jakości produktu fabrycznego otrzymywanego z etylobenzenu⁴⁾. Zaletą tych metod jest to, że prowadzą do otrzymania czystego styrenu sposobem nieskomplikowanym i to z bardzo dobrymi wydajnościami rzędu 90% (z wyjątkiem metody L₃ dającej ok. 40%). Metoda L₃ polegająca na termicznej dekarboksylacji kwasu cynamonowego jest historycznie pierwszą metodą otrzymywania styrenu i jest bez większych zmian podawana w najnowszej nawet literaturze⁵⁾, mimo, że jest ona bez znaczenia gospodarczego i dydaktycznego, a nawet jest wręcz nielogiczna: z drogiego kwasu cynamonowego otrzymuje się z niską wydajnością produkt, który powinien być tani. Zdyskwalifikować należy także pośrednią dekarboksylację, to znaczy rozkład chlorowcopochodnej kwasu hydrocynamonowego jako sposobu o charakterze wyłącznie preparatywnym. Aby powyższa metoda mogła się stać realną, musi ulec radykalnej zmianie zarówno sposób dekarboksylacji, jak również i sposób otrzymywania kwasu cynamonowego. Zmiany te przeprowadził Galimberti⁶⁾ wykonując dekarboksylację z wydajnością powyżej 90% i otrzymując kwas cynamonowy z wysoką wydajnością z chlorku benzalu i octanu sodu.

Opierając się na streszczeniu tej pracy szczegółowo opracowałem warunki tych reakcji⁷⁾.

Poniżej opisano zmodyfikowany sposób otrzymywania styrenu za pomocą od dawna znanej reakcji dekarboksylacji kwasu cynamonowego, jak również nową koncepcję zastosowania odpadkowego surowca do otrzymywania kwasu cynamonowego. Atrakcyjność tej laboratoryjnej metody polega na tym, że styren otrzymuje się z wysoką wydajnością i o wyjątkowej czystości.

Decarboksylacja kwasu cynamonowego wykonywana jest przy użyciu chinoliny i bezwodnego siarczanu miedzi jako katalizatorów. Reakcja nie wymaga mieszania. Wywiązujący się dwutlenek węgla ułatwia destylację styrenu i chinoliny. Styren z roztworu wydziela się albo przez destylację, albo przez wymycie rozcieńczonym kwasem solnym. Wydajność jest rzędu 90%. Chinolina regenerowana jest także z wydajnością rzędu 90%. Nowością tej metody jest stosowanie chinoliny łącznie z siarczanem miedzi. Osobno stosowane substancje te nie katalizują rozkładu kwasu cynamonowego. Teoretyczne wyjaśnienie tego faktu znajdujemy w pracach wykonanych znacznie później, dotyczących dekarboksylacji pochodnych kwasu cynamonowego⁷⁾. Szczegółowy opis dekarboksylacji kwasu cynamonowego w formie ćwiczenia dla celów dydaktycznych podany jest w „Preparatyce Organicznej”⁸⁾.

Dalszym udoskonaleniem powyższej metody jest prowadzenie procesu sposobem półciągłym i to zarówno dekarboksylacji, jak i rozdestylowania styrenu od chinoliny. Całość procesu prowadzona była w jednym zestawie laboratoryjnym co pozwalało na równoczesne otrzymywanie czystego styrenu oraz regenerację chinoliny.

Aparatura składa się z trzech fragmentów:

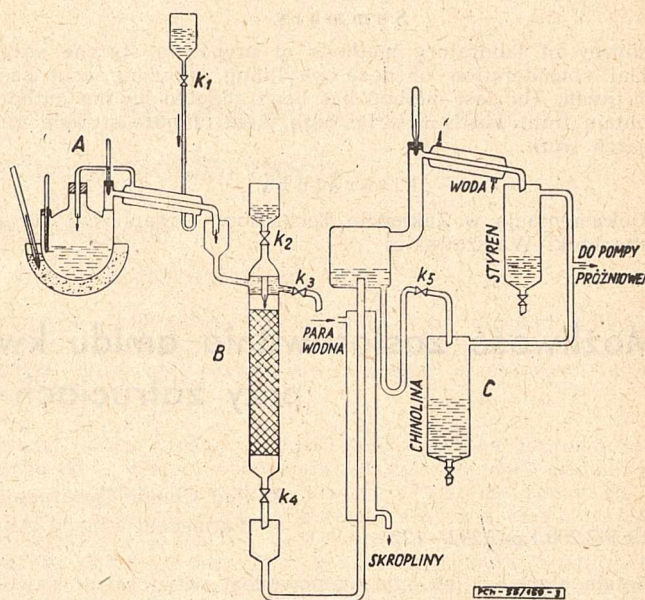
- A Urządzenie do dekarboksylacji
- B „ „ suszenia roztworu styrenu
- C „ „ rozdzielania styrenu od chinoliny.

Poniżej przykładowo podany jest sposób prowadzenia procesu. Do kolby trójściennej o pojemności 500 ml wprowadza się roztwór kwasu cynamonowego w chinolinie i siarczan miedzi (148 g kwasu cynamonowego, 500 ml chinoliny, 15 g bezwodnego siarczanu miedzi i 2 g hydrochinonu) przez płaszcz chłodniczy. Kolba umieszczona jest w łaźni grafitowej ogrzewanej palnikiem gazowym.

Temperatura łaźni grafitowej	300 — 350°
„ wewnątrz kolby	200 — 270°
„ destylatu	150 — 235°

Szybkość destylacji rzędu 100 — 200 ml na godzinę. Po wkropleniu całej ilości roztworu destylację prowadzi się do momentu, gdy próbka destylatu (kran k₃) całkowicie rozpущa się w kwasie solnym, to znaczy nie zawiera styrenu.

^{*)} Praca wykonana została w Zakładzie Technologii Organicznej I Politechniki Warszawskiej przy współudziale w części doświadczalnej asystenta Zakładu mgr inż. S. Benbenka.



Schemat aparatury

Styren z chinoliną suszy się przy pomocy chlorku wapnia umieszczonego w rurze szklanej. Do rury tej od czasu do czasu niewielkimi porcjami wprowadza się przez kran k₂ roztwór 2 g hydrochinonu w 50 ml chinoliny. Pod koniec procesu przemycia się jeszcze dodatkową porcją 25 ml chinoliny zawartość rury.

Osuchzony destylat kranem k₄ dostaje się do części aparatury znajdującej się pod zmniejszonym ciśnieniem (30 — 40 mm Hg). Ciecz ogrzewana jest parą wodną. Styren destyluje, a chinolina spływa przez zamknięcie hydrauliczne i kran k₅ do zbiornika. Rozdział jest dość dobry, tj. styren jest całkowicie czysty, natomiast chinolina zawiera niewielkie ilości styrenu. Uwzględniane jest to w bilansie, nie jest to jednak stratą produktu, bowiem chinolinę tę bez dalszego oczyszczania zwraca się do obiegu.

Przeciętnie otrzymuje się 85 — 95 g styrenu, co stanowi 80 — 90% wydajności w stosunku do teorii.

Drugą częścią metody niezmiernie ważną pod względem ekonomicznym jest unowocześnienie reakcji Perkina otrzymywania kwasu cynamonowego. Dotychczas cytowana jest prawie wyłącznie klasyczna metoda opublikowana w 1898 r.⁸⁾. W metodzie tej stosuje się benzaldehyd i bezwodnik kwasu octowego. Użycie tych surowców czyni metodę praktycznie nieopłacalną. Natomiast stapianie technicznego chlorku benzalu z bezwodnym octanem sodu czyni metodę tanią zwłaszcza, że wydajność nie jest niższa niż w metodzie klasycznej. Reakcję prowadzi się w żelaznym reaktorze z mieszałem (lub nawet bez mieszała). Na przykład w autoklawie o pojemności 1200 ml umieszcza się 200 g chlorku benzalu i 400 g bezwodnego octanu sodu i ogrzewa się do temperatury 180 — 190° przez 12 godzin. Masę po reakcji ługuje się gorącą wodą lub rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego. Kwas cynamonowy krystalizuje po ostygnięciu lub zakwaszeniu rozcieńczonym kwasem siarkowym. Otrzymuje się 70 — 75 g kwasu cynamonowego, co stanowi około 40% w stosunku do teorii.

Powyżej nakreślona i w skali laboratoryjnej opracowana metoda może znaleźć stałe zastosowanie do otrzymywania bardzo czystego styrenu potrzebnego do prac badawczych, a nawet, po uruchomieniu przemysłowej metody z etylobenzenu, do kontroli tej produkcji. W okresie natomiast przejściowym, tzn. w chwili obecnej, przyczynić się może do postępu technicznego, pozwoli na przeprowadzenie koniecznych prac naukowo-technicznych na tym odcinku naszego przemysłu tworzyw sztucznych.

Otrzymano 19.I.55

Краткое изложение

Дан обзор лабораторных методов по получению стирола со специальным учетом декарбосилиции коричневой кислоты. Этот последний метод модифицирован таким образом, что его возможно применить к получению с хорошим выходом чистого стирола из отходов для исследовательских работ.

Summary

A survey of laboratory methods of preparing styrene with special consideration of decarboxylating cinnamic acid has been given. The last method has been adapted by the author to obtain from waste material high yield of pure styrene for research work.

Literatura

1. Dokumentacja w Zakładzie Technologii Organicznej I Politechniki Warszawskiej

2. Salkind J., Amussin M., Berkowitsch J., *Plast. Mas.*, **1**, 14 (1934); *Chem. Zbl.* (1934), II, 3435; *Pat. ZSRR* 34 547
3. Porejko S., *Przem. Chem.* **4**(27), 591 (1948)
4. Treszczanowicz E., *Przem. Chem.*, **5**(28), 486 (1949)
5. Praca zbiorowa, *Monomiery*, Moskwa 1953
6. Galimberti L., *Chem. Zbl.*, (1941), I, 2107; *Bull. sci. Fac. Chim. Ind.*, (1940), 351
7. Walling C., Wolfstirn F., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 852 (1947)
8. Praca zbiorowa, *Preparatyka Organiczna*, Warszawa 1954

Możliwość zastosowania amidu kwasu tiooctowego (AKT) jako odtrutki przy zatruciach metalami ciężkimi

T. Lipiec

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału
Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Łodzi

615.9:547.298.1:547.292—122

Metale ciężkie i ich sole są powodem wielu zatruc zawodowych, samobójczych a nawet morderczych.

Zwłaszcza sole talawe, stosowane w walce z gryzoniami, są na całym świecie powodem coraz częstszych zatruc ze względu na ich udostępnienie. Zatrucia talawe przekraczające dawkę śmiertelną (około 1 g dla człowieka) kończą się zwykle śmiertelnie, ze względu na to, że dotychczas nie znaleziono właściwej odtrutki.

Lekiem stosowanym dotychczas przy zatruciach metalami ciężkimi jest 2, 3-dwumerkaptopropanol tzw. BAL, związek wprowadzony do leczenia przez Petersa, Stockena i Thompsona w r. 1945¹⁾.

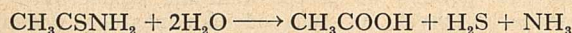
Lek ten, jak wykazują Moeschlin²⁾ i Herbst³⁾ nie zawsze jest skuteczny a często nawet może działać wręcz szkodliwie.

Ciekawą próbą rozwiązania problemu zatruc metalami ciężkimi było zastosowanie wody siarkowodorowej zapoczątkowane w heroiczny sposób przez Polaka prof. Strzyżowskiego w Łozannie, który na wykładzie zażył 0,2 g sublimatu w wodzie po czym wypił szklankę wody siarkowodorowej, nie dopuszczając w ten sposób do zatrucia organizmu⁴⁾.

W roku 1952 Moeschlin i Demiral⁵⁾ zastosowali stabilizowaną wodę siarkowodorową (antidotum Sauter) w wypadku zatruc solami talawymi i uzyskali wyniki zadowalające w przypadku szybkiego jej zastosowania, wyraźnie różniące się od jednocześnie stosowanego kontrolnie BAL-u.

Po wprowadzeniu w roku 1950 w pracowni studenckiej Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydz. Farm. Akad. Med. w Łodzi amidu kwasu tiooctowego zamiast stosowanego dotychczas trującego klasycznego siarkowodoru⁶⁾ rozpocząłem badania w kierunku wykazania ewentualnej możliwości zastosowania tego związku jako odtrutki przy zatruciach solami metali ciężkich.

W przeciwieństwie do BAL-u, który może być podawany wyłącznie w roztworze oleistym, amid kwasu tiooctowego o wzorze CH_3CSNH_2 i p. t. 114° jest w wodzie rozpuszczalny (1:9) i może być stosowany dożylnie. Związek ten jest w środowisku obojętnym w roztworze wodnym trwały, natomiast w środowisku alkalicznym i mocno kwaśnym związek ten dość szybko ulega hydrolizie (przy pH 2—7 wolniej). Szczególnie szybko proces ten zachodzi w podwyższonej temperaturze i w obecności jonów metali ciężkich, wydziela się przy tym gazowy siarkowódor.



Jak wykazały badania związane ze stosowaniem tego związku w Ameryce przy zabezpieczaniu pomarańczy przed gniciem, nie jest on trujący⁷⁾. Podobnie brak toksyczności wykazał w roku 1951 docent dr J. Jeske badając na naszą prośbę związek otrzymany w naszym Zakładzie⁸⁾.

Pomimo usilnych starań nie udało nam się zorganizować systematycznych badań w kierunku działania tego związku w ustroju i tylko wstępne próby wskazywały na zdolność wy-

dzielania przez związek siarkowodoru przy pH około 7,4 odpowiadającemu pH surowicy krwi.

Próby nawiązania kontaktu z lecznicą zwierząt, która w pewnych okresach dysponuje psami zatrutymi trutkami na szczury, z braku systematycznych badań nie dały żadnych wyników, na których możnaby się było oprzeć w dalszych pracach.

Dopiero współpraca z dr Edelmanem (II Klinika Chorób Wewnętrznych, Kierownik prof. dr Jerzy Jakubowski) umożliwiła dalsze badania w tym kierunku.

Zarówno wstępne prace wykonane in vitro jak i doświadczenia przeprowadzone na królikach zatrutych solami talu i rtęci potwierdziły nasze założenia wykazując wartość AKT jako leku.

W czerwcu 1954 roku lek ten został przez dr Edelmana po raz pierwszy zastosowany w II Klinice Chorób Wewnętrznych w wypadku zatrucia samobójczego 20-letniej kobiety dwiema trutkami przeciw szczurom, a więc dawką 2-krotnie większą od śmiertelnej (1,8 g Ti_2SO_4). Po uprzednim podaniu chorej BAL-u, który nie dał wyniku, zastosowano parokrotnie dożylnie izoosmotyczny (2,3%) roztwór AKT, który w ciągu paru dni zasadniczo pozwolił sytuację opanować. Podobnie lek ten działał skutecznie w dwóch dalszych wypadkach zatrucia solami talawymi^{9, 10)}.

Obecnie związek ten zostanie poddany wszechstronnemu badaniu w zespole szeregu zakładów i klinik Akademii Medycznej w Łodzi gdyż istnieje możliwość stosowania tego środka również w innych przypadkach zatruc metalami ciężkimi, nawet ewentualnie profilaktycznie przy chorobach zawodowych.

Otrzymano 3.II.55

Literatura

1. R. A. Peters, L. A. Stocken, R. H. S. Thompson, *Nature*, **156**, 616 (1945)
2. S. Moeschlin, *Klinik und Therapie der Vergiftungen*, Stuttgart 1952
3. H. Herbst, *Schwefelorganische Verbindungen, und ihre Verwendung in der Therapie*, Leipzig 1953
4. K. Strzyżowski, *Chem. Abstr.*, **30**, 273 (1936)
Scientia Pharm., **6**, 94 (1935)
Presse med., **44** 780 (1936)
5. S. Moeschlin, B. Demiral, *Schweiz med. Wchschr*, **82**, 57 (1952)
6. T. Lipiec, St. Petri, *Przem. Chem.*, (30)7, 415 (1951)
T. Lipiec, M. Pryszczewska, *Przem. Chem.*, (30)7, 349 (1951)
7. J. F. Childs, E. A. Siegler, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 82 (1946)
A. M. Ambrose, Floyd D. Eds a Lelland J. Rather, *J. Ind. Hyg. Toxicol*, **31**, 158 (1949)
8. J. Jeske, *Wiadomość prywatna* (1951)
9. M. Edelman, *Pol. Tyg. Lek.* **10**, 465 (1955)
10. M. Edelman, T. Lipiec, *Pol. Tyg. Lek.* **10**, 883 (1955); *Bull. Acad. Sci. Pol.*, **3**, 95 (1955)

Dział analityczny

Oznaczanie dwutlenku węgla aparatem Ströhleina w węglanach, wapieniach, marglach oraz fosforytach

K. Kapitańczyk i M. Miedziński

Katedra Chemii Ogólnej Szkoły Inżynierskiej w Poznaniu

543.6:546.264.04:553.64

Opisano metodę szybkościowego oznaczania CO_2 w węglanach typu odczynników chemicznych oraz w węglanach pochodzenia naturalnego (wapienie, węglany w fosforytach, marglach itp.) przy wykorzystaniu aparatu Ströhleina w połączeniu z piecem Marsa. Czas trwania oznaczenia przy dostatecznie dużej serii analiz nie powinien przekraczać (wraz z odważaniem próbek) 3–4 minut. Dokładność metody jest zadowalająca.

Praktyka analityczna często spotyka się z potrzebą szybkiego, a przy tym wystarczająco dokładnego, seryjnego oznaczania zawartości CO_2 w połączeniach węglanowych pochodzenia przemysłowego lub naturalnego. Analiza technicznych odmian żelaza od dawna już posługuje się objętościowym oznaczaniem zawartości węgla, spalając go na dwutlenek węgla. W nawiązaniu do pewnych danych literatury^{1), 2)} podjęliśmy więc próbę opracowania sposobu oznaczania zawartości CO_2 w wapieniach, marglach, fosforytach itp. — pozbawionych zanieczyszczeń organicznych, wykorzystując do tego celu aparat Ströhleina.

Należy tu przypomnieć pracę E. Schwarza, v. Bergkampfa i L. Haranta¹⁾, którzy sposobem tym posłużyli się przy oznaczaniu węgla w technicznym graficie. Oczywiście aparat przez nich używany nie był znanym aparatem marki „Ströhlein”, a jednym z jego prototypów, skonstruowanym przez Paula Kleesa (Düsseldorf).

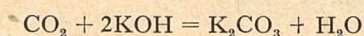
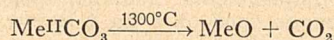
Ciekawie i trafnie zbadał zagadnienie możliwości oznaczania CO_2 w węglanach przy pomocy aparatury przeznaczonej dla oznaczania węgla w żelazach technicznych Th. Heczko²⁾. Podkreślić należy staranność autora w zakresie przewidywania możliwości błędów, wprowadza też zabezpieczające przed stratami CO_2 ulepszenia aparatury (niekiedy nie jeszcze doskonałe). Wykonuje też próbne eksperymenty, niestety jednak bardzo skąpo cyfrowo podbudowane.

Otrzymane przez niego wyniki są jednak o tyle przekonujące, że uważaliśmy za możliwe i słuszne zagadnienie zrewidować i zapoznać z nim polskiego czytelnika literatury chemicznej, tym bardziej, że Th. Heczko zapowiadał możliwość wykonania oznaczenia w ciągu 3 do 4 minut — nie licząc czasu na ważenie. Tak korzystne okoliczności zaświadczały na uwagę i, jak wynika z naszego opisu, sukces został osiągnięty. Czas 3 do 4 minut może obejmować i odważanie prób, przy dostatecznie dużej serii analiz i dobrej organizacji.

