

naniu z pierwszymi latami powojennymi poprawa jest znaczna, ciągle jeszcze niedostateczna jest zatrudnienie inżynierów i techników w przemyśle chemicznym, wobec czego w dalszym ciągu w przedsiębiorstwach produkcyjnych jeszcze poważna liczba praktyków bez odpowiedniego wykształcenia zajmuje stanowiska kierownicze i inżyniersko-techniczne.

Szeroki temat i bogaty materiał, lecz wąskie ramy artykułu pozwoliły przedstawić rozwój przemysłu chemicznego w postaci informacji kronikarskiej bez możliwości analizy i dodatkowego naświetlenia zebranego materiału. Sądzę jednak, że nawet przedstawiony materiał, poza naświetleniem rozwoju przemysłu chemicznego w ostatnich 40 latach, może być wkładem pomocniczym przy opracowywaniu i dyskusji nad planem perspektywicznym rozwoju krajowego przemysłu chemicznego.

Literatura

1. J. Zawadzki, *Przem. Chem.*, **24**, 49, 77 (1945).
2. B. Rumiński, *Przem. Chem.*, **25**, 173 (1946).
3. A. Zmaczyński, *Przem. Chem.*, **25**, 180 (1946).
4. A. Zmaczyński, *Przem. Chem.*, **26**, 65 (1947).
5. M. Chorąży, *Przeł. Chem.*, **3**, 116 (1939).
6. *Przeł. Chem.*, **4**, 7, 84 (1946).
7. A. Chojnacki, *Przem. Chem.*, **26**, 268 (1947).
8. M. Taniewski, *Przem. Chem.*, **26**, 325 (1947).
9. M. Russocki, *Przem. Chem.*, **26**, 468 (1947).
10. A. Zmaczyński, *Przem. Chem.*, **27**, 3 (1948).
11. S. Otolski, *Przem. Chem.*, **27**, 117 (1948).
12. B. Roga, B. Kalinowski, *Przem. Chem.*, **27**, 266 (1948).
13. A. Zmaczyński, *Przem. Chem.*, **28**, 2 (1949).
14. W. Dobrownicki, J. Kosowski, *Przem. Chem.*, **28**, 153 (1949).
15. T. Zamoyski, *Przem. Chem.*, **28**, 253 (1949).
16. J. Hawliczek, *Przem. Chem.*, **28**, 586 (1949).
17. M. Zdarzyński-Hermanowski, *Przem. Chem.*, **29**, 110 (1950).
18. T. Zamoyski, *Przem. Chem.*, **29**, 309 (1950).
19. M. Niesiołowski, *Przem. Chem.*, **32**, 47, 325 (1953).
20. A. Radliński, M. Niesiołowski, *Ekonomika przemysłu chemicznego*, Skrypt SGPiS, Warszawa 1953.
21. *Rocznik Statystyczny*, Warszawa 1937.
22. *Rocznik Statystyczny*, Warszawa 1947.
23. *Rocznik Statystyczny*, Warszawa 1956.
24. *Rocznik Statystyczny*, Warszawa 1957.
25. *Rocznik Statystyczny MPChem*, Warszawa 1957.
26. R. Straub, *Przem. Chem.*, **36**, 681 (1957).

Статья дает представление о состоянии химической промышленности перед первой мировой войной и об условиях и путях развития этой промышленности на протяжении времени с 1919 г. по 1939 г. Затем приводятся данные об убытках польской химической промышленности вследствие военных действий и о восстановлении ее в первые годы после войны (1940—1946). Далее, набросана общая картина развития химической промышленности и прослежено развертывание отдельных ее отраслей по трехлетнему плану (1947—1949) и шестилетнему плану (1950—1955). В заключение приведена характеристика научно-исследовательских институтов, высших технических учебных заведений и проектных бюро как средств осуществления планов развития химической промышленности и освещен пятилетний план развития народного хозяйства (1956—1960).

The paper deals with the state of the Polish chemical industry before the 1st world war, and the trends and conditions of development of this industry in the period 1919—1939. The war damage in the chemical industry and the first years of its rebuilding (1940—1947) are discussed. The general development of chemical industry in Poland and the development of its individual branches in the 3-Year (1947—1949) and the 6-Year (1950—1955) Plans are outlined. The characteristics are given of the research institutes, technical high schools, and design offices as means of development of Polish chemical industry. The 5-Year Plan (1956—1960) is discussed.

Podstawowe własności fizykochemiczne ciekłych surowców organicznych

Wojciech Świątosławski

Dziesięciolecie prac zespołu

We wrześniu r. 1957 minęło dziesięć lat od chwili rozpoczęcia pracy nad poznaniem natury fizykochemicznej smoły węglowej wysokotemperaturowej jako jednego z najbardziej typowych ciekłych surowców organicznych. Powiększający się od tego czasu z roku na rok zespół pracowników naukowych, prowadzących swe badania na terenie Zakładu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Warszawskiego, zdołał ogłosić ponad 130 prac, związanych w mniejszym lub większym stopniu z tematem głównym badań. Niżej podpisany ujął w dwóch monografiach^{1, 2)}: „Fizykochemia Smoły Węglowej” i „Azeotropia i Poliazeotropia”, ogłoszonych w latach 1956 i 1957, całość zebranego materiału. Niezależnie od tego, chcąc udostępnić zapoznanie się z naszą tematyką i najważniejszymi osiągnięciami zarówno chemikom polskim, jak też niepolskim, ogłoszone zostały w Wiadomościach Chemicznych³⁾, w czasopiśmie Żurnal Prikladnoj Chimii⁴⁾ oraz w Sciences Review⁵⁾ (wydawany przez Polską Akademię Nauk) trzy artykuły streszczające najważniejsze wyniki tych badań.

Konferencja naukowa na temat „Równowag fazowych w układach jedno-, dwu- i wielofazowych

utworzonych ze związków organicznych”, która odbyła się przed paru miesiącami, udostępniła uczestnikom zapoznanie się z najnowszymi osiągnięciami członków naszego zespołu. Mimo to wydaje się celowe przedstawienie w jednym krótkim artykule nie całości tematyki, ale jednego zagadnienia związanego w fizykochemią surowców organicznych.

