E674

Magyar Kémikusok Lapja

E674 M4

MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁR

1

MKL. VII. ÉVFOLYAM 1. SZÁM 1—32. OLDAL BUDAPEST, 1952. JANUÁR

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

Dr. Polinszky Károly: Tudományos kutatás és vegyészképzés vegyiparunk szolgálatában a veszprémi tapasztalatok alapján 1

Szádeczky Elemér: A geokémia szerepe a korszerű ásványi nyersanyagkutatásban 14

Beszámoló a papírkromatográfiai ankétról 24

H. Regler: Új laboratóriumi és ipari üvegkészülékek 27

Содержание:

Каролъ Полинский: Научные исследования и подготовка химиков на службе у химической промышленности на основе опыта Веспрема 1

Элемер Садецки: Роль геохимии в современных поисках минеральных полезных ископаемых 14

Отчет о совещании по бумажной хроматографии 24

Х. Реглер: Новые стеклянные приборы в промышленностиби лаборатории 27

Inhalt:

Karl Polinszky: Die wissenschaftliche Forschung und die Chemikerausbildung im Dienste unserer chemischen Industrie auf Grund der Erfahrungen in Veszprém 1

Elemér Szádeczky: Die Rolle der Geochemie in der modernen Forschung nach mineralischen Rohstoffen 14

Bericht über die papierchromatographische Tagung 24

H. Regler: Neue Glasapparaturen für Labor und Technik 27

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.

Megjelenik havonta.

Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.

Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

1952. VII. évfolyam

Magyar Kémikusok Lapja

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

☆

MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE,
MINT A MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI EGYESÜLETEK SZÖVETSÉGE TAGJÁNAK LAPJA

TARTALOMJEGYZÉK

A

Aixinger István:
Ásványolajtermékek korszerű krakkolása 108

Apor Dénes:
Víz összkeménységének titrimetrikus meghatározása dinátriumetilendiamintetraacetát oldattal 62
Alkotmányunk ünnepe, vegyipari kutatásunk ünnepe 257

B

Baicz István:
A hazai elektrolitikus nátronlúggyártás műszaki és gazdasági kérdései 36

Balla Béla:
Hazai fluor-gazdálkodásunk időszerű kérdései 97
Hozzászólások 221

Balla Béla, Majdik Ferenc:
A foszfát-műtrágya ipar új eljárásai, különös tekintettel a nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozására 49
Hozzászólások 224

Bartha Lajos:
A péti só összes nitrogéntartalmának meghatározásáról 94

Bartha Zoltán:
Műkaucsuk féleségek feldolgozásának különleges szempontjai 174

Bács László és *Zádor György:*
Gipszből történő kénsavgyártás 339

Bálint István:
A dolomit feldolgozás hazai lehetőségeinek kérdése 207

Báthory József:
Normál szénhidrogének előállítása karbamidos extraktív kristályosítással ... 251

Bátori Márta és *Ambrus Győző:*
Saválló fenolalapú műanyag alkalmazása a vegyiparban 122

Berty József és *Markó László:*
Alkoholok közvetlen szintézise olefinekből szénmonoxid hidrogén gázeleggyel.. 352

Berty József és *Pallai Iván:*
Szerves alapanyagok előállítása telítetlen szénhidrogénekből és szintézis gázból 69

Bordás Sándor:
Foglalkozási eredetű mérgezések és azok elhárítása 136

Bordás Sándor:
A trikrezilfoszfát és Hígosan mérgező hatása 381

Borsodi Lóránt:
Fémek ragasztása műgyantákkal 154

Bruckner Zoltán:
Kaucsuk helyettesítése műkaucsukkal.. 169

C

Clauder Ottó:
A mellékvesekéreg hormonjai 194

D

Davida Leóné:
Hogyan érvényesül a kémiatanításban a gondolkodásra való nevelés 91

Domony András:
Könnyűfémek korróziója 83

Dullien Ferenc:
A Raman-spektroszkópia és jelentősége a molekulaszerkezet kutatásban 326

E

Egyesületi hírek .. 64, 95, 192, 224, 288, 320

F

Farkas Péter:
Olajellennyomású-tömszelencés autokláv használata 213

Fodor Gábor:
A kortizon kémiája 143

G

A második vegyipari Gazda-ankét 115

Gráf László:
Kőolajemulziók jelentősége, keletkezése és bontása vegyszerrel nagy hőmérsékleten nyomással 235

H

Halmi Gábor:
A melamin gyártása és felhasználása a műanyagiparban 334

Haskó Lajos:
Német Demokratikus Köztársaság vegyiparának ötéves terve 216

Hegedüs Tibor:
Az 1951. évi vegyészeti Sztálin-díjasok 306

Hidi Péter és *Inzeltné, Gerber Edit dr.:*
Megjegyzések a metilaminek és ammónia egymás melletti meghatározásához 316
Honti György:
Nehézvegyipari üzemek energiagazdálkodása 300

K

Kerényi István:
Adatok az ampullaüvegek alkálileadásának vizsgálatához 277
Krámli András:
Adatok a D_3 vitamin kérdéséhez 148
Krausse, Erich:
Különleges centrifugák alkalmazása a vegyiparban 232
Krisztinkovich Béla:
A pneumatikgyártás különleges problémái 434
Kérdés — felelet 287
Kossuth-díjasaink beszámolója 161
Könyvismertetés 159, 383

L

Landa, Sztaniszlav:
Motorhajtóanyagok előállítása hidrogénezéssel 226
László Ilona:
Szintetikus kaucsuk előállítása emulziós polimerizációval 185
Lengyel Béla, Schneer Anna és *Csákvári Béla:*
Ipari vizek előkészítésének mészszükségletéről 117
Lengyel Tamás és *Salusinszky László:*
Nafténsav előállítása és felhasználása . 217
A lengyel vegyipar 6 éves terve 78

M

Macskásy Hugó:
Butadién polimerizációs módszerek alkáli fémekkel 182
Marton József és *Pásztory Imre:*
Rézkatalizátorok öregedésének vizsgálata nitrobenzol gőzfázisú redukciójánál.... 321
Matolcsy Kálmán:
Ecetsav pirolízis kinetikájának elméleti vizsgálata üzemi adatok alapján 357
Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségének III. közgyűlése . 225
Műszaki szemle 64, 159, 288, 318, 352

N

Nádor Károly:
Szterinmodellek 198
Németh Tibor:
Vas és acél korróziója 88

O

ifj. Oltay Ernő:
Alkilszulfonátok előállítása szulfoklórozással magyarországi ásványolajalapon.. 258

P

Papírkromatográfiai ankét beszámolója 24
Péter Ferenc és *Merényi Armand:*
Vízmeghatározás Karl Fischer reagenssel 281
Polinszky Károly:
Tudományos kutatás és vegyészképzés vegyiparunk szolgálatában a veszprémi tapasztalatok alapján 1
Hozzászólás 130
Proszt János, Lipovetz Iván, Nagy József:
Szilikonok előállítása alkoxiszilánokból I. 347
II. 373
Pályázati felhívások 128

R

Regler H.:
Új laboratóriumi és ipari üvegkészülékek 27
Retezár Árpád:
Hazai tőzegeink felhasználásának lehetőségei 43
Romwalter Alfréd:
Szénhamuapasztó kísérletek népgazdasági vonatkozásai 333

S

Sasvári Kálmán és *Demjén Zoltán:*
Magnézium katódájú elektronsokszorozó alkalmazása ultraibolya színképvonalak erősségének mérésére 310
Sattler Tamás:
Az 1951. évi vegyészkongresszus után, új feladatok előtt..... 33
Schrodt István:
Melegátszármaztatás csöveken belül és azokon kívül áramló légnemű és csepp-folyós folyadékok között 241

Sz

Szabó Gergely:
A szerves vegyipar fejlesztésének irányai 289
Szabó Károly:
A szerves kémia növekvő szerepe a növényvédelemben. II. 80
Szádeczky Elemér:
A geokémia szerepe a korszerű ásványi nyersanyagkutatásban 14
Szarvas Pál:
A „Szervetlen Kémiai Praktikum" jelentősége vegyészképzésünkben 158
Szekeres László:
Mono-, di- és trimetilamin meghatározása egymás mellett 205
Szovjet-magyar barátság hónapja 65

T

Tarján Gusztáv:
A hidrociklon elmélete és alkalmazása a gyakorlatban 267
Hozzászólás 345
Tuzson Pál:
Növényi szteroidok 150

V

Valkó Endre:
Mit várunk a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségének közgyűlésétől? 129

Vándor József:
Butadién termelésének lehetőségei hazai nyersanyagviszonyok figyelembevételével 164
A vegyészkongresszuson résztvett szovjet delegáció beszámolója 193

Volfkovics Sz. N.:
Szervetlen műtrágyák előállításának útjai 66
Hozzászólások 219

Z

Zakar Pál:
Az ásványolajbitumen 365

Zöllner Gyula, Bálint György és *Marton József:*
Etilbenzol képződés vizsgálata 360

VII. évfolyam, 1. szám. 1952. január 5

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

Tudományos kutatás és vegyészképzés vegyiparunk szolgálatában a veszprémi tapasztalatok alapján

DR. POLINSZKY KÁROLY *

Tisztelt Kongresszus!

A tudomány jelentősége a szocializmus és kommunizmus építésének időszakában összehasonlíthatatlanul nagyobb, mint minden eddigi társadalmi rendszerben. Ezzel kapcsolatban szeretnék itt hivatkozni Micsurinra, aki megállapította, hogy: „Az ember felülmúlhatja és kell is, hogy felülmúlja a természetet, nem várhatunk könyöradományt a természettől, feladatunk: elvenni tőle azt, amit akarunk".

Lenin már a Nagy Októberi Szocialista Forradalom első hónapjaiban rámutatott a tudomány óriási jelentőségére a szocialista forradalom szempontjából, az orosz ipar és az orosz mezőgazdaság átalakítása és nagyarányú fejlesztése szempontjából. Közismertek Lenin erre vonatkozó tézisei és közismertek azok az intézkedések is, amelyeket a szovjet kormány a forradalom legelső hónapjaitól kezdve szakadatlanul tett a tudomány fejlesztése és felvirágoztatása érdekében és a tudomány embereinek a tudomány műveléséhez szükséges anyagi eszközök biztosítása és a tudósok munkájának anyagi és erkölcsi elismerése érdekében.

Lenin és Sztálin tanítványa, Rákosi elvtárs is több alkalommal hangsúlyozta a tudomány jelentőségét a szocialista építés szempontjából, és emlékeztetni szeretném Önöket azokra a megnyilatkozásokra, melyeket a Párt vezetői, főként Gerő és Révai elvtársak ugyanebben a vonatkozásban tettek. Éppen ezért épült ki a Párt útmutatása nyomán hazánkban a tudományos kutató intézetek széles hálózata. Hazánk a tudományos kutató munka felvirágzására minden lehetőséget megad, ezekben az intézetekben bőkezűen gondoskodnak a tudomány embereiről és a meglévő egyetemek bővítésével és új egyetemek létesítésével egyre növekvő iramban folyik a tudomány legmagasabb fokon való terjesztése és az új tudományos és műszaki káderek képzése. Egyetemeinken tanulóifjúságunk, szakember utánpótlásunk az ötéves terv során megsokszorozódik, és az ötéves terv utolsó évében hozzávetőleg eléri az 57 000-es létszámot.

Ebben a keretben került sor a Veszprémi Tudományos Intézmények, nevezetesen a Veszprémi Vegyipari Egyetem, a Nehézvegyipari Kutató Intézet és a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet létrehozására. Ezzel Budapest, Szeged, Debrecen és Pécs mellett új kémiai tudományos centrum keletkezett hazánkban. A veszprémi tudományos gócpont profilja a nehézvegyipar. Ez azt jelenti, hogy a szervetlen vegyipari, az ásványolaj- és szénkémiai, a szilikátkémiai és elektrokémiai iparágak ipari tudományos kutatása és az iparágak mérnökeinek képzése zömmel Veszprémbe tolódott át, azaz helyesebben valójában Veszprémben teremtődött meg. Ez a tény egyszersmind meghatározza a Veszprémi Tudományos Intézmények jelentőségét az egész népgazdaság szempontjából. Veszprém dunántúli kis város, és ebben a dunántúli kis városban a tudományos intézmények jelenléte a szocialista kultúrforradalom szempontjából, és a város és az egész megye szempontjából is elég fontos tényező.

Veszprém csak egy láncszem abból a hosszú láncból, amely az új kutató intézeti hálózatot és felsőoktatási rendszert jelképezi; néhány lokális jelentőségű kérdéstől eltekintve Veszprémben semmiféle különleges helyzet, jelenség vagy probléma nincs, és így a veszprémi helyzet, a veszprémi jelenségek és tapasztalatok nagyjában — egészében visszatükrözik az egész magyar tudományos kutatást, pontosabban az ipari kutatás és az egyetemi oktatás egészét. Így tehát engedjék meg, hogy veszprémi tapasztalatainkat ismertessem, és problémáink közül azokat, amelyek országos viszonylatban is fellelhetők, megvitatásra elmondjam.

Természetesen az anyag igen nagy és ezért ebből három kérdés-csoportot ragadok ki, mégpedig:

I. A tudomány és gyakorlat egységét.
II. A tudományos káderek kérdéseit.
III. Tudományos életünk néhány szervezeti kérdését.

I.

Ezt a témakört három kérdés-csoportban kívánom tárgyalni. Ezek:

1. A témaválasztás;
2. a tervszerűség, és végül
3. a kutató és oktató munka eredményei gyakorlati alkalmazásának kérdései.

Az első megbeszélendő kérdés a *témaválasztás* kérdése. Gerő elvtárs 1948-ban a Tudományos Tanács

* Nehézvegyipari Kutató Intézet Veszprém — Veszprémi Vegyipari Egyetem.

megalakulásakor mondott beszédében világosan kitűzte a feladatot: „Nekünk... olyan tudományra van szükségünk, mely mélyen belenyúl az életbe, mely megteremti a maga alapjait a mi szocialista üzemeinkben, a mezőgazdaságban, mely nem zárkózik el ötéves tervünk problémáitól, hanem ellenkezőleg, döntő feladatának tekinti ötéves tervünk, tízéves villamosítási és öntözési tervünk megvalósításában, országunk felemelkedésében való hathatós közreműködést".

A helyes témaválasztás élő, eleven kapcsolatot kíván az ipar specialistái és a kutató intézetek, valamint az egyetemek között. A Nehézvegyipari Kutató Intézet megalakulásakor ezeknek a kapcsolatoknak a hiánya miatt — mely akkor még természetszerű volt — számos olyan témával kezdett dolgozni, amelyek kis jelentőségűek voltak, vagy amelyek gyakorlati felhasználására nem került sor. A kiválasztott témák között nem szerepeltek kellő súllyal fontos és nagyjelentőségű témák, és csak jelentős késéssel kezdhettünk ezekhez.

A sokoldalú kapcsolatra azért is szükségünk van, mivel rendszerint nemcsak arról van szó, hogy bizonyos meghatározott, szűken és szorosan megfogalmazott eljárás kidolgozását kell egy kutató intézetnek vállalnia, hanem arról is, hogy ki kell választania sok lehetséges közül a legmegfelelőbb eljárást, amelyet aztán ki kell részleteiben dolgoznia.

Így pl. a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet a földgáz kémiai felhasználására vonatkozó eljárások kidolgozását vállalta; hogy a sok lehetséges útból a mi viszonyaink közül végül is melyik a legmegfelelőbb, az — a kutatási téma megválasztása — hosszú és fáradságos munka eredménye volt, mely annakidején csaknem egy évig tartott. De ha már egyszer eldőlt a technológiai út, ha már egyszer elhatározódott, hogy a kidolgozandó eljárás nagyüzemi megvalósításra kerül, akkor ez megköveteli, hogy ezeket a Magyarországon soha nem létezett eljárásokat az egyetemi oktatás is témájául válassza, hisz a létesített nagyüzem leendő mérnökeit ezzel a tudással fel kell vértezni.

Ez az élő, eleven kapcsolat, melyről beszéltünk, alapvető feltétele a helyes témaválasztásnak, az üresjárások és az öncélú kutatások, valamint oktatások elkerülésére. A helyes témaválasztáson múlik alapjaiban a tudomány és a gyakorlat egysége, a helyes témaválasztáson múlik, hogy a tudomány eredményei előreviszik-e a népgazdaságot, és másfelől, hogy a népgazdaság előre viszi-e a tudományt. Természetesen az ipar irányító felső szervei, a Minisztérium és a Tervhivatal, valamint a Tudományos Akadémia a tematikai irányok megszabásával kell, hogy elősegítsék a kutató intézetek és egyetemek témaválasztásának előbb röviden vázolt munkáját.

A témaválasztás megtárgyalása után a tervszerűségről kívánok néhány szót szólni.

A tervszerűség megítélésünk szerint alapjában véve két dolgot jelent. Egyrészt a javasolt téma összhangba hozását a népgazdasági tervvel, másrészt magának a tudományos munkának, a tudományos munka lebonyolításának megtervezését. Hevesi elvtárs egy évvel ezelőtt az Akadémiai Nagyhéten tartott előadásában feldolgozta ennek a kérdésnek számos elméleti és gyakorlati vonatkozását. A kérdés lényegében már eldőlt, nálunk Magyarországon ma már nem vitatkozunk azon, hogy a tudományos kutatás és oktatás megtervezhető-e, összhangba hozható-e, vagy kell-e összhangba hozni a népgazdasági tervvel, hogy a tudományos kutató vagy oktató saját munkája sikeres lebonyolításának érdekében kell-e, hogy tervet készítsenek. Ez a tervszerűség a szocialista tudomány jellegzetessége, és sajátos következménye a szocialista gazdasági rendnek, amelyben a kapitalizmus anarchiájával szemben a tervszerűség uralkodik. Minden eddigi tapasztalat, melyet Veszprémben szereztünk, azt mutatja, mind az ipari kutatás, mind pedig a vegyészmérnöki tudományok oktatása terén, hogy a tudományos munka megtervezése lehetséges és szükséges, és azt eredményes munkánál elengedhetetlennek tartjuk. Ha most mégis felvetjük a tervszerűség kérdését, akkor ezzel nem azt akarjuk elérni, hogy veszprémi tapasztalatok alapján újra bebizonyítsuk ennek szükségességét és hasznosságát mind a népgazdaság, mind pedig a tudományos alkotó munka szempontjából, hanem ezáltal a tudományos munka tervezésének néhány aktuális részletkérdésére kívánjuk felhívni a figyelmet.

a) Beszéljünk először a *tervszerűség kérdéséről*. Azt mondottam az előbb, hogy tervszerűségen egyrészt a tudományos munka tervezésének a népgazdasági tervvel való összehangolását értjük. Ez feltétlenül megköveteli, hogy a tudományos kutatás terveinek megállapításakor valóban a népgazdasági tervből induljunk ki. Kissé furcsának hangzik ennek az alapvető igazságnak és mindenki előtt nyilvánvaló megállapításnak a hangsúlyozása, mindazonáltal feltétlenül szükséges. A helyzet ugyanis az volt néhány évvel ezelőtt, és bizonyos mértékben még az 1952. évi kutatási tervek előkészítésénél is, hogy fő kérdésnek a kutató intézetek *belső* terveinek bírálatát tartották, vagyis azt, hogy a kutató intézet az általa vállalt feladatokat mennyiség, minőség és esetleg a határidő szempontjából, de legfőképpen pénzügyi szempontból hogyan készítette elő és hogyan teljesíti. Holott a főkérdés nem ez. A főkérdés nem az, hogy egy bizonyos téma megoldása x Ft-tal többe, vagy kevesebbe kerül, illetve két hónappal előbb vagy később fejeződik be, hanem az, hogy a ráfordítás költségei arányban állanak-e a téma népgazdasági jelentőségével, másrészt, hogy a vállalt határidők összhangban vannak-e a népgazdasági terv által megkövetelt határidőkkel.

Mi pl. meglehetősen nagy apparátussal foglalkoztunk a tőzeg kémiai felhasználásának kérdéseivel, és ezen a téren — amint azt Retezár Árpád munkatársam előadásából látták, — eléggé figyelemre méltó eredményeket is elértünk. A népgazdaság azonban egyelőre az eredmények döntő többségével nem tud mit kezdeni, azért, mert a tőzegfeltárás és tőzegkitermelés vonalán még alapvető problémák nincsenek megoldva, mert tőzegkincsünk van, de kitermelt tőzegünk nincs, amit tudnánk kémiai célokra fel tudnánk használni. A helyzet tehát az, hogy a tőzeg kémiai felhasználásánál a tudományos munka néhány évvel előreszaladt, s jelentős kutatási kapacitást foglaltunk le, amint ez utólag

kiderült, nem sürgős problémák megoldására. Tehát annak ellenére, hogy mi a Kutató Intézeten belül a témákat tervszerűen oldottuk meg az általunk vállalt határidőre, az általunk vállalt ráfordítással, a vállalt kutatási munkaórákkal és költségekkel, semmi kétségünk nincs az iránt, hogy ez a munka a népgazdasági tervvel való összehangoltság szempontjából mégsem nevezhető tervszerű munkának, legfeljebb olyan munkának, amely tartalékot képez a jövő számára.

Az összehangoltságnak a fordítottja is igaz, vannak olyan problémák is, amelyekkel később kezdtünk el foglalkozni, mint ahogyan kellett volna. Önök hallották Balla Béla munkatársam előadását a hazai fluor-bázis megteremtéséről, bár az e kérdéssel való foglalkozás ezévi tudományos tervünkben eredetileg nem szerepelt. Akkor, amikor tudomást szereztünk a problémáról, hirtelenjében be kellett iktatnunk tervünkbe, és most igen nagy erőfeszítéseket kell tennünk, hogy az elvesztett időt behozzuk és népgazdaságunknak a szükséges adatokat idejében rendelkezésre bocsássuk.

Ez a két példa meggyőzheti Önöket arról, hogy milyen jelentősége van a tudományos terv és a népgazdasági terv összehangolásának mind a népgazdasági terv teljesíthetősége, mind pedig a tudományos munka elmélyültsége, alaposssága, nyugodtsága, tehát magas színvonala, megbízhatósága, eredményei szempontjából.

b) Az egyes intézetek tervének a népgazdaság érdekeivel való összehangolása *a témák súlypontozását követeli meg.* Ha ugyanis az intézeti terveket valóban összhangba akarjuk hozni a népgazdaság tervével, akkor ez megköveteli, hogy a rendelkezésre álló kereteket olyan problémák megoldásával töltsük ki, amelyek valóban a népgazdaság szempontjából a legfontosabbak.

Ezen a téren nagyon sokat haladtunk az utóbbi években, és ma már azt mondhatjuk, hogy egy-egy iparágon belül a témákat rangsorolni tudjuk. Tervezési munkánk tehát jelentős lépéssel haladt előre, és ebből a szempontból az iparági főosztályok igényeit nagyjában — egészen ki tudjuk elégíteni. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy egy-egy termelési iparág, vagy termelési főosztály igényeinek rangsorolása még nem jelenti a súlypontozást is az egész népgazdaság igényei szerint. Az ipari kutató intézeteknek a termelési főosztályok szerinti profilozása ugyanis azzal járt, hogy más iparágak problémái figyelmen kívül hagytuk. Így pl. a vegyipari főosztályok a vegyipar termelési igényeit és fejlesztési igényeit jelentő problémáit vetik fel helyes rangsorolással, de ugyanakkor figyelmen kívül hagyják azt, hogy a gépgyártásnak, a villamosiparnak, a távközlési iparnak, stb. is vannak olyan vegyészeti problémái, amelyek megoldására saját iparági kutató intézeteik felkészültség hiányában természetesen nem képesek. Ezzel magyarázható az, hogy a vegyipari kutatás olyan ágai, amelyek nem közvetlenül a vegyipari üzemekkel függnek össze, jelenleg háttérbe szorulnak, és nem tudják kielégíteni azokat az igényeket, amelyet más szakmák tőlük jogosan elvárnának, holott talán ezek a problémák a népgazdaság számára fontosabbak lennének. Engedjék meg, hogy ezzel kapcsolatban Vavilov elvtársnak az álláspontját szószerint idézzem, aki azt mondotta, hogy: „az üzemek vezetőinek és a tudományos intézmények munkásainak éppen a termelés érdekében kell megérteniök, hogy szovjet országunkban a hivatalok szerinti csoportosítás csak szervezési szempontból fontos. Azt kell elérnünk, hogy tudatunkban az alkotó tudományos technikai gondolat és a különféle termelési módok egységbe olvadjanak." *

Nálunk ma pontosan az a helyzet, amit Vavilov elvtárs felvázol. De ha észrevesszük a hibát, ha látjuk a kimaradó kérdéseket, akkor ezen sokszor úgy akarunk segíteni, hogy újabb kereteket, illetve újabb intézeteket létesítünk a kihagyott kérdések vizsgálatára, külön szervezettel és az ezzel együttjáró raktárral és pénzügyi tervvel, stb. ahelyett, hogy egységes intézeteket hoznánk létre, és meglévő intézeteinket tennénk valamilyen módon képessé a problémák megoldására, mert ez ma járhatóbb út, mint az előbbi. Éppen ezért pl. nem értek egyet Sövegjártó elvtárs előadásában hangoztatott ama nézetével, hogy külön tűzállóanyagipari kutató intézetet kell létrehozni, mert — mint ezt ő is tudja, — azt tartalommal feltölteni ma úgysem tudná, hanem csak mechanikus szervezeti keretet jelentene.

c) Természetesen akkor, amikor a tudományos kutatói vagy oktatói tervek és a népgazdaság érdekeinek összhangbahozásáról beszélünk, még a *specifikáció kérdésére* is fel kell hívnom a figyelmet. Ha ugyanis nem akarjuk azt, hogy ipari kutató intézeteink munkája öncélúvá váljék, akkor világosan kell megfogalmazni, illetőleg meghatározni azokat az igényeket is, amelyeket velük szemben támasztanak. Hozzánk is gyakran fordulnak ilyenfajta kérdésekkel. Így a népgazdaság érdekében foglalkoztunk a gyorsan kötő és egyben nagyszilárdságú cement kérdésével. Ez olyanfajta kérdés, amivel 15—20 kutató egy évtizedig vagy még tovább is foglalkozhatna, és ha mi ezért, a munka szűkítése érdekében azt a kérdést vetjük fel, hogy hát ebből az óriási témából most melyek azok a részletkérdések, amelyeket meg kell oldanunk, vagyis hogy mit jelent az, „gyorsan kötő" és egyben „nagyszilárdságú", akkor erre még megközelítőleg pontos választ sem tudunk kapni. Így tehát saját belátásunkra bízva indítjuk meg a kutatást egy bizonyos irányban. Már most az, hogy az általunk kidolgozott módszer szerint gyártott cement, amely a mi megítélésünk szerint „gyorsan kötő" és „nagyszilárdságú", megfelel-e a felhasználó szempontjából a gyorsan kötés és nagyszilárdság kritériumának, az csak a kísérlet lezárása után derül ki, azaz akkor derül ki az, hogy a kutatások, melyek saját intézeti tervünk szerint tervszerűek voltak, a népgazdaság szempontjából is tervszerűek voltak-e, vagy pedig öncélú kutatgatásnak minősülnek.

A specifikáció kérdése természetesen az *oktatás* vonalán is felmerül, ezért engedjék meg, hogy az ezzel kapcsolatos veszprémi tapasztalatainkról beszéljek.

* Vavilov: A sztálini korszak tudománya, Szikra 1950., 100. oldal.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem megalakulásánál felmerült az a probléma, hogy mennyire szakosítsuk a vegyészmérnök képzést a nehézvegyiparon belül.

Sajnos azonban ma még a vegyész- és vegyészmérnökképzés pontos körvonalait sem határoztuk meg. Bizonyítéka ennek, hogy a Magyar Kémikusok Lapja legutolsó számában Gerecs Árpád professzor foglalkozik a tudományegyetemeken folyó kémiai technológiai tárgy oktatásának elvi kérdésével, és kimutatja, hogy jelenleg a tudományegyetemeken a kémiai technológia és a vegyipari géptan oktatása olyanféleképpen történik, mintha a vegyészeket egy kissé gyakorlati mérnökökké akarnánk kinevelni. Véleményem szerint helyesen állapítja meg, hogy ez a hallgatók gondolatvilágában bizonyos fokú kettősséget eredményez. Itt az ideje, hogy pontosan körülhatároljuk nemcsak a vegyészmérnökképzés tartalmi körvonalait, hanem ezen belül pontosan meghatározzuk a vegyészmérnökképzés tagozódásának határait is. Mi Veszprémben, a követelmények nagyvonalú ismeretében megállapítottuk, hogy csak akkor tudjuk kielégíteni népgazdaságunk velünk szemben támasztott igényeit, ha túlmenően a budapesti műegyetem tagozatain, a nehézvegyiparon belül szakosítást hajtunk végre, mert csak így biztosíthatjuk népgazdaságunk részére az elmélyült alaptudással és kellő gyakorlati tudással rendelkező mérnököket. A specifikáció körülhatárolásának azonban csak saját megérzésünkre támaszkodhattunk, mert semilyen felsőbb szerv — akkor még — nem tudta megmondani, hogy milyen típusú nehézvegyipari mérnökre lesz népgazdaságunknak szüksége.

A specifikációval kapcsolatos másik hiányosság a tagozatok létszámának elosztásában tapasztalható. Hogy egészen alapvető nehézségeket említsek, az egyetem épületeinek, laboratóriumainak tervezésénél átlagos létszámra kellett terveznünk, és így egyes tagozatok szűkösebben lesznek elhelyezve, mint mások, mert nem állottak főhatóságainktól idejében a tervszámok rendelkezésünkre a tagozatok keretlétszámát illetően. Alig valamivel a harmadik évben meginduló szakosítás előtt kaptuk meg a tervszámokat — mert hiszen a közoktatásügynek akkor még nem is volt terve — és így nem fejthettünk ki kellő felvilágosító és agitációs munkát a tagozatok közötti eloszlás biztosítására sem, és így a keretszámok betöltésénél nem minden esetben a meggyőzés érvényesült az egyes tagozatokra történő irányításnál. Ha ezt a munkát előbb kezdhettük volna, akkor elég idő állt volna rendelkezésünkre, hogy a „tetszetősebb" tagozatokról a hallgatóságot az első pillanatra kevésbbé tetszetős és kevésbbé propagált tagozatok felé irányítsuk.

d) Ezután a *tudományos munka tervezésének és megszervezésének kérdésére* térek rá. Mindenféle tervezésnek és szervezésnek csak akkor van értelme, ha egy bizonyos meghatározott cél érdekében történik. Ez így van a tudományos kutatásban is, mint azt az előzőekben láttuk.

Gyakran fordul elő még ma is, és ez az előzőekben világos, hogy igazolt esetekben a különleges gyorsaság is számításba jön, de azokról a speciális módszerekről, amelyeket a különlegesen gyors munka esetében alkalmazunk, most nem beszélek.

Sokan azt hiszik, hogy a tudományos munka tervezése kimerül a pénzügyi, beruházási, anyag és létszámtervek elkészítésében. Véleményem szerint ezeknek a terveknek elkészítése valóban szükséges, de ezek valójában a tudományos munka tervezése szempontjából csak segédtervek, amelyek elősegítik a tudományos munkát, de csak szekunder jelentőségűek, mégpedig azért, mert mindezen tervek elkészítésének alapja maga a tudományos kutatás programmja. A tudományos kutatás programmjának meghatározása és kidolgozása szerves és elengedhetetlen része magának a tudományos kutatásnak: programm, munkaterv nélkül csak valamennyire is jelentős kutatást végezni nem lehet. A tudomány egész története azt bizonyítja, hogy a nagy tudósok és azok is, akik nem az ipari, hanem az elméleti kutatás terén dolgoztak, hosszabb vagy rövidebb időre szóló tudományos programm szerint dolgoztak. Mi az ilyen tudományos programmok készítésénél abból indulunk ki, hogy a téma felvetésétől az üzemi megvalósításig terjedő időben a munkának több, jellegében különböző fázisa van. Ezek a fázisok a következők:

Az első fázis a *dokumentáció,* anyaggyüjtés, melynek során feldolgozzuk a téma teljes irodalmát. Ennek a fázisnak a fontosságáról, a dokumentáció teljességének szükségességéről nem akarom Önöket meggyőzni.

Voblij, a tudományos munka megszervezéséről azt írja: „A tudományos kutatáshoz szükséges anyag összegyüjtésénél legyünk szigorúan céltudatosak, lelkiismeretesek és körültekintők. A tudományos munkás semmi körülmények között se térjen el attól a céltól, amelyet tervében maga elé tűzött. Minden egyéb, ami a munkafolyamat alatt felmerül, félreteendő a kitűzött feladat végrehajtásáig". Voblij Pavlovot idézi, aki azt mondja „gondoljunk szakadatlanul a kiválasztott tárgyunkra, vele feküdjünk le, vele keljünk fel."