Zasada oznaczania:

Prażenie odważonej próbki w strumieniu tlenu w temperaturze 1300°C i pomiar ilości wywiązanego dwutlenku węgla metodą objętościową.

Reakcje:



Aparatura:

Aparat do oznaczania węgla w stali, surówce i żeliwie (marki Ströhlein).

Wykonanie oznaczenia

Posługiwanie się aparaturą do pomiaru ilości CO_2 w wapieniach, marglach i fosforytach następuje wg tych samych zaleceń i przepisów jak przy oznaczaniu zawartości węgla w stali, surówce i żeliwie^{*)}: 0,025 do 0,1 g badanej próbki wprowadza się do rury pieca Marsa, którą szczelnie się zamyka. Z kolei przepuszcza się wolny strumień tlenu. Prażenie następuje w temperaturze 1300°C . Dopływ tlenu jest zrazu powolny, aby w początkowej fazie prażenia poziom cieczy w biurecie

opadał bardzo powoli. W fazie końcowej tlen doprowadzamy energiczniej dla spowodowania jak najszybszego opadania poziomu cieczy. Gdy poziom cieczy w biurecie zbliży się do punktu zerowego skali, połączenie biurety z rurą do spalań przerywa się i zamyka dopływ tlenu. Następuje ustalenie punktu zerowego przy pomocy butli niwelacyjnej oraz ruchomej skali. Po dwukrotnym wymieszaniu gazów z ługiem potasowym odczytujemy na skali biurety ilość zaabsorbowanego dwutlenku węgla.

Obliczanie wyniku

$$\% \text{CO}_2 = \frac{44,01 \cdot a \cdot b}{12,01}$$

a = wynik odczytany na skali

$$b = \frac{1 \text{ g}}{x \text{ g odważki}}$$

(Ponieważ aparaty Ströhleina cechowane są dla odważek jednogramowych, a w omawianym przypadku nie można stosować próbek tak znacznej wielkości ze względu na poważną zawartość dwutlenku węgla w analizowanym materiale, niezbędne jest wprowadzenie mnożnika b).

Doświadczenie laboratoryjne pouczyło nas nadto, iż wykonanie wstępnego oznaczenia dwutlenku węgla dobrze orientuje w sposób przybliżony co do zawartości CO_2 w próbce i pozwala na odpowiednie dostosowanie wielkości odważki (w podanych granicach od 0,025 — 0,1 g, zaleca się tym mniejszą, im ilość CO_2 w próbce jest wyższa).

Oznaczanie węglanów za pomocą pomiaru objętości CO_2 nad powierzchnią wody w aparacie Ströhleina odznacza się taką samą niedokładnością jak każde oznaczenie węgla w stali, surówce i żeliwie. W razie potrzeby bardzo dokładnych oznaczeń możliwe jest wyznaczenie odpowiednich poprawek dostosowanych do warunków doświadczenia. Powszechnie stosowana w przemyśle metoda oznaczania węglanów sposobem Lungego-Rittenera jest dobra, jednak stosunkowo kłopotliwa i długotrwała (trwa co najmniej dwie godziny przy 2 próbach).

Sposób przez nas opisany i wypróbowany jest bardzo krótki (3 — 4 minuty) i jest zadowalająco dokładny. Wykorzystuje

Tablica 1. Wyniki oznaczania CO_2 w węglanie wapnia chemicznie czystym, w optymalnych warunkach temperaturowych (1300°C) i czasowych (3 minuty) Seria nr 12

Nr kol. próby	% CO_2
1	42,86
2	42,86
3	42,12
4	42,84
5	42,65
6	42,86
7	42,86
8	42,86
9	43,04
10	42,82
Średnio	42,78%

*) D. (PN-4-04010).

Tablica 2. Wyniki oznaczania zawartości CO₂ w wapieniach. Dla porównania i kontroli przeprowadzono analizę margli-wapniaków sposobem klasycznym.

Nr kol. próby	% CO ₂ oznaczany sposobem klasycznym	% CO ₂ oznaczany w aparacie Ströhleina*)
1	41,01	41,05
2	41,15	41,05
3	42,11	42,21
4	42,70	42,52
5	41,75	41,78
6	42,18	42,28
7	41,90	42,10
8	41,50	41,26
9	42,65	42,60
10	42,00	41,94
11	42,10	42,18
12	41,13	41,15
13	42,40	41,98
14	42,31	42,24
15	42,15	42,34
16	41,05	41,25
17	41,18	41,08
18	42,00	42,05
19	42,25	42,42
20	42,94	42,83

*) 1300°; 3 minuty trwania oznaczenia.

nadto powszechnie znaną i używaną aparaturę Ströhleina do oznaczania węgla w stali, surówce i żeliwie.

Poniżej podajemy tabelaryczne zestawienie wyników oznaczania dwutlenku węgla w węglanie wapnia (ch. cz.), marglach i fosforytach. Są to wybrane przykłady spośród kilkuset prób badawczych.

Ocena wyników analitycznych ujętych w tablicy 1 została przeprowadzona z zastosowaniem uproszczonej statystyki Deana i Dixona³⁾.

Pierwszym zagadnieniem, które należało rozstrzygnąć to sprawa ewentualnego odrzucenia lub przyjęcia wartości skrajnych tzn.: 42,12% i 43,04%. Ustalić trzeba było czy wartości te należą do normalnej populacji scharakteryzowanej krzywą Gaussa, czy też należą do kategorii tzw. pomyłek. Decyduje tu wyliczenie współczynnika Q. Wielkość jego dla wartości 43,04% wynosi 0,195, dla 42,12 — 0,576. Dixon i Dean zaznaczają, że gdy współczynnik ten równy jest lub większy od 0,41 (dla dziesięciu pomiarów), to z 90-procentową pewnością można utrzymywać, iż taki skrajny wynik nie zalicza się do normalnej populacji, a jest pomyłką. Z tego względu wynik 42,12 trzeba odrzucić, zachowując wynik 43,04 do rachunku średniego odchylenia.

W celu dokonania rachunku średniego odchylenia czyli dokładności opracowanej metody, operowaliśmy więc dziewięcioma wynikami, z których najniższy wynosił 42,65%, najwyższy 43,04%. Daje to zakres $w = 0,39$, przy średnim odchyleniu $s_w = 0,133$.

Średnia arytmetyczna (po odrzuceniu najmniejszego wyniku) wyniosła: $\pm = 42,85\%$.

Dla ostatecznej oceny metody wyliczyć trzeba nadto zakres „pewności”. Dla „pewności” = 95% współczynnik $t_w = 0,26$, dla 99% — 0,35 (dla 9 pomiarów niezależnych). W naszym więc przypadku na 100 pomiarów 95 wykaże odchylenie od wartości średniej $\pm 0,035$, a 99 będzie odchylenych w granicach $\pm 0,044$.

Stąd ostateczny wynik oznaczania CO₂ we wzorcowym węglanie wapnia (przyjmując „pewność” = 95%) wynosi $42,85 \pm 0,044\%$.

Wynik ten, po skonfrontowaniu z zawartością CO₂ we wzorcowym CaCO₃, pozwala na wysnucie pewnych wniosków. Zawartość CO₂ w preparacie Mercka, po odjęciu zanieczysz-

Tablica 3. Wyniki oznaczania zawartości CO₂ w fosforytach. Dla porównania i kontroli przeprowadzono analizę fosforytów sposobem klasycznym

Nr kol. próby	% CO ₂ oznaczany sposobem klasycznym	% CO ₂ oznaczany w aparacie Ströhleina*)
1	7,15	7,24
2	3,07	3,15
3	5,00	4,84
4	1,87	1,81
5	1,66	1,60
6	0,62	0,54
7	0,98	0,81
8	2,24	2,08
9	3,95	4,10
10	17,84	17,25
11	6,45	6,37
12	7,11	7,34
13	8,13	8,05
14	1,41	1,51
15	2,04	2,17
16	2,84	2,65
17	11,44	11,14
18	6,50	6,45
19	6,06	6,27
20	11,15	11,21

*) 1300°; 3 minuty trwania oznaczenia.

czeń, wynosi 43,82% (według atestu firmowego). Różnica (w stosunku do wartości otrzymanej) wynosi niemal 1 procent, jest więc znacznie większa od rozrzutu opracowanej metody. Z wyliczeń wynika, że preparat Mercka zawierać może nieujawnione zanieczyszczenia (np. wilgoć) i dlatego nie można przewidzieć błędów systematycznych (względnych lub stałych).

Wyniki w tablicy 1, wobec stosunkowo nieznacznych błędów metody, skłaniają do podtrzymania przypuszczenia, że chodzi istotnie o wilgoć.

U w a g a:

Ze względu na stosowanie w opisanym sposobie oznaczania CO₂ (w marglach, wapieniach i fosforytach) aparatem Ströhleina małych odważek, zakłada się dokładne i prawidłowe pobranie próbek.

Otrzymano 10.III.55

Краткое изложение

Описан метод скоростного определения двуокиси углерода в карбонатах типа химических реактивов и также в карбонатах естественного происхождения (известняки, карбонаты в фосфоритах, мергелях и др.), пользуясь аппаратом Штрелайна и печью Марса. В случае большой серии анализов определение должно продолжаться вместе с отвешиванием проб от 3 до 4 минут. Точность метода удовлетворительная.

Summary

A method of quick determining CO₂ in carbonates used as chemical reagents and in natural carbonates (limestone, carbonates from phosphorites, marls etc.) by using the Ströhlein apparatus with the Mars furnace has been described. At sufficiently great series of analyses the time of one determination should not exceed 3—4 minutes. The accuracy of the method is satisfactory.

Literatura

1. E. Schwarz, v. Bergkamp, L. Harant, *Z. angew. Chem.*, **43**, 333 (1930).
2. Th. Heczko, *Z. angew. Chem.*, **44**, 85 (1931)
3. R. B. Dean, W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **23**, 636 (1951)

Oznaczanie kwasu bursztynowego, maleinowego i fumarowego obok siebie

Z. Bellen i B. Sękowska

Zakład Analityczny IChO

547.461.4.04:547.462.3:543.8

Opracowano metodę oznaczania kwasu bursztynowego, maleinowego i fumarowego obok siebie polegającą na potencjometrycznym oznaczeniu sumy kwasów przez miareczkowanie soli sodowych tych kwasów kwasem nadchlorowym w środowisku kwasu octowego oraz na oznaczeniu kwasu maleinowego i fumarowego metodą polarograficzną.

Celem pracy przeprowadzonej w Zakładzie Analitycznym Instytutu Chemii Ogólnej¹⁾ było opracowanie metody oznaczania kwasów bursztynowego, maleinowego, fumarowego obok siebie w produkcie otrzymanym przy katalitycznym uwodarnianiu maleinianu sodowego. Nie znaleziono w literaturze metody oznaczania tych kwasów w mieszaninie, a metody oznaczania poszczególnych z nich okazały się niespecyficzne i nie nadające się do oznaczania ich obok siebie.

Mała różnica stopnia elektrolitycznej dysocjacji tych kwasów nie pozwala na wykorzystanie metod alkalimetrycznych w celu oddzielnego oznaczania ich w mieszaninie. Sumę kwasów organicznych występujących w próbce w postaci soli oznaczyć można przez miareczkowanie potencjometryczne w środowisku niewodnym. Metoda ta ma również tę zaletę, że pozwala wykonywać oznaczenie w obecności w próbce silnych nieorganicznych kwasów lub zasad, które przed wykonaniem oznaczenia należy zubożyć. Oznaczenie manganometryczną metodą podaną dla kwasu maleinowego^{2, 3, 4)} pozwala oznaczyć sumę kwasów nienasyconych, a zawartość kwasu bursztynowego otrzymać przez odjęcie tej sumy od całkowitej zawartości kwasów.

Stwierdzono, że nie można stosować bezpośredniego oznaczania kwasu bursztynowego przez strącenie jego zasadowej soli żelazowej wg Bordaśa⁵⁾.

Stwierdzono również, że kwas fumarowy, a w mniejszym stopniu kwas maleinowy, przeszkadzają przy oznaczeniu kwasu bursztynowego metodą argentometryczną⁶⁾.

W wypadku małych ilości kwasów nienasyconych w próbce stosując metodę oznaczania kwasu bursztynowego przez strącanie osadu soli srebrowej i oznaczenie poprawki na zawartość kwasów nienasyconych otrzymywano wyniki dostateczne dla celów technicznych.

Największą trudnością napotkaną w pracy było zagadnienie oznaczania kwasu fumarowego i maleinowego obok siebie. Oznaczanie ich drogą chemiczną jest trudne ze względu na ich jednakową funkcję chemiczną. Cytowana w literaturze metoda strącania soli kadmowych w środowisku kwasu octowego⁶⁾ nie nadaje się do celów przemysłowych z powodu dużych trudności technicznych i długiego czasu analizy.

Oznaczanie kwasu fumarowego polegające na strącaniu jego soli miedziowej w obecności pirydyny i na kolorymetrycznym oznaczeniu zawartej w niej miedzi⁷⁾ jest niespecyficzne. Stwierdzono, że kwas bursztynowy i maleinowy przeszkadzają przy tym oznaczeniu.

Zbadano następnie możliwość zastosowania metody polarograficznej oznaczania kwasu maleinowego i fumarowego⁸⁾.

Stwierdzono, że:

- a) zachodzi proporcjonalność wysokości fal polarograficznych w zależności od ilości dodawanych kwasów: maleinowego i fumarowego,
- b) kwas bursztynowy obecny w próbce nawet w dużych ilościach nie przeszkadza przy oznaczeniu i nie wpływa na wysokość fali polarograficznej,
- c) zanieczyszczenia występujące w próbkach przemysłowych nie wpływają na wysokość fali polarograficznej i nie przeszkadzają oznaczaniu.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń opracowano metodę polegającą na potencjometrycznym oznaczeniu sumy kwasów przez zmiareczkowanie soli sodowych tych kwasów kwasem nadchlorowym w środowisku kwasu octowego oraz na oznaczeniu kwasu maleinowego i fumarowego metodą polarograficzną.

A. Oznaczanie sumy kwasów organicznych

Metoda polega na potencjometrycznym odmiareczkowaniu soli sodowych kwasów organicznych kwasem nadchlorowym w środowisku kwasu octowego.

Przyrządy i urządzenia

Potencjometr lub pH-metr o wskazaniach bezpośrednich (nie kompensacyjny)

Elektroda szklana

Elektroda kalomelowa z kluczem

Mieszadło mechaniczne lub magnetyczne

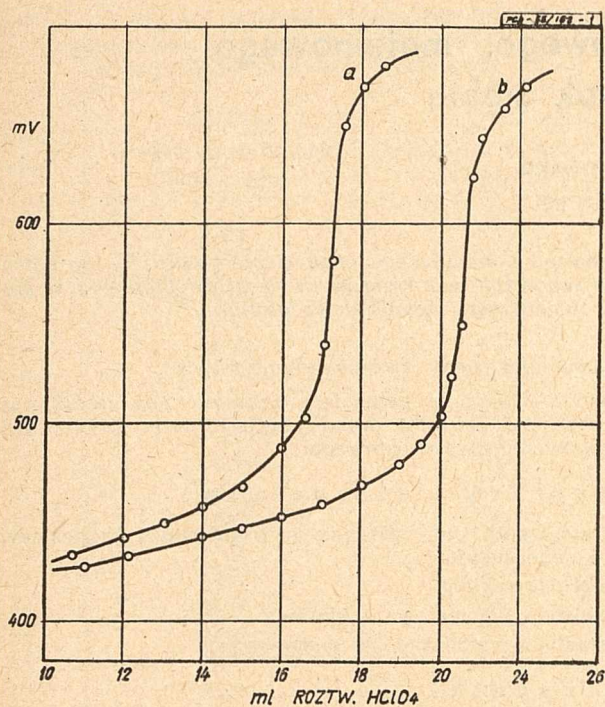
Odczynniki

1. 0,2 n roztwór kwasu solnego
2. 0,2 n roztwór wodorotlenku sodowego
3. 1% roztwór alkoholowy fenoloftaleiny
4. Kwas nadchlorowy: 0,1 n roztwór w bezwodnym kwasie octowym: 8,5 ml 70 — 72% kwasu nadchlorowego rozpuścić w 1 litrze lodowatego kwasu octowego. Następnie dodać porcjami obliczoną ilość bezwodnika octowego w celu usunięcia znajdującej się w roztworze wody. Roztwór pozostawić na noc. Przybliżoną zawartość wody w kwasie nadchlorowym i w kwasie octowym oznaczyć można przez odjęcie od stu procentowej zawartości tych kwasów, którą oznaczono za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny. Na 1 g wody zawartej w roztworze należy dodać 5,67 g bezwodnika octowego. Normalność roztworu nastawia się na odważkę odpowiednio wysuszonego węglanu sodowego⁹⁾ rozpuszczoną w kwasie octowym.
5. Kwas octowy
6. Woda destylowana pozbawiona dwutlenku węgla przez wygotowanie.

Wykonanie oznaczenia

Odważkę próbki zawierającej sole sodowe lub potasowe kwasu bursztynowego, maleinowego i fumarowego w ilości odpowiadającej 1 g tych kwasów rozpuścić w niewielkiej ilości wody, zubożyć dokładnie 0,2 n roztworem wodorotlenku sodowego lub 0,2 n roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny. (W przypadku analizowania wolnych kwasów należy zamienić je na sole przez dodawanie bardziej stężonego roztworu ługu np. 1 n, a następnie dokładnie zubożyć 0,2 n ługiem lub 0,2 n kwasem). Otrzymany roztwór przenieść do kolby miarowej na 100 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 10 ml otrzymanego roztworu odpipetować do zlewki o pojemności 100 ml i odparować do sucha na łaźni wodnej. Do pozostałości w zlewce dodać 40 ml kwasu octowego. Wstawić do roztworu elektrody szklaną i kalomelową połączone z potencjometrem lub pH-metrem i włączyć mieszadło. Dodać z biurety mianowany roztwór kwasu nadchlorowego notując poziom cieczy w biurecie i odczytując odpowiednie wartości SEM w mV. Odczynnik należy dodawać porcjami, które winny być tym mniejsze im bliższy jest skok potencjału. Następnie sporządzić wykres. Na osi odczytanych odkładać ilość ml kwasu nadchlorowego, na osi rzędnych wartości potencjału w mV. Za koniec miareczkowania przyjmuje się punkt przebiegu krzywej. Otrzymane wyniki podaje tablica 1 oraz rys. 1.

Do oznaczania użyto kwas fumarowy otrzymany przez przekrystalizowanie posiadanego w laboratorium kwasu fumarowego.



Rys. 1

B. Sprawdzenie możliwości oznaczania kwasu maleinowego i fumarowego metodą polarograficzną

Metoda polega na wykorzystaniu dużej stosunkowo różnicy między potencjałami półfal dla kwasu maleinowego i fumarowego. Po wykonaniu polarogramu otrzymuje się dwie fale, których wysokości są proporcjonalne do zawartości badanych składników.

Tablica 1

Rodzaj kwasu	Odważka kwasu w g	Ilość ml. 0,0980 n HClO ₄ w CH ₃ COOH	Wynik otrzymany w %	Krzywa na rys. 1
Kwas bursztynowy	0,0989	17,1	100	a
" "	0,0989	17,05	99,7	
Kwas maleinowy	0,1179	20,6	99,3	b
" "	0,1179	20,62	99,4	
Kwas fumarowy	0,1035	18,02	99,1	

Przyrządy i urządzenia

- 1) Polarograf „Radiometr” typ PO3 e, lub inny
- 2) Elektroda rtęciowa kroplowa
- 3) Potencjometr lub pH-metr o wskazaniach bezpośrednich (nie kompensacyjny)
- 4) Elektroda szklana
- 5) Elektroda kalomelowa.