Wpływ dodatni wprowadzenia nowych pojęć i terminów oraz klasyfikowanie układów

Zacniemy jednak od zwrócenia uwagi na fakt nie zawsze należycie oceniany, polegający na podaniu pracującemu zespołowi pewnego schematu klasyfikującego zjawiska, układy lub nawet same pojęcia, którym się nadaje pewne określone, nie używane dotychczas, nazwy. Być może, że ten sposób postępowania wpływa na pewną izolację zespołu od innych specjalistów pracujących w tej samej lub spokrewnionej dziedzinie wiedzy. Budzi się często nawet sprzeciw u tych, którzy nie dostrzegają celowości wprowadzania czy to pewnych ram klasyfikacyjnych, czy też nowych nazw i terminów. Jednakże w pracy zespołowej, zwłaszcza gdy się dochodzi do podsumowania pewnych nie budzących wątpliwości osiągnięć, daje się spostrzec celowość

i co więcej, pożyteczność wprowadzenia nowych terminów, nowych definicji i klasyfikacji mniej lub bardziej złożonych układów, stanowiących przedmiot badań.

W perspektywie ostatnich lat dziesięciu, a także w okresie poprzedzającym to dziesięciolecie, autor tego artykułu wprowadzał nowe terminy i próby klasyfikacji wieloskładnikowych układów w przekonaniu, że takie postępowanie sprzyjało dalszemu rozwojowi prac. Dotyczyło to zwłaszcza przypadków, gdy pewne uogólnienia sformułowane dla charakterystyki jednych układów można było rozszerzyć na inne i dochodzić w ten sposób do szerszego obejmowania badanych zjawisk.

W artykule podawane są odnośniki do prac oryginalnych oraz do odnośnych rozdziałów i paragrafów w wymienionych dwóch monografiach. W celu skrócenia całości w tekście nie są wymieniane nazwiska autorów oraz nie zachowano więzi genetycznej, wyznaczającej poszczególne stadia rozwoju naszych badań.

Klasyfikacja surowców organicznych ciekłych

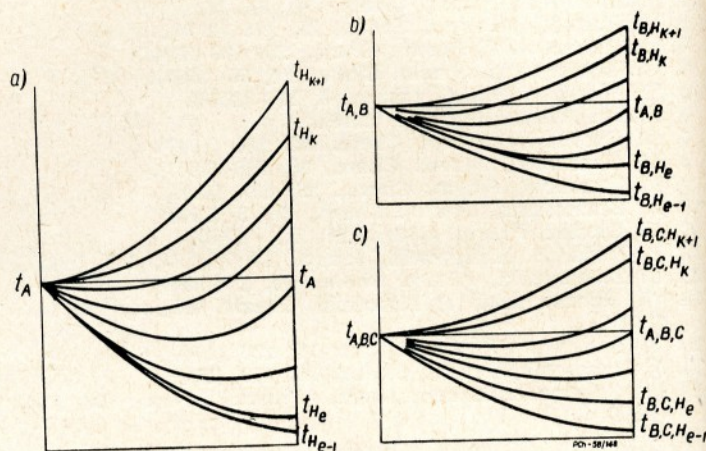
Istotną nowością naszych badań jest stwierdzenie, że za wyjątkiem bardzo nielicznych surowców organicznych ciekłych, wszystkie pozostałe należą do typu mieszanin poliazeotropowych. Nazwa ta wskazuje, że w czasie frakcjonowanej destylacji tworzą się różnego typu azeotropy, które destylują się łącznie jako złożona mieszanina zeotropowa tych azeotropów. Ponieważ wiemy, że surowce organiczne utworzone są co najmniej z dwu, zazwyczaj zaś z większej liczby serii homologów i ich izomerów, można było stąd wywnioskować — znając tablice poznanych azeotropów⁶⁾, że niemal każdy z przedstawicieli danego szeregu może znaleźć w badanym surowcu jeden lub kilka związków należących do innego lub innych szeregów homologicznych, z którymi może utworzyć jeden lub kilka azeotropów dwu- trój- a niekiedy czteroskładnikowych. W zasadzie możliwe są przypadki, w których azeotrop może zawierać większą liczbę składników niż cztery.

Jest rzeczą pewną, że nie jeden badacz dochodził do wniosku, że w czasie destylacji surowców organicznych tworzą się liczne azeotropy, jednak brak odpowiedniej klasyfikacji i metodyki badań układów tak bardzo skomplikowanych nie zachęcały do podjęcia systematycznych prac w tym kierunku. Nie były też poznane takie azeotropy trójskładnikowe dodatnio-ujemne (siodłowe), które tworzą się podczas destylacji niektórych olejów, wydzielanych zarówno ze smoły węglowej wysoko jak też niskotemperaturowej. Nie było też żadnych prób podjętych w celu klasyfikacji azeotropów dodatnich⁷⁾, ujemnych i dodatnio-ujemnych⁸⁾. Klasyfikacja taka była możliwa dopiero po wprowadzeniu pojęcia zasięgów azeotropowych w układzie dwu- trój- i czteroskładnikowym⁹⁾. Aczkolwiek w pracach teoretycznych¹⁰⁾ zostało wyjaśnione, że do uogólnień opisanych równaniami matematycznymi wystarczy posługiwanie się pojęciem zasięgów azeotropów dwuskładnikowych (A, H_i) : $Z_A(H) = t_{H_k} - t_{H_e}$, utworzonych przez czynnik A i serię homologów $(H): H_a \dots H_e \dots H_k \dots H_n$, w pracach doświadczalnych dogodnie jest używanie schematu, obejmującego trzy serie

azeotropów dodatnich zestawionych w załączonej tablicy oraz przedstawionych graficznie na rysunku (wykresy a, b, c)

Tablica. Serie azeotropów (A, H_i) , (A, B, H_i) i (A, B, C, H_i) w układach poliazeotropowych doskonałych i niedoskonałych

Zasięgi azeotropowe układów doskonałych	Zasięgi azeotropowe układów niedoskonałych	Typ azeotropu
$Z_A(H) = t_{H_k} - t_{H_e}$	$Z_A(H) = t_{H_k} - t_{H_e}$	(A, H_i)
$Z_{A,B}(B, H) = t_{B, H_k} + t_{B, H_e}$	$Z_{A,B}(B, H) = t_{B, H_{k+m}} - t_{B, H_{e+n}}$	(A, B, H_i)
$Z_{A,B,C}(B, C, H) = t_{B, C, H_k} - t_{B, C, H_e}$	$Z_{A,B,C}(B, C, H) = t_{B, C, H_{k+m}} - t_{B, C, H_{e+n}}$	(A, B, C, H_i)