A dokumentációs munka alapján összegyült anyaggal határozzuk meg kísérleteink fő vonalát, melyeket a tudományos munka második fázisában, az *előkísérletekkel ellenőrizzünk.* Az a tapasztalatunk, hogy ha a témákra vonatkozó dokumentáció teljes, az anyag feldolgozása nem formális, hanem célratörő és értékelő, akkor a kutatás fő vonalának iránya az előkísérletek során igazolódik. Ilyen körülmények között az előkísérletek lényegében kizárólag a kijelölt út ellenőrzésére szolgálnak. De az előkísérleti fázis elhagyása és rögtön a szisztematikus laboratóriumi kutatás megindítása véleményünk szerint és tapasztalatunk szerint nem lehetséges, mert az előkísérleti fázis ellenőrző jellegű, és sokszor tapasztaljuk azt, hogy többnyire a nyugati irodalomban található cikkek között éppen azok, amelyek sok reménnyel kecsegtetnek, téves következtetéseket, álláspontot tartalmaznak. Ezzel a kérdéssel különben később még foglalkozni szeretnék. Ezután kerül sor a *szisztematikus laboratóriumi kísérletekre.* Ezeknek a kísérleteknek célja a részlet felderítése, a szükséges jellemző mennyiségek meghatározása és kimérése, és mindazoknak a tervezési adatoknak a megállapí-

tása, amelyek a kísérleti üzemek tervezéséhez szükségesek. Mi azt a nézetet valljuk, hogy a tudományos munka gerince, egy új technológiai eljárás kidolgozásának veleje a szisztematikus laboratóriumi kísérletekben rejlik. Vannak egyesek, akik a szisztematikus laboratóriumi kísérleteket csak tájékoztató jellegűnek tartják, és azt a nézetet vallják, hogy a kísérleti üzem arra való, hogy abban döntsük el a technológia fő kérdéseit. Szerintünk, ha a laboratóriumban igazi alapossággal végezzük a kísérleteket, ha minden tudományos részletkérdést feltárunk, akkor felvértezzük magunkat azzal a tudással és ismerettel, amely mindennemű meglepetéstől megóv bennünket. Ha a kísérleti üzemeltetés során mégis meglepetés adódnék, akkor a meglepetés forrását újra laboratóriumi kísérletekben kell felderíteni. Mire a kísérleti üzem építésére kerül sor, már nem kísérletezni akarunk, már nem tisztázatlan kérdéseket akarunk megoldani, hanem az a célunk, hogy a gyártás nagyüzemi átviteléhez szükséges tervezési adatokat, üzemeltetési, műszerezési problémákat oldjuk meg, illetőleg új gyártmány bevezetésénél olyan mennyiségű terméket állítsunk elő, amivel az új terméket felhasználó szakemberek a maguk kísérleteit el tudják végezni. Külön hangsúlyozni kívánom, hogy a laboratóriumi kísérletek során a szerkezeti anyagok kérdését, a korróziós kérdéseket, sőt az egészségvédelmi kérdéseket, a technológiai ellenőrző vizsgálatok kidolgozását, a nyersanyagok és készítermékek tulajdonságaival kapcsolatban felmerült problémákat is el kell egyúttal dönteni. Mi ezt a nézetet valljuk, még abban az esetben is, amikor olyan eljárások reprodukálásáról vagy lényegtelen módosításokkal való hazai alkalmazásáról van szó, amelyek meglehetősen ismeretesek, és amelyek nagyüzemi megvalósítására is számos adat áll rendelkezésre. Különösen ilyen esetekben szokták egyesek azt mondani, hogy „ez a probléma már meg van oldva, — mi rögtön kísérleti üzemet építünk, vagy esetleg mindjárt megtervezzük a nagyüzemet." A helyzet azonban az, hogy az ilyen munka csak látszólag bátor és látszólag gyors, mert magában hordja az apróbb problémákkal való elúszás lehetőségét, amire sajnos felépített nagyüzemek is például szolgálnak. Ékesen bizonyítja ennek az álláspontnak a helytelenségét a felszabadulás előtti időben épített Magyar Vegyiművek szomorú példája. A kísérleti üzemi periódus ha azt a periódust jól készítettük elő és jól méreteztük, elég rövid lehet, és ez alatt szolgáltatni tudja mindazon adatokat és előírásokat, tapasztalatokat, amelyek a nagyüzem megtervezéséhez és üzembeindításához szükségesek.

A tudományos munka azonban véleményem szerint ezzel még nem ért véget, hanem *a nagyüzemi megvalósításig a tudományos munkatársnak állandó segítséget* kell nyujtani. Ennek a fázisnak a fontosságára külön szeretném felhívni a figyelmet. A tapasztalat bizonyítja, hogy új eljárások bevezetésénél a gyártó vállalatok és a fogyasztók kellő segítség hiányában sokszor negatív álláspontra jutnak.

Példaként említem meg a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet munkáját, amellyel, mint ismeretes, kidolgozta a merzolát gyártási eljárását. Ezen a témán egy aránylag igen kis kutató csoport dolgozott, és lényegében két év alatt oldotta meg a problémákat. A merzolát-gyártás gázolaj fotoszulfoklórozásán alapszik, és ebből is látható, hogy nem könnyű technológia. Így tehát a két év e probléma megoldására nem sok. Ennek a munkának megvalósításában is érvényre jutottak azon alapok, amelyet az előzőekben elvileg vázoltam.

Sokan fel szokták vetni azt a kérdést is, hogy ha meg tudjuk tervezni a tudományos munkát, akkor tulajdonképpen mi szükség van magára a tudományos munkára, mert hiszen ha tudjuk, hogy mit és hogyan akarunk megcsinálni, akkor oldjuk meg azt kutatás nélkül. Ha pedig nem tudjuk megmondani előre, hogy mit akarunk, akkor nem is lehet megtervezni a tudományos munkát. Ez az álláspont metafizikus álláspont. Ugyanis az, aki kellő tapasztalattal rendelkezik, le tudja mérni egy probléma súlyosságát, bonyolultságát és jó közelítéssel meg tudja mondani, hogy a munkának, a témának stb. mekkora irodalma van, tehát a feldolgozáshoz mennyi idő szükséges. Anélkül, hogy apró részleteiben foglalkozna a kérdéssel, tudja, hogy mennyi időt kell majd szánni a kísérletekre.

A mi tapasztalataink azonban azt is mutatják, hogy egyetlenegy kiragadott témára készített munkaerőterv, anyagterv, pénzügyi terv és beruházási terv még nagy pontatlanságot is tartalmazhat. De ezek a pontatlanságok a dolgok természeténél fogva egy kutató intézet egész tervére vonatkozóan kiegyenlítődnek.

Ezt az álláspontunkat, mely a tapasztalatok alapján alakult ki, két okból szögezem le ilyen határozottan. Egyrészt azért, mert állást akarunk foglalni azokkal a kutatókkal szemben, akik a tervkészítést bürokratikus ostobaságnak és a tudományhoz méltatlan dolognak tartják, de másrészt állást akarunk foglalni azokkal szemben is, akik egyetlen téma teljesítését az előirányzott és ráfordított összeg százalékával akarják mérni.

Hasonló problémák jelentkeznek a felsőoktatási tervkészítésnél is. Erről annál inkább indokoltnak látom néhány szóval beszélni, mivel most van folyamatban az 1951/52. tanév felsőoktatási tervének, valamint felemelt ötéves tervünk közoktatásügyi tervének elkészítése.

Elsőízben e tanév kezdetén készített valamennyi egyetem, és így a veszprémi is, tervet a felsőoktatásra mely nem a régi megcsontosodott hagyományokon, hanem a valóságos és reális szükséglet alapján épül fel. Szükséges ez a tervezés azért is, mert ma már a tanulás nem magánügy, hanem a népgazdasági terv szerves alkotórésze, tehát szoros összhangban kell lennie azzal. Régebben a tanterveket, ha egyáltalán lehet azokat annak nevezni, az egyetemeken — mint ezt ma is látjuk a nyugati egyetemek tanulmányi programmjában, — az egyes tárgyak előadóinak politikai vagy tudományos súlya determinálta, függetlenül attól, hogy ez a célnak megfelelt-e vagy nem.

A tervezés természetesen itt sem könnyű feladat; talán túlzás nélkül állíthatom, hogy sokkal nehezebb és felelősségteljesebb feladat, mint a kutatási tervek elkészítése. A kutatási tervek készítésében már szereztünk némi gyakorlatot, míg egyetemi tervet

ilyen értelemben most készítettünk először. A tervezésnél meg kellett állapítanunk először az alaptárgyak és szaktárgyak arányát, az elméleti és gyakorlati órák viszonyát, és ezek megállapítása után lehetett csak az egyes tárgyak megoszlását és tematikáját meghatározni.

Szükséges az is, hogy e tervek elkészítésénél ne csak a felsőoktatás és a tudomány képviselőit hallgassuk meg, hanem az ipar képviselőit is, hiszen elsősorban ők tudják, „hol szorít a cipő", hol kell kiegészíteni a tantervet az ipar szükségletei szerint. Ez azonban a tervezésnek csak az egyik, bár kétségtelenül fontos része. Ezen felül még a tervet ki kell egészíteni a tanulmányi tervvel és a tanrenddel, melynek minden körülmények között biztosítani kell és lehetővé kell tennie a folyamatos tanulást. Veszprémben, de tudomásom szerint más egyetemeken is, némi nehézséget okoz a tanrend helyes összeállításában néhány objektív hiány, mely különösen a csoportokban történő gyakorlati órák megtervezésében mutatkozik. Ez a nehézség azonban csak átmeneti, mert fejlődésünkkel ez a nehézség kiküszöbölhető, és lehetőség nyílik arra, hogy olyan tanrendet készítsünk, mely a folyamatos tanulást a legjobban segíti elő.

A tantervről és a reformtól csak akkor várhatunk eredményeket, ha az oktatás szigorú tervszerűséggel történik, és felhasználjuk a közben szerzett tapasztalatokat.

Ismét hangsúlyozom, — annál is inkább, mivel ezzel sokan nem értenek egyet, — hogy a felsőoktatási tervezés nehezebb feladat, mint a kutatás megtervezése, ugyanis sokkal szigorúbb követelmények vannak a tervvel szemben, hiszen itt nem beszélhetünk kiegyenlítődésről, mert pl. a matematika oktatás hiányosságait nem pótolhatja más tárgy, pl. a géptan kiválósága. Ez fokozott felelősséget jelent számunkra.

c) A tervezés kérdései után *a tudományos munka realizálásának, a tudomány és gyakorlat egységének kérdésével* szeretnék foglalkozni.

Azt a kérdést kell ugyanis megvizsgálni, hogy a tudományos kutatás, illetőleg a tudományos oktatás eredményei hogyan jutnak érvényre a gyakorlatban, illetve milyen feltételei és módszerei vannak annak, hogy az eredmények kielégítsék a gyakorlat igényeit, és másrészt az eredmények realizálása időveszteség nélkül valósuljon meg. Ennek feltételei a tudományos specializálás, a tudományos koordináció, valamint a tudomány és üzemi gyakorlat közötti szoros kapcsolat. Mind a három feltétel egyformán érvényesül a kutatás és az oktatás vonalán, és itt az oktatás kérdését veszem előre.

Mit jelent a specializálás a tudományos oktatásban, a műszaki felsőoktatásban?

Sokan azt hiszik, hogy a specializálás mindössze annyit jelent, hogy mostanában többféle vegyészt és vegyészmérnököt képezünk ki, és az csak úgy oldható meg, hogy a tudomány bizonyos ágait az oktatásban a tudomány más ágainak rovására fejlesztjük. A dolog azonban nem így áll. Ez a sematikus kép annyit jelentene ugyanis, hogy amit nyerünk a réven, azt elveszítjük a vámon.

A specialisták kiképzésének a vegyész- és vegyészmérnökképzés vonalán ugyanis három alapvető jellemvonása van, amit a veszprémi tapasztalatok alapján szeretnék elemezni.

A Veszprémi Vegyipari Egyetemen először is rendkívül mértékben kiszélesítettük az elméleti és gyakorlati alaptárgyak, nevezetesen a matematika, a fizika, a kémia és a géptan tanítását. Véleményem szerint a specializálás legfontosabb jellemvonása — mondhatnám főláncszeme — az elméleti és gyakorlati alaptárgyak megerősítésében van.

A specializálás második jellemvonása az oktatási anyag tartalma, elhatárolása, mégpedig szakonként vagy tagozatonként. Merészen kihagytunk az oktatási anyagból minden enciklopédikus vagy tájékoztató ismertető jellegű anyagot, annak a lenini elvnek alapján, hogy „inkább keveset, de jól", ami annyit jelent, hogy magasabb színvonalon. Természetes dolog, hogy ezt a tartalmi elhatárolást csak az teszi lehetővé, hogy az alaptárgyak kellő bőséggel tartalmazzák mindazt az anyagot, amire a vegyészmérnököknek általában szüksége van. Voltak, akik úgy vetették fel a kérdést, hogy nem származik-e baj abból, hogy mondjuk egy szilikátkémikus mérnök nem tanulja meg a kénsavgyártás technológiáját? Mi abból indultunk ki, hogy a szilikátkémikus mérnöknek a kénsavgyártás technológiájához értenie nem sokat kell, mert hiszen ő cementgyárban vagy üveggyárban vagy kerámiai iparban fog dolgozni, ahol kénsavgyártási problémákkal nem találkozik. Kénsavval nyilván igen, de azt, amit a kénsavról és amit a kénsavgyártás technológiájáról tudnia kell, az alaptárgyakból tanulja meg, amiről mindenki meggyőződhetik, aki az egyetemünkön rendszeresített Nyekraszov-féle tankönyvet áttanulmányozza. Az elméleti és gyakorlati alaptárgyak bő és részletes tanulmányozása, továbbá az oktatási anyag tartalmi elhatárolása teszi lehetővé azt, hogy a speciális szaktudomány oktatásában, vagyis a technológia oktatásában, igen elmélyült, alapos és részletes anyagot adhatunk, ami az elmélet és a gyakorlati megvalósítás minden szükséges részletére kiterjed. Ez az oktatás aztán megkövetelte azt is, hogy a laboratóriumi oktatásban az egységes oktatás rendszerét vezessük be. Ez azt jelenti, hogy minden szakon egy-egy olyan tanszék van, amely önmaga szervezi, irányítja és ellenőrzi a tagozatokon folyó mindennemű tárgy oktatását, és így a laboratóriumi, illetve üzemkísérleti oktatást is.

Veszprémben felsőbb évfolyamokon az egyes tagozatoknál tehát a tagozati laboratórium az egység, melyet a tagozat kerettanszéke tervez meg a többi érdekelt tanszékkel egyetértésben. Ebben az oktatásban foglal helyet a technológiai, kísérleti üzemi munka is. Ebből a célból épült hazánkban Veszprémben először az egyetemmel kapcsolatban olyan vegyipari üzemkísérleti csarnok, melyben az egyes tagozatok profiljának megfelelően nem laboratóriumi méretben, hanem szinte ipari méretben folyik a kísérletezés és oktatás. Ezáltal lehetővé válik nemcsak a gyakorlattal való szorosabb kapcsolat, mely a lombikban mindig kissé erőltetett, hanem az üzemvitel kérdéseinek tisztázása, anyag és energiamérleg felvétele, az egyes üzemi készülékeknek meg-

ismerése is. Ehhez kapcsolódik szorosan a harmadéves hallgatók laboratóriumi munkája is, mely így nem elvonatkoztatott vizsgálatok elvégzéséből áll, hanem a kísérleti üzemek termékeinek vizsgálatával valóban összefüggő képet ad a hallgatóknak a termelési folyamatokról és műveletekről.

Ezt az egységes laboratóriumot az alsóbb évfolyamokon is megvalósítottuk. Ezek tematikáját részben az érdekelt tanszékek, részben a kerettanszékek igényei szabják meg. Itt ugyancsak az a gondolat vezetett bennünket, hogy a hallgató az elméletben tanultakat ne mint elvonatkoztatott kísérleteket gyakorolja, hanem azokat összefüggésükben vizsgálja. Bevezettük ezekben a laboratóriumokban az elemzés alapján vizsgált anyagok minősítését is, így ismét nemcsak módszereket gyakorolnak, hanem annak értelmét is látják, és megszokják azt, hogy az elemzést nem mint önmagáért való dolgot szemlélik, hanem látják annak gyakorlati hasznát is. A szoros értelemben vett fizikai és kémiai-fizikai méréseket is beleillesztettük a gyakorlatba úgy, hogy azok egy konkrét feladat megoldásánál jelentkezzenek, és így a gyakorlatban is látja a hallgató az egyes tárgyak fontosságát és összefüggését a vegyészmérnöki gyakorlat szempontjából.

A specializálás elve a kutató intézetekben is érvényre jut. Nálunk ez jelenleg annál is fontosabb, mert kutató intézeteinkben még nagyrészt a felszabadulás előtti időben kiképzett fiatal mérnökök dolgoznak, akiknek tudása általános, és legfeljebb az az eddigi üzemi gyakorlat volt az, ami bizonyos értelemben speciális tudást biztosított számukra. Ez az üzemi praxisban megszerzett tudás azonban még nem elegendő ahhoz, hogy tudományos kutató munkában is specialistáknak tekinthettük volna őket. A speciális tudást menetközben szerezték meg, amit lehetővé tett számukra a kutató intézetek speciális osztályaiba, az osztályokon belül pedig kutató csoportokba való szervezés.

Mi teljesen tisztában vagyunk azzal, hogy olyan korszakban, amikor az aspiráns képzés még nem indult meg Magyarországon, s a kutató intézetek tudományos személyzetét sem a tudományos munkára kiképzett munkatársakból kellett kiépíteni, ez a tény a tudományos munka minőségében, időtartamában és metodikájában, sőt a tudományos munka tervezésében számos hibát rejt magában. De ezek objektív adottságok voltak, az ipari tudományos kutatást Magyarországon lényegében a semmiből kellett megteremteni. És ilyen formán számunkra az a lehetőség adódott csak, hogy igénybe vegyük azoknak a tudósoknak és specialistáknak segítségét és tanácsait, akik — még egyszer hangsúlyozom — felkészültségben és tapasztalatban messze felülmúlták ugyan a kutató intézetbe került fiatal munkatársakat, de akik tudományos, a népgazdaság szempontjából fontos más beosztásuk miatt a mi munkánkban közvetlenül részt nem vehettek. Így a specialisták képzésének egy sajátságos, mindenfajta különleges szervezettségtől mentes formája jött létre, amely kizárólag az élő eleven kapcsolatokon, az elvtársias segítőkészségen és együttműködésen alapul. Ha mi az utóbbi esztendők során az ipari kutatás terén eredményeket tudtunk elérni, és ha már elég nagy és most már bizonyos rutinnal és a kezdetinél kielégítőbb felkészültséggel rendelkező tudományos gárdát sikerült létrehoznunk, akkor ebben ennek az elvtársias segítésnyujtásnak igen nagy szerepe van.

Engedjék meg, hogy kiemeljem azok közül a tudósok közül, akik ebben — ha úgy tetszik nevelő munkában — résztvettek, Erdey-Grúz Tibor elvtársat, az Akadémia Kossuth-díjas főtitkárát, aki rendszeresen figyelemmel kísérte és kíséri a korróziós osztály munkáját, sőt a veszprémi laboratóriumban is tanulmányozta ennek az osztálynak a munkáját, és a tudományos munkatársainkkal konzultációt folytatott. Varga József akadémikus, tanárom és tanítómesterem is számos vonatkozásban segített nekünk, és ezen a téren annyira ment, hogy nagy elfoglaltsága ellenére is elvállalta a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szén- és Ásványolajfeldolgozó Tanszékének vezetését és ezzel a Veszprémi Vegyipari Egyetem tanárai sorába lépett, azzal az elhatározással, hogy még intenzívebben vehessen részt az újtípusú fiatal mérnökök és kutatók nevelésében. Meg kell emlékeznem továbbá Erdey László Kossuth-díjas professzorról, aki saját tanszékén hónapokon keresztül látta vendégül a Nehézvegyipari Kutató Intézet egyik munkatársát, akivel nem vendégként, hanem munkatársként foglalkozott. E három névvel nem ér véget azoknak a tudósoknak a sora, akik részesei az ipari kutatásban elért eredményeinknek. Nem tudok méltóbb alkalmat találni arra, hogy köszönetet mondjak segítségükért, mint éppen ezt a mai ünnepélyes ülést. Erdey-Grúz Tibor, Varga József, Erdey László Kossuth-díjas tudósok és még sokan mások, amikor a tudományos káderek képzésével ilyen módon foglalkoztak, arról tettek bizonyságot, hogy megértették és követték Sztálin elvtárs szavait:

„Nekünk igen kevés, technikailag képzett emberünk volt. Választanunk kellett: vagy hozzákezdünk az emberek kiképzéséhez a technikai iskolákban, és tíz évvel elhalasztjuk a termelés és a gépek tömeges kihasználását, amíg az iskolákban nem nevelődnek ki technikailag képzett káderek vagy — rögtön hozzákezdünk gépek gyártásához és tömeges kihasználásukhoz a népgazdaságban, hogy így magának a gépek gyártásának és kihasználásának folyamán képezzük ki az embereket technikailag, neveljük ki a kádereket. A második utat választottuk. Nyiltan és tudatosan vállaltuk az ezzel az úttal elkerülhetetlenül velejáró költségeket és kiadásokat, amelyek a gépekkel bánni tudó, technikailag felkészült emberek hiányából adódtak. Igaz, hogy ez idő alatt szép számmal törtek össze nálunk gépeket. De cserébe kaptuk azt, ami a legdrágább — időt nyertünk és megteremtettük azt, ami a gazdaságban a legértékesebb — a kádereket. Három-négy év alatt technikailag képzett emberek kádereit teremtettük meg a legkülönbözőbb gépek termelésének területén, valamint ezek tömeges kihasználása terén. Amit Európában évtizedek alatt teremtettek meg, azt nekünk sikerült nagyjában és lényegében, három-négy év alatt megteremteni, túlkiadások, géptörések és egyéb veszteségek bőven kifizetődtek." * Nem kétséges, hogy

* Lenin—Sztálin: A szocialista munkáról és munkaversenyről. Szikra kiadás 1948. 112. oldal.

Sztálin elvtárs szavai, amint láttuk, a magyar ipari kutatásra is érvényesek voltak.

Ugyanakkor, amikor a mindenfajta különleges szervezettség nélkül ilyen élő és alkotó együttműködés alakult ki a tudomány emberei és a kutató intézet között, akkor meg kell állapítani, hogy sajnos a tudományos intézetek közötti együttműködés, vagy ahogy mondani szokták, *koordinálás terén* még sok tennivalónk van.

A tapasztalat azt mutatja, hogy a tudományos intézmények egymás közötti kapcsolata nagymértékben lendíti előre a tudományos munkát. Mi pl. már hosszabb ideje foglalkozunk egy bizonyos műszaki üveg gyártási technológiájának kérdésével. Itt különleges igényeket kielégítő üvegféleségekről van szó. Mi ezt a kérdést az ezen a munkán dolgozó kutató gárdánkkal és felszerelésünkkel önmagunkban megoldani nem tudtuk volna. Így két út állt előttünk: az egyik út az lett volna, hogy optikai szakembereket szervezzünk intézetünkbe, és nagy költséggel optikai laboratóriumot rendezzünk be. Mi ezzel szemben a másik utat választottuk, és szoros kapcsolatba léptünk a Finommechanikai és Optikai Kutató Intézettel, amelyben meg voltak a szakemberek, megvolt a felszerelés is, és megvolt a közös cél érdekében való együttműködés szándéka is, és ennek az együttműködésnek az eredményeképpen viszonylag rövid idő alatt sikerült a probléma elméleti és technológiai tisztázása és a gyártási eljárás kidolgozása. Hangsúlyozni akarom, hogy itt *nem* tervegyeztetésről volt szó, hanem élő, eleven kapcsolatról a két kutató intézet között, és végeredményben ez volt a siker titka. A tudományos intézetek közötti kooperáció jelentősége éppen abban van, hogy megsokszorozza a kutatási kapacitást, és úgy vélem, hogy éppen ezért mind szélesebb keretben kellene élni ennek a kooperációnak a lehetőségeivel. Ha ezen a téren ma még inkább csak lehetőségekről beszélhetünk, annak magyarázata abban van, hogy nálunk túlteng a szakmai elkülönülés, és ez nemcsak különböző kutató intézetek közötti válaszfalak létezésében mutatkozik meg, hanem — mi tagadás — egy-egy kutató intézet különböző osztályain, vagy egy-egy egyetem különböző tanszékén is megvan.

Talán egynéhány példa megvilágítja ezt a gondolatot. Az ipari gázok kéntelenítési kérdésével mai ismereteim szerint legalább 5 nagy ipari kutató intézet, számtalan egyetemi tanszék, azonkívül számos újító és sok nagyüzem foglalkozik. Az ipari gázok kéntelenítése kétségtelenül igen fontos kérdés, és az említett különböző helyeken már évek óta foglalkoznak vele, azonban a probléma megoldva máig sincs, nem mintha itt valami rendkívül bonyolult technológiai problémáról lenne szó. Ezeken a helyeken azonban lényegesen egymástól teljesen különválva dolgoznak a kutatók, szakemberek a kellő koordinálás és összefogás nélkül, és így természetes, hogy az elért eredmények is csekélyek, és távolról sem olyan mértékűek, mint amilyeneket népgazdaságunk parancsoló szükségessége megkövetelt volna.

Ha ezt az erőfeszítést, amelyet egy fél évtized óta különböző helyen a gázok kéntelenítési problémájának megoldására külön-külön próbáltak fordítani, egyetlen egészséges együttműködés keretében foglaltuk volna össze, akkor ipari gázainkban már rég nem lenne kén, és ha egy kicsit utánaszámolunk, már jelentős kénexportunk lenne. Nem állítom egy szóval sem, hogy nem adunk és nem kapunk intézeti jelentéseket ebből a tárgykörből, de a jelentések kicserélése sokszor csupán udvarias gesztus, és a legudvariasabban sem lehet alkotó tudományos együttműködésnek nevezni, és merő udvariassággal még nem lehet gázainkat kéntelenníteni. Bevallom, hogy sok esetben az intézeti sovinizmus a kerékkötője a tudományos intézetek kooperációjának.

Egy másik példát annak bizonyítására szeretnék felhozni, hogy az együttműködés módszertani szempontból milyen mértékben segíthetné a különböző helyeken folyó munkát. Én legalább 10 olyan kutató intézetről vagy egyetemi tanszékről tudok, beleértve a mi intézetünket is, amelyben a laboratóriumi desztillációk metodikájával valamilyen téma keretén belül foglalatoskodnak. Valamennyi helyen a desztilláció elemi iskolájánál kezdték a munkát, és a legtöbb helyen ma már a desztillációs középiskola különböző osztályainak fokán gyakorolják. Meg vagyok győződve arról, hogy mind a tíz helyen már régen a desztillációs metodika egyetemi színvonalát érték volna el kutatóink ha egymást kölcsönösen meglátogatták volna, tapasztalataikat, dokumentációs anyagaikat, készülék rajzaikat kölcsönösen kicserélték volna, és pl. a Magyar Kémikusok Egyesülete rendezésében, vagy más szervezett formában kollokviumot rendeztek volna a desztillációról. Ezt a tételt a Szerves Vegyipari Kutató Intézet és a Nehézvegyipari Kutató Intézet között a desztilláció kérdésében kialakult bizonyos fokú, de korántsem kielégítő tapasztalatcsere eredményei bizonyítják, és pl. munkatársaim igen sokat tanultak már egyszeri látogatáson is. Természetes dolog, hogy nemcsak a desztilláció terén, hanem más módszertani téren is szükség volna ilyenféle kooperációra (hőmérsékletmérés, nyomásmérés, laboratóriumi reaktorok készítése, kísérleti üzemek tervezésének módszertana, kutató laboratóriumok építése, stb.). Sokan, akik ellenségei az ilyen együttműködésnek, intézeti sovinizmusukat a következő indokolással igyekeznek leplezni: „mi dolgozunk, és nincs időnk kirándulásokat tenni." Én azt hiszem, hogy egy 3—4 órát igénybevevő megbeszélés vagy látogatás ötszörösen vagy tízszeresen, ha nem éppen százszorosan megtérül, mert hiszen készen kap az ember olyan anyagot, amire hosszú munkával saját magának kellene rájönnie. Az intézeti sovinizmus tehát fékezi a tudományos munkát, és ezért az egyéni érdekeket szem előtt tartó hazafiatlan álláspont.

A következő kérdés, amivel foglalkozni szeretnék, az elmélet és a gyakorlat egységének kérdése a kutatásban, illetve a felsőoktatásban. Itt Vavilov elvtársat idézem:

„Szükséges, hogy intézeteink és laboratóriumaink munkásai jól ismerjék az üzemekben ne csak az igazgatói irodába, hanem a műhelyekbe vezető utat is. De az is szükséges, hogy az üzemekből az intézetekbe és a laboratóriumokba vezető utat viszont a mérnökök, a technikusok, a munkások ismerjék jól."*

Engedjék meg, hogy Vavilov elvtársnak e tételeit néhány helyi példával igazoljam. Ez év legelején végigjártuk Ozdon és Diósgyőrben a kohászati üzemeket, hogy az ottani kátrány és gázvíz feldolgozást tanulmányozzuk. Az utazás során bizonyítást nyert

* Vavilov: Id. m. 100. o.

Vavilov elvtárs tétele. Kiderült, hogy mi, akik a kátrány és gázvíz feldolgozás kérdéseivel foglalkozunk, nem ismerjük ezek helyzetét és problémáit ózdi és diósgyőri viszonylatban, de kiderül az is, hogy Diósgyőrben nem tudták, hogy a Nehézvegyipari Kutató Intézet kátrány- és gázvízfeldolgozási kérdésekkel foglalkozik, hogy tehát ők kérdéseikkel intézetünkhöz fordulhatnak. De kiderült az is, hogy az ózdi szaktársak ezirányú kérdéseiket saját felettes szerveik felé felvetették, de úgy látszik — és ez a meglepő — ezek a szervek sem ismerték a Nehézvegyipari Kutató Intézetet. Még meglepőbb volt az, hogy Diósgyőrött egész véletlenül egy kísérleti aktívszenes kéntelenítő berendezést találtunk, amit ugyan megépítettek, de az üzem vegyészeinek nem volt ideje foglalkozni üzembehelyezésével, és nem is tudták, hogy hogyan lehetne segíteni ezen a bajon, ki lenne az illetékes. Ózdi és diósgyőri látogatásuknak két gyakorlati eredménye volt. Az egyik az, hogy Herédy László és Ettre László munkatársaim kutató csoportja többhetes helyszíni vizsgálatnak vetette alá az ózdi és diósgyőri gázvizeket és az itteni eredményeken továbbhaladva egységes javaslatot tudtak tenni a különböző hazai gázvizek feldolgozására, ugrásszerűen vive előre a kérdést. Másrészt a véletlenül megtalált aktívszenes kéntelenítő berendezést üzembehelyeztük, és hónapokig tartó üzemeltetés után Percs kartárs kidolgozta a megfelelő technológiát, és azt nagyüzemi megvalósításra javasoltuk. Azt hiszem, ez a példa meggyőzheti Önöket arról, hogy egyetlen látogatásnak milyen jelentősége van az ipari tudományos kutatás s a termelés szempontjából, és meggyőzi Önöket arról, hogy mennyire szükséges, hogy a tudományos intézetek munkatársai ismerjék az üzemekbe vezető utat, és ugyanakkor az üzemek mérnökei, technikusai és munkásai is jól ismerjék a kutató intézetekbe vezető utat.

A tudomány és a gyakorlat közötti együttműködés fényes bizonyítéka Bereczky Endre Kossuth-díjas professzor, aki — ha szabad így kifejezni magamat — az összekötő kapocs volt a cementipari gyakorlat és a Nehézvegyipari Kutató Intézet szilikátkémiai osztályán folyó cementipari tudományos kutatómunka között. Ennek a jól funkcionáló együttműködésnek az eredményeképpen tudtunk a kohósalak cement gyártási technológiájának kidolgozása terén nagy léptekben előrehaladni.

Ugyancsak ilyenfajta szoros együttműködés alakult ki az elmult két év alatt intézetünk szénfeldolgozó osztályának fiatal kutatói és az ipar régi szakemberei között is. A helyzet e téren az, hogy Intézetünkben olyan kutató, aki régebben is a szénfeldolgozó iparban dolgozott, elenyésző csekély számban volt. Hogy mégis sikerült a szénfeldolgozás terén nekünk kiszabott feladatokat megoldanunk, azt annak köszönhetjük, hogy a régi szénfeldolgozó ipari szakemberek — Kossuth-díjas Schlattner Jenő, Glötzer József, Kreybig Lajos, dr. Móry Béla kartársak — állandó kapcsolatot tartottak fenn kutatóinkkal, velük problémáikat rendszeresen átbeszélték, és szükség esetén nekik tanácsot adtak. Így az elmult két év alatt menetközben tudtuk kiképezni szénfeldolgozó szakembereinket, kutatóinkat.

Eddig az elmélet és gyakorlat egységét a kutató munkánál tárgyaltam. Most a felsőoktatás terén szeretném ezt Önöknek bemutatni. Az elmélet és a gyakorlat egységét a felsőoktatásban is az iparral való szoros kapcsolat biztosítja. Ezt segíti elő szervezetszerűen az a tény is, hogy a Veszprémi Vegyipari Egyetem ez év őszétől a Közoktatásügyi Minisztérium főhatósága alól, szovjet minta nyomán, a Bánya- és Energiaügyi Minisztérium főhatósága alá került. A szoros kapcsolat kiépítésének több útja lehetséges, és Veszprémben igen sok úton igyekeztünk legalább is a kezdő lépéseket megtenni. Az iparral való szoros kapcsolat első lépése már a tanterv összeállításánál, valamint a jegyzetek és könyvek megírásánál szükséges. Ennek fontosságát már az előbb hangsúlyoztam. Az iparral való szoros kapcsolat biztosítja az ipari szakembereknek az előadások és gyakorlatok megtartásába való bekapcsolódását. Nálunk számos részletkollégiumot máris az ipar és az ipari kutató intézetek munkatársai adnak elő, részben kutató intézeti osztályvezetők, vagy tervező mérnökök, és a szaklaboratóriumok vezetésében is arra specializált kutató intézeti mérnökök működnek közre.