Odczynniki

- 1) Chlorek amonowy czysty
- 2) Kwas fumarowy czysty
- 3) Amoniak czysty, roztwór stężony
- 4) Wodorotlenek sodowy czysty, roztwór 0,2 n.

Roztwory

Roztwór buforowy: 53,5 g chlorku amonowego rozpuścić w dużej zlewce szklanej lub porcelanowej w 1 litrze wody destylowanej. Do roztworu wstawić elektrody szklaną i kalomelową połączone z pH-metrem i mieszając dodawać ma-

łymi porcjami stężony roztwór amoniaku doprowadzając pH roztworu do 8,2.

Roztwór wzorcowy soli sodowej kwasu maleinowego: Odważyć około 0,1500 g kwasu maleinowego lub 0,1267 g bezwodnika maleinowego i rozpuścić w 50 ml wody destylowanej. (W przypadku bezwodnika maleinowego odważkę ogrzać z 50 ml wody na łaźni wodnej). Roztwór zobojętnić 0,2 n NaOH wobec fenoloftaleiny do słabo różowego zabarwienia, a następnie przenieść do kolby miarowej na 100 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

Roztwór wzorcowy soli sodowej kwasu fumarowego: Odważyć dokładnie 0,1500 g kwasu fumarowego i rozpuścić w 50 ml wody destylowanej. Zobojętnić 0,2 n NaOH wobec fenoloftaleiny do słabo różowego zabarwienia, następnie przenieść do kolby miarowej na 100 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dobrze wymieszać.

Przygotowanie wykresów zależności wysokości fali polarograficznej od stężenia kwasu maleinowego i fumarowego

Do określonej ilości roztworu wzorcowego (2, 5, 10, 15 ml) w kolbie miarowej na 100 ml dodać 70 ml mieszaniny buforowej (cylindrem miarowym) i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dobrze mieszać. Część roztworu przenieść do zlewki na 50 ml i wykonać polarogram. Potencjał półfali kwasu maleinowego w tych warunkach wynosi 1,42 V, a kwasu fumarowego 1,62 V. Wykreślić krzywe zależności wysokości fal od stężenia.

Wykonanie oznaczenia

Do odważki badanej próbki odpowiadającej 3 — 25 mg kwasu maleinowego i fumarowego umieszczonej w kolbie na 100 ml i zobojętnionej dokładnie wobec fenoloftaleiny dodać cylindrem miarowym 70 ml mieszaniny buforowej i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dobrze mieszać. Część otrzymanego roztworu przenieść do zlewki na 50 ml i wykonać polarogram. Wysokość uzyskanych fal porównać z wykresem wzorcowym sporządzonym w tych samych warunkach oznaczenia dla roztworów kwasu maleinowego i fumarowego o znanych stężeniach.

Otrzymane wyniki podano na rys. 2 i 3 oraz w tablicy 2. Polarogramy uzyskano stosując tłumienie nr 5, kompensację nr 0 oraz stałą elektrody: 2,5 mg rtęci na sekundę.

Tablica 2

Nr krzywej na rysunku 2 i 3	Ilość ml. roztw. wzorcowego kwasu bursztynow. w 100 ml. oznacz. roztworu*)	Ilość ml. roztworu wzorcowego kw. maleinow. w 100 ml. oznacz. roztw.**)	Ilość ml. roztworu wzorcow. kw. fumarow. w 100 ml. oznacz. roztw.***)	Ilość ml. roztworu próbki techn. ****)	Czułość
1	5	—	—	—	700
2	—	5	—	—	700
3	—	—	5	—	300
4	—	—	—	25	700
5	—	1,5	—	25	700
6	—	3,0	—	25	700
7	—	6,0	—	25	700
8	—	6,0	6,5	25	700

*) Roztwór wzorcowy soli sodowej kwasu bursztynowego zawierał 0,01489 g kwasu bursztynowego w 1 ml.

**) Roztwór wzorcowy soli sodowej kwasu maleinowego zawierał 0,001507 g kwasu maleinowego w 1 ml.

***) Roztwór wzorcowy soli sodowej kwasu fumarowego zawierał 0,001557 g kwasu fumarowego w 1 ml.

****) Próbką została dostarczona przez Zakład Syntezy Kontaktowej IChO i zawierała wodny roztwór surowej soli sodowej kwasu bursztynowego otrzymanej przez katalityczne uwadarnianie maleinianu sodowego. Roztwór próbki zawierał 30 g suchej pozostałości w 100 ml. roztworu.

Obliczanie wyników analizy

Procentową zawartość kwasu maleinowego w próbce (y) oblicza się wg wzoru:

$$y = \frac{C \cdot 100 \cdot 100}{G'} = \frac{10000 C}{G'}$$

w którym: C — stężenie kwasu maleinowego w g/ml badanego roztworu odczytane z wykresu zależności wysokości fali od stężenia przy oznaczeniu B,

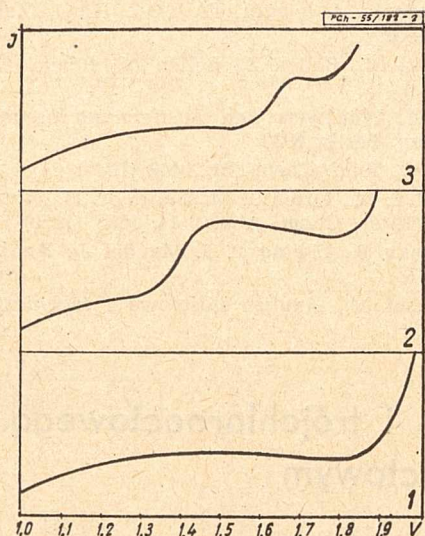
G' — odważka próbki w g przy oznaczaniu B.

Procentową zawartość kwasu fumarowego w próbce (z) oblicza się wg wzoru:

$$z = \frac{C' \cdot 100 \cdot 100}{G'} = \frac{10000 C'}{G'}$$

w którym C' — stężenie kwasu fumarowego w g/ml badanego roztworu odczytane z wykresu zależności wysokości fali od stężenia przy oznaczeniu B.

G' — odważka próbki w oznaczeniu B.



Rys. 2

Procentową zawartość kwasu bursztynowego w próbce (x) oblicza się wg wzoru:

$$x = \left(\frac{V \cdot N \cdot 100}{1000 \cdot G \cdot 2} - \frac{y + z}{116,07} \right) 118,08 = \left(\frac{V \cdot N}{20 \cdot G} - \frac{y + z}{116,07} \right) 118,08$$

w którym V — objętość roztworu kwasu nadchlorowego w ml w oznaczeniu A.

N — normalność roztworu kwasu nadchlorowego w oznaczeniu A.

G — odważka próbki w oznaczeniu A

$\frac{V \cdot N \cdot 100}{1000 \cdot G \cdot 2}$ — ilość moli sumy kwasów organicznych w 100 g próbki badanej

$\frac{y + z}{116,07}$ — ilość moli kwasu maleinowego i fumarowego w 100 g badanej próbki.

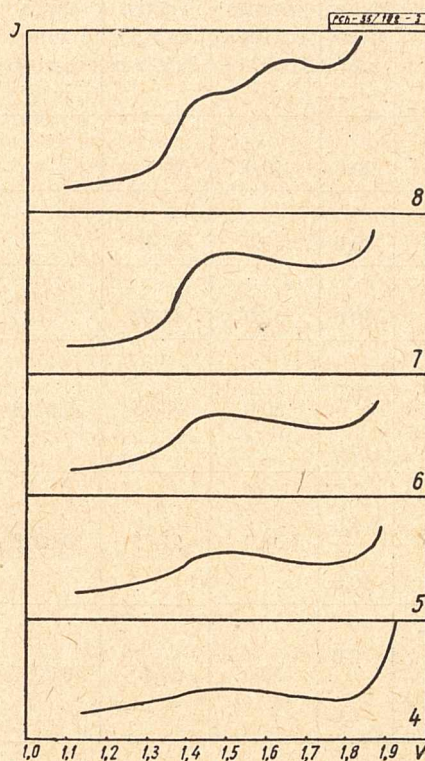
118,08 — ciężar cząsteczkowy kwasu bursztynowego

116,07 — ciężar cząsteczkowy kwasu maleinowego i fumarowego.

Modyfikacja metody

W wypadku nieobecności w próbce kwasu fumarowego, lub w razie jego małej zawartości, oznaczenie kwasu bursztynowego można wykonać w sposób uproszczony. Modyfikację tę można stosować również wtedy, gdy wystarcza nam oznaczenie sumy kwasów nienasyconych maleinowego i fumarowego.

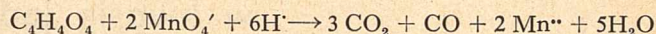
Oznacza się wtedy sumę soli sodowych kwasów organicznych metodą polegającą na potencjometrycznym miareczkowaniu kwasem nadchlorowym w środowisku kwasu octowego wg przepisu A. Kwas maleinowy lub sumę kwasów nienasyconych metodą manganometryczną wg punktu C.



Rys. 3

C. Oznaczanie kwasów nienasyconych metodą manganometryczną

Metoda polega na utlenianiu kwasu maleinowego i fumarowego wg następującego równania:



Odczynniki

- 0,1 n roztwór nadmanganianu potasowego
- jodek potasowy czysty
- 0,1 n roztwór tiosiarczany sodowego
- 1% roztwór skrobi
- kwas siarkowy stężony.

Wykonanie oznaczenia

Odważkę próbki zawierającą kwasy nienasycone w ilości odpowiadającej 0,3 g bezwodnika maleinowego rozpuścić w kolbie miarowej na 500 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 25 ml otrzymanego roztworu odpipetować do kol-

Tablica 3

Nr próbki	Rodzaj kwasu	Odważka próbki w 500 ml. roztworu	Ilość ml. roztw. wziętego do analizy	Ilość ml. roztw. KMnO ₄ 0,09565 n	Ilość ml. roztw. Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1084 n	Zawartość kwasów w %
1	kwas fumarowy*)	0,3076	25	50	32,9	99,16
2	„	0,3076	25	50	39,9	99,16

*) Do oznaczenia wzięto kwas fumarowy otrzymany przez przekrystalizowanie posiadanego w pracowni kwasu fumarowego.

by stożkowej na 200 ml z doszlifowanym korkiem. Dodać pipetą 20 ml 0,1 n roztworu nadmanganianu potasowego i 0,5 ml kwasu siarkowego.

Tablica 4

Nr próbki	Rodzaj kwasu	Ilość ml. roztw. kwasów	Ilość ml. roztw. KMnO ₄ 0,09939 n	Ilość ml. roztw. Na ₂ S ₂ O ₃ 0,0919 n	Oblicz. ilość kw. maleinowego i fumarowego w g.	Znaleziona ilość kwasu maleinowego i fumarowego w g.
1	kwas maleinowy	20,0	50,0	20,60	—	0,0357
2	kwas maleinowy	10,0	50,0	37,45	—	0,0177
3	kwas fumarowy	10,0	50,0	44,70	—	0,0100
4	kwas maleinowy	10,0	50,0	28,05	0,0278	0,0277
	kwas fumarowy	10,0				
5	kwas maleinowy	5,0	50,0	31,75	0,0238	0,0238
	kwas fumarowy	10,0				
6	kwas maleinowy	2,0	50,0	50,4	0,0037	0,0037
	kwas fumarowy	1,0				

Po upływie 30 minut dodać 10 ml 5% roztworu jodku potasowego i odmiareczkować tiosiarczanem sodowym jod wy-

dzielony z jodku potasowego. Pod koniec miareczkowania dodać roztworu skrobii.

Otrzymane wyniki podają tablice 3 i 4.

Otrzymano 12.I.55

Краткое изложение

Разработан метод определения в смеси янтарной, maleinowej i fumarowej кислот, основанный на потенциометрическом определении суммы кислот титрованием натриевых солей этих кислот хлорной кислотой в среде уксусной кислоты и также на определении maleinowej i fumarовой кислот полярографическим методом.

Summary

The method of simultaneous determination of succinic, maleic and fumaric acids consists in potentiometric determining the total amount of the three acids by titration of their sodium salts with perchloric acid in the medium of acetic acid, and in determining maleic and fumaric acids by polarographic method.

Literatura

1. Sprawozdanie z tematu nr TA/III-1-7 IChO, Zakład Analityczny 1953

2. Joffe T., Zawod. Łab., 10, 1952 (1950)

3. Sprawozdanie z tematu TA/III-3-2 IChO, Zakład Analityczny 1952

4. Struszyński M., Bellen Z., Bellen N., Przem. Chem., 9(32), 243 (1953)

5. Meyer H., Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, Berlin 1933

6. Swann M., Anal. Chem., 21, 1448 (1949)

7. Marshall L. M., Orten J. M., Smith A. H., Arch. Biochem., 24, 1110 (1949); Chem. Abstr., 44, 1555 (1950)

8. Warshowsky B., Elwing P. J., Mandel J., Anal. Chem., 19, 161 (1947)

9. Struszyński M., Analiza ilościowa i techniczna, Warszawa 1954

Oznaczanie zawartości kwasów dwu- i trójchlorooctowego w kwasie jednochlorooctowym

(Notatka laboratoryjna)

N. Bellen i M. Jurowska-Wernerowa

547.297:547.292.04

Instytut Chemii Ogólnej — Zakład Analityczny

Opracowano kolorymetryczną metodę jakościowego i półilościowego oznaczania kwasów dwu- i trójchlorooctowego w kwasie jednochlorooctowym. Metoda polega na przeprowadzeniu kwasu dwuchlorooctowego w kwas glioksalowy i kwasu trójchlorooctowego w chloroform¹⁾.

Kwas glioksalowy oznacza się za pomocą barwnej reakcji z naftorezorcyną, chloroform — z rezorcyną.

Ilościową zawartość kwasów dwu- i trójchlorooctowego w badanej próbce określa się po przeprowadzeniu odpowiednich reakcji przez porównanie zabarwienia otrzymanych roztworów z zabarwieniami roztworów skali barwnej (ustalonej drogą empiryczną), które odpowiadają znanym stężeniom tych kwasów.

Opracowana metoda jest łatwa w wykonaniu, szybka i nie wymaga kosztownych odczynników. Dokładność oznaczenia wystarcza dla celów przemysłowych.

1. Oznaczanie kwasu dwuchlorooctowego

Odważkę próbki kwasu jednochlorooctowego lub jego soli, odpowiadającą 0,05 mg do 0,5 mg kwasu dwuchlorooctowego, umieścić w probówce, dodać 0,5 ml wody i 1,3 ml 30% roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewać do wrzenia nad małym płomieniem w ciągu 0,5 — 1 min stale wstrząsając probówką. Następnie ostudzić ją w strumieniu zimnej wody, dodać 4 krople 1% wodnego roztworu naftorezorcyny oraz ostrożnie 3 ml stężonego (d = 1,19) kwasu solnego. Zawartość probówki ogrzewać do wrzenia w ciągu 0,5 min, dodać

5 ml wody destylowanej i probówkę ostudzić. Następnie dodać 5 ml benzenu i wstrząsać probówkę w ciągu 2 minut. Po

Tablica I. Kwas dwuchlorooctowy

Nr roztworu porównawczego	Liczba ml 1n roztworu chloru kobaltawego w 100 ml roztworu*)	Liczba ml 0,02n roztworu chloru żelazowego w 100 ml roztworu**)	Odpowiada x mg kwasu dwuchlorooctowego w próbce
1	1,92	0,75	0,05
2	4,26	1,47	0,10
3	6,45	2,13	0,15
4	8,29	2,79	0,20
5	10,20	4,38	0,25
6	12,60	5,80	0,30
7	14,46	6,86	0,35
8	15,80	9,49	0,40
9	17,74	9,92	0,45
10	20,06	12,19	0,50

*) 1 n roztwór chloru kobaltawego zawiera 1/2 mola chloru kobaltawego.

**) 1 n roztwór chloru żelazowego zawiera w tym przypadku 1/3 mola chloru żelazowego.

rozdzieleniu warstw zaobserwować barwę warstwy benzenowej. Różowe jej zabarwienie wskazuje na obecność kwasu dwuchlorooctowego w próbce. Intensywność zabarwienia zależy od jego stężenia. W warstwie wodnej występuje słaba zielona fluorescencja.

Zabarwienie warstwy benzenowej porównać ze skalą zabarwień (patrz tablica I), obserwując intensywność zabarwienia przy świetle przepuszczonym, trzymając próbki pionowo i oglądając pod kątem 90° w stosunku do osi próbki.

2. Oznaczanie kwasu trójklorooctowego

Odwagę próbki kwasu jednoklorooctowego czy jego soli sodowej lub potasowej, odpowiadającą 0,2 — 2 mg kwasu trójklorooctowego, umieścić w próbce. Dodać 2 ml wody, 2 ml 10% roztworu rezorcyny oraz 3 ml 30% roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewać do wrzenia nad małym płomieniem w ciągu 1 min stale wtrząsając próbkę. Czerwone zabarwienie wskazuje na obecność kwasu trójklorooctowego.

Tablica III. Kwas trójklorooctowy

Nr roztworu porównawczego	Liczba ml 1n roztworu chloru kobaltowego w 100 ml roztworu	Liczba ml 0,02n roztworu chloru żelazowego w 100 ml roztworu	Odpowiada x mg kwasu trójklorooctowego w próbce
A	9,32	52,3	0,2
B	17,79	43,8	0,5
C	29,56	32,2	1,0
D	37,52	21,5	1,5
E	44,13	13,4	2,0

Wymiana doświadczeń

Wykres Awaryjny

A. Grzybowski

Krakowskie Zakłady Sodowe

W ciągu dziesięciu miesięcy 1954 roku: od stycznia do października Krakowskie Zakłady Sodowe tylko raz w maju — wykonały miesięczny plan produkcji.

Złożyło się na to szereg przyczyn: niewiara części załogi w realność planów, zniechęcenie dotychczasowymi niepowodzeniami, słabe poczucie dyscypliny i odpowiedzialności niektórych przedstawicieli pionu inżynierjno-technicznego i niewystarczająca operatywność w pracy związanej z likwidowaniem różnych — niestety częstych w tym czasie — awarii urządzeń.

„Awarie nie pozwalają wykonać planu” — takie myśli nurtowały wielu pracowników Zakładu. Awarie stały się zmołą Fabryki.

Jesienią ubiegłego roku Komitet Zakładowy Partii, Rada Zakładowa i Dyrekcja przystąpiły do zdecydowanej i prze-myślanej ofensywy przeciw takim nastrojom. Ofensywa została uwieńczona powodzeniem. Niewiarę w realność planu rozbito, wzmocniła się dyscyplina, m. in. drogą stosowania polityki nagród i kar. Wraz ze wzrostem poczucia odpowiedzialności za wykonanie zadania wzrosły również wskaźniki realizacji planu produkcji. Od listopada 1954 r. do kwietnia br. Zakład systematycznie plany przekracza.

W takiej atmosferze powstał wykres awaryjny, zwany w Zakładach „Zegarem awaryjnym”, jako nowa metoda usprawnienia organizacji pracy przy usuwaniu awarii w przemyśle. Zadanie jakie metoda ta ma osiągnąć można określić następująco:

Intensywność zabarwienia zależy od jego stężenia. Zabarwienie należy porównać natychmiast ze skalą zabarwień (patrz tablica II) obserwując jak w p. 1.

Jeżeli zabarwienie jest intensywniejsze niż zabarwienie wzorca E, oznaczenie należy powtórzyć, przy czym ilość próbki wzięta do badania należy odpowiednio zmniejszyć.

Przygotowanie skali zabarwień porównawczych.