Zasięgi azeotropowe czynnika A lub azeotropów (A, B) i (A, B, C) w stosunku do serii (H) homologów i ich izomerów oraz do serii azeotropów (B, H_i) i (B, C, H_i) w układzie poliazeotropowym doskonałym (porównaj tablicę). Czynniki azeotropowe A , względnie azeotropy (A, B) i (A, B, C) tworzą z dwoma przedstawicielami H_k i H_e lub ich azeotropami (B, H_k) i (B, H_e) lub (B, C, H_k) i (B, C, H_e) izobary styczne do poziomych przeprowadzonych przez punkty $t_A, t_{A,B}, t_{A,B,C}$ oraz $t_{H_e}, t_{B, H_e}, t_{B, C, H_e}$

Układy doskonałe różnią się od niedoskonałych tym, że granice zasięgów układów doskonałych wytyczone są przez te same dwa związki, należące do serii (H) homologów lub ich izomerów. Wyżej użyliśmy na początku terminu „seria homologiczna” (H) , chcąc podkreślić, że azeotropy tego samego typu tworzą się zarówno przez homologi jak też ich izomery, a często nawet substancje pokrewne, np. parafiny i nafteny lub parafiny i olefiny.

Analizując schematy przedstawione na rysunku (a, b i c) dochodzimy do graficznego poznania wartości, które nazywamy zasięgami azeotropowymi $Z_A(H), Z_{A,B}(B, H), Z_{A,B,C}(B, C, H)$. Wartości te wyrażają się odpowiednimi odcinkami na prawej pionowej osi, na której odłożone są (a) temperatury względnie (b i c) serii (B, H_i) i (B, C, H_i) ; każdy zasięg azeotropowy dzieli się na dwie części górną Z_g i dolną Z_d . Łatwo spostrzec, że na dolnej części zasięgu znajdują się punkty odpowiadające temperaturom wrzenia wszystkich azeotropów możliwych do utworzenia, a więc ich serie (A, H_i) , (A, B, H_i) i (A, B, C, H_i) .

Należy też podkreślić, że we wszystkich przypadkach zasięgi azeotropowe oddzielają te obszary, w których występują minima temperatur wrzenia (ograniczamy się w tym przypadku tylko do azeotropów dodatnich), pęki zaś izobar leżących poniżej i powyżej tych obszarów odpowiadają wyłącznie tworzeniu się odpowiednich zeotropów.

Przy gęstym i równomiernym obsadzeniu serii (H) możemy zanotować izobary styczne lub prawie styczne z występującymi lub niewystępującymi na nich minimami temperatur wrzenia. W zależności zatem od kształtu izobar w pobliżu punktów t_A , $t_{A,B}$, $t_{A,B,C}$ oraz t_{He} , $t_{B,He}$, $t_{B,C,He}$, wyżej omówione układy nazywamy azeotropami stycznymi lub prawie stycznymi oraz zeotropami prawie stycznymi¹¹⁾.

Rozpatrzyliśmy układy odznaczające się tym, że są utworzone przez jedną serię (H) homologów i ich izomerów, oraz przez trzy czynniki A, B i C, z których substancję A nazywamy czynnikiem głównym, a dwa pozostałe — czynnikami ubocznymi. Dla łatwiejszego zrozumienia całości zagadnienia wyróżniliśmy wspomniane serie azeotropów, nadając im nazwę układów poliazeotropowych. Nie mówiliśmy też o szeregu homologicznym w ścisłym znaczeniu tego wyrazu, posługiwaliśmy się natomiast terminem seria, aby podkreślić, że w wielu przypadkach obok homologów do serii należą wszystkie izomery, a często nawet inne substancje chemiczne pokrewne. Tak więc dogodnie jest do serii parafinów dołączyć nafteny lub olefiny, gdyż wówczas pomnaża się liczbę przedstawicieli danej serii objętych tymi samymi granicami skrajnych izobar stycznych np.: $t_{At_{Hk}}$ i $t_{At_{He}}$.

Wróćmy raz jeszcze do istotnego znaczenia składnika nazwanego przez nas czynnikiem głównym w danym układzie poliazeotropowym doskonałym; otóż, niezależnie od tego czy mamy do czynienia z azeotropami dwuskładnikowymi, czy też trój- lub czteroskładnikowymi, czynnik główny A — w układzie doskonałym — zastępowany jest, przy przejściu od jednego azeotropu serii (A, H_i), (A, B, H_i), (A, B, C, H_i) do drugiego, wyłącznie przez substancje należące do serii (H). Przeciwnie stężenia czynników ubocznych B i C zmieniają się nieznacznie przy przejściu od jednego azeotropu do drugiego. Znane są serie azeotropów czteroskładnikowych doskonałych, w których suma stężeń $c_B + c_C$ pozostaje w tej serii praktycznie wartością stałą.

Omówienie układów azeotropowych może się sprzeczować do analizowania poszczególnych własności każdego azeotropu oddzielnie. Tak też czyniliśmy, chcąc dać ogólny schemat i stopniowe przejście od dwu- do trój- i czteroskładnikowych indywidualnych azeotropów i przejścia do odpowiednich mieszanin zeotropowych¹¹⁾. Można jednak zmienić postępowanie i założyć, że czynniki A, B, C są zmieszane z pewną frakcją utworzoną przez serię (H) homologów, ich izomerów i substancji chemicznie podobnych. Mamy na myśli taką właśnie mieszaninę, i nazywamy ją układem poliazeotropowym. Dla skrótowania nie omawiamy tu podobnych układów, w których zamiast substancji B i C obojętnych i zazwyczaj niepolarnych, użyjemy słabego kwasu, np. fenolu F i słabej zasady, np., pirydyny, lub jej pochodnych P.

Układ poliazeotropowy, będący mieszaniną serii (H) oraz czynników P i F tworzących ze sobą azeotrop ujemny $[(-)P, F]$, odznaczać się będzie tym, że — w granicach zasięgu azeotropowego azeotropu ujemnego $Z_{(-)PF}(H) = t_{Hk} - t_{He}$ — będą się tworzyć azeotropy dodatnio-ujemne, zwane także siodłowymi $[(-)P, F(+H)_i]$. Ostatnio Zieborak i Galska¹²⁾ stwierdzili istnienie azeotropów siodłowych czteroskładnikowych $[(-)P, F(+N, H)_i]$. Interesujących się tymi układami odsyłamy do monografii²⁾ lub do prac oryginalnych^{8, 12)}.