Engedjék meg, hogy ezzel kapcsolatban egy olyan példát ismertessek, amit ugyancsak Veszprémben próbáltunk ki, és amelyben szintén igen jók voltak a tapasztalataink. Arról van ugyanis szó, hogy az egész géptan-tanszék fiatal tanszemélyzetét, akik a Budapesti Műegyetem gépésztagozatán végeztek, de semmiféle üzemi gyakorlattal nem rendelkeztek, a Nehézvegyipari Kutató Intézet kísérleti üzemeinek tervezésébe egész nyáron bevontuk, sőt ezen túlmenően résztvettek kísérleti üzem szerelésének ellenőrzésében és üzembeindításában is. Ezzel a módszerrel elértük azt, hogy a gépészeti tanszék tanársegédei a vegyipari gyárak tervezésénél és szerelésénél olyan perspektívákat és gyakorlati tapasztalatokat szereztek, amit oktató munkájukban igen gyümölcsözően tudnak felhasználni, másrészt olyan tapasztalatokat, melyek más körülmények között csak hosszú évekig, esetleg évtizedekig tartó fáradságos munka árán lettek volna megszerezhetők. Munkájukat még azáltal is elősegítettük, hogy e fiatal tanársegédek mellé gépészeti tervező intézeteink kipróbált igen nagy gyakorlattal rendelkező szakembereit kértük fel tanácsadónak, szakértőknek, akik munkájukat irányították, ellenőrizték, és rendszeres konzultációkon problémáikat megbeszélték.

A hallgatók nyári üzemi gyakorlatára vonatkozóan a szovjet példát kell követnünk, amiről éppen nemrég Kosztomarov cikkében olvashattunk. A Szovjetunióban a nyári gyakorlat előtt részletes tematikát dolgoznak ki a gyakornokokra nézve, és a gyakornokoknak az üzemben egyéni feladatokat adnak, amiből és a gyakorlati munkából idejük letelte után vizsgázniok kell. Ugyanakkor az üzemi gyakorlatot felhasználják arra is, hogy a hallgatók foglalkozzanak a termelés gazdasági kérdéseivel, a munkaszervezéssel, a sztahanovista munkamódszerekkel, és azokat megismerjék.

A gyárlátogatások ugyancsak az ipar megismerését teszik lehetővé. Itt is fel kell vetnünk azt a kérdést, hogy ezek útjába gyakran indokolatlan nehézségeket gördítenek, és a gyárlátogatás alkalmával a hallgatóság a legminimálisabb felvilágosítást sem kapja meg, ugyancsak helytelenül értelmezett „éberség" miatt. Tapasztalataink szerint a gyárlátogatások haszna elsősorban a felsőbb években mutatkozik, ahol a hallgatóság már a technológia ismeretében nemcsak nézi, hanem látja is a gyárat és annak felépítését.

Ezeknek a lehetőségeknek kihasználásával érhetjük csak el azt, hogy az egyetem padjaiból kikerült mérnökök azonnal a termelés szolgálatába állíthatók legyenek, és ne legyen szükség a mult rendszer által kiképzett vegyészmérnök diploma utáni „átképző" idejére, mely a produktív munkábaállás idejét eltolta.

II.

Tisztelt Kongresszus!

Előadásom eddigi részében a tudományos kutatás és tudományos oktatás elvi kérdéseiről beszéltem. Ha nem is mondottam ki, arról a tudományról beszéltem, amelyre Sztálin elvtárs mondotta híres pohárköszöntőjét 1938 május 17-én, arról a tudományról, mely nem szakad el a néptől, hanem önként és szívesen szolgálja azt, arról a tudományról, mely nem zárkózik el a tudomány monopolistáinak elefántcsonttornyába, hanem szélesen kitárja a kaput az ország fiatal erői előtt. Arról a fordulatról beszéltem, amelyet a tudomány a gyakorlat felé tett. Révai elvtárs a Magyar Dolgozók Pártja II. kongresszusán azt mondotta, hogy a tudomány közeledése a néphez, a fordulat a gyakorlat felé, nem lehet elég mély és következetes, ha nem tudatosítjuk kutatóinkban és tudósainkban a hazafias tudós és a kozmopolita tudós típusának kibékíthetetlen ellentétét. A hazafias tudós típusáról lényegében az előadásom első részében beszéltem, mert hiszen a tudomány embere, a kutató vagy az oktató, ha azt tűzi ki céljául, hogy tudását, képességét, az egész tudományt népgazdasági tervünk megvalósításának szolgálatába állítsa, akkor ezzel hazafias kötelességét teljesíti. Hiszen a hazaszeretet nemcsak azt követeli meg a tudóstól vagy a tanártól, hogy általában hűséges legyen az ország iránt, hanem megköveteli azt is, hogy a tudomány leghatásosabb eszközeit használja fel országunk, népünk felemelkedése érdekében, s hogy a cél megvalósítása érdekében kifejtse és sorompóba állítsa mindazokat a képességeket, amelyekkel rendelkezik. Annak a tudósnak, kutatónak, vagy tanárnak, aki őszintén szereti hazáját, a tudomány területén is hazafinak kell lennie, különben menthetetlenül kozmopolitává, idegen érdekek hordozójává válik a tudomány terén. A *kozmopolitizmus kérdése* tudományos életünkben és így Veszprémben is állandóan kísért, és éppen ezért engedjék meg, hogy ezzel a kérdéssel kicsit bővebben foglalkozzam.

A kozmopolitizmus különböző megnyilvánulási formái közül elsősorban saját erőinknek lebecsülésével szeretnék foglalkozni. A nyugati tudományos folyóiratok reklám-cikkeiben gyakran olvassuk, hogy ezt vagy azt az eljárást, ez vagy az a vállalat csak 8—10 esztendős fáradságos munkával tudta megoldani. Ilyenkor kutatóink egy része azt szokta mondani, hogy hát akkor mit is akarunk mi, hogy képzeljük azt, hogy nagy és nehéz tudományos kérdések és egész gyártási eljárások kidolgozására mi egyáltalán vállalkozhatunk. A mi tudományos felkészültségünk és laboratóriumaink felszerelése, szokták mondani, nem is teszi lehetővé, hogy a siker reményével fogjunk hozzá a problémák megoldásához. Hosszúra nyúlna előadásom, ha most a nyugati tudományos intézmények és laboratóriumok munkastílusának, az ottani témakiválasztás és tudományos munkaszervezés kérdéseinek tárgyalásába bocsátkoznék. Ezért megelégszem azzal, hogy a tapasztalati tények felsorakoztatásával cáfolom meg egyes kartársaink kishitű álláspontjat.

Már az 1949-es szegedi vegyészkongresszus óriási anyaga is azt bizonyította, hogy ha van is lemaradás a vegyészeti tudományok terén hazánkban, a kellő felkészültséggel rendelkező emberek, akik ezt a lemaradást képesek behozni, itt élnek és dolgoznak országunkban, és minden lehetőséget megkapnak, hogy tudományos képességeiket kifejtsék. A mostani kongresszus meggyőzheti Önöket arról, hogy a magyar vegyészek jelentős élvonalbeli eredményeket értek el, hogy Irinyi Jánosnak, Wartha Vincének, Thán Károlynak és Winkler Lajosnak méltó utódai vannak, és ezek az utódok szabadon és korlátlanul fejthetik ki tudományos képességeiket. Mi Veszprémben azt tapasztaltuk, hogy nincs szükségünk semmiféle hajbókolásra a nyugati tudomány előtt, hogy el tudjuk érni és túl is tudjuk szárnyalni a nyugati országok tudományos eredményeit.

Csak találomra emelem ki példaként a műszaki üvegek gyártása terén elért eredményeket, amelyek Lőcsei Béla munkatársamnak, akit éppen most tüntettek ki munkájáért, és kutató csoportjának köszönhető, vagy itt van a szintén éppen most kitüntetett barátom, a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet kutatója, László Antal és kutató csoportjának munkája a parciális oxidáció területén.

Sztálin elvtárs mondotta:

„Bizonyos vagyok abban, hogy ha megfelelő segítséget nyujtunk tudósainknak, akkor ők nemcsak elérik, hanem a közeljövőben túl is szárnyalják az ország határain túl elért tudományos eredményeket."

Vannak sokan, akik Sztálinnak ezt a tételét úgy értelmezik, hogy szívós türelemmel kell a dokumentációt elvégezni, és a témára vonatkozó teljes anyagot és valóban a teljes anyagot össze kell gyüjteni. Én is amellett vagyok, hogy ezt meg kell tenni, ez feltétlenül szükséges, de nem elégséges. Nem elégedhetünk meg azzal, hogy minden témára vonatkozólag különböző időkben alkotott adatot egyszerűen összegyüjtünk, és egymás mellé állítunk. Feltétlenül szükséges az is, hogy a kutató és az oktató a felsorakoztatott és összeszedett anyagot kritikai szemmel nézze, súlyozza és selejtezze. Az a látszólag objektív álláspont, amely csupán megelégszik annak regisztrálásával, hogy ki mit csinál, de nem törődik azzal, hogy ebből mi menynyit ér, hogy a különböző cikkekben mennyire tükrözik vissza helyesen a szerzők a természet igazság jellegével bíró törvényeit, a mi tapasztalatunk szerint hibákra és tévutakra vezet.

Önök a mostani kongresszuson hallottak a szovjet tudomány eredményeiből (Volfkovics, Loghinova, Dubovickij, és Seresevszkij munkássága alapján) kiindult magyar foszfátműtrágya ipari kutatásból egyes részleteket. Az előadás alapján Önök maguk is eldönthették, hogy a foszfátműtrágyaipar fejlesztésével kapcsolatos eredmények jelentős és fontos eredmények. Amit ki akarok emelni, az tulajdonképpen nem is a szűken határolt foszfát-kérdés. Balla Bélának és kutató csoportjának érdeme abban rejlik, hogy a korszerű szovjet kémia technológia *szellemét* értették meg, azt, hogy ennek alapvető jellemvonása a komplex technológiai folyamatok feldolgozásában van.

Ezzel kapcsolatban Rákosi elvtársra akarok hivatkozni, aki azt mondotta: „Az értelmiségi munkára ugyanolyan megtermékenyítően hat a marxizmus-leninizmus elmélete, mint a politikára, vagy a társadalmi munka és fejlődés egyéb területeire. És mindjárt hozzá lehet tenni: a szocializmus építésének bizonyos fokán túl minden értelmiségi munka minősége úgy nő, és úgy hatványozódik meg, ahogy benne a marxizmus-leninizmus elmélete érvényre jut és megvalósul. Ezt beszédesen igazolja a Szovjetunió értelmiségének egyre növekvő fölénye a marxista-leninista elméletet nem ismerő nyugati, polgári intelligenciájával szemben. Ebből adódnak az olyan eredmények, amelyek pl. az amerikai kapitalista tudományos világot a szovjet atombombával kapcsolatban annyira meglepetésszerűen érték. Az az értelmiségi, aki nálunk megtanulta a marxizmus-leninizmus elméletét, és a saját területén alkalmazni tudja, csakhamar tapasztalni fogja, hogy milyen kimeríthetetlen új erőforrás nyílt meg számára ezzel az elsajátítással."*

Annak ellenére, hogy Rákosi elvtársnak ez a figyelmeztetése több mint két esztendővel ezelőtt hangzott el, mi még Veszprémben nem tettünk eleget ezen a téren annak, hogy a marxizmus-leninizmushoz való közeledést ottani kutató és oktató kartársaink számára jelentős mértékben megkönnyítsük. Pedig azok a kísérletek és kezdeményezések, amelyeket ezen a téren tettünk, eredménnyel jártak.

Emlékszem rá, hogy mintegy háromnegyed évvel ezelőtt az egyetem tanárai és a kutató intézet osztályvezetői részére megbeszélést tartottunk a dialektikus módszerről. A referátumot Sztálin elvtárs a dialektikus történelmi materializmusról szóló munkája nyomán tartotta egyik munkatársunk. Utána igen lassan elméleti vita indult meg a dialektika kérdéseiről általában. De azután az egekben folyó vitát lassan szállítottuk a veszprémi egyetem és kutató intézet területére és az ottani problémákra, és a vita csak akkor indult meg igazán. A legkülönbözőbb helyi, politikai, szervezési tervezési és konkrét tudományos kérdésekkel kapcsolatban egymásután vették fel a megbeszélésen résztvevők az újabb és újabb példákat és akarva, nem akarva saját munkájukon mutatták meg, hogy hol jártak el teljesen öntudatlanul dialektikusan vagy metafizikusan, idealista vagy materialista módon. Bennünket megdöbbentett az az érdeklődés és lelkesedés, amelyet azzal lehetett kiváltani, hogy a konkrét példákon sikerült a metafizikus módszer hibáit és a dialektikus módszer előnyeit és alkalmazhatóságát kimutatni, és nem volt senki a jelenlevők között, akiben ne lett volna úrrá az a meggyőződés, hogy az értelmiségi munkára megtermékenyítően hat a marxizmus-leninizmus elmélete. Ezek a tapasztalatok azt bizonyítják tehát, hogy igenis meg lehet könnyíteni a tudományos és kutató munkatársaink számára a marxizmus-leninizmushoz vezető utat, és a marxizmus-leninizmus érvényrejutása az oktató munka hatásfokát megsokszorozza, és egyszersmind komoly fegyvert is ad a kozmopolitizmus elleni harcban.

Minden kutató, aki erre az álláspontra helyezkedik, felbecsülhetetlen fegyvert kap, ha elsajátítja a marxizmus-leninizmust, azt a tudományt, amely „nem ismer el megváltozhatatlan következtetéseket és tételeket, amelyek minden korra és időszakra kötelezők. A marxizmus mindennemű dogmatizmusnak ellensége."**

A szocializmus építésének korszakában számos új igénnyel lép fel a társadalom ez egyes tudományszakokkal szemben, és ezek az igények, amint a sztálini korszak szovjet tudománya bizonyítja, azáltal nyernek kielégítést, hogy a legkülönbözőbb tudományszakokba a marxista tudomány módszertani felfogása jut érvényre. Micsurin és Liszenko biológiája, a pavlovi orvostudomány, a földrajz és a nyelvtudomány megújhodása mind ennek köszönhető.

És ez természetes is, ha a marxizmus-leninizmust abban az értelemben fogjuk fel, ahogy Sztálin elvtárs mondta: „a marxizmus a természet és a társadalmi fejlődés törvényeinek tudománya, az elnyomott és kizsákmányolt tömeg forradalmának tudománya, a szocializmus minden országban való győzelmének tudománya, a kommunista társadalom építésének tudománya".

A marxizmussal átitatott tudományt tanítani, ez az a főkérdés, amivel most a Veszprémi Vegyipari Egyetemen foglalkozunk, de amivel általában valamennyi főiskolánkon, egyetemeinken foglalkoznak. A kérdés megoldására a szovjet tudomány és a szovjet felsőoktatás tanulmányozásából indultunk ki.

Az előzőkben már részletesen foglalkoztam azzal a kérdéssel, hogy miért fontos a tudományos kutatással foglalkozók részére a marxizmus-leninizmus ismerete. Ha ez áll — mint ahogy áll — a régi szakemberekre, még jobban áll az új, most tanuló hallgatókra, az új leendő szocialista műszaki értelmiségre. Íme, ezek az alapgondolatok, amelyeket a gondjainkra bízott hallgatóink nevelésénél szem előtt kell tartanunk.

III.

Tisztelt Kongresszus!

Előadásom első részében a tudomány és oktatás kérdéseivel, másik részében pedig — ami ezzel elválaszthatatlanul szorosan összefügg — a káderek kérdésével, azok nevelésével, oktatásával foglalkoztam. Igyekeztem a veszprémi tapasztalatok alapján a tapasztalatok megmutatásával, de mégis elvi jelentőségű kérdéseket felvetni.

Ha megengedik, úgy most befejezésképpen néhány olyan — többnyire szervezeti — kérdést emelnék ki, amelyeknek megoldása, úgy érzem jelentős mértékben segítené tudományos és oktató munkánk előrevitelét.

Négy kérdést akarok itt felemlíteni: a tudományos eredmények propagandáját, a káderek és az intézetek jobb kihasználását, valamint a tudományos kutatás nyilvánosságát.

Kezdjük a *tudományos kutatás nyilvánosságával.* A megnyitóelőadásban Erdey-Grúz elvtárs hangsúlyozta ennek a tontosságát, és rámutatott, hogy nem tud egészségesen fejlődni a tudomány a vélemények kicserélése, tudományos bírálat, komoly tudományos viták nélkül. Publikációk, viták, ankétok, tapasztalatcsere — ezek azok, amelyek feltétlenül szükségesek ahhoz, hogy intézeteink eredményei széles körben el-

* Rákosi: Válogatott beszédei. Szikra 1950, 105. old.

** Sztálin: Marxizmus és nyelvtudomány; Melléklet: Válasz az elvtársaknak. Szikra 1950. 11. oldal.

terjedjenek, hogy a munkát megjavíthassuk, és a hasonló munkát végző többi kutató eredményeit felhasználhassuk.

Mai tudományos életünket szemlélve azt látjuk, hogy kevés a publikáció, kevés a vita, hiányzik a tudományos kritika, elenyésző a tapasztalatcsere. Mi ennek az oka?

Többek között még mindig megnyilvánul kutatóinkban a liberalizmus és a kritikától való félelem. Igen sok esetben azért nem kritizálnak meg nyilvánosan kutatási eredményeket, mivel félnek, hogy a megbírált „vissza talál vágni" és a bíráló válik bírálttá. Hazai tudományos életünknek ez általános jelensége, és ennek következménye aztán az, hogy számos kutató, tudós, számos eredmény „suttogó bírálata" tapasztalható igen sok esetben, olyan bírálat, amely nem mer kilépni a nyilvánosság elé, hanem a régi polgári módszerek szerint „suttogó propagandával" próbálja dezavuálni az egyes tudósokat, az egyes eredményeket. Úgy érzem, hogy ezen nagy mértékben fog segíteni a tudományos fokozatok most bevezetett rendszere.

Van egy másik kérdés is, ami véleményem szerint szintén nagy mértékben akadályozza a kutató munka publikálását, az eredmények megtárgyalását, és ez az általános éberség kérdése. Nyilvánvaló mindnyájunk előtt, hogy olyan kérdésekben, amelyek államtitkot tartalmaznak, helyénvaló a legszigorúbb éberség. Azonban semmi okunk sincs arra, hogy pl. bizalmasan kezeljünk olyan kérdéseket, amelyekről a napilapok, vagy a külföldi szaksajtó is beszámolnak, vagy olyanokat, amilyen pl. egy nem lényeges termék anatilikai vizsgálata, illetve annak eredményei.

Mindennek azután az a következménye, hogy szaklapjaink nem tudnak foglalkozni olyan problémákkal, amelyek pedig általánosan érdekelnék az ipar képviselőit, a tudományos élet kutatóit, a szakembereket. Elég egy pillantást vetni a Magyar Kémikusok Lapja vagy a Magyar Kémiai Folyóirat megjelent számaira, világosan láthatjuk ennek igazát. E lapokban túlnyomórészt analitikai jellegű önálló munkák jelentek csak meg, amelyek értékét természetesen egy pillanatra sem akarom kisebbíteni, hiszen ezek igen komoly munkák — gondoljunk csak pl. Erdey Kossuth-díjas professzor aszkorbometriával foglalkozó cikkére, — vagy pedig általánosságokban mozgó, vagy iparszervezési tárgyú közlemények, — amelyekre természetesen szintén nagy szükség van, — de hiányzik a kutatóintézetek eredményeinek publikálása.

A másik kérdés, amit meg kívánok említeni, *a káderek racionálisabb foglalkoztatásának kérdése.* Előadásom elején foglalkoztam azzal, hogy hazánkban a múlt bűnei miatt kevés az igazi tudós, a szakember, és ebből következik, hogy a meglévők tudását a lehető legracionálisabban kell kihasználnunk, és meg kell tennünk mindent annak érdekében, hogy idejük maximumát fordíthassák a tudományos munkára. Sajnos, ez nincsen egészen így manapság nálunk, és kutatóink idejüknek igen nagy részét fordítják nem tudományos és oktató munkára. Különösen az értekezletek terjengnek manapság túl hazánkban, és végnélküli értekezleteken kívánjuk az egyes kérdéseket tisztázni és megoldani, pedig mindenki tapasztalatból tudja, hogy tömegértekezlet nem tud kérdéseket megoldani viszont elkeni a felelősséget, és sokkal többet lehet elérni szűkebbkörű, jól megszervezett tanácskozáson. Nemrégiben egy olyan értekezleten voltam — szakmai értekezlet volt — amelyen egy iparág jövőjét kellett eldönteni, ahol kb. 50 meghívott vett részt. Azt hiszem, ehhez nem kell külön megjegyzést fűznöm.

Tudományos és oktató kádereink racionálisabb kihasználását biztosítja véleményem szerint az, hogy megfelelő segédszemélyzettel — gondolok itt elsősorban laboránsok, műszaki adminisztrátor, segédműhelyek szakembereinek beállítására — jobb szervezeti lehetőséget biztosítunk tudományos munkájuk elvégzésére. Nem szabad előfordulnia pl. annak, hogy Kossuth-díjas egyetemi tanár gép- és gyorsíró hiányában egyetemi jegyzetét kézzel legyen kénytelen megírni, mint ahogy ez nálunk Veszprémben előfordult. A magyar népgazdaság számára Kossuth-díjas professzoraink és kutatóink tapasztalata és tudása feltétlenül többet jelent, és kell is, hogy jelentsen, mintsem hogy olyan munkákkal töltsék idejüket, melyeket kisebb képzettségű és arra könnyebben beállítható munkaerőkkel is elvégeztethetjük. Ezzel a kérdéssel még igen behatóan kell foglalkoznunk, mert meg kell őszintén mondanom, hogy ez az álláspontunk igen sok helyen nem talál megértésre, és az ilyen irányú tárgyalásokon a kutatói és felsőoktatási létszámkeretek jogosultságát soha nem vitatják, de ezek munkáját elősegítő segédszemélyzet létszámát igen erős kritika tárgyává teszik, és mint ahogy az előbb vázolt példa bizonyítja, csökkentik, vagy törlik, mert a gyakorlati élet más terén bevált normákat gépiesen és mechanikusan alkalmazzák a tudományos és oktató munka területére is.

A káderek jobb kihasználásához tartozik végül az is, hogy ma még gyakran találkozunk sovinizmussal olyan esetekben, amikor egy kiváló szakmai képzettségű mérnököt tudományos intézethez vagy egyetemhez szeretnének áthozni, hogy ott képességeit jobban ki tudja fejteni. Az ilyen soviniszták nem gondolják kellően át, hogy mit jelentene az illető egyéni fejlődésében a tudományos munkakör, és milyen nagy, menynyivel nagyobb hasznot hozna az illető ott a népgazdaságnak. Üzemeink vezetői még gyakran nem érzik át ennek jelentőségét, és nem követik a szovjet módszert. Pedig arra, hogy a Szovjetunióban máskép fogják fel ezt a kérdést, legjobb példa az, amit az ajkai bauxitgyárral kapcsolatban Intézetünk tapasztalt. 1949 telén Balla Béla munkatársamat, aki már hosszabb ideje az ajkai gyárban dolgozott, intézetünk kikérte osztályvezetőnek. Mikor ő ezt közölte Gurkin elvtárssal, a gyár vezetőjével, ő minden további nélkül hozzájárult átadásához, mondván: „Ön már nálunk a gyárban sok újat nem tudna tanulni, ellenben szakmai fejlődése szempontjából rendkívül sokat jelent, ha más munkakörben, sokkal nagyobb perspektívával dolgozhat, éppen ezért támogatom átlépését".

A harmadik kérdés, amit meg akarok említeni, *meglévő intézeteink célszerűbb kihasználása.*

Az akadémiai és iparági kutató intézetek létesítésével, illetve megszervezésével egyidejűen igen sok helyen kénytelenek voltunk több üzemi, kisebb kutató laboratóriumot megszüntetni, hogy ezek felszerelésével, illetve kádereivel fejleszthessük fel a kívánt szintre iparági kutató laboratóriumainkat. Ez a szervezési forma 3 évvel ezelőtt, erre a rövid átmeneti időre, kényszerű és egyetlen megoldás volt. Ipari kutatásunk, mint ahogy az előadásomból is kitűnik, hatalmasat fejlődött. A kezdeti nehézségeket sikeresen áthidal

tuk, és úgy vélem, hogy ma már ott tartunk, hogy a szovjet példa nyomán erőteljesen hozzá kell látnunk az üzemi, illetve központi üzemi laboratóriumok létesítéséhez. Ilyen laboratóriumi hálózat kiépítése nagy mértékben hozzá fog járulni ahhoz, hogy iparági kutató intézeteink munkája tervszerűbb, súlypontibb legyen. Ma az a helyzet, hogy igen sok esetben kénytelen az ipar, illetve annak felsőbb vezetői olyan kérdésekkel fordulni az egész iparág kérdéseivel foglalkozó ipari kutató intézetekhez, vagy az elméleti kutatással foglalkozó intézetekhez és tanszékekhez, amelyeknek váratlan felvetése nagy mértékben zavarja az intézetek tervszerű munkáját. Ma nem lévén más fórum, amelyhez ilyen kérdésekkel fordulni lehetne, a kutató intézeteknek kell ezekkel is foglalkozniok. Véleményem szerint nem iparági kutató intézeti feladat pl. egy cementgyári üzemzavar okozta selejt-termelés okainak a kivizsgálása. Nem kétséges, hogy tisztázni kell az ilyen kérdések műszaki okait is, de ez távolról sem olyan fontosságú kérdés, mint pl. egy új cement kikísérletezése. Mert ez iparági kutató intézeti feladat.

Nem óhajtok részletesen foglalkozni az üzemi laboratóriumok, az ipari kutató intézetek és az akadémiai elméleti tudományos kutató intézetek feladataival, szerepével és összefüggésével, mert ez nem lehet előadásom tárgya. Csupán kötelességemet vélem teljesíteni, amikor felhívom a figyelmet, hogy a veszprémi tapasztalatok alapján elérkezettnek látjuk az időt arra, hogy az ipari kutatás e szervezeti programmját a közeljövőben újra kiépítsük.

A negyedik és egyben utolsó az aktuális problémáink között, amiről beszélni kívánok: *a tudományos eredmények propagandájának kérdése.*

Sokat beszéltem az előzőkben az elmélet és a gyakorlat, a kutatás és az ipar egységének kérdéséről, és megemlítettem a saját példáinkon tapasztaltakat. Ha a Szovjetunió tudományát akarjuk követni és annak nyomdokain akarunk haladni, már pedig ez mindannyiunk célja, akkor elsőrendűen fontos, hogy eredményeinket azonnal kivigyük az üzemekbe, hogy a tudomány fejlődését és eredményeit népszerű, érthető módon ismertessük az üzemek dolgozói előtt. Ezért rendszeresen előadásokat kell tartanunk az üzemekben, népszerű brossurákat kell írnunk, foglalkoznunk kell az üzemek élenjáró fizikai dolgozóival, sztahanovistáival, és szoros kapcsolatot kell fenntartanunk az üzemek műszaki értelmiségeivel, hogy segítsük továbbképzésüket, de hogy egyszersmind tanuljunk is tőlük.

Hogyan áll ez a kérdés ma nálunk — és mindjárt hozzáteszem — hogy áll ez a kérdés veszprémi viszonylatban? Őszintén be kell vallanom, hogy e téren még csak a kezdetnél tartunk. A Veszprémben eltelt idő alatt tartottunk ugyan esetenként előadásokat az üzemekben és a városban, egy-egy kérdésben segítettük az üzemek dolgozóit, de mindez kevés volt, jóformán egyéni kezdeményezések és véletlenek, és távolról sem volt szervezett, összefogó és rendszeres formája. Pedig az eddig tapasztaltak máris azt mutatják, hogy mindkét fél számára igen sokat jelent az ilyen együttműködés.

Megemlítek egy példát. A Péti Nitrogénművek egyik dolgozója újítást nyujtott be, hogy a gyárban elfolyó gázvizeket fel kellene dolgozni, mert beszennyezik a környéket, és mert bizonyára sok értékes anyagot tartalmaznak. Az újítás papíron maradt volna, ha a gyár egyik mérnöke véletlenül nem hall arról, hogy intézetünk foglalkozik kutatási vonalon a gázvizek feldolgozásával, és ezért hozzánk fordult, és kérte, segítsünk rajtuk ebben a kérdésben.

Így kezdődött a kapcsolat, és azóta sokszor jöttek össze kutatóink és a péti gyár mérnökei, és közös megbeszélésük eredményeképpen intézetünk kutatói egészen újfajta gázvízfeldolgozási módszert dolgoztak ki, amelyet éppen Péten fogunk kipróbálni, ott olyan kísérleti üzemet építve, amely, ha beválik, országos viszonylatban is alkalmas lesz a nem túl nagy mennyiségű gázvizek feldolgozására.

Íme, ez a példa mutatja, hogy mit jelent, ha eredményeinket azonnal levisszük az üzemekbe, ismertetjük őket, és gondoskodunk róla, hogy felhasználást is nyerjenek. A példa megmutatja mindjárt azt is, hogy az ilyen kapcsolat révén magunk is tanulunk, a mi ismereteink is gyarapodnak. Éppen ezért állapodtunk meg pl. nemrég az egyik Veszprém-környéki tszcs.-vel, hogy tavasszal ők fogják kipróbálni egyik újfajta szovjet mintára előállított műtrágyaféleségünket, és véleményt mondanak róla.

Mik a tudományos eredmények propagandájának eszközei, tisztelt hallgatóim?

Ide tartoznak az üzemi műszakiakkal, az üzem dolgozóival, sztahanovistáival való rendszeres összejövetelek, megbeszélések, ide tartoznak az üzemekben, szélesebb körben tartott előadások, ide tartoznak a műszaki kiállítások stb. is.

Sokan félnek népszerűbb előadások tartásától, nem „magas" tudományos nívójú könyvek írásától. Hogy mennyire nincsen igazuk, azt ismét a Szovjetunió példájából láthatjuk, ahol a legnagyobb tudósok rendszeresen írnak közérthető brossurákat a tudomány eredményeiről, és e téren példát vehetünk pl. Freund Mihály Kossuth-díjas professzorról, aki átérezve ennek a kérdésnek fontosságát, legutóbb is népszerűsítő füzetet írt pl. a földgázról.

A tudományos eredmények propagálásában, az ilyennemű kapcsolatok kiépítésében komoly szerepe van a Magyar Kémikusok Egyesületének is, és természetes, hogy e szervezés Veszprémben is az Egyesület feladata. Ha azonban megvizsgáljuk a Magyar Kémikusok Egyesülete veszprémi csoportjának elmult évi működését, meg kell állapítanunk, hogy távolról sem tudta betölteni azt a feladatot. Egy-egy országos megmozdulás alkalmával rendezett ugyan előadásokat a környező üzemekben, ezek azonban csak kampányszerűek voltak, nem folytatódtak, és még ezek az előadások is csak gyér látogatottságnak örvendtek. Hasonló mederben folytak a Veszprémben tartott előadások is, aminek fő oka az volt, hogy az egyesület nem találta meg azt a formát, amelyben működését folytatnia kell.

Úgy érzem, hogy az itt felvetett szempontok és az ezzel kapcsolatos hozzászólások hozzá fognak járulni ahhoz, hogy a jövőben tudományos életünk e fontos kérdései is megoldást nyerjenek.

Tisztelt Kongresszus!

Kedves Hallgatóim!

Előadásom befejezéséhez értem.

Gerő elvtárs két és fél esztendővel ezelőtt a Magyar Tudományos Tanács alakuló ülésén arról beszélt,

hogy „népi demokráciának elvileg más a viszonya a tudományhoz és a tudományos munkához, mint a régi rendszeré volt. Népi demokráciánk vezetői, s elsősorban Rákosi Mátyás tudatában vannak annak, hogy a szocializmus építése és a tudomány fejlesztése teljesen elválaszthatatlan fogalmak... Teljesen új alapokra akarjuk és fogjuk helyezni a magyar tudományos kutatást — mondotta két évvel ezelőtt Gerő elvtárs — és ezzel olyan perspektívát nyitunk tudósaink előtt, amilyenre régen álmukban sem mertek volna gondolni." *

Veszprémben, de az egész országban is valóra váltak ezek a szavak, napról-napra tapasztaljuk, hogy a népi demokráciának valóban más a viszonya a tudományhoz, mint amilyen a régi rendszeré volt, és hogy egymás után valósulnak meg olyan dolgok, amelyekre régebben még gondolni sem lehetett. Amikor Gerő elvtárs említett beszédét elmondotta, azt hiszem, hogy a jelenlévők közül egy sem álmodott arról, hogy Veszprémben egyetem és két kutató intézet fog épülni. Akkor ezt álomnak tartották volna, de megmondom őszintén, még ma is vannak olyanok, akik nem hisznek eddigi fejlődésünkben. Pedig ma minden, ami 1949-ben álomnak tűnt fel, megvalósult, vagy a legjobb úton van a megvalósulás felé.

1949-ben a mai egyetemi épületnek még csak a falai álltak, és senkisem hitte pl., hogy a pénzügyigazgatóságnak indult épületet rövid idő alatt át lehet építeni egyetemnek. De a munka megindult, átalakítottuk a belső helyiségeket, felépítettük a laboratóriumokat és befejeztük pár hónap alatt az egész épületet, úgy hogy 1949 őszén már képesek voltunk a kész épületben, a harmadik magyar műegyetemen a tanítást megkezdeni. És hallgatóink komoly munkába kezdtek; minden igyekezetükkel azon voltak, hogy méltók legyenek majd a szocialista műegyetem megtisztelő nevéhez, ahhoz a sok jóhoz, amit Pártunktól és Kormányzatunktól kaptak. Jó laboratóriumi munkával, több tanulással haladnak előre önmaguk képzésében, hogy négy év alatt alaposan képzett, a néphez hű specialista mérnökökként kerülhessenek ki szocialista iparunkba.