Roztwory porównawcze przyrządza się z następujących roztworów²⁾:

a) 1 n roztwór chloru kobaltowego: 59,487 g chloru kobaltowego sześciowodnego, czystego ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) rozpuścić w kolbie miarowej na 500 ml w 5% kwasie solnym i dopełnić tym kwasem do kreski. W razie braku dostatecznie czystego chloru kobaltowego należy oznaczyć zawartość kobaltu w otrzymanym roztworze przez przeprowadzenie w siarczan i oznaczenie metodą elektrolityczną³⁾, b) 0,02 n roztwór chloru żelazowego: 1,08 g czystego chloru żelazowego bezwodnego (FeCl_3) rozpuścić w kolbie miarowej na 1000 ml w 5% kwasie solnym i dopełnić tym kwasem do kreski.

Zawartość żelaza oznaczyć metodą manganometryczną³⁾.

Do kolb miarowych na 100 ml odmierzyć za pomocą biurety roztwór chloru kobaltowego i chloru żelazowego w ilości podanej w tablicach I i III i dopełnić 5% kwasem solnym do kreski. Zabarwienie przygotowanej w ten sposób skali porównawczej nie zmienia się w ciągu dłuższego czasu. Roztwory wlewa się do takich samych probówek w jakich przeprowadza się oznaczenie i zatapia. Probówki te powinny być wykonane z bezbarwnego szkła.

Otrzymano 7.I.55

Literatura

1. Rosenthaler R., *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart 1923
2. Flerow K. W., Ozimow B. W., *Ž. obszcz. Chim.*, **18**, 18 (1948)
3. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa 1954

W przypadku zaistnienia awarii — rozliczamy się z każdej minuty naszej pracy nad usunięciem awarii, a cel tej metody polega na:

skróceniu do minimum czasu trwania pracy nad likwidacją awarii.

Metoda polega na sporządzaniu wykresu zawierającego pięć układów linii poziomych z podziałką godzinową, półgodzinową i kwadransową. Na tych liniach oznacza się kolejno:

- 1) godzinę powstania awarii,
- 2) „ przybycia niezbędnego kompletu ludzi do usunięcia awarii,
- 3) „ rozpoczęcia pracy nad usunięciem awarii,
- 4) „ ukończenia pracy nad usunięciem awarii,
- 5) „ uruchomienia urządzeń, względnie doprowadzenia do stanu poprzedzającego awarię.

W razie powstania awarii oznaczamy na każdej z pięciu linii odpowiednio godziny (kwadransy) i liniami prostymi łączymy kolejno oznaczone punkty.

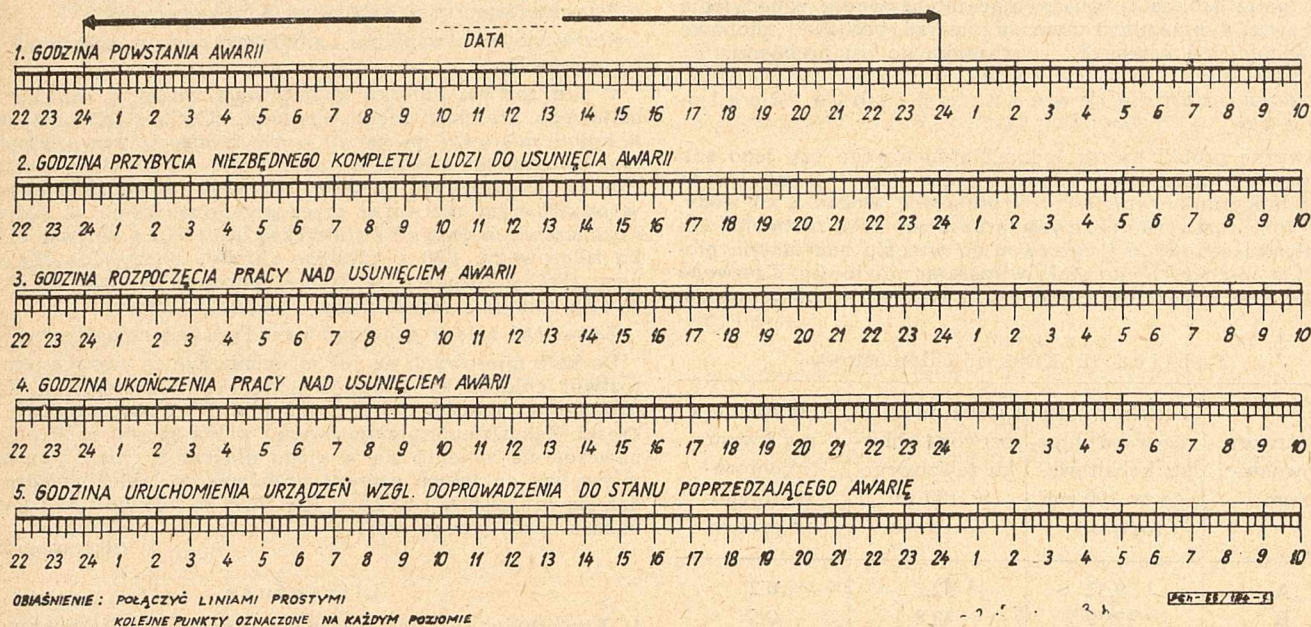
Oczywiście wykres ten nie jest celem sam w sobie. Jest tylko środkiem do celu, którym jest skrócenie do minimum czasu trwania pracy nad usunięciem awarii.

Załoga agregatu czy urządzeń i zespół ludzi powołanych do usunięcia awarii — wiedząc, że w okresie awarii wykres określi dokładnie tempo pracy — przyspiesza robotę, aby jak najszybciej przywrócić prawidłowy stan urządzeń.

ZADANIE: W PRZYPADKU ZAISTNIENIA AWARII- ROZLICZAMY SIĘ Z KAŻDEJ MINUTY NASZEJ PRACY NAD USUNIĘCIEM AWARII

CEL: SKRÓCIĆ DO MINIMUM CZAS TRWANIA PRACY NAD USUNIĘCIEM AWARII

OKREŚLENIE AWARII:



Po usunięciu awarii należy wszystkim zainteresowanym pokazać wykres omawiający czas trwania poszczególnych etapów pracy.

Dotychczasowe doświadczenia zastosowania tej metody w Krakowskich Zakładach Sodowych dały bardzo ciekawe i pouczające wnioski. Oto np. w okresie przed wprowadzeniem tej metody przerwy w dopływie prądu powodowały dłuższe przestoje aparatów niż od czasu jej wprowadzenia. To samo dotyczy urządzeń transportujących sodę: tzw. „re-dlerów”.

Metoda ta pozwoliła m. in. stwierdzić, że w szeregu wypadków okres czasu, jaki upływał od chwili powstania awarii do momentu przybycia niezbędnego kompletu pracowników skierowanych do zlikwidowania awarii, był o kilkanaście lub kilkadziesiąt minut za długi.

Nie można jednak powiedzieć, aby metoda ta została w pełni zastosowana w Krakowskich Zakładach Sodowych, albowiem niektórzy mistrzowie stosują ją w sposób formalny „kancelaryjny”, nie doceniając konieczności traktowania jej jako instrumentu oddziaływania na załogę w najtrudniejszych i nieoczekiwanych momentach pracy.

Metodę wykresu awaryjnego zastosowano także w Inowrocławskich Zakładach Sodowych w Mławach.

Pozytywnie ocenił ją również Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego, który wystąpił do Ministerstwa Przemysłu Chemicznego z wnioskiem o rozpowszechnienie metody na inne zakłady.

Poza Polską wykres awaryjny został przyjęty do stosowania w Leningradzkich Zakładach Metalurgicznych im. Stalina, przy czym Zakłady te rozwinęły jeszcze tę metodę wprowadzając dwa nowe ulepszenia:

- 1) zestawianie (porównywanie) prac przy podobnych awariach,
- 2) planowanie czasu potrzebnego do usunięcia awarii.

Ciekawy dokument nadesłany w tej sprawie przez Zakłady w Leningradzie cytujemy w tłumaczeniu:

Leningrad, dn. 5 maja 55 r.

Leningradzkie Zakłady Metalurgiczne

im. Stalina

Leningrad

Znak: Nr 65/P-113

Do Dyrektora

Krakowskich Zakładów Sodowych

Kraków (Polska)

Leningradzkie Zakłady Metalurgiczne im. Stalina wyrażają wdzięczność za przesłany do wglądu przy piśmie z dn.

31.3.55 r. „Zegar Awaryjny”, oceniając ten dokument jako przyjacielską wymianę doświadczeń. Oceniamy wartość tego grafiku, jako dającego możliwość ustalenia najkrótszych okresów czasu dla usuwania tych lub innych analogicznych awarii drogą ich zestawiania, co w przyszłości umożliwia żądanie od pracowników usunięcia awarii w terminie najszybszym.

Ten sam grafik zaplanowany i porównany z odnotowanym wykonaniem daje poglądowy obraz odchylenia pomiędzy okresem czasu zaplanowanym dla likwidacji awarii, a okresem czasu faktycznie przepracowanym.

W razie potrzeby będziemy go u siebie stosowali.

Naczelnny Inżynier Zakładów:

(—) M. N. Buszujew

Metoda spotkała się jednak również z krytyką. Np. prof. T. Machnik z Gliwic (Katedra Ekonomiki, Organizacji i Planowania) ocenia metodę na ogół negatywnie przeciwstawiając jej system remontów planowo-zapobiegawczych. Prof. Machnik proponuje wprowadzić zamiast wykresu awaryjnego harmonogramy przebiegu planowych robót remontowych, aby w ten sposób zapobiec wszelkim awariom.

Ocena ta nie wydaje się jednak słuszna, albowiem system remontów planowo-zapobiegawczych tylko i jedynie wówczas mógłby wyeliminować nieprzewidziane awarie urządzeń przemysłowych, gdyby został doprowadzony do ideału. Jest to oczywiście niemożliwe w żadnych realnych warunkach i dlatego każdy zakład przemysłowy może być narażony na niebezpieczeństwo nieprzewidzianych awarii.

Skoro więc awarie są na zakładach przemysłowych rzeczywistością, celowe jest stworzenie takich warunków, w których najszybciej będą usuwane, co absolutnie nie przeczy słuszności i celowości szerokiego rozwijania systemu remontów planowo-zapobiegawczych, aby ilość awarii zredukować do minimum.

Na zorganizowanej w roku bieżącym w Moskwie Wszechzwiązkowej Konferencji Pracowników Przemysłu tow. Bułganin postanowił postulat polepszenia organizacji przemysłu w ZSRR: „w dziedzinie organizacji produkcji specjalną uwagę powinniśmy skierować na problemy rytmiczności pracy przedsiębiorstw i wykorzystania rezerw wewnętrznych”.

Aktualność tych słów także i dla naszych warunków pracy jest niewątpliwa, ponieważ zagadnienie rytmiki produkcji stanowi nieodłączny warunek prawidłowego wykonywania planów.

Omówiona wyżej metoda służyć powinna temu celowi.

Kronika

KOLEGIUM

MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, POŚWIE-
CONE PRZODUJĄCYM METODOM PRACY W PRZEMYSŁE
LE KWASU SIARKOWEGO I NAWOZÓW FOSFOROWYCH

W dniu 14.VI. br. w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych odbyło się posiedzenie Kolegium Resortu, którego tematem było zagadnienie rozwoju współzawodnictwa pracy w przemyśle kwasu siarkowego.

Obrodam przewodniczył Minister Przemysłu Chemicznego, mgr inż. B. Rumiński, w prezydium obok Podsekretarza Stanu: mgr inż. A. Kowalskiego, mgr inż. Fr. Ulaka, Gen. Dyr. mgr inż. S. Miernika, przedstawiciela KC PZPR Tow. Kominiaka oraz dyrektorów departamentów i kierownictwa CZPKS i NF, zasiedli przodujący nowatorzy: Piekiełny z Poznańskich Zakładów Nawozów Fosforowych i Amtmański z Toruńskich Zakładów Nawozów Fosforowych. Na posiedzenie Kolegium zostali zaproszeni dyrektorzy i naczelnicy inżynierowie centralnych zarządów przemysłu oraz zakładów produkcyjnych resortu przemysłu chemicznego.

Minister Przemysłu Chemicznego stwierdził w zagajeniu, że przemysł kwasu siarkowego zdobył poważne osiągnięcia technologiczne w wyniku wprowadzenia przez Tow. Tow. Piekiełnego i Amtmańskiego nowych metod pracy. Posiedzenie Kolegium Toruńskich Zakładów Nawozów Fosforowych świadczy o tym, że Zakład ten należy do przodujących. Kolegium ma na celu przeanalizowanie tych nowych form pracy oraz powzięcie postanowień w sprawie ich przeniesienia do innych zakładów w sposób planowy i jak najbardziej zorganizowany. Minister Przemysłu Chemicznego zwrócił uwagę na konieczność prowadzenia dyskusji w ten sposób, aby wykażać konkretnie, jak nowe metody pracy wpływają na uporządkowanie technologii, zmniejszenie zużycia surowców i poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych.

Referat o „Rozwoju współzawodnictwa w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych” wygłosił Dyrektor CZPKS i NF Rozmus.

Referat ten daje przegląd wszystkich etapów współzawodnictwa, inicjowanych od roku 1952, który był przełomowym rokiem dla pracy tego przemysłu. Do najciekawszych form współzawodnictwa, które mają największy wpływ na postęp w dziedzinie technologii i organizacji pracy, należy zaliczyć następujące tematy:

1. O najlepszy oddział (piecownia i kwasownia)
2. O najlepszą brygadę remontową
3. O najlepsze laboratorium
4. O najlepszego transportowca
5. O najlepszą brygadę załadowczą
6. O najlepszy zakład
7. Adaptacja metody Żandarowej

Do roku 1952 jedynym na poziomie zakładem w CZPKS i NF była Kielecka F-ka Kwasu Siarkowego. Stopniowo jednak sytuacja ulega zmianie. W czołówce fabryk pojawia się w roku 1952 Wałbrzyska Fabryka Kwasu Siarkowego. Liczbę zakładów czołowych powiększają w roku 1953 Toruńskie Zakłady Nawozów Fosforowych, w roku 1954 — Fabryka Superomasyny „Bonarka” i Gdańska Fabryka Kwasu Siarkowego, w roku 1955 — Zakłady Chemiczne Wizów.

Obecnie, prócz Lubonia i Szczecina (złe wykonanie inwestycji i częste awarie) wszystkie fabryki tego przemysłu wykonują zadania produkcyjne i podnoszą poziom techniczny.

Przebieg współzawodnictwa według podejmowanych dotychczas form należy uznać za dobry. Sukces zawdzięczać należy przede wszystkim:

- 1) regularnej kontroli wyników
- 2) opiece personelu inżynieryjno-technicznego nad ruchem współzawodnictwa oraz współodpowiedzialności za jego wyniki.

Metodę zainicjowaną przez st. piecowego Poznańskich Zakładów Nawozów Fosforowych Piekiełnego należy uznać za najwyższą formę współzawodnictwa w przemyśle kwasu siarkowego.

„Odkrycie” Piekiełnego i jego metody nastąpiło dzięki podjętemu współzawodnictwu o najlepszy w przemyśle oddział, a następnie o najlepszą zmianę. Zwyciężyła zmiana, prowadzona przez Piekiełnego. Wyniki jego pracy w II i III kw. 1954 r. były nie tylko najlepsze w przemyśle, ale dorównywały nawet współczynnikiem radzieckim. Wahania np. w stężeniu SO_2 nie przekraczały $\pm 0,25\%$, siarka w wypalkach

markazytowych przy normie 5% wynosiła 4% i poniżej. Sam Piekiełny nie umiał wyjaśnić na czym polega odmiennosc i wyższość jego pracy nad pozostałymi zmianami. Dopiero dokładne obserwacje i fotografie dnia roboczego ujawniły zasady jego metody. W głównych zarysach metoda ta polega na tym, że osoba obsługująca agregat obchodzi wszystkie najważniejsze punkty i wykonuje czynności w określonej kolejności i czasie.

W wypadku Piekiełnego stwierdzono, że jeden pełny obchód całej piecowni, czyli zamknięty cykl dozoru i obsługi trwa prawie dwie godziny. W czasie jednej zmiany Piekiełny wykonuje 4 cykle pracy. Piekiełny prowadzi swą pracę w ciągu 2 godzin według następującego programu:

1. Przegląd napędów pieców (konserwacja) wg ustalonej kolejności pieców
2. Kontrola wskazań w kabinie pomiarowej (temperatura gazów, stężenie SO_2 itd.)
3. Kontrola pracy piątej półki wszystkich pieców prażalnych
4. Kontrola pracy drugiej półki pieców prażalnych
5. Kontrola pracy pomocników i wydawanie poleceń
6. Regulacja zasypu surowców
7. Doprowadzanie do porządku najgorzej pracującego pieca względnie jego elementów.

Kolejność wykonywanych czynności ulega zmianie w razie awarii: po zażegnaniu niebezpieczeństwa obsługujący podejmuje pracę w miejscu, gdzie cykl został przerwany. Metoda Piekiełnego oparta na rzetelnej i rytmicznej obsłudze oraz planowym usuwaniu usterek nie jest tylko metodą odpowiednią dla piecowych. Może ona i powinna być przeniesiona na każde stanowisko produkcyjne po indywidualnym przepracowaniu układu cyklu dla danego agregatu.

Stusność tego udowodnił aparatowy oddział kontaktów Toruńskich ZNF Amtmański. Przy pomocy inżynierów TZNF opracował on własny cykl obsługi aparatów w oparciu o swoje doświadczenie i metodę Piekiełnego. Cykl pracy Amtmańskiego trwa jedną godzinę i składa się z następujących zasadniczych czynności:

1. Wykonanie analizy na zawartości SO_2 w gazach za dmuchawą
2. Kontrola temperatury na poszczególnych aparatach kontaktowych
3. Kontrola ciągu przed dmuchawą i ciśnienia za dmuchawą
4. Badanie obciążenia silników i dmuchaw
5. Badanie ciśnienia przed aparatami
6. Uzgadnianie wyników pracy ze starszym piecowym i wieżowym
7. Doprowadzenie do porządku źle pracujących aparatów kontaktowych, smarowanie dmuchaw itp.

Po wygłoszeniu referatu zabierali głos w dyskusji m. in. Naczelny Inżynier TZNF Skowerski, który omówił korzyści wynikające z usystematyzowania pracy.

Cykl pracy w piecowni w TZNF „dopasowany” jest do lokalnych warunków i piecowi zaczynają swe czynności od sprawdzenia zasobników surowca i przeglądu półek suszacych. W dalszym ciągu Tow. Skowerski stwierdza, że w ZSRR stosowane jest współzawodnictwo tzw. parametrowe. Jest to trudniejsza forma oparta na wskaźnikach i wymagająca dużego wkładu pracy ze strony personelu inżynieryjno-technicznego.

Toruńskie Zakłady Nawozów Fosforowych wprowadziły u siebie obie formy współzawodnictwa oparte na metodzie Piekiełnego i parametrowe.

Naczelny Inżynier Inowrocławskich Zakładów Sodowych Jajte podkreśla znaczenie wychowawcze metody Piekiełnego i zwraca uwagę na konieczność jej stosowania nie „wyrw-kowo” w pewnych oddziałach ale w całym cyklu produkcji.

Stwierdza, że w stosunku do pracowników, którzy zapisują nierzetelnie dane obrazujące przebieg produkcji, należy wywierać ostre konsekwencje.

Naczelny Inżynierowie ZA Chorzów i ZPA Kędzierzyn, Rubik i Łysoń — stwierdzają, że w ich zakładach przyjęła się metoda Dąbrowy i Wróny polegająca na współpracy laboranta z aparaturą. Połączenie obydwóch metod: Dąbrowy i Wróny oraz Piekiełnego stworzy podstawę do prawidłowego prowadzenia reżimu produkcyjnego.