Od rozpatrzonego układu poliazeotropowego łatwo przejść do mieszaniny poliazeotropowej; wystarczy założyć, że zamiast indywidualnych czynników A, B i C serii (H) mamy zmieszane ze sobą cztery serie (A), (B), (C) i (H) homologów i ich izomerów. Możemy też liczbę serii powiększyć do 5, 6 itd. Przekonaliśmy się, że z małymi wyjątkami poszczególne składniki, np. A_i należące do serii (A) tworzą w obszarze własnych zasięgów azeotropowych $Z_A(B)$, $Z_A(C)$, $Z_A(H)$ itd., w stosunku do składników należących do serii (B), (C), (H) itd., liczne azeotropy. To właśnie nowe podejście — rozpatrywane w sposób najbardziej ogólny — sformułowane było po raz pierwszy w naszym zespole^{2, 7)}. Stwarzało ono ogólną podstawę do nauki o zasadniczych surowcach organicznych jako o mieszaninach poliazeotropowych. Niektóre z nich jak np. nafta, produkty syntezy Fischera i Tropscha i inne, odznaczają się ograniczoną liczbą serii homologów i ich izomerów. Inne zaś surowce organiczne, jak np. smoła wysoko- i niskotemperaturowa, charakteryzuje obecność dość znacznej liczby serii homologicznych. Np. olej karbolowy wydzielony ze smoły wysokotemperaturowej jest mieszaniną co najmniej sześciu serii: (H) — utworzona z serii węglowodorów nasyconych, (Ar₁) — z aromatyków jednopierścieniowych, (Ar₂) — z aromatyków dwupierścieniowych, (F) — z fenoli, (P) — z zasad pirydynowych, (Am) — z amin aromatycznych. Można by liczbę tę powiększyć dodając serie związków zawierających siarkę. Zazwyczaj korzystniej jest nie powiększać liczby serii przez dołączenie do powyższych sześciu wówczas, gdy liczba przedstawicieli jest niewielka oraz stężenie w mieszaninie tak małe, że wpływ wywierany na przebieg destylacji tworzących się azeotropów staje się znikomy. Włączamy te związki do chemicznie pokrewnych innych serii, np. rozpatrujemy azeotropy tworzone przez naftalen z podobnymi azeotropami tworzonymi przez tionaften itp.

W miarę bardziej szczegółowego badania fizykochemicznych własności poszczególnych mieszanin poliazeotropowych może się okazać konieczne przejście do bardziej szczegółowego badania zachowania się składników występujących w małych ilościach.

Składnik główny destylacji. Doświadczenia przekonały nas, że jest rzeczą celową wprowadzić jeszcze jedno pojęcie, mianowicie składnika głównego destylacji (np. N); jest nim jeden ze składników mieszaniny poliazeotropowej, występujący w niej w tak znacznej ilości, że wystarcza go nie tylko do utworzenia wszystkich azeotropów z przedstawicielami różnych serii, ale pozostaje on jeszcze w takiej ilości, że — po oddestylowaniu się wszystkich azeotropów w temperaturach niższych niż jego własna — ustala się na kolumnie jego tem-

peratura wrzenia t_N . Dlatego też koniec azeotropowej destylacji składnika głównego zaznaczy się osiągnięciem tak zwanego pułapu azeotropowego t_{NtN} odpowiadającego frakcjonowanej destylacji „czystego lub prawie czystego” składnika N .

Zaznaczamy, że w omawianym stadium destylacji pojawić się może w odbieralniku składnik główny nie czysty lecz zawierający, wskutek zeotropowej destylacji prawie stycznych zeotropów z wyżej wrzącymi przedstawicielami, a więc H_{k+1}, H_{k+2} itd. serii (H) lub dowolnej innej serii mieszaniny poliazeotropowej. Niezależnie od tego pojawiać się mogą inne wyżej wrzące składniki danej mieszaniny poliazeotropowej, tworzące z homologami, ich izomerami i związkami spokrewnionymi, azeotropy lub zeotropy prawie styczne.

Ważne jest zwrócenie uwagi na to, w jakim obszarze temperatury skroplenia pojawiają się po raz pierwszy w odbieralniku zarówno główny składnik, jak też inne składniki mieszaniny poliazeotropowej.

Z rozpatrzenia rysunku (a, b i c) wynika, że początek pojawiania się w destylacie małych ilości składnika — przy równomiernej i gęstej obsadzie przedstawicielami wszystkich serii homologicznych zawartych w danej mieszaninie — powinna się rozpocząć destylacja prawie stycznych zeotropów i stycznych lub prawie stycznych azeotropów danego składnika. Na przykład, gdy składnik główny destylacji N tworzy z serią (H) zeotropy prawie styczne (N, H_e), (N, H_{e-1}) oraz styczny (N, H_e) i prawie styczny (N, H_{e+1}) azeotrop, należy się spodziewać, że — przy stosunkowo małej zdolności rozdzielczej technicznej kolumny destylacyjnej — w odbieralniku pojawi się złożona mieszanina wszystkich wspomnianych substancji, z tym zastrzeżeniem, że procentowa zawartość składnika N będzie niewielka w porównaniu ze znacznymi ilościami przedstawicieli serii (H).

Dla uproszczenia omawiamy zjawisko tworzenia się azeotropów i mieszanin zeotropowych składnika N z jedną tylko serią (H).

Jeżeli jednak mieszanina poliazeotropowa zawiera kilka serii homologicznych, obserwujemy zjawiska bardziej skomplikowane uzależnione od wartości liczbowej dolnych części zasięgów azeotropowych składnika N z poszczególnymi seriami homologów i ich izomerów. Gdyby się zdarzyło, że dolne granice zasięgów dwóch serii są do siebie zbliżone, wówczas w odbieralniku zbierana będzie mieszanina zawierająca małą ilość N i duże ilości odpowiednich przedstawicieli obu szeregów homologicznych.