Ma Veszprémben már az egyetem három épületében folyik a tanítás, és ezekben a napokban ássák az alapjait a 6 emeletes laboratóriumi főszárnynak, és a tervezők már elkészültek az 5. épület tervezésével.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet már két esztendeje dolgozik Veszprémben és épül már új önálló épülete, ahova a jövő év elején költözik. A Nehézvegyipari Kutató Intézet mellett épült fel a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet, mely már el is készült, és az Intézet mostanában fejezi be átköltözését Budapestről az új laboratóriumi épületbe.

Tisztelt Kongresszus!

A Párt és Kormány megtartotta igéretét, mi valóban többet kaptunk, mint amit reméltünk. Köszönet és hála érte. Hálánk jeléül pedig megigérjük, hogy be fogjuk váltani azokat a várakozásokat, amiket dolgozó népünk és népünk vezető ereje, a Párt, élén Rákosi elvtárssal, joggal fűz működésünkhöz.

* Gerő: Harcban a magyar népgazdaságért. Szikra kiadás, 1950., 353. oldal.

A geokémia szerepe a korszerű ásványi nyersanyagkutatásban

SZÁDECZKY ELEMÉR

Fontos feladatot ruházott rám a kongresszus vezetősége, amikor felkért, hogy geológus létemre kémikusok előtt beszéljek tudományaink új határterületéről, a geokémiáról. A geológusnak Önök számára nemcsak mondanivalója van e tárgyról, hanem népgazdaságilag ugyancsak fontos kérdeznivalója is.

Az utolsó év céltudatos hazai geokémiai vizsgálatai alapján ma Magyarország területén több olyan fémes elem kitermelés szempontjából is tekintetbeveendő előfordulását ismertük meg, ami eddig számunkra legfeljebb külföldről behozható exotikumnak számított. A szóbajöhető hazai előfordulású fémes elemfajták száma az eddig termelteknek hirtelen csaknem a kétszeresére nőtt. Kohász, kémikus és kémiai-technológus szaktársainkra vár a feladat: megállapítani, melyek nyerhetők ki gazdaságosan az itt adott koncentrációk mellett, és kidolgozni a megfelelő kémiai elkülönítést.

Új tudományágnak mondottam a geokémiát, holott több mint 100 éve használják ezt a kifejezést. Azt tartják, hogy legelőször az ózon felfedezője, Chr. Fr. Schönbein, svájci kémikus beszélt geokémiáról 1838-ban. Amit azonban a régi szerzők geokémia alatt értettek, az még rendszerint kémiai geológia volt, a geológiai jelenségek kémia értelmezése. Ez még nyilván nem külön tudományág, mert minden természettudomány lényegéhez tartozik jelenségeinek kémiai értelmezése. Bizonyos mértékig valóban önálló új tudományág: a mai értelemben vett geokémia ebből csak kb. 40 év előtt sarjadt ki azáltal, hogy vizsgálni kezdték az ásványok ill. kőzetek történetén túl az azokat felépítő elemek történetét. A geokémikus az elemek, ill. atomfajták Földön való elterjedését, gyakoriságát és az elterjedés törvényszerűségeit vizsgálja .A geokémia tehát az elemek földi elterjedésének tudománya. Ebből nyilvánvaló az új tudományág roppant gyakorlati fontossága.

Nem véletlen, hogy ez az új tudományág az elemek periódusos rendszere felfedezőjének országában született és nőtt naggyá. Első nagy művelője az orosz mineralógus Vernadszkij a nyugat számára 1924-ben adta az új tudományág korszerű meghatározását és célkitűzéseit a „La Geochimie"-ben.

Oroszországban azonban ez a meghatározás akkor már általánosan elfogadott volt, mert Vernadszkij tanítványa, a geokémia mindmáig legnagyobb mestere, A. Ferszmann orosz geológus, Oroszország geokémiájáról szóló könyvében már 1922-ben ebben a szellemben írta körül a geokémia lényegét. Ferszman 1912. évi moszkvai egyetemi előadásaival indult meg egyébként világviszonylatban is az első geokémiai egyetemi oktatás. Ferszman

univerzális szellemének sikerült a geológiai terepkutatás jelenségeinek vizsgálatába is közvetlenül bevinnie a geokémiai szemléletet. Felfogását az 1933. és 1939. közt megjelent négykötetes orosznyelvű Geokimijá-ban fektette le, ami ezideig a leghatalmasabb geokémiai mű.

Ugyanakkor nyugaton geokémia alatt még mindazt értették, ami kémiai jellegű a geológiában. Az amerikai ásványkémikus: Clarke 1908. óta több kiadást megért The Data of Geochemistry-jének 1924-es kiadása is még ilyen értelemben határozta meg a geokémiát. Ennek alapját azonban az ásványokra, kőzetekre, természetes vizekre kiterjedő nagyszámú részletes elemzésével ő is nyilván már az elemek elterjedésének és geológiai koncentrációváltozásainak vizsgálatában találta meg. Clarke elemzéseiben rendszeresen mintegy 40 közönségesebbnek tekintett elemet határozott meg. A többi elem mennyiségét csak számos kőzet keverékének elemzéséből származó középértékek alapján adta meg. Clarke-ről ezeket az átlagértékeket ma az elemek klarkjának nevezik.

Az elemek túlnyomó részének koncentrációváltozásairól a kőzetekben pontosabb kép főleg attól kezdve alakult ki, amikor a nagy norvég petrográfus: V. M. Goldschmidt az igen kis koncentrációjú elemek kvantitatív spektrokémiai meghatározási eljárásának tökéletesítésével megindította az ásványok és kőzetek kvantitatív nyomelem-meghatározását. A geokémia tehát elsősorban a nyomelemek természeti viszonyainak tudományává vált. E vizsgálataival, és még inkább a geokémiai jelenségek atomszerkezeti értelmezésével Goldschmidt a geokémiának Ferszman mellett legnagyobb úttörője.

A geokémia tehát módszereit tekintve kémiai, de problematikája, gyakorlati és elméleti rúgói szerint geológiai tudomány. Innen érthető, hogy felsorolt első nagy klasszikusai geológusok (petrográfusok, mineralogusok) voltak, és jelenlegi szédült iramú fejlődése is a geológiai jellegű intézmények és szükségletek keretében történik. Fejlődésének jelenlegi, főleg a nyomelemek kőzetbeli dusulását vizsgáló fázisában leginkább a kőzettanhoz, különösképp az üledékes petrológiához kapcsolódik.

A geokémia rohamos fejlődése azzal áll kapcsolatban, hogy az ásványi nyersanyagkutatás számára is új világot tárt fel. Mindinkább megismerték és használatba vették a rendszerint csak kis koncentrációban megjelenő, Vernadszkij által szétszórtnak nevezett elemeket. Ezek nem önálló ásványok, hanem a régiek által „hozzákeveredésnek", „szennyezésnek" mondott nyomelemek alakjában fordulnak elő. Elterjedésükre és felkutatásukra a régebbi gyakorlati geológiától, ill. teleptantól is, módszereiben és szempontjaiban különböző geokémia adott felvilágosítást.

A „nyomelemek" talán ma még szokatlannak látszó közvetlen gyakorlati felhasználhatóságát egy összehasonlítással világíthatjuk meg.

Az aranyat már az 50 év előtti technika idején, a kapitalista világban is „gazdaságos" volt kitermelni zúzóércből 3, ma 2 g/t mennyiségben, sőt laza kőzetekből egy teljes nagyságrenddel még kisebb, tehát 0.2 g/t koncentrációig. 2 g/t két tízezred %-nak, a laza kőzetekből kinyerhető 0.2 g/t pedig két százezred %-koncentrációnak felel meg. Mi itt viszont az egyéb, ú. n. nyomelemek esetében 3 teljes nagyságrenddel *nagyobb:* tized és század percentes koncentrációról beszélünk. Az aranyat azért lehetett oly kis koncentrációban is gazdaságosan kihozni, mert nem kellett a kőzet egész tömegét tüzi úton feltárni, hanem azt vegyi, oldószeres úton (cianozással) oldják ki. Ha az arany számára ilyen oldószer található volt, aligha lehet kilátástalan, hogy más fémekre, pl. a Ni-re, Cr-ra ugyancsak megtalálható legyen a megfelelő oldószer. De minthogy e fémek dúsulása részben oly kőzetekben (a kőszénben) jelenik meg, amelyet úgyis tüzi úton használunk fel, talán lehetséges lesz a kőzet főanyagának a felhasználásához a ritka fém kinyerését közvetlenül is hozzákapcsolni. Ha az arany kinyerhető volt tízezred-százezred %-os koncentrációban már évtizedekkel ezelőtt, vajjon nem reális-e Ni-t, Cr-ot, V-ot, Ge-ot kinyerni tized vagy század %-os koncentrációból?

Ez a koncentráció az ezekre a fémekre eddig alkalmazott koncentráció határánál 1 vagy 2 nagyságrenddel kisebb ugyan, de ezt a két nagyságrend hátrányt kiegyensúlyozza az a két nagyságrendi előny ami egyrészt abból adódik, hogy nem zúzóércről hanem laza anyagról van szó, másrészt abból, hogy már úgyis kibányászott és ipari területre szállított anyag áll rendelkezésre. Emellett további előny, hogy e fémek rendszerint nem egymagukban, hanem többedmagukkal társulva fordulnak elő s így együttesen részben egyetlen menetben kinyerhetők lesznek.

E fémek közt vannak olyanok is, amelyet régebben éppen kis koncentrációjú előfordulásai miatt egyáltalán nem, vagy alig használtak fel, pl. a germánium, gallium, niobium, tantal. Ezek közül nem egynek egyik legfontosabb kiindulási nyersanyaga a kőszén, miatta úgyis fel kell majd dolgozni a kőszénhamut, így a velük társuló más fémek a feldolgozás melléktermékeként nyerhetők ki.

Amennyiben kőszénbányászatról van szó, előny az is, hogy az eddig alig használható félmeddő üledékek értéke ilyen nyomelemes fémelőfordulás esetében viszonylag nagyobb mértékben növekedik, tehát a bányászat megszabadul a sokszor csak nagy költségtöbblettel termelhető tisztább kőszén termelésének követelményeitől, a termelés könnyebbé, olcsóbbá, inkább gépesíthetővé válik. Kétségtelen tehát, hogy a két nagyságrenddel való koncentráció csökkenés nem jelent többé legyőzhetetlen problémát.

De érdemes-e az így kinyerhető érc összmennyisége felől új fémkinyerő üzemet létesíteni? Ha valamely kőszénterületen, a kőszénhamúban, ill. szenes meddőben kinyerendő fém 0,1% koncentrációban van jelen, úgy egy 100 t-ás széntermelésű üzemből 10% hamú, ill. meddő termelés esetében a kérdéses fémből 10 kg, tehát egy ilyen terület 5 középüzeméből már évi 15 t kerül ki. Ha csak 65%-os kihozatalt tételezünk fel, ez évi 10 t Ni-t, vagy ugyanannyi Cr-ot, Ge-ot jelent. Hatalmas, egyik-másik fém esetében exportra is jutó nyereségtétel lenne ez népgazdaságunk számára. (Tudvalevően a Ge ára nagyobb az aranyénál!)

Az üledékes kőzetek nyomelemei kinyerése nem az ércekben szegény országoknak különleges kényszerű pótmegoldása, hanem általános irányzat, ami a mennyiségi kívánalmak rohamos emelkedésével, az

eddigi nagy koncentrációjú előfordulások kifogyásával és az ércelőkészítési technika fejlődésével párhuzamosan a régi ércgazdag országokban is éppígy jelentkezik.

A nyomelemek vizsgálata a Föld felszínén keletkező másodlagos: üledékes eredetű kőzetek gyakorlati jelentőségének jelentékeny megnövekedéséhez vezetett. A nyomelemek ugyanis egymással szabályszerűen társulva kiterjedtebb és bányászatra alkalmasabb, összefüggő, egyenletes, rendszerint kevéssé szilárd „telepekként" főleg bizonyos üledékes kőzetekben, legfeltűnőbben a kőszénben és rokonaiban jelentkeznek. A hegyek lepusztulásakor ugyanis a ritka elemek nem szóródnak szét szabálytalanul az üledékekben, hanem bizonyos üledékfajtákban törvényszerűen felhalmozódnak, viszonylag feldúsulnak.

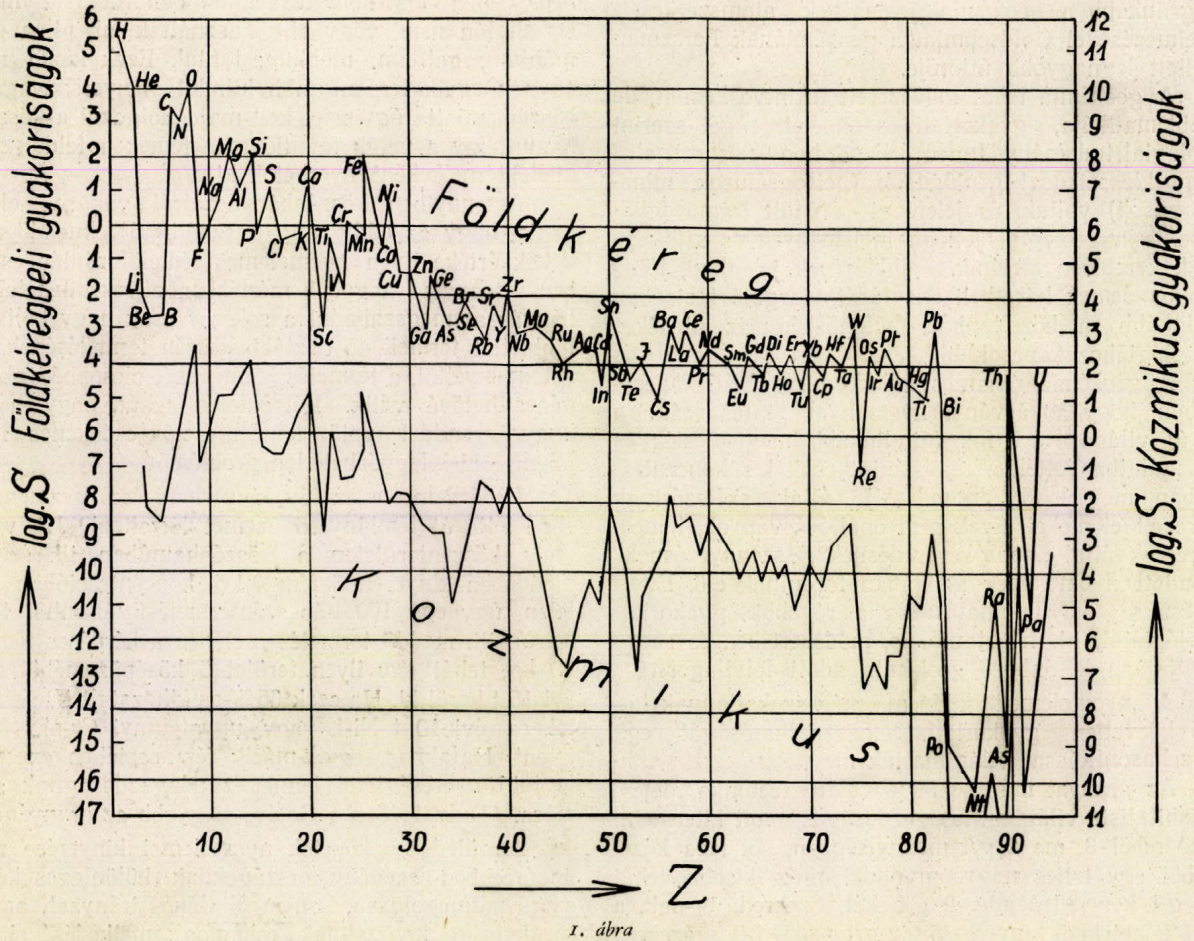
Az üledékes kőzetekben található nyomelemek geokémiai kutatásának van más gyakorlati jelentősége is. E nyomelemek egyrésze nem szétszórt elemelőfordulásokból, hanem nagyobb koncentrációjú, de gyakran még nem ismert, eltakart primér (magmás) ércelőfordulásokból származik, azokkal áll korrelációban. Az ilyen még elrejtett nagyobb koncentrációjú ércelőfordulások felkutatásához nyujt új lehetőséget az üledékes kőzetek nyomelem vizsgálata.

Ezzel azoknak az országoknak ásványi nyersanyag kilátásai, amelyek eddig éppen túlnyomóan üledékes kőzetekkel borítottságuk miatt ércekben szegényebbeknek minősültek, alapvetően megjavultak. Ezek közé tartozik tudvalevően Magyarország is. Nálunk tehát a geokémiai vizsgálatoknak különös fontossága van.

A gyakorlati geokémiai kutatás ma már túl van az egyszerű adatgyüjtő, leíró stádiumon. Kezdi megismerni a ritkább elemek felhalmozódásának törvényszerűségeit is. A kísérleti, főkép spektrokémiai kutatás ma már elméleti alapon biztosan, tudatosan irányítható.

Ilyen általános elméleti alapból kiindulva tekintjük át a geokémia néhány fontosabb gyakorlati eredményét. Aligha szükséges a vegyészkongresszus előtt az egyes elemek földkéregbeli *gyakoriságának* kérdéséről részletesebben szólni. A földkéregbeli átlagos elemkoncentrációkat a rendszám függvényében az 1. ábra mutatja főleg Goldschmidt adatai alapján. Látható az első öt legkisebb atomsúlyú elem viszonylagos ritkasága mellett a nagy atomsúlyú elemek mennyiségének többé-kevésbbé fokozatos, végül a rádióaktív elemeknél rohamos csökkenése; továbbá a páros rendszámú elemeknek a szomszédos páratlanoknál kb. egy nagyságrenddel nagyobb gyakorisága, vagyis az ú. n. Harkins—Oddo szabály. Végül kitűnik e diagrammból minden 6. ill. 12—18. rendszámú elem, a legnagyobb atomsúlyúaknál pedig minden 8. elem gyakorisági kiugrása, vagyis a Niggli—Sonder szabály. Az ilyen különösen gyakori elemek (és rendszámaik) az

O	Si	(Ca)	Fe	Sr	Sn	(Ba)	W	Pb	Th
8	14	20	26	38	50	56	74	82	90



1. ábra

A diagramm feltünteti a földkéregbeli gyakoriság mellett az eddigi vizsgálatok alapján feltételezett kozmikus gyakoriságokat is. Főkülönbség a kisebb bolygónkról könnyebbenn elillanó legkönnyebb elemek nagyobb kozmikus gyakorisága.

Lényeges fejlődésben van az elemek *geokémiai csoportosításának* kérdése. Goldschmidt tudvalevően analógiát talált a kohászati három főtermék, t. i. a a fém, a kénes kő és a salak, valamint másrészt a kozmikus eredetű kőzetek, a meteorvas és meteorkövek összetétele közt. Ez analógia alapján a Föld belső szerkezetére és a Földövek geokémiai elkülönítésére is következtetéseket vont. Ilyen módon az elemeket négy, ill. öt csoportba osztotta és a beosztást atomszerkezetileg is alátámasztotta. Beosztása a kőzetképződésben is alapvető jelentőségűnek bizonyult. Goldschmidt geokémiai elemcsoportjai a következők:

1. *Sziderofil* elemek elsősorban a vas- és platinacsoport elemei és az arany. Ezek a vaskohászati színvasban és a meteorvasakban halmozódnak fel, és így Goldschmidt lehetségesnek tartja, hogy a Föld belső magja is főleg ezekből az elemekből áll. Elkülönülésüket az magyarázza, hogy affinitásuk az oxigénhez, ill. kénhez viszonylag kicsiny és olvadékuk a vasban viszonylag könnyen oldódik.

2. *Kalkofil* elemek a kohászati kénes kőben, valamint a meteoritek ú. n. troilitfázisában, azaz vasszulfid-ásványában halmozódnak fel. Elkülönülésüket a kénhez való állítólagos nagy affinitásukra igyekeztek visszavezetni. Goldschmidt szerint valószínű, hogy a Föld vas-nikkel magja és a szilikátos földréteg közti övben is különösen nagy szerepük van ezeknek az elemeknek. Ide tartoznak a kéncsoport, az arzén-, az ólom-, a cink- és a rézcsoport elemei az arany kivételével.

3. A *litofil* elemek az alkáliák, alkáli földfémek, a szkandium-csoport a ritka földekkel, a Ti-, V-, Cr- és Mn-csoport, főképpen pedig az Al, Si és O uralkodóan ide sorolhatók, feltételesen a halogének is. Az elemek túlnyomó része tehát ide tartozik. Ezek a kohászati salakban és a közönséges kőmeteoritekben halmozódnak fel, mert az oxigénhez való affinitásuk viszonylag nagy. A külső földkéreg is főleg ezekből az elemekből áll. Ezt a legnagyobb elemcsoportot mi kőzetképződési és ezzel párhuzamos atomszerkezeti viszonyai alapján pneumatofil, pegmatofil és szorosabb értelemben vett litofil elemekre osztjuk.

4. Negyedik csoportként az atmoszférában felhalmozódó ú. n. *atmofil* elemek különíthetők el. Főképviselőik a H, N és a nemes gázok, részben a C és O.

5. Szokás *biofil* elemekről is beszélni, de ezek csoportja (C, O, H, N, S, P, Mg, Fe stb.) kétségtelenül nem egyenértékű kategória az előbbiekkel. Ezekről külön szólunk.

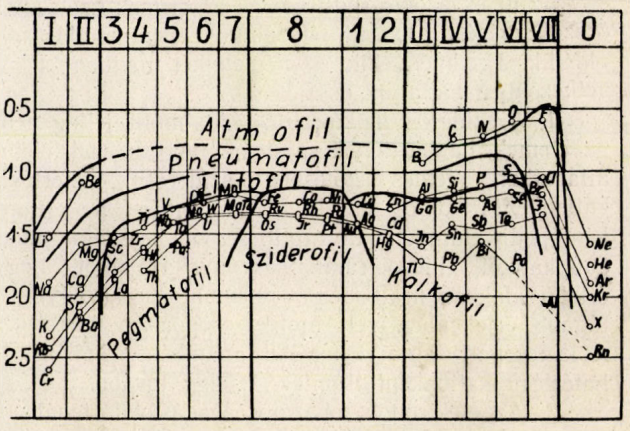
Goldschmidt utalt arra, hogy a litofil elemek azok, amelyek ionizált állapotban nemesgáz-elektronszerkezetűek, azaz külső héjukban nyolc elektron van. A kalkofilek ionjai „kuprotípusúak", azaz 18-as héjúak. A sziderofilek ionjainak a külső héja pedig nem elektronoktettes és nem is 18-as típusú, hanem az ú. n. átmeneti elemek közé tartozik.

E beosztás azonban nem kizárólagos jellegű. Ugyanaz az elem több geokémiai csoportban is helyet foglal. A vascsoport tagjai például elsősorban sziderofilek ugyan, de bizonyos kalko-, lito-, sőt atmofiltendenciát is mutatnak. A króm oxidációs közegben litofil, redukciósban kalkofil. A foszfor szidero- és litofil, az ón, germánium és molibdén szidero- és kalkofil. Az inkább kalkofil cink és ón oxidjának képződési hője a vasénál nagyobb, s ennek megfelelően litofil-jelleget is mutat. A halogének viselkedése egyáltalán nem egyértelmű.

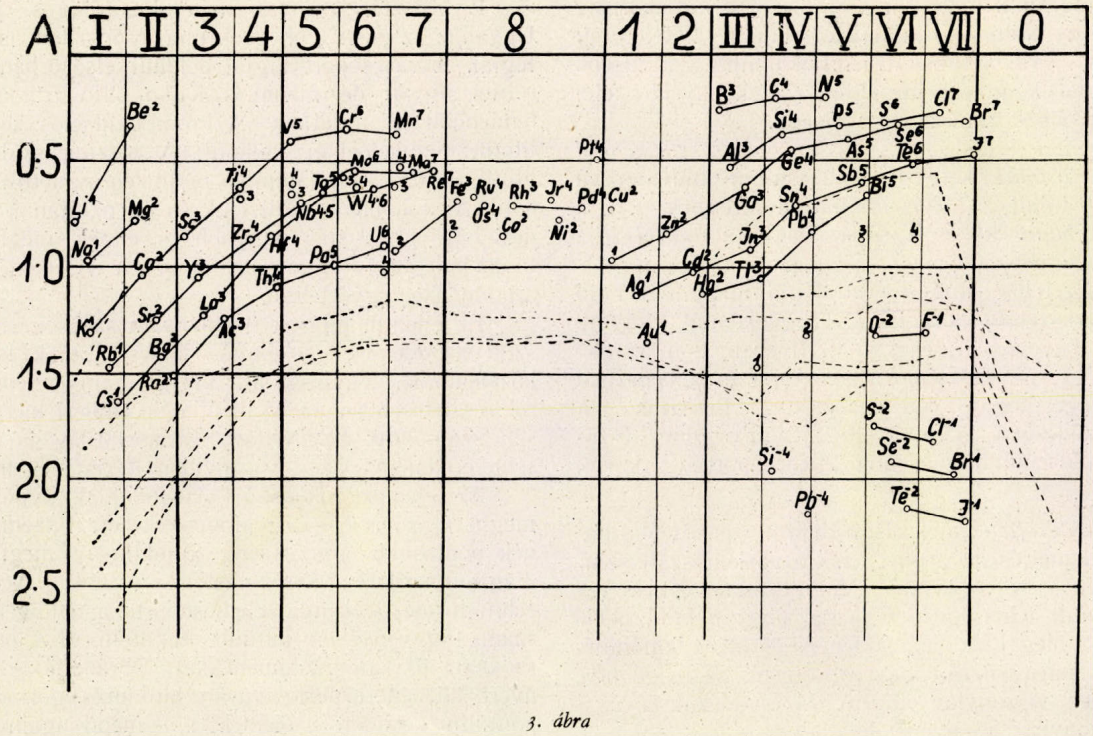
Ez ellentmondások tisztázására szükségesnek látszott az elemek geokémiai kapcsolatának kérdését közelebbről megvizsgálni. Vizsgálataink eredményéről részletesebben az Akadémia decemberi nagygyűlésén számolunk be. Néhány gyakorlatilag is érdekesebb eredményt azonban röviden itt is megemlítünk.

Az elemek rokonsági viszonyainak világosabb meghatározására, és az atomszerkezeti összefüggéseinek pontosabb rögzítésére kiindulásul megfelelőbb diagrammatikus ábrázolást kerestünk. A Goldschmidt-féle geokémiai elemcsoportokat eddig a rendszám függvényében feltüntetett atom, ill. ionrádiuszokkal, ill. atomvolumenekkel ábrázolták. Az így nyert közismert periódikusan hullámzó görbe mélypontjain a sziderofil elemek, a felmenő ágain a kalkofil, csúcspontjain és leszálló ágainak felső részén a litofil, a felmenő ágak felső részein az atmofil elemek csoportosulnak.

Nyilvánvaló, hogy az atomszerkezeti és geokémiai viszonyok kifejezésére kapcsolatba kell hozni az elemek rokonsági viszonyait tökéletesen szemléltető periódusos rendszert, a kristálykémiai viszonyokra döntő atomvolumen, ill. atom-ionrádiusz értékekkel. A szokásos rövidperiódusos rendszerben azonban a két tényező közti kapcsolat nem jelentkezik. Annál világosabban tűnik ez ki, ha az atom-ionrádiuszokat az eredeti Mengyelejev-féle hosszú periódusos elrendezésben fejezzük ki. (2—3. ábra.) Ez esetben az elemek főcsoportjai megtartják függőleges oszlop jellegüket; a periódusok, vagyis az eredeti vízszintes sorok pedig ívesen domborodó görbékké alakulnak. Vízszintes sorokban az egymást izomorf módon helyettesítő, együtt megjelenő, kristálykémiailag rokon elemek csoportosulnak. De ugyancsak kapcsolódnak a geokémiailag rokon elemek is az új diagrammban: a középen alul a sziderofil elemek, mellettük a kalkofil, felettük köröskörül a Goldschmidt-



2. ábra



3. ábra

féle litofil elemek, legfelül, legkülső burokként az atmofil elemek helyezkednek el. Az aránytalanul nagy és heterogén litofil elemcsoport általunk végrehajtott tovább-osztályozása szorosabb értelemben vett litofil, továbbá pegmatofil és pneumatofil elemekre a diagrammban ugyancsak világosan elkülönül. A 2. ábra a semleges atomok rádiuszai szerint méretezett diagramm, a 3. ábra pedig (ennek vékony szaggatott vonalakkal feltüntetése mellett) az ionrádiuszok szerint alakított hosszúperiódusos rendszert mutatja. Ez ábrázolást didaktikai előnyei miatt egyetemi előadásainkban és forgalomban lévő sokszorosított jegyzeteinkben két év óta használjuk.

(Úgy véljük, mi sem bizonyítja jobban az eredeti Mengyelejev-féle hosszú periódusos rendszer felsőbbségét a később nyugatról elterjedt és a hosszúperiódusos ábrázolást jó időre kiszorító rövidperiódusos rendszer felett, mint az, hogy míg a rövidperiódusos rendszer a kristálykémiai és geokémiai kapcsolatokat a mondott módon elhomályosítja, addig a hosszúperiódusos rendszer diagrammjaink szerint ezeket is teljes mértékben kifejezhetővé teszi.)

Az új ábrázolás segítségével az elemek geokémiai összefüggésében észlelt látszólagos ellentmondás feloldódik. Eredményeink egynémelyikét röviden a következőkben foglaljuk össze:

1. A szidero-, kalko-, lito- és atmofil jelleg nem az elemek, hanem ionok sajátsága. A vas csak elemi állapotban, fémes kötésben sziderofil, kétértékű kationként kalko- és litofil, háromértékű kationként pedig túlnyomóan litofil. Az ón kétértékű alakban kalkofil, hidrotermális ásványokat alkot, négy értékű alakban uralkodóan pneumatofil, (vagyis a tágabb értelemben vett litofil csoportba tartozik.) A kéncsoport tagjai kétértékű anionként kalkofilek, hatértékű kationként litofilek. És így tovább.

2. Az elektronok fokozatos leadásával, tehát az atom, ill. ionrádiusz (látszólagos) fokozatos kisebbedésével szabályos, elvileg is alátámasztható, és a földkéregben is feltételezendő sorrendben váltakozik a jelleg, sziderofil-, kalkofil-, litofil-, atmofil egymásra-következéssel.

3. Néha, — főleg ha a változó tényező egyedül a p és t — ez a sorrend egyszersmind az ásványképződés, kristályosodás egymásutánjaként is jelentkezik, vagyis valamely elem ásványai közül a nagyobb hőmérsékén ill. nyomáson először kiváló ásvány nagyobb méretű, helyesebben nagyobb elektronszámú, nagyobb vegyértékű ionfajtát tartalmaz.

Diagrammunkban tehát az egyes elemek geokémiai történetét nagyjából függőlegesen felfelé haladó egyenesekkel jellemezhetjük. Egy adott elem esetében először többnyire a diagrammban mélyebben fekvő ion ásványai képződnek, azután sorban a magasabb helyzetűek.

Mindezek alapján a földkéregben felfelé haladva mindinkább növekvő redoxpotenciállal számolhatunk. A földkéregben és egyéb földövekben minden ionfajta számára meghatározható a legkedvezőbb hőmérséki ill. nyomási exisztencia tartomány. A csökkenő hőmérsékkel ill. nyomással a fokozatosan kisebb elektronszámú és méretű ionfajta kristályosodik. Egy tartományon belül valamely elemnek rendszerint csak egy határozott ionfajtája alkot határozott térrácsú kristályokat.

Kivételeket e tételek alól főleg csak a Föld felszínének sok tényezőjű, bonyolult genetikai állapotú üledékes övében észlelünk, ahol u. i. a normálisnak tekinthető oxidatív állapottól eltérő redukciós közegekben ellentétes hatások is érvényesülnek.

4. E tételek az atomok lehetséges *határméreteinek* feltevésére kényszerítenek. Az összenyomható atomok a nyomás csökkenésével kitágulnak, de ez a tágulás egy adott ionizációs állapotban bizonyos határokat nem léphet túl, mert az atommag elektrosztatikai vonzóereje bizonyos távolságon túl nem

képes többé az elektronokat magához láncolni. Kisebb nyomáson a legkülső elektronok tehát leszakadnak s így nagyobb vegyértékű ionok keletkeznek. Nagyobb nyomáson viszont az elektronburok összenyomódásával az atommag hatáskörében mintegy hely keletkezik további elektronok számára és így kívülről „tartósan" beléphet újabb elektron is, vagyis az atom elektronkészlete megnövekedhet. Anionalkotók azok az elemek, amelyek legnagyobb mértékben kompresszibilisek és ilyen módon hatáskörükbe vonhatnak a semleges elektron-konfigurációnál több elektront.

Ezen értelmezés felülvizsgálata nem tartozik a geokémikus feladatkörébe, s így a feltevések továbbfűzését sem folytatjuk.

Az itt felsorolt tételeknek különös érdekességet ad az a körülmény, hogy egyikük látszólag ellentétben áll az endogén geokémia jelenségeket összefoglaló *Ferszman-féle energetikai koefficiens* alaptételével. A Ferszman energetikai koefficiens (EK) tétele a vegyületek — egyelőre elsősorban a természetes földkéregbeli vegyületek, az ásványok — kristályrácsenergiájának gyakorlati, hozzávetőleges meghatározását teszi lehetővé. Közelítően megadja tehát, hogy (egyéb tényezőktől: pl. koncentrációs viszonyoktól, különleges rácssajátságoktól, eltekintve) milyen sorrendben kristályosodnak ki a földkéregben az ásványok. E kérdésnek tehát nagy gyakorlati fontossága is van a hasznosítható elemdusulások lokalizálása szempontjából.