Dyrektorzy Kieleckiej i Wałbrzyskiej Fabryki Kwasu Siarkowego Dudek i Krawczyk — dzielą się uwagami na temat korzyści, jakie przyniosło stosowanie metody Piekiełnego. W Wałbrzychu np. po wprowadzeniu cyklu pracy dla wieżowych nastąpił spadek zużycia kwasu azotowego: w marcu 28 kg/t, w kwietniu 24,2 kg/t, w maju 22 kg/t, w I dekadzie czerwca 19,7 kg/t. Dyskutanci podkreślają, że uzyskanie w na-

szych fabrykach kwasu siarkowego wyników zbliżonych do osiągnięć ZSRR jest uzależnione nie tylko od dobrej pracy obsługi, ale i od zabezpieczenia zaplecza przede wszystkim surowcowego.

Dyrektor CZPSChem mgr inż. Radliński — przyznaje, że przemysł kwasu siarkowego pobił CZPSChem pod względem umiejętności wprowadzenia i stopnia zainteresowania metodą Piekelnego. Stwierdza, że metoda ta zasługuje na przeniesienie do zakładów CZPSChem.

Przedstawiciel KC PZPR Tow. Kominiak omawia dysproporcje istniejące między wskaźnikami przemysłu kwasu siarkowego w ZSRR i u nas.

Stwierdza, że podstawą pracy przemysłu powinna być walka o wzrost wydajności przy równoczesnym dążeniu do obniżki kosztów własnych, modernizacji i postępu technicznego.

Zwraca uwagę na znaczenie, jakie ma dla wprowadzenia nowych metod pracy pomoc i opieka organizacji partyjnych i personelu inżynieryjno-technicznego. Proponuje zorganizować, podobnie jak to już ma miejsce w innych przemysłach, również i w przemyśle chemicznym tzw. dni techniki, w czasie których poddaje się dyskusji zagadnienia wzrostu wydajności aparatury, sposoby usunięcia usterek itp.

Podsekretarz Stału mgr inż. A. Kowalski — wskazuje, że zainicjowanie nowych metod Piekelnego i Amtmańskiego ma zasadnicze znaczenie z uwagi na wprowadzenie elementu solidnej, uporządkowanej pracy. Trzeba jednak jasno zdać sobie sprawę z tego, że osiągnięć przemysłu kwasu siarkowego nie zawdzięcza się tylko i wyłącznie nowym metodom pracy. Zmiana na lepsze nastąpiła w pierwszym rzędzie w wyniku zintensyfikowania fabryk.

Minister Kowalski omawia następnie najważniejsze wskaźniki techniczno-ekonomiczne w ZSRR i u nas, np. zużycie kwasu azotowego i pary, uzysk siarki całkowitej, obciążenie powierzchni pieców, wydajność systemu — określa program i terminy, w których przemysł kwasu siarkowego powinien osiągnąć przeciętne zużycie kwasu azotowego na poziomie dwudziestu kg/t oraz poprawić pozostałe parametry.

Wyniki obecnie otrzymywane należy bowiem uznać za zbliżone tylko do poziomu technicznego przemysłu kwasu siarkowego ZSRR.

Minister Przemysłu Chemicznego mgr inż. B. Rumiński — stwierdził w podsumowaniu, że dyskusja była konkretna i żywa. Należy wyciągnąć wnioski, że współzawodnictwo w przemyśle chemicznym jest zagadnieniem, które zaczyna interesować personel inżynieryjno-techniczny naszych zakładów.

Przemysł kwasu siarkowego, aczkolwiek nie największy w resorcie chemii, zaczyna przodować i mobilizować inne gałęzie przemysłu chemicznego. Jest to wynikiem całej historii rozwoju tego przemysłu, wynikiem dużego wpływu, jaki wywarli tow. tow. radzieccy, którzy wskazywali, że trzeba sobie stawiać zadanie nieraz bardzo trudne.

Przemysł kwasu siarkowego podniósł obciążenie pieców prażalnych z 90 kg/m²/d, osiąganych przed wojną i przed intensyfikacją do 160 kg/m²/d. Wydajność systemu absorpcyjnego podniosła się w tymże okresie z 12—15 kg/m³/d do przeciętnie 50 kg/m³/d, a nawet w Gliwicach do 70 kg/m³/d. Należy jednak pamiętać, że pozostajemy jeszcze w tyle na wielu odcinkach i że rozpowszechnienie metody Piekelnego pomoże w przeprowadzeniu dalszej intensyfikacji prowadzącej do osiągnięcia wskaźników uzyskiwanych w ZSRR.

Kolegium postawiło jednak bardzo mocno sprawę odpowiedniego przygotowania się zakładów przed adaptacją metody Piekelnego. Należy metodę tę wprowadzać stopniowo w poszczególnych zakładach i starannie obserwować jej przebieg i wpływ na postęp techniczny. Trzeba stwierdzić, że metoda Piekelnego i Amtmańskiego oraz Dąbrowy i Wróny doskonale się uzupełniają i mobilizują przemysł chemiczny do uderzenia na główne odcinki naszej pracy, jak reżim technologiczny i obniżka kosztów własnych.

Głęboki sens obu metod tkwi w tym, że robotnik przestał obsługiwać aparaturę, a zaczął świadomie prowadzić proces produkcji. Ta świadomość stanowi gwarancję postępu technicznego.

Na Kolegium powzięte zostały następujące wnioski:

1. Zatwierdzić metodę Piekelnego, jako nadającą się do rozpowszechnienia w przemyśle chemicznym, w pierwszym rzędzie w zakładach przemysłu kwasu siarkowego.

2. Zobowiązać dyrektorów zakładów podległych CZPKS i NF do zapoznania wszystkich inżynierów, techników, aparatowych, piecowych i innych pracowników technicznych z uchwalamy niniejszego Kolegium.

3. Zobowiązać CZ do organizacji zakładów przed przyjęciem do wprowadzenia nowych metod pracy oraz Instytut Kwasu Siarkowego do oceny postępów współzawodnictwa w „Biuletynie Informacyjnym”.

4. Zobowiązać Dyrektora Departamentu Techniki MPChem do przeprowadzenia odpowiednich narad z aktywnym inżynieryjno-technicznym oraz do opracowania programu prac dla stosowania nowych metod w innych zakładach przemysłu chemicznego.

5. Wyrazić podziękowanie twórcom nowych metod pracy w przemyśle kwasu siarkowego i przyznać im nagrody pieniężne w kwocie po 5 tys. zł.

Kronika zagraniczna

Konferencja w ZSRR w sprawie stosowania w przemyśle chemicznym atomów znaczących

W dniach 1—3 marca br. odbyła się w Moskwie konferencja zorganizowana przez AN ZSRR, Ministerstwo Przemysłu Chemicznego i Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego, poświęcona zagadnieniu stosowania znaczących atomów w przemyśle chemicznym. W konferencji wzięli udział przedstawiciele szeregu zakładów przemysłu chemicznego, 40 instytutów naukowo-badawczych Akademii Nauk, Ministerstwa Przemysłu Chemicznego i niektórych innych ministerstw, a także 15 zakładów naukowych Moskwy, Leningradu, Charkowa i in., razem około 900 osób.

Członek Akademii Nauk N. M. Żaworonkow otwierając pierwsze plenarne posiedzenie podkreślił ważne znaczenie rozwoju i stosowania metody atomów znaczących w pracach naukowo-badawczych w zakresie chemii i biologii, w technologii chemicznej i w szeregu innych gałęzi nauki i techniki. W badaniach licznych skomplikowanych procesów chemicznych i biochemicznych wielkie znaczenie ma stosowanie w charakterze atomów znaczących trwałych izotopów wodoru, węgla, azotu i tlenu, które nie powodują zmian funkcjonalnych reagentów ani środowiska. Znaczone atomy promieniotwórcze znajdują coraz szersze zastosowanie przy badaniu procesów wulkanizacji kaucuków, korozji betonu, przy badaniu struktury materiałów ceramicznych, procesów szlifowania i polerowania szkła, przy otrzymywaniu nowych tworzyw o z góry założonych własnościach, przy procesach wodnej polimeryzacji emulsyjnej, przy produkcji tworzyw sztucznych o własnościach elektroizolacyjnych i w wielu innych dziedzinach badań chemicznych. Na zakończenie Żaworonkow zauważył, że stosowanie metody atomów znaczących stanowi jeden z ważniejszych kierunków pokojowego wykorzystania energii atomowej.

I. P. Alimarin zajął się zagadnieniem stosowania izotopów w analizie chemicznej w laboratoriach zakładowych. Zastosowanie tej metody pozwoliło rozpracować metody szybkościowej analizy metali i żużli, co może zapewnić operatywną kontrolę intensyfikowanych procesów wytapiania stali. Wykorzystanie promieniotwórczego fosforu przy przeróbce martenowskiej surowki o wysokiej zawartości fosforu pozwala na określenie w każdym momencie zawartości fosforu w żużlu i w metalu i na szybkie kwalifikowanie żużla jako nawozu fosforowego.

Prof. G. K. Boreskow naświetlił sprawę stosowania izotopów w badaniu procesów katalitycznych, w ujawnianiu mechanizmu katalizy i zwiększaniu aktywności katalizatorów przez dodatek izotopów promieniotwórczych.

Referat G. G. Jordana poświęcony był nowym przyrządom i instalacjom stosowanym w zakładach dla kontroli poziomu cieczy w zbiornikach, szybkości przepływu gazów i cieczy, gęstości cieczy, emulsji i zawiesin, a także przyrządom dla pomiaru grubości wyrobów w arkuszach i powłok ochronnych i dekoracyjnych.

Na konferencji podkreślono, że rozwój prac badawczych w tej dziedzinie nie zaspakaja jeszcze należycie potrzeb przemysłu chemicznego i innych przemysłów i nie odpowiada wielkim możliwościom, jakie stawiają przed naukowcami osiągnięcia współczesnej fizyki jądrowej. Stale jeszcze w niedostatecznym stopniu wykorzystywane są izotopy w badaniach podstawowych procesów technologii chemicznej (jak mieszanie, rozdzielanie, krystalizacja, suszenie itp.), przy kontroli procesów technologicznych, przy obserwacji pracy aparatury chemicznej itd. Metodę tę należałoby specjalnie wykorzystywać w szerszym zakresie przy rozstrzyganiu szeregu skomplikowanych zagadnień w dziedzinie technologii substancji organicznych.

Konferencja postawiła zarzut niektórym krajowym instytutom naukowo-badawczym, że zbyt mało interesują się tymi zagadnieniami. Również w niedostatecznym stopniu wykorzystywane są izotopy w pracy laboratoriów zakładowych i w produkcji.

Do przyczyn tego stanu rzeczy zaliczono niedostateczny zakres prac nad opracowaniem racjonalnych i efektywnych, a jednocześnie dostosowanych do warunków zakładowych, metod badania i kontroli procesów technologicznych. Jako drugą przyczynę wysunięto brak produkcji niektórych preparatów ważnych izotopów trwałych i promieniotwórczych oraz nie zawsze dostateczną jakość dostarczanych preparatów.

Przeszkodą w szerszym rozpowszechnieniu tych metod jest również niedostatecznie zorganizowana informacja, niewystarczające publikacje prac o metodach stosowania atomów znaczących, brak informatorów i metodycznych podręczników, a także niedocenywanie tej metody przez niektórych pracowników przemysłu chemicznego. Podkreślono również, że jakość produkowanej aparatury nie zawsze zaspakaja wymagania prac naukowych w tej dziedzinie.

W rezolucji uczestnicy konferencji podkreślili konieczność zaopatrzenia instytutów i pracowni wyższych zakładów naukowych w izotopy i ich preparaty. Zwrócili się również z apelem do prezydenta Akademii Nauk, do ministrów: przemysłu chemicznego i szkolnictwa wyższego o usunięcie tych niedociągnień i zapewnienie dalszego rozwoju i rozszerzenia badań naukowych przy zastosowaniu metody atomów znaczących.

Produkcja i konsumpcja kwasu siarkowego w Anglii

Zgodnie ze statystyką ogłoszoną przez National Sulphuric Acid Association Ltd. w okresie od 1 stycznia do 31 marca br. z wyprodukowanych w Anglii 536 547 t kwasu siarkowego (licząc na 100% H_2SO_4) 164 729 t otrzymano metodą komorową i wieżową, a 371 818 — metodą kontaktową. Rozkład konsumpcji kwasu siarkowego w tym samym okresie był następujący:

Zastosowanie	t 100% H_2SO_4	% całkowitej konsumpcji
Akumulatory	2 619	0,48
Zastosowania rolnicze	351	0,06
Dwuchromian i kw. chromowy	3 657	0,67
Brom	2 898	0,53
Ziemia Fullera i in.	3 382	0,62
Trawienie miedzi	811	0,15
Handel	3 664	0,67
Leki i czyste chemikalia	5 159	0,94
Barwniki i półprodukty	20 956	3,81
Materiały wybuchowe	7 656	1,39
Eksport	1 055	0,19
Kleje, żelatyna i sklejanie	112	0,02
Kwas solny	15 443	2,80
Kwas fluorowodorowy	3 009	0,55
Dekapowanie żelaza (wraz z blachą cynowaną)	30 818	5,61
Skóra	1 317	0,24
Litopon	4 357	0,79
Wydobywanie metali	1 046	0,19
Rafinacja oleju i produktów naftowych	13 746	2,50
Oleje roślinne	3 337	0,61
Papier itp.	1 986	0,36
Fosforany (przemysłowe)	163	0,03
Tworzywa sztuczne oddzielnie nie zaklasyfikowane	8 030	1,46
Jedwab sztuczny i papier przezroczysty	68 406	12,44
Ścieki	2 906	0,53
Mydło, gliceryna i detergenty	13 815	2,51
Rafinacja cukru	140	0,03
Siarczan amonowy	73 955	13,45
Siarczany miedzi, niklu itd.	4 893	0,89
Siarczan magnezowy	960	0,17
Superfosfaty	136 503	24,83
Smola i benzol	5 777	1,05
Zastosowania tekstylne	5 005	0,91
Dwutlenek tytanu	55 077	10,02
Niezaklasyfikowane	46 755	8,50
	549 764	100,0

Umowy handlowe w krajach demokracji

NRD

Zwiększona wymiana handlowa z Bułgarią

Zawarta dn. 29.IV. br. w Sofii umowa o wzajemnej wymianie towarów między NRD a Bułgarią w r. 1955 pozwala przypuszczać, że handel między obydwojoma krajami będzie w tym roku bardziej ożywiony. W ramach tej umowy NRD ma dostarczać: chemikalia, surowce przemysłowe, maszyny rolnicze, urządzenia transportowe i wyposażenia zakładów przemysłowych. Na dostawy Bułgarii składają się głównie surowce do dalszej przemysłowej przeróbki i produkty rolne.

Eksport chemikalii do Burmy

W końcu lutego br. między NRD a Burmą została zawarta umowa handlowa i płatnicza. Wg tej umowy Burma dostarczać ma kauczuk, srebro, olej tungowy, wolfram, bawełnę i szereg innych produktów; NRD eksportować będzie obok maszyn, wyposażenia zakładów przemysłowych, przyrządów optycznych i różnych produktów przemysłowych także chemikalia laboratoryjne oraz węglan potasowy, kwaśny węglan sodowy, wodorotlenek sodowy (soda żrąca), środki pomocnicze dla przemysłu tekstylnego i skórzanego, środki lekarskie i farmaceutyki (włącznie z surowcami) oraz artykuły fotochemiczne.

Eksport chemikalii do Chin

W końcu kwietnia zawarta została w Pekinie umowa handlowa i płatnicza między NRD a Chinami. W ramach tej umowy NRD ma eksportować do Chin głównie chemikalia, przyrządy optyczne, maszyny i środki przewozowe. W drodze wymiany NRD otrzymać ma z Chin rudy i surowce mineralne, produkty zwierzęce i wyroby tekstylne.

Eksport chemikalii do Kolumbii

W końcu lutego w Bogocie została przez przedstawicieli Kolumbii i NRD zawarta długoterminowa umowa o wymianie towarów o wartości ok. 60 mln DM wsch. W ramach tej umowy Kolumbia dostarczać ma surowce oraz różne środki spożywcze. NRD dostarczy Kolumbii: nawozy sztuczne, środki lekarskie, wyroby precyzyjne i optyczne oraz szereg innych towarów, a także chemikalia na sumę 666 tys. DM wsch. Do chemikalii tych należeć mają: wodorotlenek potasowy, farby i lakiery, farby drukarskie, środki ochrony roślin i środki do zwalczania szkodników, farmaceutyki, produkty chemotechniczne i wyroby z azbestu.

Umowa z Węgrami

W ramach zawartej w dn. 21.III. br. umowy handlowej na rok 1955 między NRD a Węgrami, NRD dostarczać ma: chemikalia, maszyny, wyroby elektrotechniczne, przyrządy precyzyjne i optyczne oraz wyroby ceramiczne. Węgry natomiast dostarczać mają produkty rolne, środki przewozowe oraz produkty kopalne.

Umowa z Holandią

W końcu lutego br. między wschodnio-niemiecką, a holenderską izbą handlu zagranicznego zostało zawarte porozumienie, w wyniku którego przedłużony został termin wygaśnięcia umowy o wymianie towarów z dn. 30.VI. br. do dn. 31.XII. br., a równocześnie zwiększono ruch towarowy o 50%. W ramach dostaw do Holandii NRD eksportuje: związki potasowe (na 11,25 mln hfl), chlorek potasowy (600 tys. hfl), chemikalia (3 mln hfl) dalej papier, aparaty i maszyny, tekstylia, wyroby metalowe, szkło i wyroby ceramiczne. Do towarów eksportowanych z Holandii do NRD należą: superfosfat (6 mln hfl), różne chemikalia (2,1 mln hfl), farmaceutyki (300 tys. hfl), a dalej środki żywnościowe, tekstylia, wyroby metalowe i wyroby z kauczuku.

Wymiana towarów z Rumunią

W dniu 1.IV br. ustalono, w ramach długoterminowej umowy handlowej między Rumunią a NRD, program wymiany na rok 1955. NRD będzie dostarczać Rumunii chemikalia, środki lekarskie, nawozy sztuczne oraz przyrządy optyczne i precyzyjne, a także maszyny rolnicze. Otrzymają wzajemnie od Rumunii ropę naftową i produkty z ropy naftowej, różne chemikalia, produkty kopalne i środki żywnościowe.

CZECHOSŁOWACJA

Umowa z Chinami

W Pekinie, dn. 6.IV br. zawarta została między Czechosłowacją a Chinami umowa towarowa i płatnicza. Czechosłowacja dostarczać ma surowce dla przemysłu chemicznego, chemikalia, maszyny i wyposażenia przemysłowe. Otrzyma za to z Chin surowce tekstylne, produkty zwierzęce, minerały oraz środki spożywcze i herbatę.

Eksport chemikalii do Rumunii w zamian za ropę naftową

Między Czechosłowacją a Rumunią została w dn. 5.V. br. zawarta w Pradze umowa dotycząca wzajemnej wymiany towarów między tymi krajami. W ramach tej umowy Czechosłowacja dostarczać ma: chemikalia, środki lekarskie, maszyny, a także wyroby z żelaza i stali w zamian za otrzymywane z Rumunii: ropę naftową, produkty przeróbki ropy naftowej wyposażenia dla olejarni i in.

ZSRR

Umowa z Iranem

W Teheranie w dn. 4.V. br. została zawarta radziecko-irańska umowa handlowa na rok 1955. ZSRR dostarczać ma do Iranu chemikalia, maszyny, wyposażenia zakładów przemysłowych i in., a otrzymywać z Iranu rudy, surowce dla przemysłu tekstylnego, środki spożywcze, skóry surowe i in.