Do opisanych zjawisk, uzależnionych wyłącznie od kształtu izobar wrzenia tworzonych przez składnik N z przedstawicielami kilku szeregów homologicznych, dochodzą jeszcze inne zjawiska sprawiające, że pojawienie się w odbieralniku małych ilości składnika N zachodzi poniżej dolnej granicy największego zasięgu azeotropowego składnika N . Zjawisko to może być związane przede wszystkim z niedostateczną zdolnością rozdzielczą kolumny destylacyjnej.

W badaniach nad olejem karbolowym zauważono¹³⁾, że naftalen pojawia się w temperaturach 197—198°, a niekiedy nawet w 196°, mimo że dolne granice temperatur wrzenia azeotropów prawie

stycznych leżą w granicach 200—201° (trójskładnikowe azeotropy dodatnio-ujemne typu $[-]P, F(+)$ N): P odpowiada jednej z zasad pirydynowych wrzącej powyżej 168°, F para- lub metakrezol i N — naftalen). Ostateczne wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga wykonania uzupełniających pomiarów ebuliometrycznych.

Powszechność tworzenia się azeotropów stycznych i prawie stycznych. Zjawiska zachodzące podczas pojawienia się w odbieralniku niewielkich ilości głównego składnika destylacji są typowe również dla dowolnego innego składnika mieszaniny poliazeotropowej znajdującego się w niej w ilości nieznaczej. Zachowany być musi warunek, aby stężenia molowe (czy wagowe) przedstawicieli serii homologicznych np. (H), z którymi dany składnik tworzy azeotropy, były dostatecznie wielkie. Są one potrzebne do utworzenia stycznych lub prawie stycznych azeotropów i prawie stycznych zeotropów.

Z rozważań tych wynika, że w czasie destylacji mieszaniny poliazeotropowej tworzenie się zeotropów prawie stycznych i azeotropów stycznych i prawie stycznych jest zjawiskiem najbardziej powszechnym.

Badania Zięboraka nad azeotropowym odwadnianiem spirytusu za pomocą mieszaniny benzeno-benzynowej wykazały¹¹⁾, że azeotropy dwuskładnikowe (B, H_i), styczne lub prawie styczne, występują w przypadku mieszaniny benzenu z węglowodorami wrzącymi w granicach 93—99°, zawartymi w benzynie wąskofrakcyjnej. Azeotropy tego samego typu lecz trój- (B, E, H_i) (B, W, H_i) i czteroskładnikowe (B, E, W, H_i) powstają gdy do mieszaniny benzeno-benzynowej dodane zostaną bądź to etanol (E) bądź też woda (W) lub mieszanina obu tych substancji.

Metodyka badań natury fizykochemicznej mieszanin poliazeotropowych. Należy wziąć pod uwagę, że chociaż systematyczne badania własności mieszanin poliazeotropowych, zapoczątkowane właściwie dopiero w roku 1949²⁾, prowadzone są bez przerwy przez grupę badaczy polskich, dopiero w czasach ostatnich¹⁴⁾ naszkicowana została metodyka tych badań. Na razie jest ona przystosowana do poznania natury fizykochemicznej olejów wydzielanych ze smoły węglowej wysoko- i niskotemperaturowej.

Stosowane metody badań zostaną ogłoszone w innym artykule. Ograniczymy się tu do rozpatrzenia mieszanin poliazeotropowych odznaczających się cechami szczególnymi.

Smola wytłewna i syntyna jako mieszaniny poliazeotropowe. Nie jest naszym celem kolejne rozpatrywanie wszelkiego rodzaju mieszanin poliazeotropowych. Nie mamy dotychczas zebranego materiału doświadczalnego, aby w ogóle włączyć ten temat do naszych rozważań. Ograniczamy się do rozpatrzenia smoły węglowej niskotemperaturowej i tzw. syntyny jedynie w celu wyjaśnienia charakterystycznych różnic występujących przy porównywaniu własności wspomnianych dwóch mieszanin poliazeotropowych z własnościami smoły węglowej wysokotemperaturowej, którą zbadaliśmy bardziej szczegółowo¹⁾.

Rozpocznijmy od smoły węglowej niskotemperaturowej, którą charakteryzuje duże podobieństwo ze smołą wysokotemperaturową pod tym względem, że zawiera ona większą część serii homologicznych występujących również w smole wysokotemperaturowej, różni się jednak od tej ostatniej tym, że nie zawiera lub zawiera bardzo mało aromatyków dwupierścieniowych (Ar_2) oraz, że nie znajdujemy w niej głównego lub głównych składników destylacji. Poza tym znajdujemy zwłaszcza w niższej wrzących frakcjach smoły niskotemperaturowej tak znaczną ilość olefin, że nie można pominąć ich wpływu na przebieg destylacji samej smoły i wydzielonych z niej frakcji, zwłaszcza zebranych w obszarze temperatur niskich. Rozpoczęte badania podstawowe nad smołą węglową niskotemperaturową są w toku i na razie ogłoszono niewiele w tej dziedzinie¹⁵⁾.

Z badań tych wynika, że serie węglowodorów (H), (Ar) i (O) gdzie symbol O odpowiada serii olefinowej, mają tendencję do tworzenia mieszaniny azeotropów dodatnich trójskładnikowych (Ar_i, O_i, H_i) z możliwością jednoczesnego występowania azeotropów dwuskładnikowych (Ar_i, H_i) (Ar_i, O_i) oraz (H_i, O_i). Ponieważ w obszarze temperatur, w których wrą wspomniane azeotropy w destylacie, znajdujemy pewne ilości fenolu i jego pochodnych (F) oraz zasad pirydynowych (P) i amin aromatycznych (Am), występowanie różnorodnych azeotropów dodatnio-ujemnych staje się również możliwe. Typy tych azeotropów są podobne do wykrytych w niższych frakcjach (do 250°) smoły wysokotemperaturowej, z prawdopodobieństwem tworzenia azeotropów cztero- a nawet pięcioskładnikowych typu $[(-)P, F(+), Ar_i, O_i, H_i]$. Ta ostatnia możliwość wypływa z łatwości tworzenia się azeotropów typu (Ar, O_i, H_i).