Az EK-értékek levezetése a Kapusztinszkij-féle egyenletből indult ki. Kapusztinszkijnek sikerült tudvalévően a binér vegyületek rácsenergiáját viszonylag egyszerű módon kifejezni. Ebből kitűnik, hogy a binér vegyületek rácsenergiája csak a molekulákban lévő atomok (ionok) számától, vegyértékétől és méreteitől függ, éspedig az első kettővel egyenesen, az ion ill. atom mérettel pedig fordítva arányos. Ha tehát a molekulában lévő atomok számát *m*-mel, vegyértékeit v_1, v_2-vel, méreteit pedig r_1, r_2-vel jelöljük, úgy a Kapusztinszkij-féle egyenlet szerint a rácsenergia:

$$U = 256.1 \frac{m.v_1.v_2}{r_1 + r_2}$$

Ezen egyenlettől nagyobb eltérések csak erősebb atompolarizáció esetében, pl. a ZnS esetében észlelhetők.

Ferszmannak sikerült az ionsajátságoknak ez egyenletben jelentkező additivitását felhasználva a rácsenergia-egyenletet az összes vegyület-típusra kiterjeszteni. A Ferszman-féle egyenlet által tehát a rácsenergia közelítőleg érvényes módon kiszámítható nemcsak binér, hanem bármily, akár komplex iont tartalmazó ásványra is. Ferszman úgy járt el, hogy az ismert esetekből meghatározta az egyes ionfajták energia-koefficienseit és ezekből számította a bonyolultabb vegyületek rácsenergiáját:

$$U = 256{,}1\ (a\ EK_1 + b\ EK_2)$$

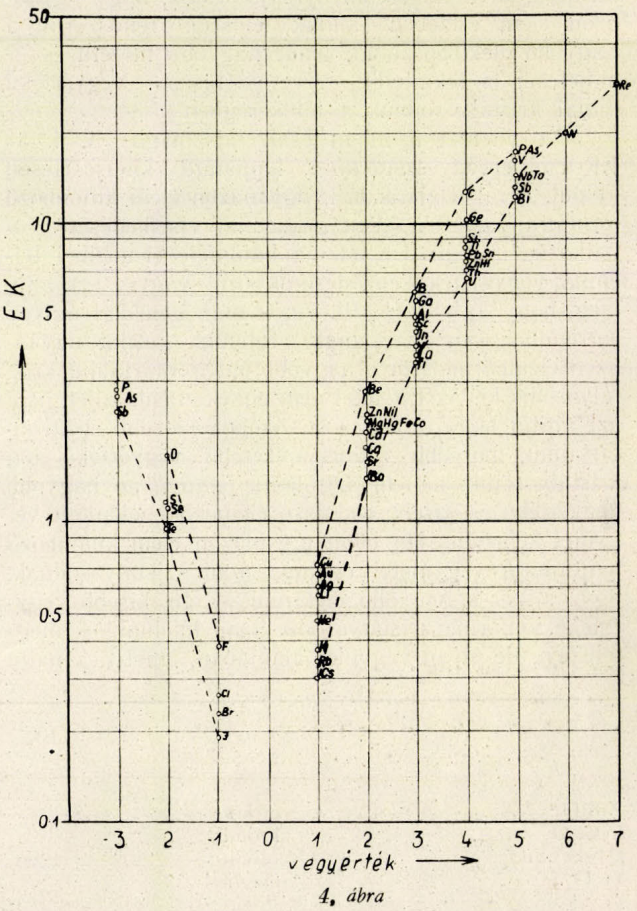
ahol a, b, a kérdéses ionfajta számát a molekulában jelenti.

Az egyszerű ionokra nézve Ferszman kimutatta, ismert rácsenergia-értékek alapján, hogy azok értéke hozzávetőleg kiszámítható egy a Kapusztinszkij-féle képletre emlékeztető formulával:

$$EK = \frac{v^2}{2r} \cdot 0.75\ (r + 0.2) = \frac{v^2}{2r} \cdot k$$

ahol *k* értéke 1.0—1.5 A ionrádiusz esetében közelítőleg 1.

Ha a Ferszman által megadott EK-értékeket a hosszúperiódusos rendszer, vagy közvetlenül a vegyértékek függvényébe felvisszük, mint azt a 4. ábrában tettük, úgy azt találjuk, hogy az EK-értékek egy



4. ábra

(a diagrammunkon a szélső értékeket feltüntető vonalak közti) keskeny sávon belül csoportosulnak, vagyis hogy a képlettel egybehangzóan az EK-értékek uralkodóan a vegyértéktől és csak alárendeltebben az ionrádiusztól függnek.

A komplex ionoknak külön EK-értékei vannak, amelyek az összetevőikből additive le nem vezethetők.

Ferszman tételének nagy gyakorlati jelentősége abban áll, hogy általa a rácsenergia hozzávetőleges értékei könnyen megadhatók aránylag bonyolult összetételű ásványokra is.

A kristályosodás általában a csökkenő EK-értékek sorrendjében történik, de ezt természetesen egyéb tényezők, pl. a molkoncentráció, a rácstípus és rácsszimmetria stb. is befolyásolja.

Ezért Ferszman kísérletileg megállapította a kristályosodás sorrendjét közvetlenül meghatározó ú. n.

paragén értékeket (P) is. Ezek az EK értékekkel az eseteknek kb. 60%-ában megegyeznek. Viszont különböznek például a különösen gyakori elemeknél, amikor P nagyobb EK-nál és a különösen ritka elemeknél, ahol P többnyire kisebb EK-nál.

Ha most az EK-tételt egy adott elem különféle ionfajtáira akarnók alkalmazni, úgy az elemek határméreteivel kapcsolatba hozott előbbi tételeinkkel éppen ellentétes eredményre jutnánk. Az EK-tételből, ill. a Kapusztinszkij egyenletből ugyanis az következik, hogy a rácsenergia annál nagyobb, vagyis az ásvány annál előbb kristályosodik, minél nagyobb a vegyérték s minél kisebb az ionméret. Mi viszont az elemek geokémiai körforgalmának vizsgálatából éppen fordítva, arra az eredményre jutottunk, hogy ugyanazon elem esetében annak először rendszerint a nagyobb elektronszámú, tehát nagyobb méretű és — előjeleket is tekintetbe véve — kisebb vegyértékű ionjai kristályosodnak a földkéregben.

Az ellentét azonban csak látszólagos, t. i. az EK-tétel érvényességi köre lappangó kiterjesztésén alapul. A mi tételünk u. i. ugyanazon elem különböző formáira, egyetlen elem geokémiai viselkedésére vonatkozik, míg az EK-tétel a különféle elemekből felépülő vegyületek képződéséről szól, vagyis azt adja meg, hogy az elemek, ill. ionok más ionokkal milyen sorrendben kristályosodnak. Tételünk szerint ugyanazon elemből először a nagyobb elektrontartalmú kristályosodik ki. Az EK-tétel nem ennek ellenkezőjét, nem azt állítja, hogy ugyanazon elemből, a kisebb elektrontartalmú, nagyobb rádiuszú, kisebb vegyértékű ion kristályosodik, hanem azt, hogy *valamilyen* nagyobb vegyértékű és kisebb rádiuszú elemekből felépített vegyület képződik. Ha tehát ugyanazon elem különböző ionformájú vegyületei egymás után kristályosodnak, úgy először a nagyobb elektronkészletű, kisebb vegyértékű ionforma kristályosodik a mi tételünknek megfelelően, de olyan vegyület alakjában, amelynek nagy az EK-értéke Ferszman tételének megfelelően, vagyis amelyben nagyobb vegyértékű, kisebb ionrádiuszú más ionokhoz kapcsolódik.

A két tételcsoport tehát egymást kiegészítő dialektikus ellentétpár.

Az EK-értékekből elméletileg is levezethetjük a földkéreg fő-kiindulási anyagának, a magmának a kristályosodását. Írjuk fel a legfontosabb kőzetalkotó és ércásványok EK, ill. P értékeit nagyjából csökkenő sorrendben: (l. táblázat az oldal alján.)

Minden geológus azonnal felismeri, hogy ez a sorrend lényegileg valóban a kérdéses ásványoknak a magmából való kristályosodási (képződési) sorrendje.

Az EK-értékek táblázatából azt is láthatjuk, hogy a magmás kőzetek fémkinyerés szempontjából fontosabb elemdúsulásai nagyrészt hőmérséki- és kőzetösszetételbeli extremitásokhoz vannak kötve. Ilyeneket szolgáltatnak ugyanis a legelső, legmagasabb hőmérséki ú. n. előkristályosodási érckiválások, amikor Cr, Pt, Ni és egyes Fe ércek keletkeznek, főleg pedig a legalacsonyabb hőmérséki, késői kristályosodási termékek: a könnyen illókban gazdagabb ú. n. pegmatitos, pneumatolitos és hidrotermális képződmények. Nem adnak jelentősebb érceket viszont a közepes hőmérséken történő főkristályosodás hatalmas szilikátos kőzettömegei. A főkristályosodáskor képződő nagytömegű magmás kőzetek nagyobb szilárdsága, nehezebb bányászati fejthetősége miatt itt csak a nagyobb érckoncentrációk, ill. az ilyen hasznosítható nagyobb érckoncentrációjú kőzetekben előforduló nyomelemek jönnek elsősorban számításba gyakorlatilag.

A legmagasabb hőmérséken képződő ércek olyan kőzettömeg tagjaiként jelennek, amelyek a leggyakoribb földkéregbeli kationban, a sziliciumban legszegényebbek. Az ilyeneket kőzettanilag bázikusnak,

		EK	P		Jellemző ionok	Geokémiai jelleg
$ZrSiO_4$	cirkon	—	4.1	Előkristályosodási		
$FeCr_2O_4$	kromit	—	4.1		Pt, Cr, Ni, Fe (Ti, V)	Szideroﬁl stb.
$(MgFe)_2SiO_4$	olivin	4200	3.6			
Fe_3O_4	magnetit	—	3.3			
$(MgFe)\ SiO_3$	piroxén	4100	3.3	Főkristályosodási	K, Na, Rb, Cs	
$(MgFe)_7Si_4O_{11}OH)_2$	amfibol	3800	—		Ca, Mg, Sr, Ba	Litoﬁl
$KH(MgFe)_2(AlFe)_2(SiO_4)$	biotit	3000	—		Al, Ga, Sc	
$KalSi_3O_8$	földpát	2400	—		Si, Ge	
SiO_2	kvarc	2600	—			
MoS_2	molibdenit	2766	3.9	Pegmatit		
SnO_2	kassziterit	—	3.7		B,Be,Li,Nb,Ta	Pneumato- és pegmatoﬁl
$(FeMn)WO_4$	wolframit	—	3.5	Pneumatolitos	Mo, W, Sn	
FeAs	arzenopirit	—	3.3		Bi	
$CuFeS_2$	kalkopirit	—	2.4			
$CoWO_4$	scheelit	—	2.0			
FeS_2	pirit	1132	3.3			
PbS	galenit	858	1.4	Hidrotermális		
ZnS	szfalerit	717	1.7		Cu, Pb, Zn	
$CaCO_3$	kalcit	—	1.3		Ag, Au	
CaF_2	fluorit	—	0.9		Sb, As	Kalkoﬁl
Sb_2S_3	antimonit	—	0.7		Hg	
HgS	cinnabarit	832	0.7			

ill. ultrabázikusnak nevezzük. A kis hőfokú képződmények viszont a Si-ban többnyire leggazdagabb, kőzettanilag legsavanyúbbnak mondott kőzetfajtákban, a pegmatitokban és a többé-kevésbbé tiszta kvarc- és rokon-telérekben találhatók.

Az ultrabázikus kőzetekkel megjelenő legmagasabb hőmérséki (1000° feletti) kiválások közt a Cr, Pt-csoport és bizonyos Fe-ércek szerepelnek, egyes V és Ti dúsulásokkal együtt. Itt tehát főleg sziderofil elemek jelentkeznek. (Előkristályosodás.)

Ezután következik az ú. n. *főkristályosodási tartomány,* a piroxén, amfibol, biotit, földpát, kvarc uralkodó képződésével. Ezek adják a magmás kőzetek túlnyomó nagy tömegeit. Ezekben a szorosabb értelemben vett litofil elemek kristályosodnak. Bennük ma még közvetlenül hasznosítható elemdúsulások rendszerint nincsenek. Itt azonban más, a főelemeket kis mennyiségben helyettesíthető módon „elrejtve" olyan elemek kristályosodnak ki, amelyekből gyakorlatilag felhasználható dúsulások keletkeznek a Föld felszínén. Ilyenek a Si-ot helyettesítő Ge, az Al-ot helyettesítő Ga és Sc, a Fe-t helyettesítő Mn.

A legalacsonyabb, legkisebb hőmérsékű képződmények hozzák magukkal a mélyből a nehéz fémek és a legkönnyebb elemek túlnyomó részét. A kb. 700—500°-on kristályosodó *pegmatitos fázisban* főleg kőzettelérek alakjában a könnyű elemek: Be, B, Li és ritka földfémek, valamint az Nb és Ta, tehát a tulajdonképpeni litofil elemektől jól elkülöníthető pegmato- és pneumatofil elemek ásványai kristályosodnak. Kb. 500—375° közt a *pneumatolitos fázisban* a könnyű elemek mellett már egyes nehéz fémek: Mo, W, Sn, Bi is kristályosodnak, míg a 375°, vagyis a víz kritikus hőmérséklete alatti ú. n. *hidrotermális fázisban,* nagyobbrészt érctelér jellegű képződményekben kristályosodik a nehéz fémek nagyrésze: Cu, Pb, Zn, Au, Ag, Sb, As, Hg, a kéncsoport anionjaival. A hidrotermális fázis tehát a kalkofil elemek kristályosodásának főtartománya.

A földkéreg eme belső (ú. n. kristályos) magmás és metamorf övei után vizsgáljuk most a Föld felszínének, vagyis az *üledékes kőzetek* képződésének öveit. Említettük, hogy a modern geokémia az itteni dúsulások kísérleti kimutatásával nyújt különösen fontosat a közvetlen gyakorlat számára.

Ebben az övben a nyomás és hőmérsék az ismert (1 atm. és $-10+30°$ C körüli) csaknem állandó értékeket veszi fel. A külső, fő-változó tényezők itt a redoxpotenciál és pH-érték.

Az elem-, ill. ionsajátságok által meghatározott legfontosabb belső tényező viszont az ionpotenciál Φ, vagyis a vegyérték és az ionrádiusz hányadosa:

$$\Phi = \frac{v}{r}$$

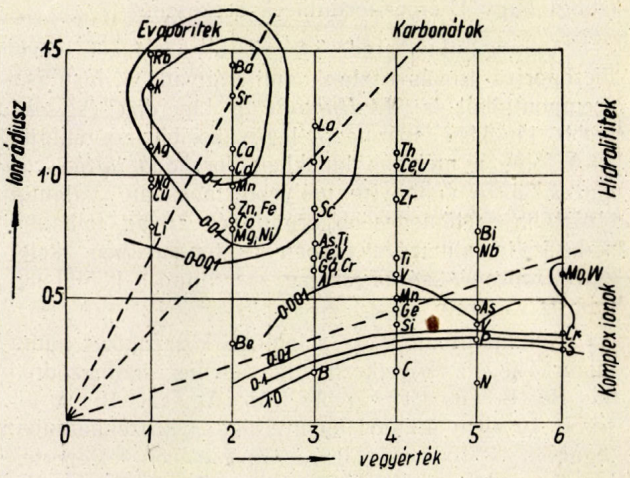
Goldschmidt mutatott rá elsőnek, hogy az üledékes kőzetek természetes csoportjai az ionpotenciál szerint oszthatók be. Ezt lényegesen kiegészítve a 5. ábra mutatja.

Az igen nagy (kb. 10—50) ionpotenciálú, kisméretű nagytöltésű ionok O-nel *komplex anion*okat alkotnak és oldva maradnak a tengervízben $(CO_3)^2$, $(NO_3)^1$, $(SO_4)^2$, $(PO_4)^3$ alakjában. De ugyancsak ezek az elemek szolgáltatják az élő szervezetek által termelt szerves vegyületek nagyrészét, a biogén, elsősorban éghető kőzetek: kőszén és kőolaj főtömegét, valamint a foszfátok és N-tartalom vegyületek egyrészét is.

A 3 és 4-értékű, közepes méretű ionok (Al, Fe, Mn, Zr) túlnyomó részének is még nagy (3,5—8) az ionpotenciálja. Ezek hidroxil vegyületek: *hidrolizát*ok alakjában rendszerint már a lehordási terület közelében gyorsan válnak ki. Ide tartoznak az Al kőzetei, az agyag és bauxit (beleértve a talajt is). Ezekkel állnak rokonságban a Goldschmidt által *oxidát*oknak és *redukát*oknak nevezett üledékes Fe és Mn ércek, ill. üledékes szulfidércek.

A kétértékű, nagyobb kationok (Ca, Mg) ionpotenciálja még kisebb (1,7—3,0), ezek kissé tovább oldatban maradnak és nagyrészt karbonátok alakjában, mint mészkő és dolomit, rakódnak le. Ezeket Goldschmidt (a régi névhasználatnak némileg új értelmet adva) *precipitát*oknak nevezte. (Az 5. ábrában ezeket karbonát néven tüntettük fel.)

Végül az egyértékű, viszonylag nagy és igen nagy kationok legkisebb ionpotenciáljuknak (0,7—1,5) megfelelően könnyen oldhatók, s így csak az oldószer bepárolgásakor kristályosodnak ki: ide a sókőzetek, a kősó, gipsz, kálisók tartoznak. Ezek az *evaporit*ok.



5. ábra

Ezeken kívül van még az üledékes kőzeteknek egy hatalmas csoportja, az el nem mállott, homokos, kavicsos üledékek származékai, amelyeket viszonylag ellenálló ásványokból felépítettségük miatt Goldschmidt *rezisztát*oknak nevezett.

Az 5. ábrából a legfontosabb kísérő ritka, ill. nyom-elemek is kitűnnek. Látható például, hogy a legtipikusabb hidrolizátban, a bauxitban és lateritben a Ti, V, Be, (Zr)-nek elvben fel kell dúsulnia, ami, mint hazánkban jól tudjuk, többnyire valóban be is következik. A határon álló szkandium a vasércekben dúsul. A karbonátos kőzetekben az Mg és Ca mellett a Ba és Sr dúsul, az evaporitokban az Na és K mellett a Rb és Cs.

De e rendszerezés alól bőségesen vannak kivételek is. Pl. a Mg gyakran evaporitként is megjelenik az ú. n. fedősókban, egyébként azonban precipitát. A kivételek részben adszorpciós eredetűek. A rubi-

dium és caesium az evaporátokon kívül agyagokban is dúsul, utóbbiakban a K-mal együtt főleg adszorpciósan.

Legsajátságosabb, egyszersmind számos egyébként ritka elem feldúsulása miatt gyakorlatilag is legfontosabb az *éghető szerves üledékeknek,* ill. kőzeteknek, a kőszén és kőolajnak a geokémiája. Ha az emberiség újabb fejlődésében már eddig is ezek az ásványi nyersanyagok foglalták el a legfontosabb helyet, úgy a jövőben még nagyobb szerep vár rájuk. Pontosan az ellenkezője történt annak, amit az atomenergia felszabadítása alapján eleinte vártak: a kőszén és kőolaj szerepe nem csökkent, hanem sok más fontos elem mellett éppen radioaktív elem-tartalma miatt méginkább nőtt.

Idézhetünk itt abból az államból való szerzőket, amelyik magát sokáig az atomenergia kizárólagos tulajdonosának hirdette. Az amerikai Parks és Goodmann (1950.) szerint a nagy uránérc előfordulások, (beleértve a kanadait és katangait is) összes U-tartalma viszonylag oly csekély, hogy rövidesen kis U-koncentrációjú kőzetek feldolgozásának is sorra kell kerülnie. Ezek közt legfontosabbak a kőolajhoz és kőszénhez közelálló ú. n. szapropelitek. Ezek hamuja ugyanis a viszonylag kisebb U-koncentráció ellenére nagy tömegüknek megfelelően kb. egy teljes nagyságrenddel több U-t tartalmaz szerintük, mint az eddigi nagy U-ércelőfordulások összesen.

Az organikus eredetű éghető kőzeteket három főcsoportra szokás osztani, ami irányadó a dúsulások szempontjából is: 1. *Humolit:* a láperdők és sekélyebb lápokból származó leggyakoribb kőszénfajta. 2. A főleg a mélyebb lápokban, lerakódó *jüttja-származék.* 3. A többnyire mélyebb lápokban, valamint elzártabb és tömegesebb organogén anyag felhalmozódását tartalmazó tavakban és tengerekben keletkező *szapropél-származék:* egyszersmind a kőolaj legfőbb anyakőzete.

A humolitban s így a legtöbb kőszénkőzet hamujában főleg a következő ritka elemek halmozódnak fel: Be, B, Ge, Cr, Co, As, Mo, Ag, Cd, Bi. A felsorolt 10 elem átlagos mennyisége a kőszénhamuban legalább is 10-szeres, de a Ge esetében középértékben 70, a Mo esetében 13—18, az As és Bi esetében 100 és a B esetében 200-szoros dúsulást jelent a primér magmás kőzetekkel szemben. Csekélyebb (1—9-szeres) dúsulás jelentkezik a Ni, Ga, Pb, Sn, Y, Ti és a Cr esetében.

Ez adatok alapján feltételezhető, hogy az elemek felhalmozódását a humolitokban — beleértve a nem hamuadó elemeket is — ugyancsak az ionpotenciál határozza meg: bizonyos kicsi és különösen a maximális ionpotenciálú ionok halmozódnak fel erősen a kőszénhamuban, míg a közepes ionpotenciálú ionok alig, ill. nem dúsulnak. Ez a feltevés az 5. ábra görbékkel ábrázolt megfigyelésein alapul. E görbék ugyanis különböző ionok átlagos dúsulási értékeit mutatják Hutchinson után, viszonyítva a földkéregbeli átlagos koncentrációkhoz. Látható, hogy az élő növényekben a legnagyobb elemdúsulás a maximális és a minimális ionpotenciál területén jelentkezik és a dúsulás fokozatosan csökken, amint a közepes ionpotenciák területe felé haladunk.

A biofil nyomelemek humolitokban való feldúsulásának folyamatát Goldschmidt a következőkép értelmezte. A dúsulás már a növényekben kezdődik. A viszonylag kismennyiségű oldószer a talajban nagy mennyiségben lévő elemeket nem oldhatja eredeti teljes mennyiségüknek megfelelő arányban. A kis menynyiségben jelenlévőkből viszonylag többet old, azokat mintegy előnyben részesíti. Az oldott elemek leginkább a növény legerősebben párolgó részében, a levélben halmazódnak fel. A levéllomb évenként lehullva mindinkább felhalmozza a talaj felső részében a kérdéses elemeket.

Eltérő viszonyok uralkodnak az éghető kőzetek másik két csoportjában, a jüttja-, ill. szapropél-kőzetekben. Az itt feldúsuló elemeket összehasonlítva a humolitokkal az alábbi táblázat mutatja:

Humolit: Be, B, Cr, Ge, As, Bi (Mo? Co? Ag? Cd? stb.)
Jüttja: P, Br, Co, Ni, Cu, Zn, Mn.
Szapropél: N, Ti, V, Co (Ni, Cu?), Mo.

A jüttja- és szapropél nyomelem-tartalmát feltételezhetően nem az elem biofil jellege, ill. ionpotenciálja határozza meg, hanem elsősorban a lerakodási közeg redoxpotenciálja és pH koncentrációja, ill. vegyületeinek ezzel összefüggő oldhatósági viszonyai. Úgy a jüttjára, mint a szapropélra az üledékben keletkező H_2S jelenléte, vagyis a redukáló hatás, a csekély redoxpotenciál jellemző. Míg azonban a jüttjában a H_2S csak magában az üledékben halmozódik fel, addig a szapropélben a H_2S az üledék feletti vízben is uralkodik.

A jüttja-üledék feletti víz tehát gyengén lúgos (pH 8—8,5) és csak magában az üledékben van néhány cm mélységben egy vékony savanyú (pH 6) öv, ahol a H_2S kénsavvá oxidálódik és ahol Trofimov vizsgálatai szerint a redoxpotenciál is hirtelen erősen negatív értékűvé válik. A lúgos vízben a Zn és talán a Cu, Ni, Co, Mn inkább kiválhat.

A szapropél képződésekor viszont ez a savanyú öv magasan az üledék feletti vízrétegben jelentkezik. A savanyú víz Leutwein feltevése szerint a V-t vanadiumsavként (V_2O_5), a Mo-t pedig molibdensavként (MoO_3) kicsapja, viszont például a Zn-et feloldja. Részben ezzel magyarázható, hogy a szapropélben a Ti, V, Co, Mo néha a Ni, Cu (?) és feltételezhetően bizonyos radioaktív elemek is felhalmozódnak. Jellemző a szapropélre a N feldúsulása is.

A szénkőzetek tehát valóban a legváltozatosabb tárházai az elsőrendű fontosságú fémeknek.

Ezért Magyarország, a mennyiségileg és változatosságban egyaránt a világ egyik első barnakőszénállama számára óriási népgazdasági távlatot ad a modern geokémiai kutatás. A hazai kőszénelőfordulások nyomelemeinek Földvári Aladárné által végzett rendszeres vizsgálata a felsorolt elemek csaknem mindegyikét kimutatta hazánk területén. Ma Magyarországon a más kőzeteinkből is ismeretes Ti, V, Zn, Pb, Mn, As és Ba-on kívül többek közt Ge, Ni, Cr, és B-ral is számolni lehet. Más kőzeteinkből nyomokban Mo is ismeretes.

A hazai barna- és fekete kőszenek közt humolitok, jüttja és szapropél kőzetek egyaránt vannak és néha egyetlen telepen belül keverednek. Az egyes kőszéntípusok szétválasztásával a kérdéses fémek nyilván nagyobb dúsulásban is kimutathatók lesznek. A kér-

dés vizsgálata tehát szoros kapcsolatban áll a szénkőzettani kutatással.

Végül megemlíthetjük, hogy szénhamuink egynémelyike az állami Kutatási Központ, ill. a Bánya- és Energiaügyi Minisztérium újonnan alakult Kutatási Főosztálya által kezdeményezett eddigi vizsgálatok szerint 4%-ig terjedő K_2O-mennyiséget tartalmaz s így többek közt a hazánk számára oly fontos műtrágyagyártás szempontjából is figyelemreméltó.

A céltudatos geokémiai kutatás hazai gyakorlati munkatervének körvonalait alig egy éve fejtettük ki a Tudományos Akadémia Geológiai Bizottsága és a Vegyipari Műveket Beruházó N. V. keretében alakult tudományos munkabrigád előtt. Az Akadémia multévi Nagyhete egyik ülésén nyilvánosságra hoztuk az Akadémiai Geokémiai Intézet tervezetét is, amelynek feladata, hogy összefogja és irányítsa a jelenleg részben még szétszórtan folyó kémiai jellegű munkálatokat és mindinkább berendezkedik ilyennemű vizsgálatokra. Ennek az Akadémiai Intézetnek felállítását ez évben a Népgazdasági Tanács el is határozta. A geokémiai vizsgálatok ügyét a Bánya- és Energiaügyi Minisztérium Kutatási Főosztálya a legnagyobb megértéssel kezeli. Kifejleszteni törekszünk az egyetemi geokémiai oktatást is.

A Párt irányításával működő szervek hatalmas segítsége és az eddigi vizsgálatok biztató eredményei alapján ma már a mult évben az ötéves terv végére remélt első gyakorlati vonatkozású eredmények elérését lényegesen közelebbre hozni gondoljuk. Ehhez kérjük a Vegyészkongresszus tagjainak és szerveinek segítségét.

Beszámoló a papírkromatográfiai ankétról

A Magyar Kémikusok Egyesülete szeptember 22-én ankétot rendezett, amelynek tárgya a papírkromatográfia alkalmazása a tudományos kutatásban és az ipari minőségi ellenőrzésben volt. Az ankét elnöke dr. Cholnoky László volt, akinek megnyitó szavai után dr. Pongor Gábor tartotta meg bevezető előadását.* Ezt követően önálló kutatások ismertetésére került sor. Az előadások megmutatták, hogy milyen értékes eredményeket értek el nálunk ezzel az új módszerrel és milyen szerteágazó és alapos munka folyik ezen a téren is. A 250 főnyi hallgatóság nagy figyelemmel kísérte a mintegy öt óra hosszat tartó előadásokat. Helyszűke miatt az alábbiakban kivonatolva közöljük az elhangzottakat.

Dr. Jaschik Sándor (Élelmezéstudományi Intézet) az Élelmezéstudományi Intézetben, dr. Krámer Mihályné munkatársával papíroskromatográfiás módszert dolgoztak ki az engedélyezett 15 élelmiszerfesték, továbbá még néhány ártalmas festék gyors identifikálására. E festékek amilalkohol, etilalkohol és víz 38:38:24 arányú keverékében jól előhívhatók, Rf értékük 0 és 1 közé esik. A festékek azonosítása Rf érték, u. v. szín, ill. lumineszcencia alapján történik. Az egy foltban jelentkező Oranzs I. és Oranzs II. ammóniát, az indulin és nigrózin sósavat tartalmazó oldószerben fejleszthető ki. A módszer preparatív célokra és a komponensek mennyiségi meghatározására is felhasználható. (1).

Dr. Szára István (Bp-i Orvosegyetem Biokémiai Intézete) a kazein hidrolizátumok felhasználásával kapcsolatban két területről emlékezett meg; az egyik a bakteriológiai táptalajok készítése, a másik pedig az orvosi gyakorlatban intravénás táplálásra való felhasználás.

A probléma abban áll, hogy a hidrolizátumok aminosav-összetétele nem jól definiált és nagy mértékben függ a hidrolízis, ill. emésztés miként jétől. A bakteriológiai gyakorlatban gyakran tapasztalható az, hogy ha az egyik hidrolizátumot másfélével akarják helyettesíteni, vagy éppen emésztet helyett savi hidrolizátumot akarnak felhasználni, a baktériumok növekedése nem kielégítő, vagy pedig a toxin-termelés csökkent, esetleg meg is szűnt. Az ilyen jelenségek oka kereshető a hidrolizátum szennyezéseiben (cukrok, ásványi sók, nehézfémnyomok), a gyanu azonban az aminosavakra terelődött és ezeknek a hidrolízis és feldolgozás során bekövetkezett részleges vagy teljes elpusztulásában kereste az előadó az okot.

Az egyes vizsgálati anyagokból kétdimenziós papírkromatogrammot készített és meghatározta azok aminosav-összetételét. A metodikáról a következőket említette meg: A Williams és Kirby által ajánlott felszálló módszert alkalmazta. A papír Macherey—Nagel 619 jelzésű és 32×25 cm méretű volt. A kromatogrammot az első dimenzióban cupron tartalmú fenollal, a másodikban butanol-ecetsavval hívta elő. A második előhívásnál az ú. n. túlfuttatásos módszert használta, vagyis nem törődve azzal, hogy az oldószer eléri a papír szélét, tovább bennhagyta az edényben addig, míg a leggyorsabban mozgó aminosav (leucin) a papír középső és felső harmada határáig ért. Az ehhez szükséges időt külön kísérletsorozatban egyszersmindenkorra meghatározta. Ezzel a módszerrel elérte azt, hogy az alacsony Rf-ü aminosavak kellően elkülönültek. Valamennyi vizsgálati anyagnak legalább két szériájából 3×2 parallel kromatogrammot készített. A felvitt anyag mennyisége 200, 400, ill. 600 gamma volt. Ezzel az volt a célja, hogy a 200 gammáson a foltok kisebbek s ezáltal jobban elkülöníthetők legyenek, magasabb mennyiség esetén viszont azok az aminosavak is megjelenjenek, amelyek kisebb százalékban vannak jelen, vagy ninhydrinre kevéssé érzékenyek, mint pl. a fenilalanin. A qualitatív kiértékelés az Rf értékek alapján, előzetes „kalibrálás" után, a quantitatív kiértékelés pedig egy kromatogrammon belül a legerősebb (++++) és leggyengébb (+) foltok közötti fokozatoknak megfelelően vizuálisan történt. Biológiai szempontból ugyanis — főleg első táje-

* Lásd Magyar Kémikusok Lapja, 1951. 374. old.

kozódásra — megelégszünk ilyen pontossággal is, hiszen gyakran csak arról van szó, hogy bizonyos aminosavak jelenlétét, vagy hiányát kimutassuk. Hangsúlyozni kell azonban, hogy az ilyen jelölés nem jelenti egyúttal az aminosavak mennyiség arányát is, mert figyelembe kell venni a ninhydrin reakció érzékenységét, valamint azt is, hogy a folt intenzitása és az aminosav mennyisége közt az összefüggés nem lineáris, hanem logaritmikus. Csak ezek mérlegelése után következtethetünk a mennyiségi viszonyokra.

A vizsgálatok során nehézséget jelentett az egyik kereskedelmi készítmény nagy sótartalma. Tekintve, hogy elektrolitikus sómentesítő készülékkel nem rendelkezett az előadó, a sótól úgy szabadult meg, hogy az aminosavakat Neuberg és Kerb módszere szerint nátriumkarbonát és merkuriacetát oldattal lecsapta és a csapadékot szűrés, mosás után vízben szuszpendálta és kénhidrogénnel kezelte. Az így oldatba vitt aminosavakat szűrte és vákuumban besűrítve (10 százalékra) kromatografálta.