Z półki księgarskiej

J. Kucharski i B. Koziorowski: „Oczyszczanie ścieków przemysłowych — Metody i przykłady”, PWT Warszawa 1954 (stron 320)

Zagadnienie oczyszczania ścieków jest dziedziną, która nie cieszy się popularnością pośród kadr technicznych, pomimo, że zagadnienie to urosło w ostatnich latach do rzędu problemów zasadniczych, domagających się jak najszybszego rozwiązania. Występujące ostatnio nadmierne zanieczyszczenie naszych rzek i jezior stało się sprawą, która zaczyna budzić zaniepokojenie nawet opinii publicznej. Jakkolwiek konieczność jak najszybszego rozwiązania tych problemów nie budzi już dzisiaj żadnych wątpliwości, to jednak na przeszkodzie staje szereg trudności, z których najbardziej zasadniczą jest brak odpowiednio wyszkolonych i doświadczonych specjalistów.

Środkami przyczyniającymi się do rozwoju każdej dziedziny są — obok studiów specjalnych — publikacje zarówno w czasopiśmie specjalnych jak również książkowe o charakterze podręczników. W ostatnich latach publikacje dotyczące zagadnień oczyszczania ścieków pojawiają się w czasopiśmie fachowych coraz częściej, daje się jednak odczuwać brak krajowych publikacji książkowych, które ujmowałyby pewne problemy podstawowe z tej dziedziny technologii.

Z tych względów ukazanie się książki J. Kucharskiego i B. Koziorowskiego należy powitać jako pracę, która brak ten winna przynajmniej w pewnej części zaspokoić.

Książka ta, stosunkowo szczupłej objętości, zawiera jednak znaczną ilość materiału, który został ujęty przez autorów w dwóch zasadniczych częściach: część pierwsza omawia ogólne podstawy oczyszczania wód ściekowych, druga zaś — oczyszczania wód ściekowych w poszczególnych przemysłach. Materiał ujęty w ten sposób otrzymał formę przejrzystego układu zapewniającego czytelnikowi łatwość w korzystaniu z książki.

W części pierwszej — ogólnej — autorzy omawiają zagadnienia własności odbiorników ścieków, charakterystyki ścieków, zagadnienia tlenowe w odbiornikach, krótką charakterystykę najczęściej stosowanych urządzeń oraz kilka podstawowych procesów mających zastosowanie w technologii oczyszczania ścieków, jak np. zobojętnianie, koagulacja, ekstrakcja, koalescencja oraz metody sorpcyjne.

Jakkolwiek w części tej poruszano kilka podstawowych zagadnień, to jednak stwierdzić należy, że jest ona słabszą stroną całej pracy. Omówione w tej części elementy nie wyczerpują bowiem zagadnienia w wystarczającym stopniu. Daje się zauważyć brak omówienia takich zagadnień jak floatacja, chemiczne strącanie osadów, filtrowanie i in. Te braku-

Eksport chemikalii do Albanii

Umowa o wzajemnych dostawach towarów między ZSRR a Albanią została podpisana w Moskwie w dn. 4.III. br. ZSRR w ramach tej umowy zobowiązuje się dostarczać: produkty chemiczne, barwniki, środki lekarskie, metale kolorowe i szereg innych towarów. Do dostaw albańskich należą: miedź, produkty drzewne, bituminy i in.

Wymiana towarów chemicznych z Bułgarią

W ramach zawartej w dn. 7.VI. br. długoterminowej umowy handlowej między ZSRR a Bułgarią, ważnej do r. 1957, w roku 1955 między obydwoma krajami wymiana obejmować będzie: z ZSRR do Bułgarii różne produkty chemiczne, nawozy sztuczne, kauczuk, surowce do wyrobu tekstylii, papier, metale nieżelazne, maszyny, środki przewozowe i wyposażenia dla zakładów przemysłowych; z Bułgarii do ZSRR — produkty rolne i tytoń.

Wymiana towarów z Chinami

W ramach chińsko-radzieckiej umowy z r. 1950 o wzajemnej wymianie towarów ustalono w dn. 11.II. br. dostawy na rok 1955. ZSRR dostarczać ma wyposażenia dla przemysłu chemicznego, maszynowego i hut żelaza, dalej specjalne wyposażenia dla otrzymywania ropy naftowej oraz różne produkty przemysłowe. Dostawy chińskie obejmować mają głównie rudy wolframu, cyny i molibdenu, a także surowce tekstylne, korek, oleje roślinne i in.

Ważne zagadnienia są bowiem nie mniej ważne od omówionych, zaś brak ich nie jest usprawiedliwiony faktem, że w części drugiej autorzy wspominają o tych procesach przy niektórych zagadnieniach przemysłowych. Poza tym, ponieważ jest to publikacja o charakterze podręcznika, należało położyć większy nacisk na ilość i jakość przykładów.

Stosunkowo słabo omówione są wzory i obliczenia, często bez podania jednostek.

Byłoby niewątpliwie z większą korzyścią dla książki oraz czytelników, gdyby podano w niej większą ilość konkretnych przykładów zaczerpniętych z praktyki przemysłowej i bliżej nieco je omówiono. Należy bowiem liczyć się z faktem raczej słabej znajomości tej dziedziny wśród czytelników. Treść części pierwszej zawiera materiał o charakterze podstawowym, który, odpowiednio ujęty i rozszerzony, winien stać się przedmiotem oddzielnej publikacji. Krótkiego i pobieżnego omówienia tych zagadnień w książce J. Kucharskiego i B. Koziorowskiego nie można bowiem uznać za wystarczające.

Część druga — szczegółowa jest główną i znacznie bogatszą częścią książki.

Zawiera ona omówienia zagadnień ściekowych w szeregu najważniejszych gałęzi przemysłu. Sposób ujęcia poszczególnych rozdziałów jest nadzwyczaj przejrzysty i należy przyznać — racjonalny. Z reguły bowiem autorzy podają na wstępie każdego omówienia poszczególnych przemysłów najpierw krótką charakterystykę procesu technologicznego, następnie charakterystykę ścieków oraz ich wpływ na wodę odbiornika i wreszcie najczęściej stosowane metody oczyszczania ścieków w omawianej gałęzi przemysłu.

Taki układ pozwolił na omówienie 23 gałęzi przemysłu na stosunkowo niewielkiej ilości stron (243 str.). Układ ten wygodny jest również z punktu widzenia czytelnika, który łatwo może sobie wybrać interesujący go temat.

Wielką zaletą tego układu jest jeszcze fakt umieszczenia po każdym omówieniu odpowiedniej gałęzi przemysłu spisu literatury dotyczącej omawianego zagadnienia.

Jakkolwiek podana w ten sposób literatura nie jest zbyt bogata, to jednak cytowane pozycje dotyczą z reguły publikacji najbardziej podstawowych dla omawianych zagadnień.

Książka ilustrowana jest schematami procesów i poszczególnych aparatów, co niewątpliwie ułatwia czytelnikowi należyte zrozumienie tekstu.

Reasumując należy stwierdzić, że autorzy na ogół dobrze wywiązali się z postawionego sobie zadania wprowadzając na rynek księgarski pracę, która, pomimo drobnych usterek i niedociągnięć, może w pewnym mierze zaspokoić braki podstawowej literatury krajowej w tej dziedzinie.

W. N.

I CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

261 W 541.127.1:661.53 IChO
 Rusow M. T., Piewznier C. B. (A. N. USSR, Inst. fiz. chimji im. L. W. Piszarszewskowo, Kijew): **Kinetyka syntezy i rozkładu amoniaku na katalizatorach żelaznych przy przepływie gazów.** „Kinietika sintiezy i rozłożenia ammiaka na żelaznych katalizatorach w potokie.” *Z. fiz. Chim.*, t. 28, Nr 9, wrześ. 54, s. 1628; B5, 9,5 str., 2 rys., 14 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Badano kinetykę rozkładu amoniaku w mieszaninie $N_2 + H_2 + NH_3$, w zakresie 280 — 900°C, na katalizatorze żelaznym w postaci kulek porowatych o średn. 8,84 mm i taśmy grubości 45μ. Stwierdzono, że proces w granicach 290 — 500°C przebiega głównie na zewnętrznych warstwach kulek, a jego szybkość ograniczona jest szybkością dyfuzji gazów do środka kulki. Na taśmie reakcja zachodzi na powierzchni w granicach 550 — 740°C, a powyżej 740°C w całej masie katalizatora. Ta temp. przejścia z reakcji powierzchniowej do odbywającej się w całej masie katalizatora zależna jest od szybkości przepływu gazów. Obliczono energię aktywacji poszczególnych typów reakcji i rozkład stężenia gazów wewnątrz porowatego katalizatora.

262 W 542.951.1:547.532 IChO
 Szujkin N. I., Kuczkariew A. B., Pozdniak N. A. (Inst. organ. chim. im. N. D. Zielinskowo Akad. Nauk SSSR): **Alkilowanie kontaktowe benzenu w obecności chlorku cynku na tlenku glinu w warunkach podwyższonego ciśnienia.** „Kontaktno-kataliticeskoje alkilowanie benzoła w prisutstwi chloristo-wo cinka naniesiennowo na okisaluminja, w usłowach powyszennowo dawlenja.” *Izw. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk*, Nr 5, wrześ.-paźdz. 54, s. 904; B5, 6,5 str. 4 wyk., 6 tabl., 9 poz. bibl. — Badano warunki alkilowania benzenu eterem dwuetylowym, etylenem i alkoholem izopropylowym w fazie gazowej i przy podwyższonym ciśnieniu. W reakcji alkilowania benzenu eterem dwuetylowym wydajność frakcji etylobenzenowej (temp. wrzenia 120° — 140°C) wynosi 13 — 14% teor. (licząc na benzen użyty do reakcji) i 74 — 86% w przeliczeniu na przereagowany benzen. Przy alkilowaniu benzenu etylenem otrzymano etylobenzen z wydajnością 14,7% teor. (licząc na benzen użyty do reakcji). Obok etylobenzenu, w produktach reakcji znaleziono toluen i mieszaninę dwuetylobenzenów, zawierającą 15,4% izomeru orto, 46,2% izomeru meta i 38,1% izomeru para. Przy alkilowaniu benzenu alkoholem izopropylowym osiągnięto wydajność izopropylbenzenu 66,3%, licząc na użyty do reakcji alkohol.

263 W 66.097.3:546.623—31.541.128 IChO
 Wencke K., Rienäcker G. (Akademie der Wissenschaften, Rostock): **Katalityczna aktywność i własności powierzchniowe glinek.** „Katalytische Aktivität und Oberflächeneigenschaften von Tonerden.” *Chem. Techn.*, t. 6, Nr 11, list. 54, s. 577; A4, 8,5 str., 1 rys., 16 wyk., 30 poz. bibl. — Przeprowadzono badania w celu znalezienia czynników decydujących o aktywności katalitycznej czystego, drobnosproszkowanego $\gamma - Al_2O_3$, otrzymanego z rozkładu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ i $Al(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ w reakcji dehydratacji izo-propanolu. Okazało się, że skład analityczny i inne chemiczne własności mają drugorzędne znaczenie i nawet absolutna wielkość powierzchni, którą oznaczono wg metody BET, nie stoi w prostym stosunku do aktywności katalitycznej badanych próbek $\gamma - Al_2O_3$. Natomiast funkcja rozdziału wielkości kapilar pod względem wielkości w związku z wielkością powierzchni katalizatora pozwala ocenić jego aktywność. Dane o rozdziale wielkości kapilar obliczono z izotermi adsorpcji n-butanu, co wyzyskano również do obliczenia wielkości powierzchni, oraz energii, ciepła i potencjału adsorpcji.

IV CHEMIA ANALITYCZNA

264 W 545.33:547.592.13:648.7 IChO
 Wolf S. (Gütekontrollaboratorium des Fettchemie und Feharwerkes, VEB, Karl-Marx-Stadt): **Polarograficzne oznaczenie γ -sześcioclorocykloheksanu (HCH gammeksanu) w obecności**

dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu (DDT). „Polarographische Bestimmung von γ -Hexachlorocyclohexan (HCH) in Gegenwart von Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT)”. *Z. anal. Chemie*, t. 142, nr 3, 54, s. 189; A5, 10 str., 4 rys., 2 tabl., 16 poz. bibl. — Podano metodę polagograficznego oznaczania gammeksanu w obecności znacznych ilości DDT. Wykorzystano przy tym różną rozpuszczalność obu substancji czynnych w 30% wodnym roztworze etanolu. Roztwór podstawowy polarograficzny: 0,1 n LiOH, zbuforowany kwasem borowym pH 11,0 i nasycony DDT. Dokładność uzyskano taką, jak przy zwykłych oznaczeniach gammeksanu. Metoda nadaje się dla czystych, jak i technicznych mieszanin gdyż zanieczyszczenia gammeksanu, jak siedmio- i ośmiochlorocykloheksan, nie przeszkadzają. Oznaczanie zawartości gammeksanu w gotowych produktach jest możliwe po uprzedniej ekstrakcji mieszaniny substancji czynnych. Badano z dobrymi rezultatami mieszaniny gammeksanu i DDT w stosunku 25% — 5% gammeksanu i 75 % — 95% DDT, oraz proszki handlowe o zawartości 0,5% — 1% gammeksanu i 4,5% — 9% DDT.

265 W 545.82:546.621.04 IChO
 Specker H., Kuchtnier M., Hartkamp H. (Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck): **Oddzielanie małych ilości glinu od dużego nadmiaru żelaza i jego oznaczanie fotometryczne za pomocą 8-oksychinolin.** „Die Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisenüberschüssen und ihre photometrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin.” *Z. anal. Chemie*, t. 142, Nr 3, 54, s. 166; A5, 7,5 str., 3 rys., 4 tabl., 4 poz. bibl. — Podano przepis roboczy szybkiego i ilościowego oddzielania małych ilości glinu od dużego nadmiaru żelaza. Polega on na: 1) ekstrakcji z mocno kwaśnego roztworu rodanku żelazowego, 2) na ekstrakcji Al za pomocą hydroksychinolinyl i chloroformu, 3) na fotometrycznych pomiarach chloroformowego wyciągu. Przeszkadzają w oznaczeniu, jeżeli są w wodnej fazie, Cr, Mn, Ca, Mg. Wypróbowano metodę na stali surowej. Wyniki zgadzały się z wynikami, otrzymanymi na innej drodze. Czas trwania analizy 30 min.

266 W 546.41:545.82 IChN
 Edgcombe L. J., Hewett D. R.: **Szybka metoda oznaczania wapnia w popiołach węglowych i koksowych przy pomocy fotometru płomieniowego.** „A rapid flame-photometric method for the determination of calcium in coal ash and coke ash.” *Analyst*, t. 79, nr 945, grud. 54, s. 755; B5, 4 str., 1 wyk., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Szybka metoda oznaczania wapnia w popiołach z węgla i koksu. W pierwszej kolejności usuwa się krzemionkę i rozpuszcza się popiół w kwasie siarkowym i fluorowodorowym. Określono, w jakim stopniu pospolitsze pierwiastki zawarte w roztworze przeszkadzają w fotometrycznym oznaczaniu wapnia. Podano sposób usuwania przeszkadzających pierwiastków i uwzględniania poprawek.

267 G 544.68:545.82 IChN
 Instytut spektrochemii i stosowanej spektroskopii. „Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie.” *Chem. Ind.*, t. 6, nr 9, wrześ. 54, s. 500; A4, 0,5 str. — Omówiono znaczenie analiz spektrograficznych dla przemysłu chemicznego oraz powody, które skłoniły niemiecki przemysł chemiczny do stworzenia specjalnego instytutu w Dortmund. Zajmie się on zastosowaniem metod spektrochemicznych w przemyśle. Metody te posiadają następujące zalety: są tanie, szybkie, pozwalają kontrolować proces w czasie jego biegu, zużywają bardzo mało badanego materiału, są czułe, pozwalają na stosowanie szerokich granic dokładności, zależnie od potrzeb, oraz na kontrolowanie przebiegu reakcji chemicznej.

VI TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI A Kwasy, Zasady, Sole

268 W 661.418:621.357.2 IChO
 Thomas L. R.: **Postępy w produkcji chloru ze specjalnym uwzględnieniem elektrolizerów rtęciowych.** „Developments in the production of chlorine with special reference to mercur-

ry cells." Industr. Chemical, t. 29, nr 345, paźdz. 53, s. 489; A4, 9 str., 5 rys., 2 tabl., 12 poz. bibl. — Omówiono podstawowe cechy elektrolizatorów rtęciowych (stosowane napięcie, prąd itp.) oraz główne ich typy. Porównano elektrolizery rtęciowe i przeponowe. Podano główne kierunki rozwoju elektrolizatorów rtęciowych.

VI B. Nawozy sztuczne.

269 W 661.528:631.84 IChO
Wyrób saletry wapniowo-amonowej. The manufacture of „Nitrochalk". Industr. Chemist, t. 30, nr 350, marz. 54, s. 107; A4, 5 str., 5 fot., 2 rys. — Opis procesu technologicznego i fabryki w Heysham, Lanc. Cząść NH_3 jest przerabiana zwykłym sposobem na 47 — 50% HNO_3 . Z NHO_3 i NH_3 otrzymuje się NH_4NO_3 w neutralizatorach, w których gazowy NH_3 styka się z rozpylonym HNO_3 . Po zateżeniu roztworu NH_4NO_3 , miesza się go ze zmielonym kamieniem wapiennym, granuluje, suszy i odsiewa, otrzymując gotowy produkt. Fabryka niemal całkowicie zautomatyzowana; sterowanie przy pomocy jednej centralnej tablicy rozdzielczej. Obsługa jednej zmiany: kierownik + 3 robotników.

VI C. Woda

270 W 628.3:661.185 IChO
Harwood J. H.: Obróbka ścieków przemysłowych za pomocą Aluminoferrytu. „Trade effluent treatment with Aluminoferric". Industr. Chemist, t. 29, nr 342, lip. 53, s. 315; A4, 8,5 str., 1 fot., 2 rys., 3 wykr., 5 tabl., 17 poz. bibl. — Omówiono przepisy prawne obowiązujące w Wielkiej Brytanii odnośnie oczyszczania ścieków fabrycznych przy użyciu Aluminoferrytu (siarczan glinowy), i metody ich obliczania. Podano wyniki, uzyskane z Aluminoferrytem przy przeróbce ścieków z różnych typów zakładów; papierni, zakładów wzbogacania rud, mleczarni, garbarni, farbiarni, przetwórców owoców, rzeźni, rafinerii olejów, browarów, fabryk gumowych, domów mieszkalnych itp. Zastosowanie detergentów do oczyszczania ścieków.

VI D. Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrwałe itp.

271 W 666.714.14 IChN
Fiejn J.: Procesy zachodzące przy wypalaniu klinkieru w piecach obrotowych. „Procesy proischodiaszcyje pri obżigie klinkiera wo wraszczajuszczichsia pieczach." Joshii F., Rock Prod. 56, nr 3, 106 — 108, 129, 1953, Chim. chimicz. Technol., nr 3, 1954, s. 67; B5, 2 str., 2 tabl. — Procesy tworzenia się klinkieru metodą suchą czy moką nie różnią się zasadniczo od siebie. W miarę wypalania ziarna gliny i kwarcu otaczają się błonkami z CaO , tworząc bielit, lub alit i czelit. Porównano obie metody z punktu widzenia zużycia ciepła i przepustowości pieca, omówiono niektóre własności klinkieru.

VII TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII B. Przerób produktów suchej destylacji.