Syntyna jest innym bardzo ciekawym przykładem mieszaniny, w której poliazeotropowy charakter zaznacza się w bardzo małym stopniu głównie z powodu tego, że jedyną możliwością stworzenia się azeotropów dwuskładnikowych (H_i, O_i) jest obecność olefin (O), z którymi azeotropy tworzą poszczególne węglowodory nasycone serii (H). Zasięgi typu $Z_{H_i}(O)$ odznaczają się nieznaczną wielkością obniżenia azeotropowego. Wskutek tego temperatury wrzenia azeotropów (H_i, O_i) różnią się bardzo nieznacznie od temperatury wrzenia t_{H_i} przedstawiciela parafin H_i .

Osobliwością szczególnie ciekawą syntyny jest to, że zawiera ona w przeważającej ilości normalne parafiny, które — począwszy od heksanu kończąc co najmniej na dodekanie — są głównymi składnikami destylacji. Izomeryczne parafiny, zawierające od sześciu do dwunastu atomów węgla, występują w stosunkowo mniejszych stężeniach. Ponieważ izomery tworzą z parafinami normalnymi mieszaniny zeotropowe, frakcjonowana destylacja doprowadza do otrzymania szeregu pułapów, a więc poziomów odpowiadających destylacji normalnych węglowodorów. Obecność izomerów normalnych parafin sprawia, że na początku każdego poziomu odpowiadającego temperaturze wrzenia normalnego węglowodoru parafinowego destylują się izomery w cokolwiek niższej temperaturze wrzenia, gdyż są zanieczyszczone małą ilością olefin, z którymi tworzą azeotropy o bardzo małych — jak to wspomniano — obniżeniach azeotropowych.

Osobliwość tę uzupełnić należy przez jeszcze inną. Mianowicie izomeryczne parafiny, wrzące w temperaturach niższych od normalnych, tworzą z olefinami azeotropy. Sprawia to, że frakcje przejściowe, znajdujące się pomiędzy dwoma poziomami, zawierają nieco większe procentowe ilości olefin niż w obszarze pułapów, a więc poziomów odpowiadających destylacji normalnych węglowodorów.

Z podanego opisu wynika, że frakcjonowana destylacja mogła być zaliczona do typu zeotropowej, gdyby nie seria olefin (O), które nadają jej charakter zeotropowo-poliazeotropowy. Malejące wraz ze wzrostem temperatury wrzenia syntyny stężenia molowe olefin oraz malejące wartości zasięgów azeotropowych $Z_{H_i}(O)$ sprawiają, że w miarę przechodzenia od frakcji niskowrzących do wysokowrzących wpływ obecności azeotropów maleje. W niskich temperaturach natomiast zasięgi azeotropowe $Z_{H_i}(O)$ wzrastają co sprawia, że wpływ wywierany przez obecność azeotropów również wzrasta. Jednoczesne występowanie zeotropów nie traci na swym znaczeniu, zwłaszcza gdy przechodzimy do skroplonych gazów otrzymywanych w syntezie Fischera-Tropscha.

G ł ó w n e s k ł a d n i k i k r y s t a l i z a c j i. Podczas destylacji podstawowych surowców organicznych obserwujemy znacznie częściej tworzenie przez składniki eutektyków niż roztworów stałych. Jest rzeczą ważną wyzyskanie wszystkich niedawno sformułowanych uogólnień teoretycznych¹⁶⁾ w odniesieniu do eutektyków i polieutektyków, zwłaszcza tworzonych przez substancje do siebie podobne oraz stosowanie metodyki badań kriometrycznych w celu zbadania próbek odbieranych w czasie frakcjonowanej destylacji tego czy innego surowca organicznego. W pewnych szczególnych przypadkach celowe jest przekryształizowanie próbki z odpowiedniego rozpuszczalnika np. z metanolu, etanolu, benzenu itp., aby usunąć z próbki produkty oleiste ciekłe, niezdolne do krystalizacji lub krzepnące w niskich temperaturach w postaci szklistej bezpostaciowej masy^{1, 17)}.

Gdy badaniu poddawane są mieszaniny zasad pirydynowych lub chinolinowych, celowe jest również wykonywanie pomiarów kriometrycznych z tą różnicą, że zamiast badać wolne zasady badamy ich odwodnione chlorowodoriki. Ostatnio zastosowano tę metodę¹⁸⁾ w celu ostatecznego opracowania stosunkowo dogodnych i tanich metod rozdzielania większości wspomnianych zasad.

Stosowanie metody kriometrycznej skłania do posługiwania się pojęciem **g ł ó w n e g o s k ł a d n i k a k r y s t a l i z a c j i**. Nazywamy tak ten składnik, który znajduje się w mieszaninie w takim nadmiarze (w porównaniu z innymi substancjami znajdującymi się w próbce), że może utworzyć układ eutektyczny (lub polieutektyczny) z pozostałymi składnikami mieszaniny i pozostawać w pewnym nadmiarze. Znaczy to, że podczas oziębiania jest on zdolny do wykryształizowania się w stanie dostatecznie czystym przed kolejnym wykryształizowaniem się eutektyków dwu- trój- i w ogóle wieloskładnikowych.

Na kilku przykładach¹⁷⁾ wykazano, jakie znaczenie praktyczne ma należyte wyzyskanie tej prostej metody i jak ważne jest prawidłowe wyciąganie wniosków z zaobserwowanych zjawisk, aby uniknąć

błędów popełnianych często w przeszłości, a niezadko spotykanych nawet w chwili obecnej.

Równoległe, połączone ze sobą badania przebiegu frakcjonowanej destylacji oraz charakteru krzywych uzyskiwanych w wyniku pomiarów kriometrycznych doprowadzają do wyciągania wniosków dotyczących teoretycznie możliwego uzysku w stanie technicznej czystości tego lub innego składnika z frakcji odebranych w granicach, w których składnik ten jest składnikiem głównym krystalizacji^{1, 17)}.

Trudności wynikające w przypadkach tworzenia się roztworów stałych. Aczkolwiek tworzenie się roztworów stałych spotyka się stosunkowo rzadziej niż eutektyków, uwaga wykonywanego badania ogólnych własności podstawowych surowców ciekłych powinna być skierowana na to, aby udowodnić, czy układ należy do eutektycznych lub polieutektycznych, czy równorzędnie tworzą się roztwory stałe lub też eutektyki roztworów stałych. Aczkolwiek podstawy teoretyczne podobnych układów są rozpatrzone w chemii fizycznej z dokładnością nie budzącą żadnych wątpliwości, w praktyce napotykamy często nie małe trudności w dokładnym sprecyzowaniu kolejnych zjawisk towarzyszących stopniowemu krzepnięciu każdej z prób, pobranych w czasie frakcjonowanej destylacji wieloskładnikowej mieszaniny, jaką są surowce organiczne.