Hét, különböző módon hidrolizált kazeint vizsgált meg és megállapíthatta, hogy az egyes hidrolizátumok között az aminosavakat illetőleg, nemcsak kvantitatív, hanem lényeges kvalitatív különbségek is voltak, amelyek megmagyarázták különböző viselkedésüket. Így pl. a 38%-os kénsavas hidrolizátumból a feldolgozás során eltünt a cisztin és metionin és ezért bizonyos kísérletekben (tetanusz toxin-termelés) felmondta a szolgálatot.

Közismert, hogy savas hidrolízisnél a triptofán, ez az igen értékes esszenciális aminosav tönkremegy, ezért vannak olyan leírások, amelyekben lúgos hidrolízissel igyekeznek a triptofánt megmenteni. Ennek a módszernek azonban az a hátránya, hogy racemizál. A kísérletek során egy érdekes jelenségre bukkant az előadó: a Szalkovszki által leírt 58%-os kénsavas hidrolízis ezt az értékes aminosavat épségben hagyja.

Az α -amino-izovajsav kazeinben való jelenléte az irodalmi adatok alapján kétséges. Szára dr. vizsgálataiban azonban a kromatogramm olyan helyén jelenik meg, hogy az Rf értékekből kétséget kizáró módon identifikálható. Végül azt említi meg, hogy megvizsgálta a Perov által leírt protosav hidrolizátumának összetételét és azt találta, hogy valamennyi biológiailag értékes aminosav jelen van benne, s így teljesértékű fehérjének tekinthető. Ez azért érdekes, mert egy anánylag jól definiált, mintegy 25 fizikai állandóval jellemzett fehérjéről van szó, amely egyszerűen előállítható és így kiváló alapanyag lenne ugyancsak jól definiált hidrolizátum előállítására. (2).

Dr. Horváth István (Központi Biokémiai Ipari Kutató Laboratórium). Az Intézetben folyó kutató munka szükségessé tette, hogy fermentációs folyadékokban a penicillin-féleségek közül a kereskedelmileg legértékesebb G-penicillint meghatározzák. A papírkromatográfia Kluener módszere szerint foszfát puffferrel impregnált Schleicher 597. sz. papíron történt. Vízzel telített éterrel választották szét a penicillinféleségeket és mikrobiológiai úton, B. szubtilissel (N° 3366) fertőzött lemezzel hívták elő. E módszer megfigyelésük szerint csak fél-kvantitatívnak mondható, melynek oka részben a mikrobiológiai meghatározások hibája, részben pedig papírszelet segítségével kapott diffuziós zónák tojás alakjának állandó változása. E véleményük egyezik Bakers és munkatársai véleményével, akik a kérdést úgy oldották meg, hogy kémiai úton határozták meg a szétválasztott penicillin-fajtákat.

Véleményük szerint a papírkromatográfia módszere e kutatási területen kiválóan alkalmas új antibiotikumok identifikálására. Patterson és Reinike streptomycin-féleségeket és hozzájuk hasonló bázikus antibiotikumokat választottak szét p-toluol-szulfósavtartalmú butanol segítségével.

Dr. Richter János (E. L. T. E. Szervetlen és Analitikai Intézete) vizsgálatainak célja olyan analitikai eljárás kidolgozása volt, melynek segítségével vizelet ösztrontartalmát kielégítő pontossággal és lehetőleg egyszerű módon, gyorsan lehet meghatározni.

Az ösztron, vagy általában a sztrerinek kromatográfiás izolálása azonban igen komplikált. Különleges fizikokémiai tulajdonságaik (oldékonyság, felületi feszültség befolyásolása) folytán a szokásos papírkromatográfiás eljárásoknál vagy el sem mozdulnak eredeti helyükről, vagy pedig az oldószerrel együtt haladnak. Kiküszöbölhető ez a nehézség, ha az ösztront előzőleg kémiailag átalakítjuk (pl. ketonreagensekkel kapcsoljuk), vagy a kromatográfiához preparált szűrőpapírt használunk.

Vizsgálataiban elsősorban I. E. Bush módszere alapján dolgozott. Bush $Al(OH)_3$-dal átitatott szűrőpapírt használt, mely úgy készül, hogy a papír (Whatman 54) 20%-os ammónium-timsó oldatban 60 fokon ázik, majd rövid ideig tartó szikkadás után ammónia-gáztérbe kerül, végül 6 órán át tartó folyóvizes mosás után a papírt levegőn szárítják. Előadó ezt a hosszú ideig tartó mosást nem találta megfelelőnek. Egy-két percig tartó öblítés után az $Al(OH)_3$ réteg sokkal sértetlenebbül marad meg és így jobb eredményeket kapunk. Ami a papírfajta kiválasztását illeti, a nálunk hozzáférhető minták nagyrészét kipróbálta és ezek közül a Macherey Nagel & Co 214 és 640 DD jelű papírokat találta legalkalmasabbnak. Kísérletei nagyrészénél leszálló kromatografálást végzett, a papírcsíkok nagysága 8×20 cm volt, ezen egyszerre négy futtatást lehet végezni. 5 literes patent-üvegben, vastag drótból készült állványon foglalt helyet a 2×10 cm-es üvegcsónak, közel az üveg tetejéhez.

Szterinekből álló kromatogramm láthatóvá-tételére az irodalom többféle módot ismertet: *a)* lúgos ezüstnitrát, *b)* lúgos trifenil-tetrazonium-klorid oldat (0,2%), *c)* lúgos káliumpermanganát oldat (0,2%), *d)* alkoholos, vagy petroléteres jód oldat, *e)* abs. etanolos $ZnCl_2$ oldat (ez utóbbi u. v. fluoreszcenciát ad szterinekkel).

Előadó a jódos előhívást alkalmazta, ellenben nem az irodalomban ismertetett etanolos vagy petroléteres oldat formájában. Ennek az eljárásnak az a hibája, hogy egyrészt a fenti oldószerek a szterineket a papírról könnyen leoldhatják, így a reakció kevésbbé lesz érzékeny, másrészt a jódozás általában csak frissen készült oldatokkal vihető jól végbe, mielőtt még a bomlás folytán keletkező jodidionok az oldat oxidációs potenciálját le nem csökkentik. Fenti hibák kiküszöbölésére a kromatogram-

mokat 1—2 percre jódgőzzel telített térbe helyezte. Az eljárás érzékenysége így 1—10 gamma.

Az ösztront vagy etanolos törzsoldatból vitte a papírra, vagy pedig olymódon, hogy a vizeletet sósavval forralta, majd benzollal vagy toluollal kirázta. Az etanolos vagy benzolos oldatból 5, 10, ill. 20 mikroliter mennyiségeket kromatografált. Hogy a rácseppentés foltja a 3—4 mm-t lehetőleg ne haladja meg, a megcseppentéssel egyidejűleg egy Főhn segítségével azt megszárította.

Előhíváshoz legmegfelelőbbnek ammónia-oldattal összerázott toluol bizonyult. A kromatografáló edény gázterét is konc. ammónia-oldat segítségével telítette. Így is zavarnak az ösztrontól alig eltérő Rf értékkel jelentkező kísérő anyagok, amelyek valószínűleg szintén szterin-származékok. A kérdés előreláthatólag kielégítően megoldható lesz más, megfelelőbb oldószerpár alkalmazásával, esetleg hosszabb papírcsíkkal.

Dr. Kőrös Zoltán (Kőbányai Gyógyszerárugyár). A fehérjék papírkromatográfiás vizsgálata tulajdonképpen az azok lebomlásából keletkező peptidek és aminosavak vizsgálatából áll. Jóllehet történtek már próbálkozások magának a fehérjének közvetlen kromatográfiájára, de ezen a területen csak némi kvalitatív eredményt értek el. Így pl. vérszérumból pH 9-nél 30, 50, 70%-os telítettségű ammóniumszulfáttal szétszedhetők voltak a szérumfehérjék.

Kőrös Zoltán két fehérjével, éspedig a gyapjúval és a zselatinnal végzett kísérleteiről számolt be. Különböző eredetű gyapjúminták között kémiai különbségeket keresett, illetve az eltérő fizikai tulajdonságokat a kémiai szerkezet különbségével kívánta magyarázni. A kísérletekhez 20%-os sósavval készült hidrolizátumokat használt. Az oldatok bepárlása után elektromos só-mentesítővel a kromatográfiás vizsgálatokat erősen zavaró ionokat eltávolította. Kétdimenziós felszálló kromatogrammokat készített fenol-ammónia és butanol-ecetsav oldószerek alkalmazásával mintegy 24—24 órás futtatásokkal. A quantitatív kiértékelésre Wolwod módszerét próbálták alkalmazni, de elfogadható eredményeket nem lehetett elérni.

Az egyes gyapjúfajták között kvalitatív különbség nem mutatkozott. Minden egyes mintában ugyanazokat az aminosavakat találták, de az aminosavak mennyisége változó. Legjellemzőbbek a leucin-, glikokoll- és prolin-tartalomban mutatkozó eltérések. Ezenfelül az aminosavak kapcsolási sorrendje is eltérő.

	Szovjet gyapju	A| AA	Cigája	Racka
Leucin . . .	+++	++	++++	min
Glikokol . .	+++	min	++++	+
Prolin . . .	+	max	+++	+

A papírkromatográfiás módszer alkalmazása a zselatin szerkezetébe enged bepillantást. A zselatint híg lúggal (n NaOH) hidrolizálták hidegen (9 C°). A hidrolizátumot többirányú vizsgálatnak vetették alá, papírkromatográfiát a teljesen leszakadt aminosavak és peptidek kimutatására alkalmazták. Az oldószer fenol-ammónia és butanol-ecetsav, indikátor 2‰-es vízzel telített butanolos ninhidrin volt. A semlegesített minták vákuumban, szobahőmérsékleten történt bepárlása után a száraz maradékból Boulanger és Biserte ajánlatára sósavas acetonnal oldotta az aminosavakat és kisebb mol-súlyú peptideket. Az eredmények vázlatosan a következőkben tüntethetők fel:

Óra	Erősen jelentkezett	Észrevehető volt
0—140	prolin, peptidek	leucin
140—188	„ „	„ valin
188—260	„ „ alanin	„ „
260—430	„ „ „ glikokoll	„ „
430—480	„ „ „ „	„ „

A kvantitatív kiértékelésre irányuló kísérletek nem vezettek eredményre.

Nukleinsav-származékok papírkromatográfiája terén a legjobb eredményeket 5%-os KH_2PO_4 oldattal telített izoamilalkohollal kapták, legegyszerűbbnek a higanysós indikálás mutatkozik. Markham és Schmidt nagyon szellemes indikálást vezetett be: 250—260 $\mu\mu$-os u. v. sugarakkal világította meg a fényképező-lemezre helyezett kromatogrammot, s mivel ezeknek az anyagoknak abszorpciós maximumuk van ennél a hullámhossznál, a fényképező-lemezen megvilágítatlanul maradnak az egyes helyek. Kísérleteinél, melyek az ATP kromatográfiás vizsgálatát célozták, a higanyszulfid indikálást használta, oldószernek az 50%-os alkohol alkalmazása bizonyult célravezetőnek.

Dr. Surján László (Orr-, Fül-, Gégeklinika). Friedberger (1919) szűrőpapírt lógatott baktériumszuszpenzióba, majd a papírt agar-lemezre helyezve, a kinőtt telepek helyének megmérésével megállapította, hogy a különböző baktériumok különböző magasra emelkedtek a szűrőpapíron. Vajda szerint a szuszpenzióba tett normál savó fokozza a baktérium emelkedését, míg az immunsavó gátolja azt. A gátló hatás specifikus, az eljárás még azonos csoportba tartozó baktériumok szétválasztására is alkalmas. Castaneda már inkább felhasználva a kromatográfia módszereit, Br. abortus és Br. melitensis sterilizált és megfestett szuszpenzióját keverte savóval. A keverékből egy kacsnyit szűrőpapírra helyezett és fiziológiás NaCl-dal hívta elő. Normál savó esetén a festett antigén egyenletes csíkban mosódott ki, míg immunsavó esetén a folt visszamaradt. Más eljárással az antigén-savó keveréket papírra cseppentve, a folt szétterülése után néhány csepp fiziológiás NaCl-ot helyezett a folt közepére. Normál savó mellett szélesen elterülő folt, míg immunsavó esetén élesen körülírt sötétszínű folt maradt vissza. Castaneda eljárását követve Kl ozaenae, Bact. typhosum (H) és Bact. dysenteriae (Sonne) formalinnal sterilizált szuszpenzióihoz 1%-os ferroszulfátból és haematoxilinből 10—10%-nyit adott az előadó, majd egy éjszakai állás után centrifugálta, az üledéket fiziológiás NaCl-al szuszpendálta. A vizsgálatok eredményeként azt mondhatjuk, hogy a reakció az agglutinin kimutatására alkalmas. A nem agglutinál-

ható Kl ozaenae-val nem sikerült pozitív eredményt kapni.

Ezután festetlen savó-antigén keveréket vitt papírra és eleinte fiziológiás NaCl-al, majd desztillált vízzel hívta elő. A futtatott papírt 120—140 C fokon szárította, majd foszfát-pufferben (4,5 pH) oldott 0,5‰-es, forró savanyú fukszinnal festette és a fölös festéket meleg vízzel a papírról lemosta. Sokkal szebb eredményt kapott lúgos pufferben oldott (pH 8,3) fluoreszcein 0,1%-os oldatával. A fluoreszcein mosással teljesen eltávolítható a papírról, a visszamaradó folt sárgás-vöröses, nemcsak közönséges, de u. v. fény alatt is jól vizsgálható.

A vizsgálatok eredménye a következő: A papírra cseppentett savó-antigén keveréket nem szabad beszárítani, hanem még nedvesen kell az előhívó-folyadékba helyezni. Ez lehet fiziológiás NaCl, vagy desztillált víz. A visszamaradó folt színe és nagysága elárulja az immunanyag jelenlétét vagy hiányát. Higítatlan savó az immunitás mérésére egyelőre nem alkalmas. Normál nyúlsavó és immunsavó között az volt a különbség, hogy az immunsavók alacsonyabbra emelkedtek. A kettő közötti arány akkor sem változott, ha a savókat antigén nélkül vitte fel a papírra, de ilyenkor magasabbra jutottak. Humán savónál ez a különbség nem észlelhető, bár az agglutinin titere ezeknek lényegesen alacsonyabb volt a használt immunsavóknál.

Dr. Csobán György (Debreceni Tudományegyetem Gyógyszertani Intézete) ismertette a nyujtott papírkromatográfiai eljárást, amelynél kétszer egymás után egy irányban ugyanazon oldószerrel történik a vándoroltatás. Korábbi vizsgálatai (3) kiegészítéseképpen aminosavak kétszeres nyujtására ajánlja az n-butanol-benzilalkohol oldószerpár alkalmazását.

Csobán dr. néhány ügyes gyakorlati fogást említett meg, így az Rf érték leolvasására egy elasztikus, 100-as beosztással rendelkező gumiszalagot, könnyen összeállítható permetezőkészüléket, könnyen összeállítható papírtekercset, amely leszálló kromatogramm készítésére alkalmas.

Dr. Valu József (Kőbányai Gyógyszerárugyár). Az utolsó 15 évben számos próbálkozás történt cukrok és cukorszármazékok elválasztására kromatográfiai vizsgálattal. A megoszlási kromatográfia előtt ez az eljárás szelektív adszorpción alapult és többé-kevésbbé Cvjet eredeti metodikáját követte. A papírkromatográfiai eljárást cukrok és cukorszármazékok esetén Partridge találta használhatónak. A közölt irodalmi adatok Rf-értékei Whatman 1 jelzésű szűrőpapírra vonatkoznak. Ennek hiányában kísérleteihez legjobbnak a Macherey 637-es papír bizonyult. Mint oldószer cukrok szétválasztásánál jól bevált a fenol. Jermyn és Isherwood (1949) több oldószerkeveréket vizsgált meg. Ezek közül alkalmasnak bizonyult az etilacetát-ecetsav-víz és etilacetát-piridin-víz 2 : 1 : 2 térf. arányú keveréke. Egyaránt használta a fel- és leszálló szivatású metodikát. Cukrok indikálása részint egyes fajtánként, részint azokon belül többféleképpen történhet. Redukáló cukrok láthatóvá tételére a legkézenfekvőbbnek bizonyult a 0,1n ezüstnitrát és 5n ammónia egyenlő arányú elegye. Glükozida hidrolizátumokat vizsgálva számos momentum zavaró körülményként jelentkezhet az indikálás folyamán. Oximetilantrakinon tartalmú gyógynövényeket vizsgálva ezek koncentrált alkoholos kivonatait állította elő Valu (1 : 10). Ernst és Weiner által közölt leírás alapján klasszikus kromatográfiával MgO-on választotta szét az egyes komponenseket, az ismert Borntrager reakció magán az oszlopon alakult ki és így élénk piros színnel maga a glukozida felismerhető volt. 0,5n kénsavas hidrolizis után báriummal semlegesítve használta a bekoncentrált oldatot papírkromatográfiához. Ammóniás ezüstnitrátos indikálás a rhamnóz elmozdulási viszonyait tükrözte vissza, más redukáló anyagok zavaró hatásával együtt. Így új indikáló eljáráshoz kellett folyamodnia. Sok esetben ugyanis polifenol vagy csersavas karakterű anyagok jelenléte zavarólag hat, mert szabályos cukorfolthoz hasonló indikációt mutat. A legtöbb egyszerű cukor kimutatására alkalmas az anilin-oxálsav és naftorezorcin-trikólecetsav kettős bepermetező reagens. Mivel a reakció részint furfurol jelenlétén, részint a molekulában szubsztituált furfurol-szerkezeten alapszik, nem indikálja a polifenolokat és egyéb redukáló szennyezéseket. Nem redukáló cukrok és glükozidok indikálására jól használható a naftorezorcin-sósavas előhívás. A savanyú oldattal bepermetezett kromatogrammon a felmelegítés következtében a sav bekoncentrálódik annyira, hogy bekövetkezik a cukrok dehidratációja és szubsztituált furfurolok válnak szabaddá. Hexózaminok, így kondroitin-kénsav származékok hidrolizátumából nyert glükozamin indikálását elvégezhetjük acetilaceton, valamint alkoholos kálilúg és p-dimetilamino-benzaldehid megfelelő arányú oldatának bepermetezésével.

Dr. Vas Károly (Országos Mezőgazdasági Ipari Kísérleti Intézet) a szerves savak papírkromatográfiájánál eddig használatos ecetsavas és hangyasavas oldószerek helyett bevezette a sósavas és kénessavas rendszerek alkalmazását. Számos sav Rf értékét határozta meg butanol-kénessav, butanol-petroléter-kénessav és etilacetát-petroléter-kénessav rendszerben. Vizsgálta az Rf értékek összefüggését a rázótölcsérben fellépő megoszlási hányadosokkal. Elméleti szempontból érdekes összefüggést sikerült megállapítania homológ oxi-dikarbonsavak Rf értékei között. Módszere alkalmasnak bizonyult baktérium-tenyészetek által termelt savak vizsgálatára, tengerikeményítő gyári áztatóvíz, nikotingyártási hulladékok, must, valamint élelmiszerek savösszetételének meghatározására (4).

A fenti rövid összefoglalás korántsem ad beszámolót arról az értékes és komoly munkáról, amelyet az ankét előadói végeztek. Az előadások után az idő előrehaladt voltára való tekintettel már vitára idő nem maradt, így a felmerült problémákat az érdekeltek közvetlenül egymás között vitatták meg.

Ezen ankét sikere igazolja, hogy az Egyesület helyes úton halad akkor, amikor a kutató intézetekben és üzemekben jelentkező problémák megtárgyalására az összes érdekeltek bevonásával a részletek megfelelő felosztása után több előadó által ismertetve saját eredményeit, teszi lehetővé a tapasztalatcserét.

IRODALOM:

1. Jaschik Sándor és Krámer Mihályné: Mesterséges élelmiszerfestékek vizsgálata. Magyar Kémiai Folyóirat *56*, 309, 342, 402, 1950.
2. Szára István: Kétdimenziós megoszlási papírkromatogramm az aminosavak szétválasztására; Casein hydrolizátumoük papírkromatografiás vizsgálata. Kísérletes Orvostudomány, 1951. 1. szám.
3. Csobán György: „Nyújtott" papírkromatográfia. Magyar Kémiai Folyóirat, *56*, 449, 1950.
4. Vas Károly: Néhány szervessav papírkromatográfiás elválasztása kénessavas butanollal. Agrokémia és talajtan. 1. évf. 3—4. sz. Néhány szervessav kimutatása megoszlási kromatográfiával. Élelmezési ipar, 1951, 345. o.

Új laboratóriumi és ipari üvegkészülékek*

H. REGLER**

Egyre több olyan anyag áll rendelkezésünkre, melyből készüléket lehet gyártani és melynek jelentősége e téren egyre nőtt, de mégsem közkincse a tervező laboratóriumi és üzemi vegyésznek. Ezek között azonban a kémiai-technológiai célokra használható üveg mégis egészen különleges helyet tölt be. Az üvegnek mint szerkezeti anyagnak ugyanis *egy* tulajdonsága az, mely minden más szerkezeti anyaghoz, különösen a fémekhez képest sajátos helyzetet biztosít és ez az *átlátszósága.* Mindig rendkívül fontos volt és fontos is marad úgy a kísérletező, mint az üzemi vegyész számára az, ha egy reakció lefolyását vagy egy készítmény állapotát folyamatosan szemmel követheti.

De átlátszóságán kívül is számos szokatlan tulajdonsága van az üvegnek, mint szerkezeti anyagnak. Fémekkel és ötvözetekkel összehasonlítva, korrózió szempontjából egészen mások a tulajdonságai. Nincs korróziója szemcsehatárokon, sem át nem kristályosodik a szemcsék határain, nem fárad ki, kóboráramok nem korrodeálják stb. Az üveg nem meghatározott vegyület vagy definiált anyag, hanem első közelítésben egy állapot, mégpedig a túlhűtött folyadék állapota, de még ezzel sem írtuk le akár csak közelítő teljességgel mindazt, amit az „üveg" fogalma takar.

A hőmérsékletváltozásokat jól kibíró és vegyi behatásoknak jól ellenálló üvegféleségeket bizonyos körülmények között fel lehet használni olyan szerkezetek készítésére, melyek a vegyi laboratóriumban mint felszerelési tárgyak és segédeszközök már régen közkinccsé váltak.

Értékes tulajdonsága az üvegnek az átlátszóságon kívül az, hogy *könnyen tisztítható* és mivel felülete ragyogóan sima — mintha csiszolva volna — nem is igen hajlamos arra, hogy piszkot vagy anyagmaradványokat kössön magához.

Különleges üvegfajták, melyeket nagyrészt és lényeges mértékben Jénában fejlesztettek naggyá, sok olyan lehetőségeket rejtenek magukban félüzemi és még inkább nagyüzemi szempontból tekintve, amit még nem vettek kellőképpen tudomásul.

Fémekből többezer liter űrtartalmú tartályokat készíthetünk. Még porcelánedényt is készíthetünk több száz liternyi űrtartalommal, aminek okát nagy porcelán- és kőanyagedények előállításának sajátságaiban kell keresnünk. Ezzel szemben azonban — legalábbis egyelőre — bizonyos dimenziók között kell maradnunk üvegedényeinkkel; e téren egyrészt az üvegfúvó munkamódszere a döntő, másrészt az üvegedényekben keletkezett feszültségek utólagos megszüntetését célzó úgynevezett lehűtési kezelés. Egy megfelelően készített üvegkészüléknek egyik legjellemzőbb tulajdonsága, hogy akár nagy, akár kicsi, akár egész, akár csak része egy apparatúrának, *nem szabad, hogy feszültség legyen benne,* amitől az eszköz akár hőmérsékletváltozásra, akár pedig ütődésre nem kívánt módon érzékennyé válnék. Másrészt meg kell jegyeznünk, hogy egy szabályosan feszültségmentesre hűtött üvegkészülék, ha még olyan nagy is és akár teljes, akár csak része egy készüléknek, rendkívül biztonságosnak tekinthető.

Nem áll meg az a kifogás, hogy egy lehulló szerszám megsértheti vagy egyenesen szétrepesztheti az üvegkészüléket. Ha zománcozott reaktorba ejtünk egy csavarkulcsot, a zománcréteg kijavíthatatlanul megsérül és vékonyfalú fémeszközöket is óvnunk kell erősebb ütés és meglökés elől, még akkor is, ha öntöttvasból valók. Emellett egy zománcrétegben megbúvó repedés bizonyára tovább kerüli el a figyelmet, mint az, amikor egy üvegkészülék megreped.

Tekintve, hogy a fentiek szerint nem készíthetünk tetszőleges méretű üvegkészülékeket, mert nem hegeszthetjük vagy szegecselhetjük azokat, miként a fémeknél megszoktuk, úgy kell térben elhelyeznünk az üzemi méretben lefolyó folyamat vegyi reakcióit, hogy aránylag kis készülékekben a reakcióelegy jelentékeny mennyiségét lehessen kezelni. Ez annyit jelent, hogy a készüléket megtervező vegyész és az azt megépítő mérnök úgy alakítja ki a készüléket, hogy egyrészt ne haladja túl az üveg tulajdonságai által megszabott méretet, másrészt mégis fel lehessen benne dolgozni a reakcióhoz szükséges anyagmennyiséget. És itt csak egy megoldás van: folyamatosan kell dolgoznia a készüléknek.

A következőkben néhány eszközt és készüléket mutatunk be annak illusztrálására, hogy milyen különböző nagyságrendekben lehet reakciókat és eljárásokat üvegkészülékben végrehajtani. Magától értetődik, hogy a szóbanforgó készülékeket a szükséghez képest tökéletesíteni vagy akár lényegesen megváltoztatni is lehet és tekintetbe vehető bármely reakciómenet sajátossága is. De arra is határozottan gondolni kell, hogy ugyanaz a készülék képes legyen *többféle* reakció célját szolgálni. Hiszen a modern eljárási technika sajátos stílusa éppen abban rejlik, hogy olyan készülékeket állít be, melyek lehetőleg

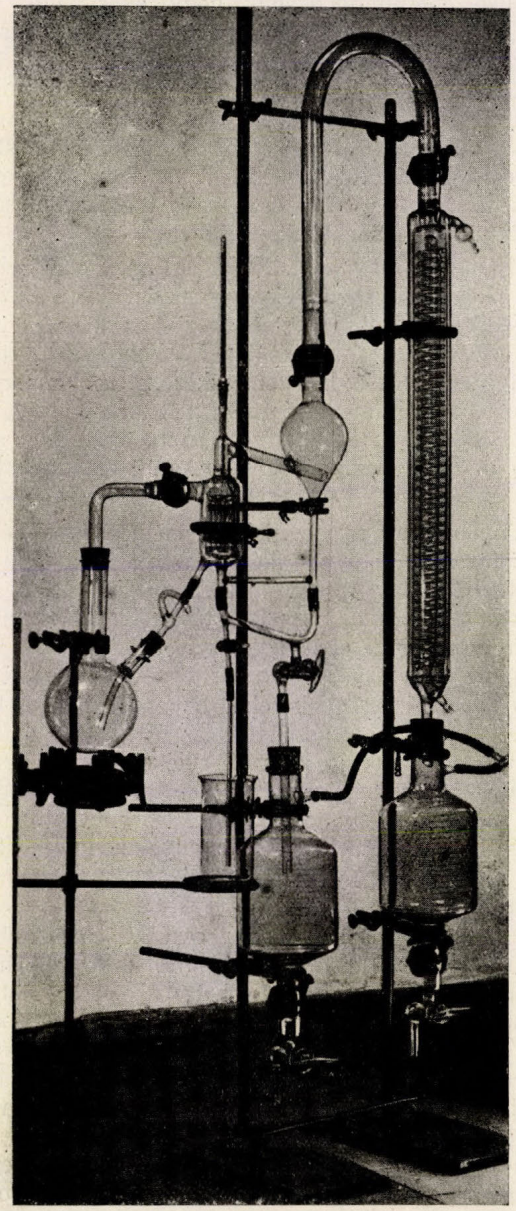
* A Német Demokratikus Köztársaság műszerkiállításán tartott előadás.

** Jenaer Glaswerke, Jena.

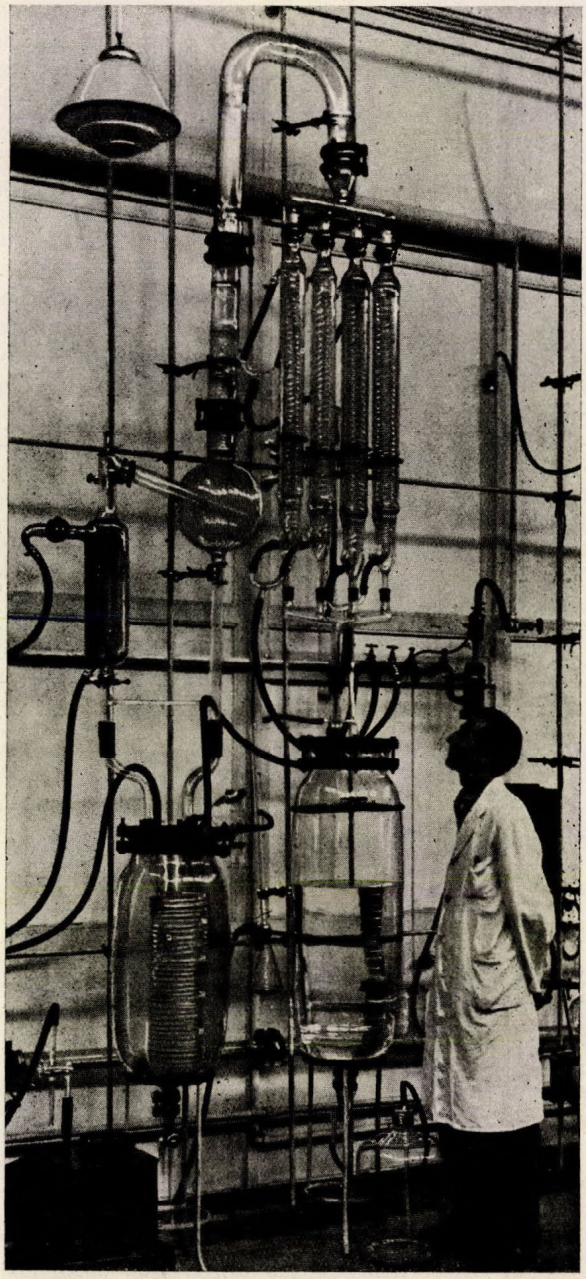
nagyszámú és egymástól különböző vegyi folyamatnál használhatók.

Az első berendezés *viszkózus folyadékok kímélletes bepárlására szolgál.* Mindenekelőtt emlékezzünk arra, hogy mindenféle oldatot bepárolhatunk *cirkulációs vákuumbepárló készülékben.* Miként az 1. ábrán látjuk, a készülékben csőrendszer foglal helyet, melyet közlekedő csövek elve alapján tölt meg az ember és melyet egy oldalról melegítenek fel. A meleg folyadék bepárolt része egy választó-körtébe kerül, ahol a vákuum hatására egy ledesztilláló és egy visszacsurgó részre oszlik. Az expanzió pillanatában a választó-körtébe került folyadék egyidejűleg jelentősen le is hűl és így gyorsan elhagyja a magasabb hőmérséklet zónáját. Ez a cirkulációs vákuumbepárló készülék rendkívül gyakran használható sókiválással vagy anélkül lefolyó bepárlásoknál, átkristályosításból megmaradt oldószer visszanyerésénél és vízzel nem keveredő folyadékok vízgőzdesztillálásánál. Működésének az szab határt, ha a folyadék már olyan viszkózus, hogy keringeni sem képes a készülékben. Ez különösen olyan készítményeknél következik be, melyek könnyen válnak *viszkózusakká.*

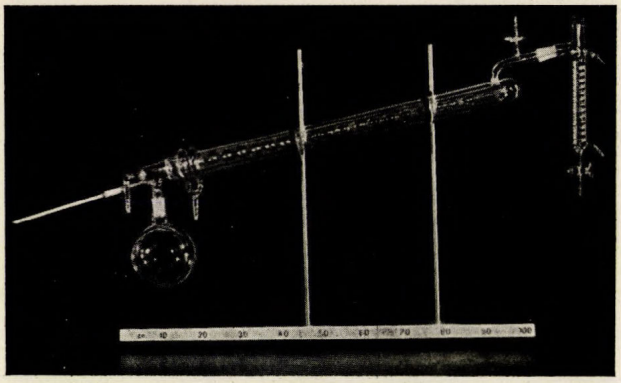
Vegyük például a koffeinnek a xantinszintézis útján történő előállítását. Az ehhez szükséges cián-ecetsav akkor is mézszerű konzisztenciájú szokott lenni, amikor még jelen van egy kevés víz a keverékben. A szintézis megkívánja azonban, hogy ezt az oldatot néhány százalék víztartalomig sűrítsük be. Hogy ezt a bepárlást végrehajthassuk és mégis a cseppfolyósság határán maradjunk, egy új készüléket, az ú. n. *viszkózus-bepárlót* kellett megszerkeszteni. (2. ábra.) Ez az eszköz három egymásban fekvő, különlegesen kialakított csőből áll. A külső és belső csőtér közötti tér kívülről és belülről egyidejűleg melegszik és emellett vákuum alatt áll. A vákuum fenntartásáról külön hűtő gondoskodik. Az eszközt



1a. ábra. Vákuumcirkuláló bepárló.



1b. ábra. Vákuumcirkuláló bepárló 12 l/óra teljesítménnyel.



2. ábra. Viszkózabepárló sűrű folyadékok bepárlására.

nagyon különböző hajlásszögben lehet felállítani és így mód nyílik arra, hogy még aránylag nagyon sűrűn folyó oldatok is végigfolyjanak rajta.* Az elpárologtató cső hőmérsékletét az őt körülvevő fűtőközeg megfelelő megválasztásával lehet beszabályozni; semmiképpen sem szükséges, hogy ez a közeg mindenképpen vízgőz legyen. A habképződést és fröcskölést megfelelő szabályozás mellett el lehet kerülni és ezen felül a leszívó részbe olyan fejet építettünk, mely a fröcskölést meggátolja.