272 W 541.135.5 IChO
Hader R. N., Gamson B. W., Bailey B. L.: Elektrody grafitowe. „Electrodes en graphite". Chimie et Ind., t. 72, nr 6, grud. 54, s. 1175, A4, 10 str., 2 rys., 3 wykr., 5 tabl., 7 poz. bibl. — Opis produkcji elektrod z grafitu syntetycznego. Surowcem jest koks i smoła. Kolejne etapy: wyrabianie masy elektrodowej, formowanie elektrod, wypiekanie w temperaturze 950° i końcowy etap — grafityzacja koksu w temp. 2800° w piecach elektrycznych. Własności surowców i elektrod grafitowych.

273 W 668.778:691.16:674.048 IChO
Gundermann E. (Borsdorf b. Leipzig): Środki do malowania dachów otrzymywane na podstawie olejów ze smoły węgla brunatnego. „Dachanstrichmittel auf der Grundlage von Braunkohlenteerölen". Chem. Techn., t. 7, nr 1, stycz. 55, s. 20, A4, 6 str., 5 tabl., 8 poz. bibl. — Na podstawie kilkuset doświadczeń wykazano, że istnieje możliwość przerobu olejów ze smoły węgla brunatnego na użytkowe środki do malowania dachów. Oleje parafinowe i fenolowe przerabia się drogą reakcji z różnymi chemiczalniami, przede wszystkim z siarką i formaldehydem, w temp. ok. 100°C. Zmienia się przy tym konsystencję i lepkość olejów. Oleje mniej zmienione w reakcji można zagęszczać przez dodatki substancji bitumicznych, np. paku z wosku montanowego lub t.zw. „żywicy fenolowej". Ilość dodatku wymienionych środków zagęszczających decyduje o jakości otrzymywanych powłok. Można również sto-

sować dodatki wypełniaczy i barwników. Gęste, lepkie oleje kreozaotowe, posiadające znaczne zawartości produktów polimeryzacji fenoli, można przerabiać na opisywane środki bez przeróbki chemicznej. W tym przypadku ważny jest dodatek większych ilości substancji zawierających zmiekczacze, gdyż w przeciwnym razie otrzymuje się powłoki zbyt kruche. Jako zmiekczacze stosuje się parafinowy olej fenolowy i pak utleniony.

274 W 668.735.3:66.065.5:541.12.017:547.412.133.09 IChO
Egan Cl. J., Luthy R. V. (California Research Corp., Richmond Calif): Rozdzielanie ksilenów. „Separation of xylenes". Industr. Engng. Chem. t. 47, nr 2, luty 55, s. 250, A4, 3,5 str., 1 rys. 9 wykr., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Czterochlorek węgla tworzy równomolowe, stałe, cząsteczkowe związki z p-ksylenem. Związków tych nie tworzy z pozostałymi izomerami. Wykorzystano ten fakt dla podniesienia dotychczasowej granicy odzyskiwania p-ksyleny, uwarunkowanej tworzeniem się eutektyku z m-ksylenem. Zbadano układy trójskładnikowe: p-ksylen, m-ksylen i CCl_4 . Metoda ta pozwala na wydobycie p-ksyleny w 90%, z odpowiednich frakcji z reformingu, przez krystalizację. m-Ksylen wydobywa się z ługu macierzystego po krystalizacji izomeru para. Krótko omówiono tworzenie się związków między CCl_4 i innymi metylobenzenami C_9 i C_{10} oraz opisano własności otrzymanych związków.

275 W 628.3 IChO
Ścieki z gazowni. „Gasworks effluents". Chem. Trade J., (London), tyg. t. 135, Nr 3522, grud. 54, s. 1510, A5, 1 str. — Opis oczyszczalni ścieków gazowni w Tingley. Kolejne stadia procesu obejmują usuwanie: fenolu, wolnego amoniaku, wyższych kwasów smołowych, chlorku amonowego, tiocyjanianu, tiosiarczanu, za pomocą odpowiednich odczynników względnie operacji fizyko-chemicznych. Krótka analiza cen produktów.

VII C. Masy plastyczne. Guma

276 W 679.5.004.14:p.678.5/8:p.678.06:69 ITSz
Tworzywa sztuczne w budownictwie. „Kunststoffe im Bauwesen". Kunststoffe, t. 44, nr 6, czerw. 54, s. 241; A4, 9,5 str., 1 rys., 30 fot., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Zestawiono wyciągi z referatów, wygłoszonych na konferencji poświęconej ww. tematowi. Omówiono następujące dziedziny zastosowań tworzyw: znaczenie tworzyw sztucznych dla budownictwa, możliwości architektoniczne tworzyw sztucznych, wykładziny podłogowe i profile budowlane, płyty dla wykańczania wnętrz i meblarstwa, oraz możliwości zastosowania tworzyw w inżynierii sanitarnej. Wyciągi, oprócz przykładów zastosowań, obejmują porównania własności różnych materiałów i niektóre własności tworzyw sztucznych, oraz omawiają korzyści zastosowania tych ostatnich.

277 W 679.524/525:p.678.544:p.678.029.82 ITSz
Hawley I. R., Jr. (Tennessee Eastman Co.): Nieograniczone możliwości tworzyw celulozowych. „Cellulosicscolor unlimited". Mod. Plastics, t. 32, nr 1, wrześ. 54, s. 115, 223; A4, 3 str., 2 tabl. — Jakkolwiek estry celulozy (octan i octano-maślan) dają się barwić na dowolne kolory, to jednak większość barwników organicznych wykazuje niską odporność na działanie światła oraz podlega „krwawieniu". Podano zależność odporności koloru na światło i ciepło w zależności od stężeń użytych barwników oraz podano stosowanie w praktyce stężenia. Omówiono sposoby uzyskania dodatkowych efektów kolorystycznych (luminiscencja, efekt perłowy, pstre kolory). Podano wpływ lakierowania i metalizowania estrów na barwę tworzywa.

278 W 679.5:678.7.02:542.952,623 ITSz
Trommsdorff E. Rhöm u. Haas G. m. b. H., Darmstadt): O polimeryzacji perełkowej. „Über Perlpolymerisation." Makromol. Chem. t. 13, nr 1, wrześ. 54, s. 76; B5, 13 str., 4 fot., 3 rys., 1 tabl., 18 poz. bibl. — Zreferowano dotychczasowy stan wiedzy o mechanizmie procesu polimeryzacji perełkowej. Omówiono wpływ czynników istotnych dla prawidłowego przebiegu procesu polimeryzacji, w szczególności wpływ rodzaju środków stabilizujących zawieszinę monomeru w wodzie. Zwrócono uwagę na znaczenie różnicy napięć powierzchniowych na granicy faz woda/monomer. Przedyskutowano przyczyny wadliwego przebiegu polimeryzacji.

279 W 679.547.125.1:p.678.743.22—416:687.17 ITSz
Polichlorek winylu w handlu odzieżą. „PVC in the garment trade". Brit. Plastics, t. 27, nr 10, paźdz. 54, s. 377; A4, 4 str.,

19 fot., 1 tabl. — W pierwszym z serii artykułów, poświęconych zastosowaniu polichlorku winylu do wyrobu odzieży, omówiono stosowane rodzaje folii winylowej oraz poszczególne zastosowania. Około 50% folii idzie na wyrób płaszczy deszczowych. Podano wielkość produkcji poszczególnych wyrobów oraz omówiono cechy, jakim powinna odpowiadać folia do różnych zastosowań (rgubość, rodzaj zmiękczaczy, odporność na środki piorące, na podwyższone temperatury itp.). Omówiono następujące zastosowania: płaszcze deszczowe, płaszcze dla marynarzy, odzież ochronna w przemyśle i majteczki dla niemowląt.

280 W 679.574.132—496:p.678.756.22—496 ITSz

Stastyn F.: **Styropor — nowe tworzywo piankowe. Cz. II.** „Styropore — ein neuartiger, poröser Kunststoff. 2 Teil). Kunststoffe t. 44, nr 5, maj 54, s. 221; A4, 5,5 str., 16 fot., 4 wyk., 2 poz. bibl. — Ciąg dalszy artykułu z poprzedniego N-ru: podano możliwości dodatkowych metod przetwórstwa i przystosowania pianki polistyrenowej jak obróbka skrawaniem, klejenie, wytwarzanie twardej powierzchni i inne. Po omówieniu własności fizycznych styroporu podano szereg przykładów jego zastosowania. Przykłady obejmują m. in. pływalki do sieci, opakowania oraz zastosowania do celów konstrukcyjnych i izolacyjnych.

W 679.574.125.1.06: p.678.743.22—4:687.1.023:
281 W 679.574.125.1.06: p.678.743.22—4:687.1.023:

Polichlorek winylu w handlu odzieżą — Metody produkcji. „P.V.C. in the garment trade — Methodes of fabrication.” Brit. Plastics, t. 27, nr 12, grud. 54, s. 454; A4, 3 str., 11 fot., 2 rys., 1 tabl. — Omówiono dwie zasadnicze metody produkcji odzieży z polichlorku winylu — normalne szycie oraz spawanie prądami wysokiej częstotliwości. Odzież z polichlorku winylu jest w Anglii w 90% ach szyta normalnie. Omówiono próby normowania nici bawełnianych do szycia polichlorku, gęstość szycia oraz sposoby zmniejszania tarcia igły o materiał. Podano stosowane typy elektrod i czasy spawania różnych części winylowego płaszcza deszczowego. Porównano obie metody produkcji — szycie jest tańsze, spawanie daje połączenie wodoszczelne, trwałe, o równo rozłożonych naprężeniach.

282 W 679.5.025.2:p.678.5/8:p.678.025.2:621.384.3 ITSz

Ogrzewanie podczerwienią w przetwórstwie tworzyw sztucznych. „Infra-red heating in plastics processing.” Brit. Plastics, t. 23, nr 12, grud. 54, s. 471; A4, 4 str., 12 fot., 1 rys. — Omówiono zasady ogrzewania promieniami podczerwonymi oraz sposoby wytwarzania tych promieni. Podano szczegóły budowy radiatorów żarówkowych i radiatorów o przyćmionym żarzeniu. Ogrzewanie podczerwienią znajduje zastosowanie w przetwórstwie tworzyw sztucznych, m.in. do zmiekania tworzyw termoplastycznych przed kształtowaniem, do żelowania past polichlorku winylu, do podgrzewania tłoczy przed prasowaniem itp. Omówiono typ urządzeń i radiatorów, używanych do poszczególnych zastosowań.

283 W 679.5—496:p.678.5/8—496:662.998 ITSz

Tworzywa sztuczne jako izolacja cieplna. „Plastics vs. heat and cold”. Mod. Plastics, t. 32, nr 4, grud. 54, s. 87, 198, 206, A4, 9,5 str., 13 fot. — Tworzywa sztuczne znajdują w różnej postaci zastosowanie jako doskonałe izolatory cieplne. M.in. stosowane są jako żywice wiążące dla normalnych izolatorów, jak wełna mineralna i włókno szklane, jako błony, osłaniające naturalne izolatory (korek) przed działaniem wilgoci, a przede wszystkim w postaci piankowej. Omawiano sposoby otrzymywania pian (coraz częściej wytwarza się je na miejscu stosowania) oraz podano własności i zastosowania tworzyw piankowych z następujących materiałów: polistyren, octan celulozy, polichlorek winylu, kopolimery akrylonitrylu z butadienem i styrenem, żywice fenolowe, mocznikowe, izocyjanianowe i silikonowe.

284 W 667.7:679.5:p.678.5/8.01:537:226.08 ITSz

Oehme F.: **Nowe metody laboratoryjnych pomiarów stałej dielektrycznej materiałów lakierniczych i tworzyw sztucznych.** „Nowoje w laboratornych izmierenjach dielektriceskoj postojannojo lakokrasocznych materijałow i plastmass”. Chimia i chim. tiechnol (Moskwa), t. 5, nr 9, wrześ. 54, s. 166, B5, 3 str., 1 fot., 2 rys., 2 wyk., 1 tabl. — Nowe metody pomiarów stałej dielektrycznej materiałów lakierniczych i tworzyw sztucznych pozwalają na określenie czystości rozpuszczalnika, oznaczenie ilościowego składu mieszaniny rozpuszczalników, badanie przebiegu i stopnia polimeryzacji, określenie grubości

powłoki lakierniczej, oznaczenie zawartości wilgoci w rozpuszczalnikach i tłoczywach. Opisano sposoby pomiaru stałej dielektrycznej cieczy, płytek, błonek i proszków. W przypadku tych ostatnich na wartość stałej dielektrycznej wywiera wpływ zawartość wilgoci, stopień polimeryzacji i obecność pewnych substancji (np. fenolu w fenoplastach). (wg. Farbe und Lack, t. 59, nr 12, s. 475, 53 r.).

285 W 679.5:p.678.5/8:539.169 ITSz

Ballantine D. S. (Nuclear Engineering Dept., Brockhaven National Laboratory, Upton, Long Island, N.Y.) **Pola promieniowania o dużym natężeniu i wpływ na syntezę i własności wielkich polimerów.** „Highly intense radiation fields and their effects on synthesis and properties of high polymers”. Mod. Plastics, t. 32, nr 3, list. 54, s. 131, 228, A4, 8,5 str., 2 rys., 3 tabl., 44 poz. bibl. — Omówiono prace nad zastosowaniem pól promieniowania atomowego o dużym natężeniu w przemyśle tworzyw sztucznych. Stosowano następujące rodzaje promieniowania: promieniowanie γ , cząstki β , α oraz neutrony. Podano wpływ tych promieniowań na inicjowanie polimeryzacji. Zestawiono odporność tworzyw sztucznych na intensywne naswietlanie promieniami ze stosu atomowego. Najbardziej odporne są fenoplasty z wypełniaczami mineralnymi, najmniej odporne — galalit, pochodne celulozy, poli-fluoroetyleny. Odporność tę powiązano ze strukturą chemiczną polimerów. Podano schematy reaktorów badanych, wykorzystujących energię atomową odpadkowych promieniotwórczych pierwiastków ze stosów atomowych.

286 W 620.197.6:679.574.125.1—12:p.678.743.22—134.33 ITSz

Cummings I. J. (Plastics Dept. of Chemical Co. Mich.) **Powłoki z syntetycznego lateksu nieścieralne, wzdymające się od gorąca.** „Synthetic latex scrub resistant intumescent coating”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 9, wrześ. 54, s. 1985, A4, 6,5 str., 6 wyk., 6 fot., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Opisano metody oceny wartości kilku rodzajów mieszanek używanych do otrzymywania ognioodpornych, wzdymających się w ogniu powłok ochronnych na metalach lub wykładzinach pochłaniających dźwięk, z włókna roślinnego. Skład mieszanek tego typu: 1) nieorganiczna sól niepalna (najlepiej fosforan jednonamonowy), 2) organiczny związek azotowy (dwucyjandwamid lub mocznik), 3) węglowodan lub alkohol wielowodorotlenowy (pentaerytryt) 4) pigment (TiO_2), lateks wiążący (kopolimer chlorku winylu i winylidenu). Mieszanki takie poddane działaniu płomienia, wzdymając się ulegają zwęgleniu, lecz gasną po oddaleniu ognia. Badano zachowanie się w płomieniu, wpływ ścierający obrotowej szczotki w obecności 0,5% roztworu mydła oraz powietrza o 90% wilgotności względnej w temp. 32°C. Opisano też urządzenia potrzebne do produkcji mieszanek powłokowych.

287 W 679.5:p.678.5/8:620.191.7.08:p.678.019.17 ITSz

Hunt W. C., Bauman R. P. (Mellon Institute of Industrial Research, Pittsburgh 13, Pa.) **Pomiar żółknięcia i ciemnienia tworzyw sztucznych, poddanych działaniu czynników atmosferycznych.** „Measuring yellowing and darkening of weathered plastics”. Mod. Plastics, t. 32, nr 2, paźdź. 54, s. 156, 244, A4, 2,5 str., 3 wyk., 1 tabl. — Na przykładzie badania starzenia przezroczystych arkuszy z żywicy poliestrowych podano i omówiono metodę obiektywnego określania t.zw. stopnia żółknięcia oraz ciemnienia tych płyt pod wpływem światła słonecznego. Metoda polega na pomiarze absorpcji światła w fioletcie i w bliskim nadfioletcie. Za miarę stopnia żółknięcia przyjęto różnicę w absorpcji przy 6000Å i 4500Å, natomiast miarą ciemnienia jest absorpcja przy 6000Å i 7500Å. Podano sposób wykonania doświadczeń oraz przedyskutowano otrzymane wyniki.

288 W 547.458.81:532.739.2:547.233.42:532.77:532.133 ITSz

Krässig H., Siefert E. (Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i Br.) **O roztworach celulozy w wodorotlenku czteroetyloamonowym. 411. Publikacja o związkach wielkocząsteczkowych. 119. Publikacja o celulozie.** „Über Lösungen von Cellulose in Tetraäthylammoniumhydroxyd. 411. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 119. Mitteilung über Cellulose”. Makromol. Chem., t. 14, nr 1, list. 54, s. 1; B5, 15 str., 2 wyk., 10 tabl., 25 poz. bibl. — Zbadano rozpuszczalność różnych celuloz w wodnych roztworach wodorotlenku czteroetyloamonowego. Całkowita rozpuszczalność celulozy zachodzi tylko w pewnych granicach stężeń zasady w wodzie. Im większy c. cząst. celulozy tym wyższe granice stężeń zasady. Celulozy o c. cząsteczkowym powyżej 250.000 już się nie rozpuszczają całkowicie przy żadnym stężeniu za-

sady. W granicach stężeń całkowitej rozpuszczalności, liczba lepkościowa roztworów celuloz jest niezależna od stężenia zasady. Porównano liczby lepkościowe roztworów celuloz w amoniakalnym roztworze wodorotlenku miedziowego z lepkościami w wodnych roztworach wodorotlenku czteroetyloamonoowego i wykazano, że w obu rodzajach roztworów celuloza znajduje się w tym samym stanie rozproszenia (dyspersja cząsteczkowa). Oba rodzaje roztworów jednakowo spełniają prawa lepkości Staudingera. Stała K_m dla wodnych roztworów wodorotlenku czteroetyloamonoowego wynosi ok. $5,8 \cdot 10^{-4}$. Roztwory celuloz w wodorotlenku czteroetyloamonoowym są w przeciwieństwie do roztworów w odczynniku Schweitzera zupełnie nieważliwe na tlen powietrza, można więc z nich wytrącać celulozę nie zachowując żadnych specjalnych środków ostrożności.

VII d. Półprodukty i barwniki.

289 W 661.715.352:66.094.187.3:66.097.3 IChO
Sherwood P. W.: **Butadien**. „Le butadiene”. Chimie et Ind., t. 73, nr 2, luty 55, s. 290; A4, 6 str., 13 poz. bibl. — Omówiono dwie metody przemysłowe otrzymywania butadienu na drodze odwodornienia butanu: jednoetapowa na katalizatorze chromowo-glinowym, z regeneracją ciepła i dwuetapowa z butadienem jako produktem pośrednim. Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienie katalizatorów oraz procesy rozdzielania i oczyszczania produktów. Podano szereg danych liczbowych wartości poszczególnych parametrów procesu.

290 W 547.724.1:679.5 IChO
Łutkova W. I.: **Furfurol — surowiec do syntezy półproduktów mas plastycznych**. „Furfurol — сырьё для синтеза полупродуктов пластических мас”. Usp. Chim., t. 23, nr 7, 54, s. 821, B5, 8 str., 67 poz. bibl. — Artykuł daje przegląd literaturowy chemii furfurolu oraz produktów otrzymywanych z niego. We wstępie, poza własnościami furfurolu, wymieniono główne kierunki jego zastosowania. W dalszej części omówiono produkt uwodornienia furanu — tetrahydrofuran — oraz jego pochodne.