Trudności te powstają głównie wskutek tego, że postacie krzywych odpowiadających równowagom fazowym ciecz-faza (lub fazy) stałe są niejednokrotnie dość skomplikowane. Wielokrotnie podobne układy nie były dotychczas badane lub badania te nie doprowadzały do jasnego obrazu całokształtu zachodzących zjawisk.

Nie jest tematem tego artykułu szczegółowe rozwijanie tego zagadnienia. Jednakże konieczne są dalsze liczne badania podstawowe, aby można było dać sformułowanie ogólnych metod możliwych do stosowania w każdym poszczególnym przypadku. Ograniczymy się do ostrzeżenia przed wyciąganiem wniosków lub uogólnień na podstawie niedostatecznie dokładnego zbadania układów. Dotyczy to nie tylko przypadków tworzenia się roztworów stałych, ale również układów polieutektycznych.

Jeżeli chodzi o nasz zespół, to część jego członków wykonywała prace nad wydzielaniem i oczyszczaniem antracenu i karbazolu^{1, 19)}, nad zbadaniem roztworów stałych tworzonych przez naftalen i tio-naften. Wypowiadano też²⁰⁾ poglądy dotyczące stopniowych przejść od eutektyków do roztworów stałych i ponownie do eutektyków. Dotyczyło to serii układów dwuskładnikowych (A_n, A_i)_{st} lub (B_n, A_i)_{st} w oparciu o założenie, że ma się do czynienia z serią (A) homologów i ich izomerów oraz, że A_n (lub B_n) jest jednym ze środkowych przedstawicieli serii (A); B_n wskazuje na to że ma się na uwadze układy, dwuskładnikowe, utworzone przez przedstawicieli serii (A) oraz substancję B nie należącą do serii (A)²⁰⁾

Podstawowe surowce organiczne jako mieszaniny poliazeotropowe i polieutektyczne. Rzut oka na całość przebytej drogi poznawczej naszego zespołu w odniesieniu do surowców organicznych ciekłych doprowadza do wniosku, że surowce te

w olbrzymiej większości mogą być rozpatrywane jako mieszaniny poliazeotropowe i polieutektyczne. Jak wspomniano, równorzędnie mogą też występować liczne zeotropy. Wreszcie są liczne przypadki zeotropowej destylacji powstałych azeotropów. Nazywając daną mieszaninę polieutektyczną nie wykluczamy tworzenia się roztworów stałych substancji indywidualnych i ich eutektyków, powstających wskutek występowania luk rozpuszczalności składników podczas tworzenia się roztworów stałych.

Zastosowania praktyczne. Nie wspominamy o wynikach praktycznych uzyskanych dotychczas przez nasz zespół. O tym pisaliśmy mniej lub bardziej szczegółowo w publikacjach poświęconych całości zagadnienia¹⁾.

W dziesiątą rocznicę naszych prac zbiorowych staje przed nami zagadnienie dokonania analizy retrospektywnej zarówno osiągnięć jak też wciąż jeszcze niezapełnionych luk. Jest to celowe, gdyż prowadzi do racjonalnego dalszego rozwoju prac badawczych oraz do wnikliwego porównania z osiągnięciami innych badaczy pracujących w tej lub pokrewnych dziedzinach.

Zestawienie treści

1. Przedstawiono podstawy, na których rozwijała się w ciągu ostatnich lat praca badawcza naszego zespołu. Celem tych badań było poznanie natury fizykochemicznej podstawowych surowców organicznych.

2. Udowodniono, że większość surowców organicznych ciekłych to mieszaniny poliazeotropowe, gdyż zawierają one co najmniej dwie, zazwyczaj zaś większą liczbę serii homologów i ich izomerów.

3. Olbrzymia większość frakcji, otrzymywanych podczas frakcjonowanej destylacji surowców organicznych tworzy układy eutektyczne lub polieutektyczne. Nie jest jednak rzadkością tworzenie się roztworów stałych.

4. Przytoczono wprowadzone definicje: a) układu i mieszaniny poliazeotropowej; b) zasięgów azeotropowych czynnika w stosunku do serii homologów i ich izomerów oraz azeotropów w stosunku do serii azeotropów; c) składnika głównego destylacji i krystalizacji; d) pułapu azeotropowego; e) azeotropów stycznych i zeotropów prawie stycznych określających dolną i górną granicę odpowiednich zasięgów azeotropowych; f) podziału układów poliazeotropowych na doskonałe i niedoskonałe.

5. Porównano podstawowe różnice trzech surowców organicznych: a) smoły węglowej wysokotemperaturowej; b) — niskotemperaturowej; c) syntyny otrzymywanej przez syntezę Fischera i Tropscha.

6. Omówiono zmiany wywołane przez występowanie nie jednego, lecz większej liczby głównych składników destylacji, wykazując na przykładzie syntyny charakterystyczne cechy tego układu.

Literatura

1. W. Świętosławski, *Fizykochemia Smoły Węglowej*, Warszawa, 1956.
2. W. Świętosławski, *Azeotropia i Poliazeotropia*, Warszawa 1957.
3. W. Świętosławski, *Wiadomości Chem.*, 9, 531 (1955).
4. W. Świętosławski, *Z. prikl. Chim*, 29, 1465 (1956).
5. W. Świętosławski, *The Review, Polisch. Acad. Sci.*, 1, 21 (1956).