Tehát három változó segítségével kezelhetjük és irányíthatjuk a készüléket:

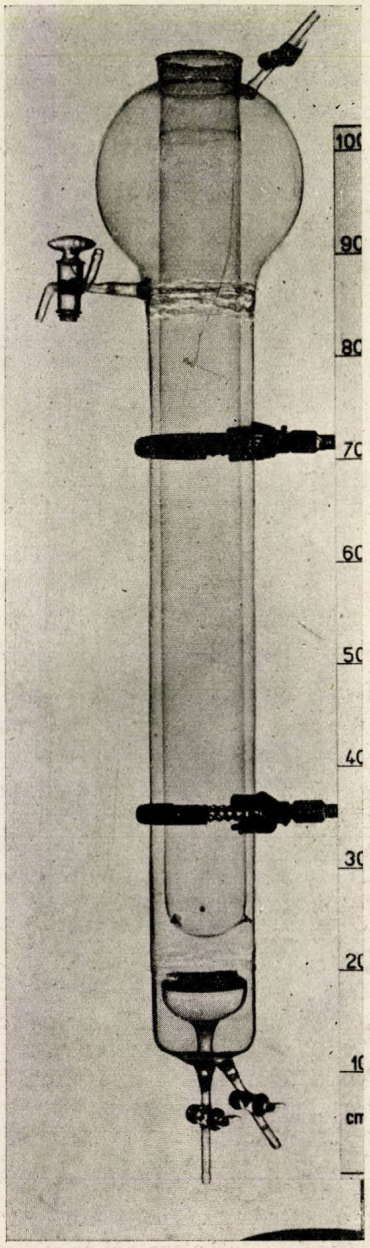
1. a rákapcsolt vákuum minősége által;
2. a fűtőközeg hőmérsékletével;
3. a csőrendszer hajlásszögével.

Világos, hogy e három változó kombinációi számosak és lehetővé teszik számunkra, hogy nagyon különböző jellegű oldatok bepárlásánál felmerülő feladatokat megoldhassunk vele. Hogy ismét visszatérjünk a fentemlített koffeinszintézis példájára és egyúttal szemléltessük az előzőekben leírt, mintegy 110 cm hosszúságban kivitelezett készülék teljesítőképességét, számoljunk 500 g 24% vizet tartalmazó cián-ecetsavval. Ez az oldat készülékünkben 10 perc alatt sűrűsödik be 4% víztartalomra, azaz két műszakos munkanap mellett kereken 50 kg bepárolt anyagot állíthatunk elő, ami elegendő mennyiség komoly méretű gyártás fenntartására.

Még arra is gondolhatunk, hogy több *viszkózus-bepárló* párhuzamos beállítása mellett egy munkaerő vállalhatja valamennyi felügyeletét és ezáltal megtöbbszörözzük a kitermelést.

Közismert tény, hogy a kémiai reakciók egy része ultraibolya fény besugárzásának hatására megy végbe. Ezek közé tartozik a szénhidrogének klórozása és a tej vitamintartalmának megnövelése stb. Természetesen elvégezhető ez a klórozás olyképpen, hogy a folyadék fémtartányban foglal helyet, melyet kevertetünk, miközben higanylámpák merülnek beléje.

Azonban sokkal egyszerűbben, tisztábban és amellett veszélytelenebbül lehet a reakciót véghezvinni, ha üvegcsőrendszerben egyidejűleg világítjuk meg a folyadékot és hajtjuk át rajta a gázt: erre szolgál az *UV-besugárzó készülék.* (3. ábra.) Az egymásban fekvő csövekbe, melyeknek felső végéhez szükség esetén golyós habfogó csatlakozhat, axiálisan bemerül az ultraibolya lámpa. Nyomatékosan megjegyezzük, hogy az eszköz belső üveghengere ugyanabból az üvegből készül, mint maga a lámpa, úgyhogy gyakorlatilag nincs fényveszteség. Üvegfritten keresztül alulról vezetjük be a gázáramot, pl. a klórt a folyadékba. Emellett az egész készülék kívülről hűthető vagy fűthető, aszerint, ahogy a reakció menete megkívánja. E célból az UV-besugárzó készülék egy különleges kiviteli alakja külső köpennyel készül, melyen át a csövet hűteni vagy fűteni lehet. A készüléken lévő csapok a reakció-folyadék ki- és bevezetésére, az esetleg keletkező gáznemű reakciótermékek kivezetésére szolgálnak. Ezúttal is sokoldalúan használható a készülék a változtatható faktorok megfelelő kombinálása útján:

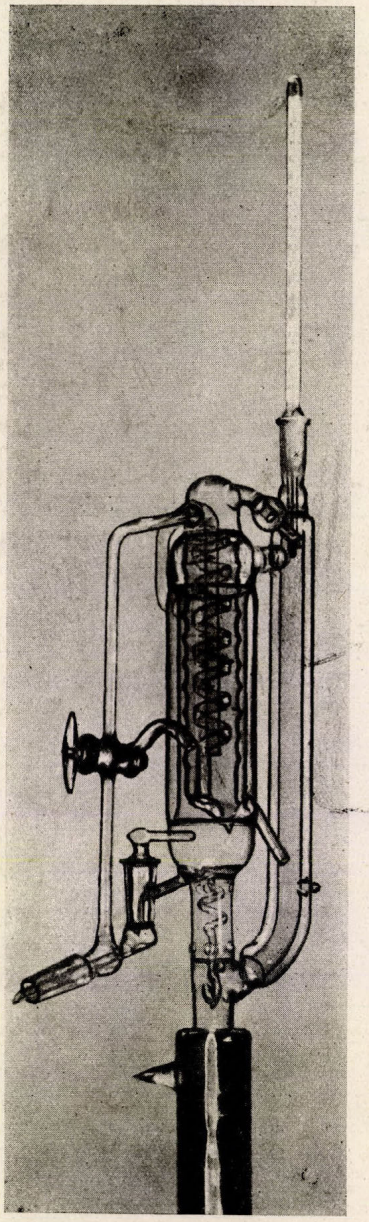


3. ábra. Készülék folyamatos reakciók lefolytatására ultraibolya fényben.

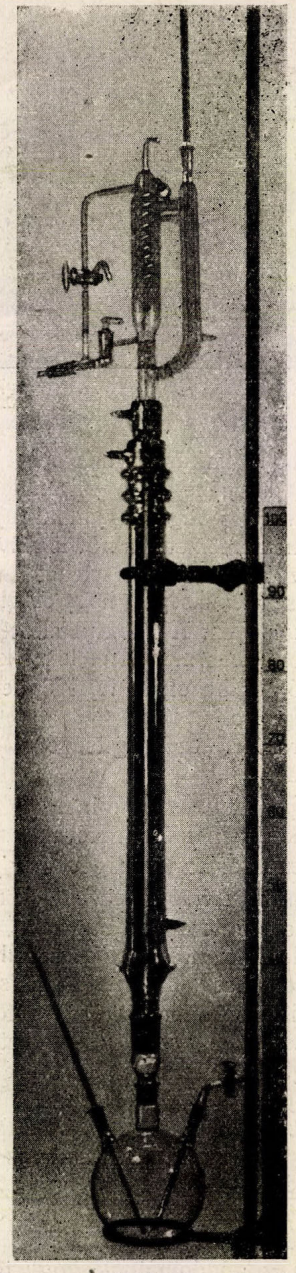
* Ugyanezen az elven működő készüléket szerkesztettem a háború alatt és ismertettem a Magyar Kémikusok Lapjában 1947. febr.-ban az 59. oldalon. (A fordító megjegyzése.)

1. a folyadékáramlás sebessége,
2. a gázáram sebessége,
3. a rendszer hűtése vagy fűtése,
4. a felhasznált UV-lámpa erőssége szerint.

A *finom-frakcionáló oszlopok* szerkesztésében az oszlop feje különösen fontos szerepet tölt be. Először is gyakran arról van szó, hogy a belépő és visszacsepegő folyadék mennyisége határozott arányt vegyen fel. Másodszor is úgyszólván valamennyi desztillációnál hátránynak számít, ha a felszálló gőzáram újból felmelegíti a kondenzátumot. Ehhez még az járul, hogy a kondenzátummal érintkező gőzáram ellenőrizhetetlen módon veszít hőmérsékletéből és ennek megfelelően ismeretlen mértékű részleges kondenzációnak van kitéve. Ezen szempontok által vezettetve egy elvileg is új *desztillációs-kolonnafejet* dolgoztunk ki. (4. ábra.) A felszálló gőzáram nem alulról lép be

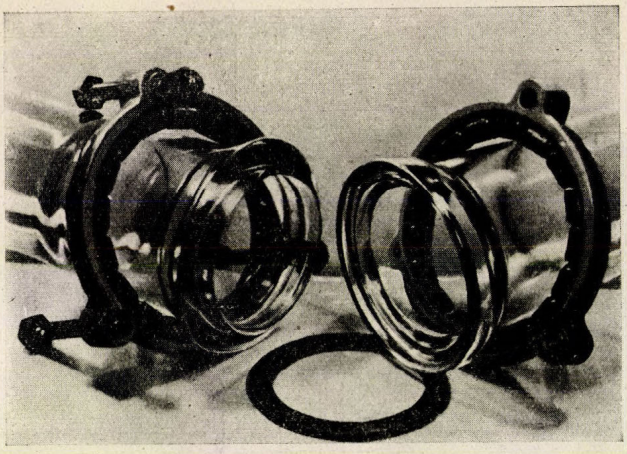


4a. ábra. Jénai kolonnafej hűtőköpennyel, amellyel a visszafolyás pontosan beállítható.

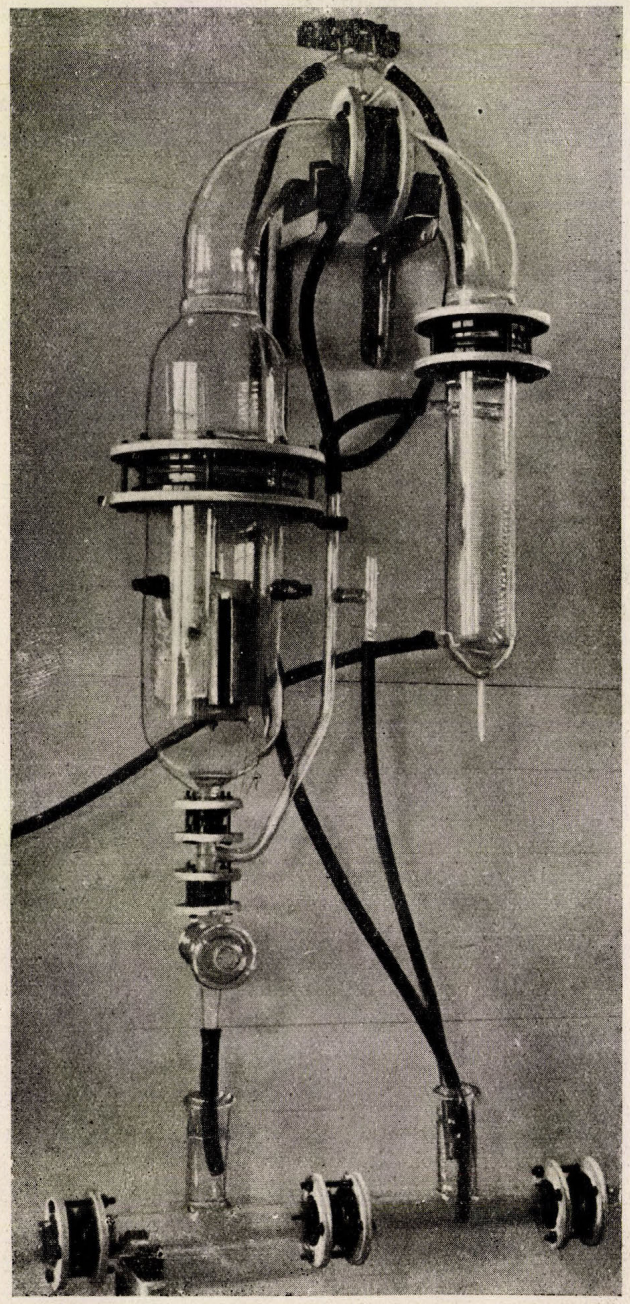


4b. Jénai normálkolonna kolonnafejjel.

a hűtőbe, mint eddig, hanem felülről. Tehát már túl van legmagasabb hőmérsékletén, mielőtt a desztillációs rendszer hűtéséhez kerül. A kolonnafej felszálló csövét vákuumköpeny veszi körül. Egy különlegesen kiképzett hűtőujj hozza létre a szükségelt lecsapódást és a kondenzátum cseppenként, megszámlálható módon fut le egy üvegtüskéről. A hűtőujjba bedolgozott hűtőkígyó arra szolgál, hogy esetleg le nem csapott gőzt a kolonnafej elhagyása előtt kondenzálja. Az összkondenzátum, mely a már említett tüskéről lecsepeg, két részre oszlik: egy visszafolyó és egy elfolyó részre, melyek külön-külön cseppenként megszámlálhatók a két egyformán kialakított csepegő tüskén. Ily módon egyidejűleg mérhető a „reflux" és a kifolyás, mégpedig cseppnyi pontossággal. Ezenkívül egy szigetelő közbülső darab óvja meg a kondenzátumot az újra való felmelegedéstől. A kolonnafejet vákuum-



5. ábra. Jénai üvegcsövek csatlakoztatása.



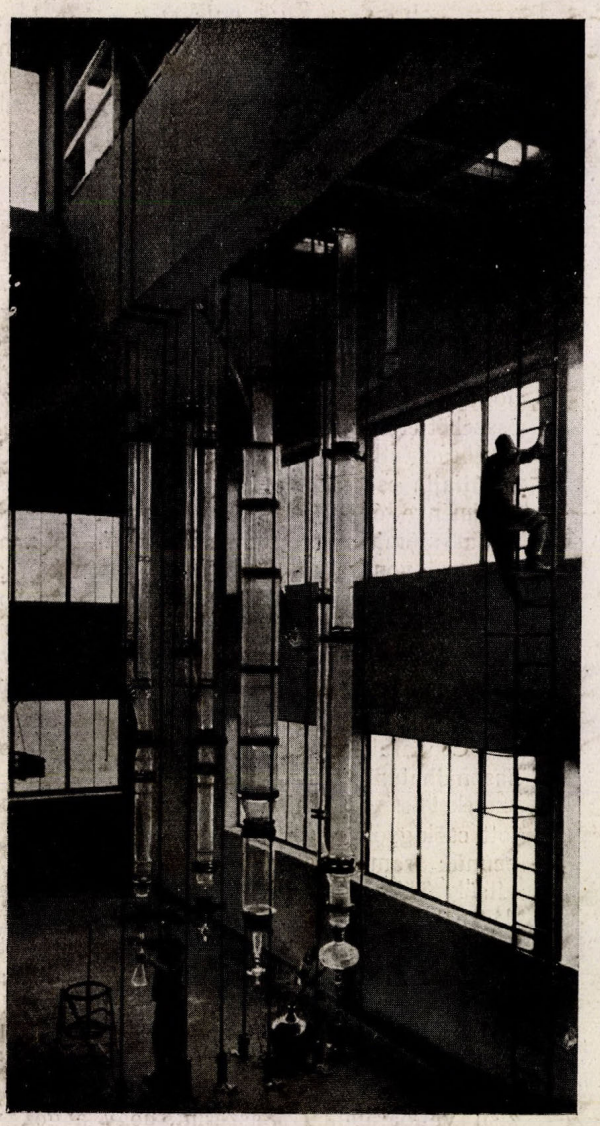
6. ábra. Jénai vízdesztilláló 30 l/óra teljesítménnyel.

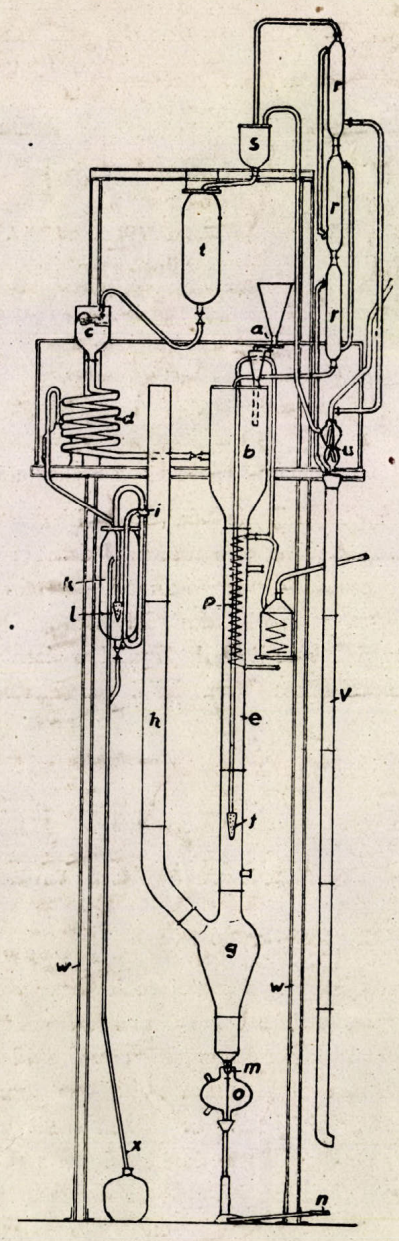
hoz lehet kapcsolni, a rendszer kifolyójához pedig az ismert módon lehet folytonos vagy szaggatott lecsapoláshoz alkalmas csatlakozást szerelni. A kísérletező ízlésétől függ, vajjon felül illeszti-e be a hőmérőt vagy pedig beakasztja teljes hosszában a szigetelt csődarabba. Maga a tulajdonképpeni kolonnaoszlop, amelyen a fent leírt fej elhelyezkedik, vákuumköpennyel bír és az eddig használatos konstrukciókkal szemben javított kivitelű, különösen áramlástechnika szempontjából.

Már a bevezetőben tárgyalt két példa is mutatja, hogy milyen célszerűen alkalmazhatók csőalakú szerkezeti elemek kémia-technológiai készülékekben. Nagyobb méretű csődarabokból olyan *készülékeket* is össze lehet állítani, melyek *fél* vagy *egészen ipari méretű munkához* is használhatók. Az ilyen csődarabok használhatósága azonban döntően függ attól, hogy miképpen lehet őket egymáshoz illeszteni. Az összeköttetés terén az eddigi megoldások helyébe az 5. ábrán látható összekötő darabot dolgoztuk ki. Ez az újfajta csőcsatlakozás gondos konstrukciós munka eredménye és számos kísérletben nyert kipróbálást. Kitűnő tömítést eredményez. Az új kötőcsatlakozás jellemző vonása az, hogy axiális irányban a csatlakozó peremekre az eddiginél jóval nagyobb felületi erő hat. A csővégek golyós kiképzése kitűnően bevált, amennyiben kisebb tengelyeltéréseket kiegyenlít és sikeresen megakadályozza a csődarabok megfeszülését.

Csődarabokat azonban nemcsak vezetékekhez használhatunk, hanem módunkban áll egész csőrendszereket összeállítani belőlük. Ezenkívül közbeforrasztott csőkígyók révén arra is szolgálhatnak, hogy a bennük áramló reakciókeveréket hűtsük vagy felmelegítsük. Többszörös spirálrendszereket tartalmazó csődarabok például *intenzív-hűtőként* használhatók. Hogy már csak egy példát említsünk felhasználhatóságára, tekintsük meg a 6. ábrán látható *jénai vízdesztilláló készüléket,* mely egészen üvegből van és melynek eddigi legnagyobb kiviteli típusa óránként 60 l desztillált víz termelését teszi lehetővé. E készüléket akár gőzzel, akár elektródákon át fűthetjük (2 vagy 3 fázisú váltóárammal), aszerint, hogy a gőz vagy az áram áll-e könnyebben, illetve olcsóbban rendelkezésünkre.

A 7. ábrán láthatjuk, hogy mekkora méreteket ölthet egy ilyen folyamatosan dolgozó csőrendszer, mely ásványok vagy ércek ipari felhasználására szolgál. Csövekből és csődarabokból 13 m-nél magasabb csőrendszert állítottunk össze egy felszálló és egy leszálló áramlást szolgáló ággal. Ebben a készülékben ipari méretben is számottevő anyagmennyiséget lehet feldolgozni. A hozzá való felfüggesztési berendezés, mely érthető módon az ilyen természetű készüléknél egyre döntőbben esik latba, egyszersmind biztonságos és kényelmes is. Arra is gondolni kell, hogy az üvegnek mint szerkezeti anyagnak közismert kémiai ellenállóképessége jelentékenyen megnöveli a benne előállított készítmények tisztaságát is. Tehát már a készülék szerkezeti anyaga gondoskodik róla, hogy a végtermék különleges tisztaságú legyen. [illegible] egyetlen példát említsünk, aránylag szeni[illegible] monitból sikerült Jénában, más módszerre[illegible] hető tisztaságú antimonoxidot előállítan[illegible]





7. ábra. Folyamatos üvegkészülék fémek feldolgozására.

a. adagolóberendezés — b. hafogó — c, szintszabályozó — d, p, melegítőkigyó — e, h. cső — f. szürőgyertya — g. ülepítőedény — i, k, o. túlfolyó — l. szürő — m. tányérszelep — n. emeltyű — r. visszafolyóhütő — s. absorpciós edény — t. savtartály — u. vízlégszivattyú — v. vízelvezetés — w. állvány.

homok, melyet ilyen készülékben dolgoztunk fel, már csak 0,002% vasat tartalmazott. Meglehet, hogy az ilyen rendkívüli tisztaság csak nagyon értékes készítményeknél kívánatos. De nekünk Jénában ez rendkívül fontos, mert optikai üvegeink számára különleges minőségű nyersanyagok előállítását teszi lehetővé.

Mindaz, amit bemutattunk, csak kis része egy hosszú fejlődési folyamatnak. Bemutattunk általános és speciális vegyi folyamatokat olyan készülékekben, melyeknek megépítését az ipari kémiában alkalmazható üvegfajták teszik lehetővé. Egyre jobban tért nyer a felfogás, hogy egy ilyen készülék több hasonló feladat megoldására is felhasználható. Szükséges tehát, hogy a mérnök, aki e készülékeket szerkeszti, ne csak fizikai kivitelük szempontjából, hanem kémiai, preparatív tekintetben is ismerje a szóbanforgó munkafolyamatokat.

A felhozott kémiai példák tehát értelemszerűen átviendők más, hasonló kémiai munkafolyamatokra is.

Kétségtelen, hogy az ipari-kémiai speciálüvegek alkalmazására nemcsak a laboratóriumban, hanem egyre növekvő mértékben az iparban is nagy jövő vár a készülékszerkesztés terén és ezen túlmenően a kémiai eljárások általános technológiájára is jótékony és megtermékenyítő hatással lesz.

Fordította: *dr. Kőrösy Ferenc.*

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
10332. Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelent; 1300 példányban.

Pályázati felhívás

A Műszaki Fejlesztési Hivatal 20.000 forintos pályázatot hirdet hazai 12%-nál magasabb kovasavtartalmú és 110 C°-on szárított állapotban legalább 22% vasoxidot tartalmazó bauxit gazdaságos ipari hasznosítására.

A pályamunkák kidolgozásánál a következő irányelvek érvényesüljenek:

1. **A fenti minőségnek Bayer-eljárással való alkalmassá tétele.**
2. **A bauxit vastartalmának vasércként való felhasználása.**
3. **A művelethez lehetőleg hazai anyagokat kell felhasználni.**
4. **Amennyiben az eljárásnál szénenergiahordozóra van szükség, a hazai barnaszenek felhasználását kell szem előtt tartani.**
5. **A gazdaságosság kiértékelésénél az Egységes Árulista árait kell figyelembe venni.**

Mivel a pályázatok kizárólag elméleti alapon nem bírálhatók el, a kiértékelés két lépcsőben történik:

a) **A pályázatok elméleti alapon való kiértékelése,**
b) **elméletileg helyesnek és reményteljesnek talált pályázatoknak laboratóriumi vagy kisüzemi úton történő kikísérletezése.**

A kísérletek lefolytatásánál a pályázók módot kapnak arra, hogy szempontjaikat a kísérlet lefolytatásánál érvényesítsék. A kísérletek költségeinek megtérítéséről az Országos Tervhivatal külön intézkedik.
Az eredményes laboratóriumi vagy kisüzemi kísérletek alapján a pályázókat díjazzuk. A pályázati díjak a következők:

I. díj	10.000	forint
II. „	6.000	„
III. „	4.000	„

A pályázatot jeligés, lezárt borítékban kell a Műszaki Fejlesztési Hivatalba beküldeni. A pályázati borítékban elhelyezett külön lezárt borítékban kell a pályázó nevét és címét közölni.

A pályázat határideje: 1952. június 30.

A pályázatokat bíráló bizottság értékeli, mely az Országos Tervhivatal, a Magyar Tudományos Akadémia, a Vas- és Fémipari Kutatóintézet, a Kohó- és Gépipari Minisztérium és a Bánya- és Energiaügyi Minisztérium küldötteiből áll. Eredménytelen pályázatok esetén a pályadíjak nem kerülnek kiosztásra. Elfogadott, gyakorlati megvalósításra került és díjazott pályázatok találmányi, illetve újítási jellegére a vonatkozó törvényes rendelkezések az irányadók. Fenntartjuk a jogot, hogy a pályázatok eredményességének figyelembevétel egyes pályadíjakat megosszunk vagy a többi terhére felemeljük.

FELVILÁGOSÍTÁST AD: **KERN MIKLÓS**, MŰSZAKI FEJLESZTÉSI HIVATAL.

Pályázati felhívás

A Magyar Kémikusok Lapja szerkesztőbizottsága az alábbi két témának a lapban való közlésre alkalmas formában történő megírására pályázatot hirdet:

1. **Vegyipari műveletek elveinek gyakorlati alkalmazása.** (Pl. Egy adott desztillációs kérdés, vagy reaktor tervezés megoldása, hőátadási probléma kiszámítása.)

I. díj	500	forint
II. „	300	„

Benyújtási határidő: 1952. május 1.

2. **Üzemi gyakorlatban bevált, széleskörű használatra alkalmas újítás ismertetése.**

I. díj	200	forint
II. „	100	„
III. „	50	„

Benyújtási határidő: 1952. március 15.

A pályadíj nyertes munkák szerzőit munkájuk közlése után a rendeletileg megállapított szerzői honorárium megilleti. A közlés az újítók jogait nem érinti. A leközölt újítás átvétele esetén az érdekelt vállalat újítási megbízottja tartozik ezen tényről az újítót értesíteni és a rendeletben megállapított újítási díjat részére biztosítani.

Ára: 5.– Ft

FELHÍVJUK

olvasóink figyelmét az alábbi fontos szakkönyvekre:

R. J. HISZIN

Az időelemző kézikönyve

Ft. 12.–

A munkatermelékenység eredményes növekedése a műszaki normázás alapján helyesen megszervezett munkafolyamatok útján érhető el. A könyv a műszaki normák meghatározásának módszertanán kívül ismerteti a gépgyárak kovácsműhelyeiben, öntödéiben, hegesztő- és mechanikai műhelyeiben teljesített legfontosabb munkanemek normaidejének kiszámításához szükséges normatikát. Nemcsak a gyárak technológusai és normásai merítenek e könyvből értékes útbaigazítást, de kézikönyvként használhatják a tervezőszervek munkatársai, a főiskolák és technikumok előadói és hallgatói is.

BENEDEK PÁL DR

A kémiai technológiai számítások fizikokémiai alapjai I. rész

Ft. 20.—

A kémiai technológia tudománya az elmúlt negyedszázad alatt jelentős változásokon ment keresztül. Nemcsak tárgyköre bővült, de a fizikai kémia alkalmazása új utakat nyitott e tudományban. Ötéves tervünk általános követelése, a műszaki színvonal fejlesztése megköveteli a fizikai kémia egyre fokozódó felhasználását vegyészeti iparunkban. Ezt a fontos célt szolgálja e könyv, mely a fizikai kémiát a gyakorlat szemszögéből megkívánt kémiai technológiai számítások céljainak megfelelően tárgyalja. A könyv első kötete azokat az ismereteket tárgyalja, amelyek az anyag- és energiamérlegek számításához szükségesek, mind a vegyifolyamatok, mind pedig a vegyipari műveletek és az egész gyártásfolyamatok szempontjából.

N. I. AMIANTOV

Közbeeső termékek és festékek kémiája és technológiája

Ft. 18.—

Világos, szabatos előadásban ismerteti a vegyipar egy igen fontos részét — a féltermékek és anilinfestékek kémiáját és technológiáját, laboráns, technikus, egyetemi képzettségű szakember éppúgy, mint e kérdés iránt érdeklődő olvasó egyaránt hasznos útbaigazítást talál e könyvben.

☆

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT, BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 16.

E 674
0/4

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR
V/4

2

MKL. VII. ÉVFOLYAM 2. SZÁM 33—64 OLDAL BUDAPEST, 1952. FEBRUÁR

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

Sattler Tamás: Az 1951. évi vegyészkongresszus után, új feladatok előtt . 33
Baicz István: A hazai elektrolitikus nátronlúggyártás műszaki és gazdasági kérdései 36
Retezár Árpád: Hazai tőzegeink felhasználásának lehetőségei 43
Balla Béla, Majdik Ferenc: A foszfát-műtrágya ipar új eljárásai, különös tekintettel a nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozására 49
Apor Dénes: Víz összkeménységének titrimetrikus meghatározása dinátrium-etiléndiamin-tetraacetát oldattal 62
Műszaki szemle 64
Hírek 64

Содержание:

Т. Саттлер: После химического конгресса 1951. года, перед новыми задачами 33
И. Баиц: Технические и экономические вопросы отечественного электролитического производства едкого натра . . 36
А. Ретезар: О возможностях утилизация отечественных торфяных запасов 43
Б. Балла и Ф. Майдик: Новые методы производства фосфатного удобрения, особенно касающиеся обработкой сырых фосфатов азотной кислотой 49
Д. Апор: Объемное определение суммарной жесткости воды раствором тетраацетата двунатриевого этилендиамина . 62
Технический обзор 64
Известия 64

Inhalt:

Thomas Sattler: Nach dem Chemiker-Kongress von 1951 und vor den neuen Aufgaben 33
Stephan Baicz: Die technischen und wirtschaftlichen Fragen der einheimischen elektrolytischen Natrolauge-Fabrikation 36
Árpád Retezar: Verwendungsmöglichkeiten der einheimischen Torfe . . . 43
Béla Balla, Franz Majdik: Die neuen Verfahren der Phosphatdünger-Industrie mit besonderem Hinblick auf die Aufarbeitung der Rohphosphate mit Salpetersäure 49
Dionis Apor: Titrimetrische Bestimmung der Gesamthärte von Wasser mit Dinatriumaethylendiamin-tetraacetat Lösung 62
Technische Rundschau 64
Nachrichten 64

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

VII. évfolyam, 2. szám. 1952. február 5

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

Az 1951. évi vegyészkongresszus után, új feladatok előtt

DR. SATTLER TAMÁS

A magyar kémiai tudomány és a magyar vegyipar fejlődése szempontjából rendkívül nagy jelentőségű volt az 1951. évi magyar vegyészkongresszus.

Miért állíthatjuk jogosan, hogy ez a kongresszus nagyjelentőségű volt? Nagyjelentőségűnek kell mondanunk minden olyan eseményt, amely előre visz minket a fejlődés útján, mely növeli termelő erőinket, fejleszti kultúránkat, emeli dolgozó lakosságunk életszínvonalát. A Szovjetunióban és a népi demokráciákban, hála a munkásosztály uralmának, a tudomány, a tudósok a népet, a szociális és a kulturális haladást szolgálják. A tudósok, mérnökök, technikusok ma már nem eszközök a tőkések kezében profitjuk minél nagyobb növelésére, munkájukat nem önző egyéni érdekek szabják meg. Ma a szabad országokban az alkotó műszaki értelmiség munkájának célja és értelme a dolgozó nép szolgálata, a szocializmus építése. Ez más szavakkal kifejezve azt jelenti, hogy mindaz, amit tudósaink, műszaki dolgozóink alkotnak, a kizsákmányolás felszámolását, a szociális haladást, a dolgozók anyagi jólétének emelését szolgálja. Ezért dicsőség dolga minden alkotó munka, és jelentős esemény az, amikor tudósaink és mérnökeink egy nagyobb időszak eredményeiről számolnak be és termékeny tudományos vita és tapasztalatcsere mellett segítik elő egymás munkáját, leplezik le az esetleges tudománytalanságokat, elméleti és gyakorlati hibákat.

Népgazdaságunk a felemelt ötéves terv előirányzatai szerint fejlődik, erősödik. Ez a terv szolgálja az ország dolgozó népének felemelkedését, mi sem természetesebb tehát, hogy kongresszusunk is az ötéves tervhez kapcsolódott, és a szocializmus építésének, a magyar dolgozó nép felemelkedésének a vegyipar szempontjából legjelentősebb kérdését, a nehézvegyipar kérdését emelte ki, és ezen belül is a szervetlen nehézipart állította az egész kongresszus középpontjába.

A kongresszus előtt elhangzottak olyan észrevételek, hogy helytelen a kongresszus tematikáját leszűkíteni egy bizonyos körülhatárolt területre, másrészt azt állították, hogy ezzel a témaválasztással a kongresszus hallgatóságából kirekesztettük a vegyészek nagyrészét, akik a hazai vegyipar jelenlegi struktúrájának megfelelően a szerves kémia kérdései iránt érdeklődnek.