VII I. Agrochemia

291 W 547.292—116.07 IChO
Phillips M. A.: **Otrzymywanie fluoroacetamidu i fluoroocetanu sodu**. „The preparation of fluoroacetamide and sodium fluoroacetate”. Industr. Chemist, t. 30, nr 350, marz. 54, s. 122; A4, 2,5 str., 1 fot., 1 rys., 5 poz. bibl. — Podano własności fizyczne i chemiczne oraz metody otrzymywania fluoroocetanów metylu i etylu, fluoroacetamidu i fluoroocetanu sodu — silnych truczyn dla gryzoni i owadów. Fluoroocetan metylu — ciecz lotna — t. wrz. 102°C . Fluoroocetan etylu — ciecz lotna — t. wrz. 119°C . Fluoroacetamid — substancja krystaliczna — o temp. topn. 108°C . Fluoroocetan sodu — substancja stała, higroskopijna. Omówiono dwie metody otrzymywania fluoroocetanu sodu: A. Chloroocetan metylu lub etylu $\xrightarrow{\text{KF}}$ fluoroocetan metylu lub etylu $\xrightarrow{\text{NaOHaq}}$ fluoroocetan sodu. B. Chloroocetan metylu lub etylu $\xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}}$ chloroacetamid $\xrightarrow{\text{KF}}$ fluoroacetamid $\xrightarrow{\text{NaOHaq}}$ fluoroocetan sodu. Wykazano wyższość metody B (względnie bezpieczeństwa pracy technicznej).

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

292 W 66.013. IChO
Adaptacja fabryk. „Plant adaptation”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 12, grud. 54, s. 2463, A4, 28,5 str., 7 fot., 11 rys., 10 wykr., 3 tabl., 21 poz. bibl. — Sympozjum na temat adaptacji fabryk zawiera następujące artykuły: „Warunki sprzyjające adaptacji fabryk”, „Przystosowanie fabryki do nowej produkcji”, „Zadania inżynierii przy zarządzaniu fabryką”, „Adaptacja fabryki produkującej związek organiczny”, „Zastąpienie koksu jako surowca gazem ziemnym w produkcji amoniaku”, „Badania nad adaptacją i ekspansją fabryk”, „Ekonomiczna ocena ekspansji fabryki”.

293 W 66.048.4 IChO
Pratt H. R. C. (Atomic Energy Research Establishment, Harwell (Berks)): **Okresowa ekstrakcja frakcjonowania w układzie**

ciecz-ciecz: klasyfikacja procesów i możliwości ich zastosowania w przemyśle. „Batch fractional liquid-liquid extraction: a classification of processes and their possible application in industry”. Chem. Engng. Sci., t. 3, nr 5, list. 54, s. 189, B5, 11 str., 7 rys., 5 wykr., 25 poz. bibl. — Przeprowadzono porównanie pomiędzy podstawowymi procesami: destylacją i ekstrakcją. Omówiono zasady destylacji prostej i odwróconej. Na tym tle omówiono wszystkie ważniejsze metody ekstrakcji (frakcjonowanie proste i odwrócone, ekstrakcja dysocjacyjna, ekstrakcja małych zawartości, zwana „total reflux stripping”). Opisano stosowane wyposażenie i niektóre zastosowania w przemyśle.

294 W 661.419. IChO

Kantyka T. A., Hinckleiff H. R.: **Adiabatyczna absorpcja chłodziwa**. „Adiabatic absorption of hydrogen chloride”. Industr. Chemist, t. 31, nr 360, stycz. 55, s. 32, A4, 2 str., — Omówiono zasadę procesu i warunki równowagi pomiędzy wrzącą fazą ciekłą a fazą gazową. Wykazano, że nie odprowadzając ciepła absorpcji, można uzyskać kwas solny ok. 34% . Zasady projektowania kolumny absorpcyjnej. Niektóre parametry produkcji. Opisano automatyczną regulację stężenia kwasu. Stosowane tworzywa konstrukcyjne.

295 W 66.048.4 IChO

Kuhn W., Baertshi P., Thürk M. (Universität Basel): **Rozdzielanie za pomocą precyzyjnych kolumn destylacyjnych**. „Stofftrennung in Präzisions — Destillationskolonnen”. Chimia (Zürich), t. 8, nr 5, maj 54, s. 109, A4, 14 str., 2 fot., 2 rys., 12 wykr., 2 tabl. — Omówiono warunki, umożliwiające rozdzielanie związków o zbliżonych własnościach drogą destylacji oraz powiększające efekt rozdzielania. Przedyskutowano warunki optymalne i wpływ ilości stopni rozdzielu, sprawności, pojemności i wymiarów kolumny, szybkości destylacji, stopnia deflegmacji, czasu rozruchu. Opisano kolumnę rurową (pęk równoległych rur, ogrzewanych przepływem cieczą termostatyzną) i osiągnięte wyniki (rozdzielanie izotopów węgla i chloru, izomerycznych węglowodórów).

IX APARATURA

IX. A. Aparatura laboratoryjna

296 W 543.8:542.2 IChO

Bethge P. O. (Swedish Forest Products Research Laboratory, Stockholm) **Aparat do mineralizacji substancji organicznych na mokro**. „An apparatus for the wet ashing of organic matter”. Anal. chim. Acta (Amsterdam), t. 10, nr 4, kw. 54, s. 317, B5, 3,5 str., 3 rys., 1 poz. bibl. — Opisano nowy typ aparatu do przeprowadzania mineralizacji substancji organicznych. Aparat składa się z 4 części, połączonych szlifami. Aparat wypróbowano przy oznaczaniu małych ilości siarki w materiałach organicznych. Do mineralizacji stosowano mieszaninę kwasu azotowego i nadchlorowego.

IX C Aparatura fabryczna

297 W 66.046.8 IChO

Maier A. F. (Ruhrstahl A. G., Hattingen): **Aparatura wysokociśnieniowa w różnych operacjach techniki chemicznej**. „La conception des appareils destinés à l'emploi des hautes pressions dans diverses opérations de la technique chimique”. Chimie et Ind., t. 72, nr 4, paźdź. 54, s. 645, A4, 19 str., 14 fot., 18 rys., 3 wykr., 2 tabl., 16 poz. bibl. — Omówiono aparaturę wysokociśnieniową pod kątem stosowanych tworzyw, sposoby wytwarzania ciśnienia, naprężeń występujących w kształtach rurowych oraz metod konstrukcji (spawanie, odlewanie, kucie). Opisano szereg stosowanych w chemii aparatów (autoklawy, reaktory NH_3 , reaktory syntezy pod ciśnieniem 1500 atm) oraz rozwiązań konstrukcyjnych uszczelnień. Niektóre rozwiązania aparatów na b. wysokie ciśnienia. (powyżej 5.000 atm.).

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDENT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDENT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutu MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

NAGRODY NAUKOWE POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Prezydium Komitetu Nauk Chemicznych PAN ustanowiło na rok 1955 nagrody naukowe z zakresu katalizy i reakcji katalitycznych oraz chemii i fizykochemii polimerów.

1. Do nagród dopuszcza się prace oryginalne wykonane w okresie ostatnich dwóch lat, opublikowane lub nie, o charakterze teoretycznym, teoretyczno-doświadczalnym, indywidualne lub zespołowe z zakresu:

- a) katalizy i reakcji katalitycznych,
- b) chemii i fizykochemii polimerów.

2. Nagrody są dwojakie:

- a) premie pieniężne (pierwsze lokaty),
- b) wyróżnienia (dalsze lokaty).

W obu wypadkach nagrodzeni otrzymują dyplom uznania. Wysokość nagród za poszczególne prace wynosi w zależności od uzyskanej lokaty:

- dla pracy indywidualnej od 3 000 do 5 000 zł,
- dla pracy zespołowej od 4 000 do 8 000 zł.

3. Prace ogłaszać mogą pracownicy naukowcy i naukowo-techniczni nie posiadający tytułu samodzielnego pracownika nauki w rozumieniu ustawy z dn. 15.XII.51, zatrudnieni w zakładach naukowych PAN, wyższych uczelniach, instytutach naukowo-badawczych, laboratoriach przemysłowych i innych krajowych instytucjach naukowych i technicznych.

4. Prace winny być złożone w Sekretariacie Wydziału III PAN (Warszawa, Nowy Świat 72) w terminie ostatecznym I.XI.55 w dwu maszynopisach. W wypadku pracy zespołowej należy podać wykaz współautorów z wyszczególnieniem procentowym i opisowym zakresu współpracy. Pracownicy instytutów przemysłowych i zakładów produkcyjnych winni nadsyłać prace za pośrednictwem swych resortów.

5. Prace winny być ocenione przez jury do dnia 10.XII.55. Nagrody wypłacone do dnia 20.XII.55. Uchwały jury zapadają większością głosów. Wyniki konkursu winny być podane do publicznej wiadomości w prasie chemicznej.

KONWERSATORIUM SPEKTRALNE

W I semestrze roku akademickiego 1955/56 Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN i Katedra Chemii Nieorganicznej U. W. organizują konwersatorium spektralne, które odbywać się będzie w Gmachu Chemii U. W., Warszawa 22, Pasteura 1, sala 141, godz. 10. W programie są następujące referaty:

11.X.55 1) Mgr B. Kontnik (IChO — Warszawa) „Procesy elektronowe w płytach fotograficznych”

2) Mgr Cz. Horończyk (Akad. Gór.-Hutn., Kraków) „Oznaczanie magnezu w krzemianach”

8.XI.55 1) Inż. J. Kruk (Wytw. Sprzętu Komunikacyjnego, Rzeszów) „Statystyczna ocena błędów przy wykonywaniu wielkiej liczby seryjnych analiz”

2) Mgr inż. J. Gałązka (Zakład Technologii Lotniczej P. W.) „Analiza stali za pomocą spektroskopu”

13.XII.55 1) Mgr Z. Walenczak (Zakład Geochemii Un. Warszawskiego) „Oznaczanie rubidu w skałach i minerałach”

2) Mgr Z. Czajkówna (Inst. Odlewnictwa, Kraków) „Niektóre zagadnienia z dziedziny spektralnej analizy minerałów”

10.I.56 1) Mgr H. Jabłońska (Wrocław) „Ilościowe oznaczanie niektórych zanieczyszczeń i składników stopowych mosiądzu metodą spektrograficzną”

2) Inż. J. Goryczka (Inst. Metalurgii, Gliwice) „Analiza spektrograficzna surowek”

14.II.56 1) Mgr E. Paszyc-Stępkowska (Inst. Bud. Wodnego PAN, Gdańsk) „Nowe kierunki w budowie aparatury do fotometrii płomieniowej”

2) Mgr A. Hulanicki (Kat. Chem. Nieorg. Un. Warsz.) „Kalibrowanie płyt fotograficznych metodą grup linii widmowych”

KOMUNIKAT

Dekretem Rady Państwa z dnia 13 lipca 1955 r. (Dz. U. Nr 29 poz. 173 zniesiony został rejestr inżynierów i techników utworzony ustawą z dnia 18 lipca 1950 r. (Dz. U. Nr 36 poz. 329).

W związku z powyższym od dnia 27 lipca 1955 r., tj. oddaty ogłoszenia powołanego na wstępie dekretu inżynierowie i technicy nie podlegają obowiązkowi rejestracji.

Powołana przez Sekretariat Naukowy Prezydium Polskiej Akademii Nauk Komisja Słownictwa Biologicznego rozpoczyna prace przygotowawcze do wydania

POLSKIEGO OGÓLNO-BIOLOGICZNEGO SŁOWNIKA TERMINOLOGICZNEGO.

W związku z powyższym Komisja zwraca się do wszystkich osób i placówek naukowych, będących w posiadaniu jakichkolwiek materiałów, opracowań i informacji, odnoszących się do słownictwa biologicznego, z uprzejmą prośbą o przekazanie ich do dyspozycji Komisji, która je wykorzysta przy redagowaniu słownika.

Autorstwo materiałów i opracowań zostanie uwidocznione, a materiały i opracowania, przyjęte przez Komitet Redakcyjny, będą honorowane. Osoby, które nadesłały materiały, mogą być powoływane do zespołów redakcyjnych.

Wszelkie materiały, jak: hasła, instrukcje, regulaminy, notatki metodyczne, wzory itp. należy nadsyłać — bez uprzedniego uporządkowania ich, przepisywania, itp. — pod adresem: Polska Akademia Nauk, Ośrodek Bibliografii i Dokumentacji Naukowej, Warszawa Nowy Świat 72 — Pałac Staszica.

Z-ca Sekretarza Naukowego
Wydziału Nauk Biologicznych
(—) Prof. dr WŁODZIMIERZ MICHAJŁOW

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

- AMOSOW I. S., SKRAGAN I. A.: **Dokładność, drgania i gładkość powierzchni przy toczeniu.** Tłum. z ros. R. Kolman. S. 76, zł 4.—
- BAJOR M., KULCZYŃSKI A.: **Praca na tokarce kłowej.** S. 111, zł 3.60
- BARANOWICZ R.: **Modernizacja obrabiarek do wysokowydajnego skrawania. Tokarki, tokarki rewolwerowe, frezarki.** S. 164, zł 13.—
- BEREZOWSKI R.: **Planowanie nakładów na bhp.** Bibl. Wykł. Bhp. S. 38, zł 2.—
- BERINSON H.: **Materiałoznawstwo techniki próżniowej.** S. 204, zł 11.80
- BIELAWA M.: **Warzelny w fabryce farb i lakierów.** Seria „Będę Fachowcem”. S. 56, zł 2.—
- BIELAWSKI S.: **Napęd elektryczny.** Wyd. 2. S. 320, zł 16.—
Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ.
- CELLER W.: **Roboty szklarskie w laboratorium chemicznym.** Bibl. Laboranta. S. 62, zł 2.50
- CIKLIS D. S.: **Technika badań fizykochemicznych pod wysokim ciśnieniem.** Tłum. z ros. J. Gondzik. S. 195, zł 15.80
- Doświadczenia tokarzy-racjonalizatorów przy obróbce typowych części maszynowych.** Oprac.: M. A. Sjergiejew, W. A. Blumberg, G. S. Bortkiewicz, W. H. Trutniew. Tłum. z ros. S. Pietkiewicz. S. 124, zł 6.80
- DZIANKOWSKI M.: **Chemia techniczna organiczna. Związki aromatyczne.** S. 188, zł 2.50
- FRANKE-LESZCZYŃSKA H.: **Budowa i obsługa autoklawów.** S. 64, zł 2.80
- GAJDEK S.: **Cementy i betony kwaso- i ługoodporne.** S. 115, zł 7.50
- GDYNIA J., KACUGA Z., PAŁYS K.: **Otrzymywanie i oczyszczanie gazów prażalnych z piryków.** Seria „Będę Fachowcem”. S. 116, zł 4.70
- GODECKI M.: **Transport wewnątrzzakładowy.** Technika bezpieczeństwa pracy. S. 485, zł 49.— (opraw.)
- GODLEWSKI Z.: **Wady odlewów żeliwnych.** S. 225, zł 18.—
- GOSZTOWTT L.: **Prasy hydrauliczne.** S. 352, zł 36.50 (opraw.)
- GRABOWSKI Z.: **Napowietrzne linie elektroenergetyczne.** Budowa i eksploatacja. Wyd. 3 całkowicie przerob. i uzup. S. 256, zł 20.— (opraw.)
- KALATA C., PISZAK J.: **Żeliwo modyfikowane.** S. 147, zł 9.30
- Kalendarz chemiczny.** Część 2 technologiczna. Tom. 1. Praca zbiorowa. S. 1195, zł 103.— (opraw.)
- KAMIŃSKI W.: **Obróbka skrawaniem.** Seria „Będę Fachowcem”. S. 32, zł 1.20
- KONASZINSKI D. A.: **Filtry elektryczne.** Tłum. z ros. J. Kutzner. Bibl. Radiomechanika. S. 84, zł 4.50
- KULCZYŃSKI A.: **Zastosowanie wykresów w przemyśle.** S. 35, zł 1.60
- KULESZA J., CELIŃSKA D.: **HCH i inne insektycydy.** S. 59, zł 4.—
- LITWINIAK F.: **Bhp w przemyśle chemicznym.** Zagadnienia ogólne. S. 232, zł 17.80
- MADEJ R.: **Oszczędna gospodarka parą w przemyśle.** Wyd. 2. popraw. i uzup. S. 160, zł 15.—
- Mechanik. Poradnik techniczny.** Praca zbiorowa pod red. A. T. Troskoleńskiego. Tom. 5. Cz. 2. Projektowanie zakładów przemysłowych. Wyd. 3. całkowicie przerob. S. 540, zł 52.— (opraw.)
- MORSZTYN K.: **Isolacja i technologia uzwojeń maszyn elektrycznych.** S. 233, zł 22.—
- MOSZYŃSKI W.: **Wykład elementów maszyn.** Cz. 1. Połączenia. Wyd. 4 niezmiennione. 1955, s. 364, zł 35.50 (opraw.)
- MOSZYŃSKI W.: **Wykład elementów maszyn.** Cz. 2. Łożyskowanie. Wyd. 4 niezmiennione. S. 287, zł 30.— (opraw.)
- ORDON J.: **Normalizacja w przemyśle chemicznym.** S. 160, zł 11.60
- PAWELEC W.: **Organopreparaty.** S. 215, zł 16.40
- PAWŁOWSKI W.: **Stacje transformatorowo-rozdzielcze.** Cz. 1. S. 248, zł 12.— (opraw.)
- POCHWAŁSKI J.: **Fenoplasty.** S. 212, zł 20.—
- PODGÓRSKI T.: **Pracujemy metodą Żandarowej i Agafonowej.** S. 72, zł 5.—
- Poradnik mechanika samochodowego.** Praca zbiorowa. S. 1091, zł 52.50 (opraw.)
- PRZYBYŁOWICZ T.: **Gwintowniki i gwintowanie.** S. 111, zł 8.20
- ROSNER W.: **Zwalczanie zadymienia.** S. 171, zł 12.40
- SMOLIŃSKA J.: **Proste obliczenia chemiczne.** S. 88, zł 4.20
- SOKALSKI K.: **Przekładniki prądowe.** S. 168, zł 9.60
- SOŁTYS Z., KĘPIŃSKI J.: **Chemia techniczna nieorganiczna.** S. 456, zł 24.60 (opraw.)
- STAŃCZYK H.: **Eksploatacja palenisk pyłowych.** S. 74, zł 2.60
- STAWNICKI J.: **Węglownia i baterie koksownicze.** Wskazówki bhp. S. 84, zł 3.—
- SZCZECIŃSKI Z.: **Spawanie w naprawach urządzeń technicznych.** S. 150, zł 10.30
- SZULC J.: **Ćwiczenia z analizy ilościowej.** S. 236, zł 11.—
- SZWIECOW P. D.: **Zapobieganie awariom turbin parowych.** Tłum. z ros. S. Gebhard. S. 231, zł 18.—
- TARNAWSKI E.: **Matematyka dla elektryków.** Wyd. 2 uzup. S. 376, zł 39.— (opraw.)
- TOMASZEWSKI A.: **Geometria powierzchni części maszynowych.** S. 184, zł 14.—
- TROSKOLAŃSKI J.: **Matematyka w zarysie.** Wyd. 3. S. 380, zł 28.40
- URBANOWICZ H.: **Posługiwanie się schematami w energoelektryce.** S. 94, zł 4.10
- WOŁK B.: **Planowanie zużycia narzędzi.** Wyd. 2 uzup. S. 249, zł 51.— (opraw.)
- Wskazówki dla montażu aparatury radiowej.** Oprac.: S. I. Bodak, A. A. Łusznikow, G. G. Tułajew, I. M. Elkin. S. 170, zł 8.—
- ZASSOWSKI L.: **Produkcja olejnych wyrobów lakierniczych.** S. 120, zł 5.60
- ŻAK A.: **Podstawowe oznaczenia laboratoryjne.** Bibl. Laboranta. S. 72, zł 3.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki i u kolporterów zakładowych