6. L. H. Hosley, *Anal. Chem.* **19**, 588—600 (1947), *ibid.*, **81**, 831 (1949) *Azeotropic Data*, *Am. Chem. Soc.*, Washington 1952.
7. W. Świętosławski, *Przem. Chem.*, **30**, 363 (1951) *Bull. Soc. Chim. Belge*, **62**, 10 (1953).
8. W. Świętosławski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **1**, 3, 66 (1953); *Roczniki Chem.*, **26**, 605 (1953).
9. W. Świętosławski, *The Review. Polish Acad. Sci.* **1**, 23 (1956).
10. W. Malesiński, *Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III*, **4**, 295, 303, 365, 371 (1956).
11. K. Zięborak, *Prace Główn. Instytutu Chemii Przemysłowej*, nr 1, Warszawa (1951); W. Świętosławski, *Bull. Acad. Polonaise Sci.*, **1950A**, 19, 29.
12. K. Zięborak i A. Galska (*w druku*).
13. Z. Lisicki, (*w druku*).
14. W. Świętosławski, *Bull. Acad. Polonaise Sci. Cl. III*, **2**, 491 (1954).
15. J. Górzynska, H. Majewska, J. Werle, *Przem. Chem.*, **11**, 575 (1955).
16. W. Malesiński, *Bull. Acad. Polonaise Sci. Cl. III*, **3**, 51 (1955).
17. T. Gruberski, (*w druku*).
18. D. Rostafińska, (*w druku*).
19. J. Górzynska, *Przem. Chem.*, **33**, 411 (1954).
20. W. Świętosławski, *Roczniki Chem.*, **23**, 1, 7 (1949).

Статья содержит общий обзор работ коллектива за время с 1947 г. по 1957 г. Главной темой этих исследований было физико-химическое изучение основных органических материалов.

В итоге было обнаружено что почти все сырьевые материалы являются полиазеотропными смесями, так как при их фракционированной перегонке образуются многочисленные азеотропы вследствие того, что в сырье находятся два, три, а зачастую и большее количество серий гомологов и их изомеров.

Большинство органических жидких сырьевых материалов является также и полиэвтектическими смесями. В некоторых случаях при кристаллизации отдельных фракций образуются твердые растворы.

Исследования в указанном направлении были связаны с необходимостью введения новых терминов, а именно: а) полиазеотропные системы, содержащие один ряд гомологов и их изомеров, и полиазеотропные смеси; б) азеотропные пределы: $Z_A(H)$ для агента А по отношению к серии (H) гомологов и их изомеров; $Z_{A,B}(B,H)$ для азеотропа (A,B) по отношению к серии двухкомпонентных бинарных положительных азеотропов (B,H_i); $Z_{A,B,C}(B,C,H)$ для трехкомпонентного положительного азеотропа (A,B,C) по отношению к серии (B,C,H_i); в) главные агенты дистилляции и кристаллизации; г) азеотропная предельная линия; д) касательные или почти касательные азеотропы и почти касательные зеотропы, ограничивающие нижнюю границу азеотропных пределов; е) идеальные и неидеальные эвтектики.

Наиболее типичные различия физико-химических свойств найдены для трех полиазеотропных систем: высокотемпературной и низкотемпературной каменноугольных смол и синтина, получаемого синтетически по Фишеру и Тропшу. Первая из упомянутых жидкостей характери-

зуется содержанием нафталина (и нескольких других кипящих при более высокой температуре веществ), который одновременно является главным компонентом перегонки и кристаллизации. Низкотемпературная смола отличается тем, что в ней нет главного компонента дистилляции. Синтин содержит ряд n-парафинов, являющихся главными компонентами дистилляции. Каждый из парафинов образует зеотропную смесь со своими изомерами, а все парафины образуют азеотропы с узкими азеотропными пределами с олефинами.

В заключение излагается дистилляционно-криометрический метод изучения различных фракций каменноугольной смолы и выделяемых из этих фракций оснований.

1. The principles of development of the experimental and theoretical research carried out during the last ten years are given. The purpose of these investigations consisted in examining the physicochemical nature of basic organic raw materials.

2. It has been found that the liquid organic raw materials are chiefly typical polyazeotropic mixtures, as they contain at least two, mostly a larger number, of a series of homologues and their isomers.

3. The fractions obtained by fractional distillation of organic raw materials are mainly typical polyeutectic mixtures. In some cases the formation of solid solutions takes place.

4. The following definitions are given: (a) polyazeotropic systems and mixtures; (b) azeotropic ranges $Z_A(H)$ of agent A in relation to a series of homologues and their isomers, as well as — azeotropic ranges $Z_{A,B}(B,H)$ and $Z_{A,B,C}(B,C,H)$ of azeotropes (A,B) or (A,B,C) in relation to the series (B,H_i) and (B,C,H_i) of azeotropes formed by agents B and C with the same series (H) of homologues; (c) main distillation and crystallization components; (d) azeotropic ceiling line; (e) tangent or almost tangent azeotropes and almost tangent zeotropes, which constitute the lowest and the highest limits of the respective azeotropic ranges; (f) definition of ideal and non-ideal polyazeotropic systems (table 1).

5. The most typical differences have been shown in properties of the three following organic raw materials: (a) medium boiling fraction of high temperature coal tar, (b) medium boiling fraction of low temperature coal tar, (c) synthine (fraction of Fischer and Tropsch synthesis). The first are characterized by the presence of naphthalene which is the main component of distillation as well as of crystallization. In the second raw material no main distillation component was found. The third — contains a relatively large number of normal paraffins each of them being a main distillation component and each forming typical zeotropic mixtures with one another. The behaviour of isomeric paraffins is also that of typical zeotropes in the mixture with normal paraffins. The olefines are the only components which form azeotropes with the respective normal and isomeric paraffins. This is the reason why synthine may be called zeotropic-azeotropic mixture.

6. The application of a combined fractional distillation and cryometric method has been described. In this case each of the numerous fractions collected is usually submitted to a cryometric examination.

Eugeniusz Berger

(1882 — 1952)

Spośród naukowców, którzy współdziałali w rozbudowie i okrzepnięciu Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, na wdzięczną pamięć zasługuje mgr inż. Eugeniusz Berger, kierownik Katedry Technologii Nieorganicznej.

Eugeniusz Berger, urodzony w Warszawie w grudniu 1882 r., ukończył szkołę realną w Warszawie i Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Studia akademickie odbywał w burzliwym okresie wstrząsów rewolucyjnych, wskutek czego dyplom

inżyniera otrzymał dopiero w r. 1907. W okresie od 1910 do 1915 r. był asystentem Zakładu Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej. W czasie pierwszej wojny światowej pracował w kilku fabrykach chemicznych w Rosji. Po powrocie do kraju, we wrześniu 1918 r., zajmował kolejno stanowiska referenta, później kierownika Wydziału Gazowego Departamentu Uzbrojenia, stanowiska szefa Wydziału Chemiczno-Gazowego, a wreszcie kierownika Centrali Badań Laboratoryjnych w tymże Departamencie.

97
179