A tények mindkét állításra rácáfoltak, és bebizonyították, hogy ezek a megjegyzések nem előretekintők, nem tervünknek megfelelő szemlélettel nézik fejlődésünket. A kongresszus tematikájának leszűkítése lehetővé tette, hogy egy bizonyos döntő problémakört a kongresszus alaposan és sokoldalúan kitárgyalhasson, mert ez jelentős lépéssel vitte előre egész nehézvegyiparunk fejlődését. Másrészt a kongresszus előadásainak és vitáinak hatalmas látogatottsága, a kinyomtatott előadások és kivonatok iránt megmutatkozó óriási érdeklődés világosan mutatta, hogy kémikusaink nagy többsége megértette pártunk politikáját, megértette a vegyiparon belül is, a nehézvegyipar fejlesztésének óriási jelentőségét. *Nyugodtan mondhatjuk, hogy ezen a téren fordulat következett be.* Kémikusaink érdeklődése ma már nem egyedül a szerves kémia, azon belül is a gyógyszervegyészet felé fordul, hanem egyre inkább előtérbe kerülnek a szervetlen kémia problémái.

A fordulat megmutatkozik abban is, hogy a nehézvegyipar területén vegyészeink, kutatóink máris egy egész sor kiemelkedő eredményt értek el. Vegyészeink beszámolóiból világosan kitűnt, hogy ezek az eredmények annál nagyobbak voltak, minél bővebben merítettek mérnökeink a szovjet kémia tapasztalataiból. Ezt bizonyítják a Nehézvegyipari Kutató Intézet és a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet tapasztalatai és eredményei.

Ugyancsak a fordulat tüneteként kell értékelnünk az előadások igen magas színvonalát, valamint az előadásokat követő élénk vitát. Kezd kialakulni az a tudományos kritikai légkör, melynek hiánya annyira jellemezte a Horthy-korszak tespedő, gúzsbakötött tudományát, amelyet, mint káros örökséget igen hosszú ideig cipeltünk magunkkal és még ma sem állíthatjuk, hogy teljesen sikerült leküzdenünk. A kongresszus nagy lépést jelent ezen a téren előre és külön örömmel kell fogadnunk, hogy eredményeinket ezen a téren a szovjet akadémikusok is kiemelték. Az előadások igen komoly színvonalára jellemző pl., hogy Dubinyin akadémikus felajánlotta, hogy Erdey László Kossuth-díjas tudósunk jelentős kutatási eredményeit a szovjet szakfolyóiratok is szívesen leközölnék.

Nem lehet vitás, hogy a kongresszus egyik legnagyobb eredménye és eseménye volt a baráti országok vegyészeinek nagyszámú részvétele, elsősorban a hattagú szovjet delegáció kongresszusi munkája. A három szovjet akadémikus kongresszusi előadása, valamint az egész delegáció részvétele a vitában igen sok — népgazdaságilag jelentős — kérdés tisztázását segítette elő. Volfkovics akadémikus előadásában egyik legfontosabb kérdésünkkel, a műtrágyagyártás-

sal foglalkozott. Előadásában és az azt követő vitában (mely magyar részről inkább a kérdések özönét, Volfkovics akadémikus részéről pedig hatalmas enciklopédikus, átfogó ismereteinek és bő gyakorlati tapasztalatainak az átadását jelentette) egy sor régen vajudó és vitatott kérdés került eldöntésre, mint pl. a nyers Kola-faszfát és az istállótrágyával feltárt Kola-faszfát alkalmazásának a kérdése. Volfkovics akadémikus ezenkívül számos alkalommal látta el tanáccsal a hozzáfordulókat és adta át tapasztalatait. Így a műtrágyagyártás kérdéseiről több órán keresztül konzultált a Nehézvegyipari Kutató Intézet illetékes munkatársaival, értekezett a pedagógiai főiskola dolgozóival a szovjet pedagógusképzésről stb., stb.

Kazanszkij akadémikus előadása szerves nehézvegyiparunknak fontos kérdéseit érintette. Kazanszkij akadémikus ezenkívül szintén számos alkalommal informálta a magyar kémikusokat a különböző, őket érdeklő kérdésekről. Dubinyin akadémikus ismertette kutatási eredményeit az adszorpció területén. Előadásának — melyhez többek között Buzágh és Schay professzorok is hozzászóltak — kísérleti hasznosításához a Nehézvegyipari Kutató Intézet aktívszénnel foglalkozó osztálya már hozzá is fogott.

Szergijenko és Petrov professzorok, akik elsősorban az ásványolajtermelés és feldolgozás kitűnő ismerői, élénken résztvettek az ehhez a tárgykörhöz kapcsolódó előadások vitájában és a többi szovjet delegátussal együtt a gyárak és kutató intézetek meglátogatása alkalmával számtalan jó tanáccsal látták el a magyar vegyészeket. Balasov mérnök, a szovjet küldöttség titkára, amellett, hogy szintén sok termékeny szakmai megbeszélést folytatott a magyar kémikusokkal, jelentősen hozzájárult ahhoz, hogy a szovjet tudósok előadásait a magyar hallgatóság még az előadások elhangzása előtt magyar nyelven át tudta tanulmányozni, és így szinte semmi nehézséget nem jelentett, hogy az előadások nem magyar nyelven hangzottak el.

A külföldi delegátusok közül előadásokat tartottak még Rienäcker német porfesszor és Vodenicsárov bolgár kutatóintézeti igazgató, akiket végig nagy érdeklődés kísért és felolvasásukat élénk vita követte. Sok hasznos tapasztalatcserét folytattunk a többi — a román, csehszlovák és lengyel — delegációk tagjaival is.

Bár fentiek alapján nem lehet vitás, hogy a kongresszust rendkívül eredményesnek kell mondanunk, nem húnyhatunk szemet azok előtt a hibák előtt, melyek a tudományos ülések során felmerültek. Ki kell emelni, hogy ezeknek a hibáknak a nagyrészére szintén a szovjet delegáció hívta fel a figyelmünket. Ilymódon a szovjet tudósok építő bírálatukkal is hozzájárultak ahhoz, hogy tudományos életünk tovább fejlődhessen és a legközelebbi tudományos értekezletek még magasabb színvonalúak, még eredményesebbek lehessenek.

Első és talán legfőbb hibának azt kell tartanunk, hogy a színvonalas és helyenként igen éles viták ellenére sem hozott a kongresszus határozatokat a vitás kérdésekben, nem vonta tehát le a szükséges következtetéseket és nem foglalta össze a teendőket. Így ezt a feladatot utólag kell elvégeznünk, hogy közkinccsé tegyük és a gyakorlatban is hasznosítsuk mindazt, amit a kongresszus nyujtott.

Az elhangzott előadásokkal kapcsolatban általános volt az a kritika, hogy a tanulmányok kísérleti oldala általában jelentősen színvonalasabb volt, mint a kísérleti részt követő általános elméleti kiértékelés. Kicsit más formában, de lényegileg ugyanez a hiba mutatkozott meg abban is, hogy elhanyagoltunk néhány elméleti diszciplinát, holott ezek szorosan beletartoztak volna a kongresszus tematikájába. Ilyenek például a fizikai kémia és a kolloidkémia. Nem lehet eléggé és elégszer hangsúlyozni, hogy az elmélet az, amely a gyakorlat számára az utat mutatja. Idejében fel kell figyelnünk erre a hiányosságra és nem szabad megengednünk, hogy gyakorlati munkánk elméleti alapvetés hiányában perspektíva nélküli kapkodássá, ötletszerű munkává váljék.

Már régebbi tapasztalatainkból tudtuk, hogy magasszínvonalú kongresszusnak, eredményes vitáknak egyik elengedhetetlen előfeltétele, hogy a kongresszus résztvevői az előadásra kerülő tanulmányokat már előzőleg behatóan tanulmányozhassák. Még csak fokozza az előre közreadott előadásszövegek jelentőségét az, ha a kongresszuson külföldi delegátusok is résztvesznek. Ezért az előkészítő bizottság igen nagy erőfeszítéseket tett, hogy a tanulmányok teljes szövegét olyan időben kaphassa meg a szerzőktől, hogy biztosítani lehessen a szövegek lefordítását és kinyomatását, legalább is a legelterjedtebb külföldi nyelveken. Szovjet vendégeink pld. megemlítették, hogy a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának és a Mendelejev Társaságnak vitaülésein csak olyan tanulmányok kerülhetnek bemutatásra, melyeknek kéziratát az Akadémia, vagy az Egyesület vezetősége az előadás időpontja előtt legalább 4 hónappal kézhez kapta.

Sajnos a kitűzött célokat teljes egészében megvalósítani nem sikerült és így a magyar kongresszusi résztvevők az előadás-szövegeknek csak egy részét kapták kézhez és azt is kissé megkésve, míg a külföldi delegátusok az előadásoknak csak idegennyelvű *kivonatát* tudták előzőleg áttanulmányozni. Ezzel kapcsolatban bebizonyosult, hogy a legjobb kivonat sem tudja teljesen pótolni a teljes előadásszöveget.

Szükség van arra, hogy egy ilyen nagyszabású kongresszus jelentőségét ne csak a külföldi delegátusok (mint pld. a szovjet delegáció, mely az előadások teljes szövegét külön titkárral előre megküldötte), hanem elsősorban a magyar tudósok és kutatók is átérezzék, mert akkor biztosra vehető, hogy nem fog annyi nehézségbe ütközni az előadások kéziratának megfelelő időben történő beadása.

A tanulmányoknak előre való közreadásával együtt alkalmazni lehet azt az előadó-módot, melyen az előadó nem olvassa fel teljes terjedelmében mondanivalóját és így kellő idő biztosítható a vitára, anélkül, hogy az ülés ellaposodnék, vagy a hallgatóság figyelme csökkenne. A Szovjetunió tudományos egyesületeiben pl. egy előadás maximális hossza 30 perc. Helytelen volt tehát, hogy a kongresszusi ülések elnökei nem éltek elnöki jogukkal a túl terjengős előadások lerövidítése érdekében ,ezzel szemben néhányszor előfordult az a sajnálatos eset, hogy az üléselnökök a vita során igenis éltek jogaikkal és igyekeztek megkurtítani az előadásokat követő vitára fordított időt.

Fenti eredmények és hiányosságok mellett meg kell még állapítani, hogy általánosságban a kongresszus szervezési előkészítése jó volt és az igen nagyszámú magyar részrvevőt és sok külföldi delegátust megmozgató kongresszust minden zökkenő nélkül lehetett lebonyolítani. Külön öröm és megtiszteltetés számunkra, hogy ezirányú munkánkról a szovjet delegáció igen elismerően nyilatkozott.

Végezetül vizsgáljuk meg, hogy a kongresszus eredményeinek és hiányosságainak megvilágításában, melyek a Magyar Kémikusok Egyesületének legközelebbi feladatai.

Elsősorban össze kell foglalni és részleteiben is ki kell értékelni a kongresszus tudományos-szakmai eredményeit. Lapjainkban közzé kell tenni az elhangzott előadásokat és hozzászólásokat és ugyancsak publikálni kell az egyes ülések eredményeinek összefoglalását. A nem teljesen vagy nem megnyugtatóan megoldott kérdések további elemzésére, vizsgálatára további előadásokat, vitaüléseket kell rendezni, esetleg munkabizottságokat kell szervezni.

Valósítsuk meg a jövőben az egyesületi előadásokon, hogy az üléselnökök rendszeresen foglalják össze és rögzítsék le a vita eredményeit, a nagyobb jelentőségű kérdések megtárgyalására összehívott vitaestéken pedig külön összefoglaló határozatot kell megszövegezni.

Az egyesület feladata, hogy erősítse, fejlessze kémikusaink elméleti színvonalát és ezzel együtt fokozza az elméleti érdeklődést, az elméleti kérdések iránti igényességet. Egyesületünk ebben az irányban már tett néhány kezdeményezést, mint amilyen a tavalyi kvantumkémiai tanfolyam és az idei matematikai előadássorozat. Az ezek iránt megmutatkozó átlagon felüli, sőt bátran állíthatjuk, rendkívüli érdeklődés is bizonyítja, hogy ezzel a kezdeményezéssel helyes úton járunk. Itt azonban nem szabad megállnunk. Jelentős mértékben fokozni kell az Egyesület tevékenységét a fizika-kémia, kolloidkémia, biokémia stb. területén. Ugyanakkor arra kell nevelni tudósainkat és mérnökeinket, vagyis előadóinkat, cikkíróinkat, hogy kísérleti eredményeiket törekedjenek magasszínvonalú, elméletileg helyes általánosítással, előremutató következtetésekkel kiegészíteni.

Fokoznunk kell a társadalmi munka megbecsülését, olyan légkört kell teremtenünk, hogy egyesületünk minden tagja megtiszteltetésnek vegye és örömmel vegye ki részét az egyesület munkájából. El kell érnünk, hogy kémikusaink gyakorlati kutató és termelő munkájuk mellett elsőrendű feladatuknak tekintsék eredményeik publikálását. Ennek a publikálásnak pedig a megfelelő fórumai a Magyar Kémikusok Egyesületének nyilvános előadógyűlései és folyóiratai. Tudósainknak és mérnökeinknek látniok kell, hogy az így közreadott tudományos eredményekre felfigyel a nemzetközi tudományos közvélemény, elsősorban az élenjáró szovjet kémikusok széles tábora. Egyesületünk munkájának nagy megbecsülését, a szocializmus építésében betöltött szerepének méltányolását jelenti az a tény, hogy kongresszusunkon a Szovjetunió ilyen nagylétszámú delegációval képviseltette magát, olyan delegációval, melyben helyet foglaltak a szovjet kémia világszerte elismert tudósai, mint amilyenek pl. Dubinyin, Kazanszkij és Volfkovics akadémikusok. Mindez számunkra azt jelenti, hogy fejlesszük, erősítsük Egyesületünket, hogy minél nagyobb részt vállalhasson magára a szocializmus építésének vegyipari frontszakaszán és becsüljük meg, méltányoljuk Pártunk és a kormány által oly bőkezűen támogatott Egyesületet, legalább annyira, mint amilyen megbecsülést jelent számunkra a Szovjetunió és a baráti országok kémikusainak nagyszámú részvétele kongresszusunkon.

Végül, de nem utolsó sorban feladatunk, hogy állandóan ápoljuk és fejlesszük kapcsolatainkat a Szovjetunió és a baráti népi demokráciák kémikusaival. Ez az együttműködés szinte beláthatatlan távlatokat nyit meg mindannyiunk számára, nem utolsó sorban ennek bizonyítása és szinte kézzelfogható megerősítése 1951. évi kongresszusunknak egyik jelentős vívmánya.

Abból a célból tehát, hogy a kongresszussal kapcsolatos nagy fellendülés ne váljék szalmalánggá, abból a célból, hogy a kongresszus eredményei újabb hatalmas lökést adhassanak Egyesületünknek fontos munkájában, mulhatatlanul szükségünk van arra, hogy a kongresszus eredményeit alaposan feldolgozzuk, fokozzuk munkánk elméleti tudományos színvonalát, tanuljunk tovább és még fokozottabb mértékben az oly bőségesen rendelkezésünkre álló szovjet tapasztalatokból és végül pedig munkánkon, eredményeinken keresztül szerezzünk mind nagyobb megbecsülést, tudományos súlyt Egyesületünknek.

Könyvismertetés

Vadász Elemér: Bauxitföldtan (Akadémiai Kiadó).

A könyv népgazdaságunk egyik legfontosabb nyersanyagának tudományos vizsgálatára vonatkozó alapvető ismereteket foglalja össze. Megismertet a bauxit ásványtani, kőzettani sajátságaival és az eddig ismert hazai bauxit-területek ipari jelentőségével. Az író világviszonylatban is foglalkozik bauxitot lelő területekkel, ezeknek közvetlen ismeretével, valamint tudományos vizsgálatával. A föld bauxitterületeinek elterjedését és a bauxit-településeket számos ábra teszi szemléltetővé.

130 oldal, kötve 24.— Ft.

Tokody László, Dudichné-Wendl Mária: Magyarország meteoritgyüjteményei (Akadémiai kiadó).

A könyv foglalkozik a meteorit ismeret mai állásával, a meteorhullás jelenségeivel, a meteorok származásával és a meteorfellelés ismeretével. Bemutatja a földrehullott meteorok fajtáit, fizikai sajátságait, kémiai összetételét, a korszerű meteorit-kutatás eddigi eredményeit. Megismertet az Országos Természettudományi Múzeum Ásvány-Kőzettára gyüjteményével, továbbá az ország területén lévő hasonló gyüjteményekkel. Magyarország meteoritgyüjteményéről Tokody könyve adja az első összefoglaló képet.

106 oldal, kötve 24.— Ft.

A hazai elektrolitikus nátronlúggyártás műszaki és gazdasági kérdései

BAICZ ISTVÁN

Az anorganikus nagyiparban a kénsav-, ammoniákszóda-, foszfor- és nitrogén-műtrágyák előállítása mellett jelentős helyet foglal el az elektrolitikus marónátrontermelés.

A világ iparának becsült elektrolitikus marónátron termelési kapacitása az 1949. évben 10.500 to/nap.

A technikai fejlődés két cellatípus kialakulásához vezetett

diafragmás cella,

higanykatódos cella.

Mindkét rendszer cellaegységekből áll, melyekben konyhasóoldat elektrolizisével termelik a nátronlúgot. A technológiai fejlesztés célja alacsony fajlagos áramfogyasztás mellett képződő lúgot koncentráltan és alacsony nátriumklorid-tartalommal kitermelni.

A higanykatódos rendszerben a keletkező nátriumamalgámot a cellatértől elválasztott bontóvályúban alakítják át nátronlúggá; a másik cellarendszerben a katódtérben képződő nátronlúgot diafragmával választják el az anódtértől.

A higanykatódos cellában átlagban 600—750 gr/lit. NaOH és 1 gr/lit. NaCl tartalmú, a diafragmás cellában 110—135 gr/lit. NaOH és 130—160 a gr/lit. NaCl tartalmú nátronlúgoldat állítható elő. 100 kg 100%-os NaOH-ra számított fajlagos egyenáramfogyasztás higanyos cellában 330—390 kWo, diafragmás cellában 240—320 kWo.

A rendelkezésre álló irodalmi adatok szerint a fejlett marónátron-iparral rendelkező államokban a két cellarendszer megoszlása a következő:

	Marónátrontermelés %-ában	
	diafragmás cella	higanyos cella
Szovjetunió	50%	50%
Egyesült Államok	92%	8%
Németország	30%	70%
Magyarország	10%	90%

Ismerve kloralkáli-iparunk távlati fejlesztésének fontosságát, az előadás célja a higanykatódos és diafragmás cellák műszaki és gazdasági adottságainak feltárása és megvitatása, melynek eredménye alapján az új létesítmény megfelelő cellarendszere kialakítható lesz.

A kiértékelést a technikailag legfejlettebb Hooker „S" típusú diafragmás cella és hazai iparunkban is alkalmazott higanykatódos cella műszaki és gazdasági jellemzőinek összehasonlítása alapján végezzük el.

A Hooker „S" diafragmás cella kb. 2,4 m² alapterületű négyszögletes három részből álló egység. A beton alsórészben vannak az ólommal beöntött grafitanódok, az ólom egyúttal az áram-hozzávezetésre is szolgál. A középső katódrész táskaszerűen kiképzett vasfonalháló, melyre megfelelő eljárással aszbesztpelyhet visznek fel és ez képezi a dirafragmát. A cellát lezáró felsőrész egy vasbetonfedél, mely a szereléseknél könnyen leemelhető.

A cellában két sorban 28 katód- és 30 anódlemez van beépítve, középen az anolit-cirkuláció fokozására egy 10 cm széles szabad tér. Aktív katódfelület 12 m². Az elektrolit 320 gr/lit konyhasóoldat, melyet a betáplálás előtt 60° C-ra melegítenek fel és a beton fedőlapon keresztül vezetik az anódtérbe. Az elektrolit magasságát a cellában a diafragma elhasználódásának megfelelően növelik egy állítható pipával, mely a képződött lúgot a katódtérből elvezeti.

A grafitanódok élettartama 10.000 Amp átlagos terhelés mellett egy év, ez alatt az aszbeszt-diafragmát négyszer kell megújítani. A cellák hőszigetelve vannak, az elektrolit hőfoka a cellában 90° C, ami az elektrolit belső ellenállását csökkenti. A képződő cellalúg összetétele 130 gr/lit NaOH és 140 gr/lit NaCl. Egy cella napi termelése 10.000 Amp áramerősség mellett 330 kg NaOH. A cellafeszültség a terheléstől és az üzemidőtől függően 3,3—3,9 V. A fajlagos egyenáramfogyasztás 250 kWo/100 kg NaOH.

A Hooker-cellák öt évtizedes fejlődésen mentek keresztül és az eredetileg 6000 Amp-ra tervezett egységekből alakult ki a 16.000 Amp-ig terhelhető Hooker „S" és a 32.000 Amp-ig terhelhető Hooker „S-3" cella. Ez utóbbi cellatípus kisebb technikai módosításokkal a Hooker „S" cellák elrendezését tartotta meg, természetesen aránylagosan növelt anód- és katódfelülettel.

A horizontális elrendezésű higanykatódos cella (Solvay, Krebs, I. G. cella) 7—14 m hosszú, 0,5—0,9 m széles vaslemez elektrolizáló kád és egy ugyanolyan hosszú 20—30 cm széles vaslemez amalgámbontóvályúból áll. A cella alsó része egy símára gyalult vastartó, melyhez két gumizott oldalfalat csavaroznak és kőagyag- vagy beton fedőidomokkal zárnak le. A cella fenéklapját négy-öt milliméter magasan higany fedi be, mely állandó egyirányú mozgásban van, ez a katód. A cella-felsőlapokba építik be a grafit-anódokat.

Áram hatására a 310 gr/lit. NaCl tartalmú elektrolitból a higany-katód felületén nátriumamalgám képződik, átfolyik a bontóvályúba és itt számított mennyiségű vízzel 600—750 gr/lit. NaOH-tartalmú lúgoldat képződik. A higanyt a rendszer legmélyebb pontjáról megfelelő berendezéssel visszaemelik a cirkulációba. Az elektrolithőfok a cellában 60—70° C. A grafitanódokat a cellák terhelésétől függően 6—10 hetenkint súlyeszteni kell; a katódul használt higanyt félévenként kicserélni és az idegen szennyeződésektől (Ca, Mg) savas mosással és desztillálással megtisztítani. Egy-egy cella 500—1200 kg higanyt tartalmaz a cella nagyságától és terhelésétől függően. A zavartalan higanycirkulációnak lényeges követelménye az elektrolit-sóoldat tisztasága. A későbben lévő kalcium-, magnézium- és szulfát-ionokat az oldásnál kémiai műveletekkel el kell távolítani.

Egy cella napi termelése 10.000 Amp áramerősség mellett 320 kg NaOH. A cellafeszültség az amperage-tól és az üzemidőtől függően 3,9—4,7 V fajlagos egyenáramfogyasztás 345 kWo/100 kg NaOH. A higanyveszteség 0,5 kg/to NaOH.

A Solvay-cég az első mozgókatódos horizontális celláját 1902-ben építette. Az I. G. és Krebs-cellák csak kisebb technikai módosításokban térnek el a Solvay-celláktól és műszaki adataik is nagyságrendileg azonosak.

10.000 Amp-es terhelésnél a két cellatípus műszaki jellemzői:

		Diafragmás	Higanyos
		cella	
Terhelés	Amp.	10,000	10,000
Cella feszültség	Volt	3,7	4,3
Áramkihasználás	%	96,8	92,0
Feszültségkihasználás	%	61,5	53,5
Energiakihasználás	%	60,0	49,0
Egyenáram felhasználás	kWo	250,0	345,0
Katódfelület	m^2	12,0	3,5
Anódfelület	m^2	10,0	3,2
Katód áramsűrűség	Amp.	750,0	2.800,0
Termelt lúg 100%-os	kg	330,0	320,0
Cella alapterület	m^2	2,4	3,5
Grafitfogyasztás	kg/to NaOH	6,0	6,0
Higanyfogyasztás	kg/to NaOH	—	0,5

A termelt lúg összetétele	Diafragmás	Higanyos
	cella	
NaOH gr/lit.	135	700
NaCl gr/lit.	145	1,0
Hg mg/lit.	—	0,1

A Hooker „S" diafragmás és a higanyos cella műszaki adatait összehasonlítva három lényeges különbséget látunk:

1. A fajlagos áramfogyasztás nagy különbsége,

2. a termelt nátronlúgok erősen eltérő koncentrációja,

3. a termelt nátronlúgok eltérő nátriumklorid-tartalma.

A 10.000 to-s NaOH-kapacitású új létesítmény tervezésénél energiafelhasználás vonalán a következő eredményt kapjuk:

1. Fajlagos egyenáramfogyasztás kwo/to NaOH

diafragmás cellánál	250 kWo
higanykatódos cellánál	345 kWo

92%-os áramegyenirányító hatásfokkal számolva fajlagos forgóáramfogyasztás kWo/to NaOH

diafragmás cellánál	272 kWo
higanykatódos cellánál	374 kWo

Ezek szerint 10.000 to NaOH előállításához kell

diafragmás cellában	27,2 millió kWo
higanykatódos cellában	37,4 millió kWo.

Higanyos cellák többlet áramfogyasztása 10,2 mill. kWo forgóáram. 1 kWo egységárát 30 fillérrel számolva, 10,000 to NaOH gyártása 3 millió forint termelési költségtöbbletet jelent higanyos cellák építésénél. Ez a magasabb áramfogyasztás az elektromos egyenirányító-telep tervezésénél és beruházásánál is mint többlet-költség jelentkezik. A berendezés teljesítményét a diafragmás cellák áramigényével szemben 1200 kW-tal nagyobb teljesítményűre kell méretezni.

Az elektrolízis egyenáramfogyasztása mellett szivattyúk, ventilátorok és a higanyemelők mozgatására a diafragmás celláknál 1%, a higanyos celláknál 3—4% további forgóáram-felhasználás is van. Ez az árammennyiség a tervezett kapacitású üzemnél

diafragmás cellák esetében	272.000 kWo
higanyos cellák esetében	1,112.000 kWo

további áramfogyasztást jelent.

2. A cellákból elfolyó lúg koncentrációja:

a diafragmás cellából	135 gr/lit.
a higanyos cellából	700 gr/lit.

Míg a higanyos cella közel 50% töménységű lúgoldata az ipar legtöbb szektorában közvetlen felhasználható, addig a diafragmás híg lúgoldatot előbb tömélyíteni kell. A lúg bekoncentrálásánál négy követelményt teljesítünk:

1. Visszanyerjük az elektrolitnak használt kősó legnagyobb részét,

2. lecsökkentjük a lúgoldat nátriumklorid-tartalmát 140 gr/lit.-ről 15 gr/lit-re,

3. a 135 gr/lit.-ről 700 gr/lit.-re betöményített lúg vasúti szállítási költségét lényegesen csökkentjük.

4. a töményített lúgot az ipar részére felhasználhatóvá tesszük.

Diafragmás cellák építésénél a 10.000 to nátronlúg 10%-osról 50%-os betöményítéséhez 55.000 to vizet kell elpárologtatni. Kéttestes vacuum-bepárló rendszerrel számolva, a fenti vízmennyiség elgőzölögtetéséhez

44.000 to

8 atm gőzre van szükség. Ezenkívül a bepárló-rendszer üzemeltetéséhez

760.000 kWo forgóáram
135.000 m^3 víz

kell. A bekontcentrálással nyert lúgoldat 700—750 gr/lit. NaOH és 15 gr/lit. NaCl tartalmú.

3. A világ marónátrontermelésének kb. 20%-át használják fel műselyem gyártásához. Főkövetelmény ennél az iparágnál, hogy a szállított lúg nátriumkloridtartalma 10 gr/lit.-nél magasabb ne legyen. Ezért a műselyemipar a diafragmás cellákból nyert lúgot csak megfelelő tisztítás után tudja felhasználni. Leginkább alkalmazott eljárás, hogy az 50%-osra betöményített lúgoldatot vízzel 37%-osra felhigítják és az oldatot 0° C körüli hőmérsékletre lehűtik, amikor nátriumhidroxid heptahidrát ($NaOH\ 3{,}5\ H_2O$) (olvadáspontja +14° C) fagy ki. A kristályos masszát centrifugálják, vízzel mossák és azután újból megolvasztják. Az így kapott lúgoldat összetétele

39,6% NaOH	565 gr/lit.
0,3% NaCl	4 gr/lit.

Évi 10.000 to 50%-ra bekoncentrált lúg tisztításához kell

5.000 to gőz,
119.000 kWo forgóáram,
49 m³ víz.

Terv szerint a létesítendő új üzem termelése elsősorban a timföldipar igényét fogja kielégíteni, ami azt jelenti, hogy a diafragmás cellarendszer építésénél a lúgtisztítás költsége elmaradhat.

Táblázatban összefoglalva, a Hooker „S" diafragmás és a 7 m-es higanykatódos cella évi 10.000 to NaOH termelésre számított energiafelhasználását a következő eredményre jutunk:

	Diafragmás	Higanyos
	cella	
Áramfogyasztás		
Elektrolizis üzem	27,472.000 kWo	38,512.000 kWo
Lúgkoncentráció	760.000 »	—
Lúgtisztítás	119.000 »	—
Összesen	28,351.000 kWo	38 512.000 kWo
30 f/kWo áramegységárra számolva		
áramköltség	8,505.000 Ft	
Gőzfogyasztás		
Lúgkoncentráció	44,000 tó göz	—
Lúgtisztítás	5.000	—
Összesen	49.000 to gőz	
25 Ft/to gőz egységárral számolva		
gőzköltség	1,225.000 Ft	
Vízfogyasztás		
Lúgkoncentráció	1,350.000 m³ víz	—
Lúgtisztítás	490.000 » »	—
Összesen	1,840.000 m³ víz	
15 f/m³ egységárral számolva		
vízköltség	276.000 Ft	
Higanyveszteség		5.000 kg
Higanyköltség		200.000 Ft
Költségösszesítés:		
Áramköltség	8,505.000 Ft	11,536.000 Ft
Gőzköltség	1,225.000 »	—
Vízköltség	276.000 »	—
Higany veszt. költ.		200.000 Ft
Összesen	10,006.000 Ft	11,736.000 Ft

A munkabér, a karbantartás és az általános üzemeltetés költségét a két cellarendszernél megközelítőleg azonosnak számolva, 10.000 to marónátron-lúg gyártásánál higanyos cellarendszerben 1,730.000 Ft termelési többletköltség van. A higanyos cellában termelt 1 kg marónátron termelési önköltségét 2,80 Ft-tal számolva, ebben az összegben az energiafelhasználás többletköltsége 17 fillér. Ez a termelési költség 6,1%-a. Ebből az ismertetett Hooker „S" diafragmás cellában termelt NaOH kg-onkénti önköltsége 2,63 Ft-tal számítható.

A két cellatípus összehasonlításáról kiegészítő képet kapunk, ha az Európában legelterjedtebben használt Siemens—Billiter diafragmás cella műszaki adatait is megvizsgáljuk. Számítani kell arra, hogy a Hooker „S" cellák szabadalmának megszerzésénél esetleges nehézségek adódhatnak.

A Siemens—Billiter-féle diafragmás cella négyszögletes, horizontális elrendezésű. Az újabb típusúak 12.000 Amp áramerősséggel üzemeltethetők 4,1 V átlagfeszültséggel. Fajlagos áramfogyasztásuk 320 kWo forgóáram/100 kg NaOH.

A gazdasági számítás évi 10.000 to NaOH-termelésnél a fentiek szerint elvégezve

33,199.000 kWo	9,959,000 Ft
49.000 to gőz	1,225.000 Ft
1,840.000 m³ víz	276.000 Ft
Összesen	11,460.000 Ft.

A higanyos cella-rendszer terhére 276.000 Ft termelési költségtöbblet jelentkezik. Ez az összeg a teljes termelési költség 1%-a alatt van. A nyert eredmény alapján a higanyos cella és a Siemens—Billiter diafragmás cella termelési önköltségét a számított kapacitás mellett azonosnak vehetjük.

A két-diafragmás cellarendszernél is elvégezve ezt a számítást, ezek szerint

Siemens—Billiter cellánál energiaköltség	11,460.000 Ft
Hooker „S" cellánál energiaköltség	10,006.000 Ft
Siemens—Billiter cella terhére	1,454.000 Ft

termelési többletköltség jelentkezik 10.000 to NaOH/év gyártásánál, ami a termelési költségnek több mint 5%-a.

A számítások alapján hazai vonatkozásban 1 to marónátron amortizációnélküli önköltsége

higanykatódos cellánál	2.800 Ft
Hooker „S" cellánál	2.630 Ft
Siemens—Billiter cellánál	2.770 Ft.

Az elektrolitikus marónátrongyártást a vegyiipar egyre növekedő klórigénye fejlesztette ki. Míg 1927. évben az így előállított marónátron mennyisége 420.000 to, ez 1949. évben 3,5 millió to-ra emelkedett.

A felfejlődés évtizedeiben az európai, de elsősorban az erősen fejlődő német vegyiipar import útján tudta a cellák diafragmájához a jóminőségű magas tisztaságú aszbesztfonalat megvásárolni. A későbbi háborús készülődések miatt hasonló nehézségek voltak a lúgkoncentráló-berendezések nikkel-acél anyagának beszerzésével is; ezzel szemben a másik cellatípus felfejlesztéséhez rendelkezésre állt a spanyol és olasz higany. A gazdasági tényezők hatására így alakult ki Európában a higanykatódos cellák technikailag fejlettebb formája. Az amerikai kontinensen a jóminőségű azbeszt, a kellő mennyiségű nikkelacél megvolt, ez elősegítette a diafragmás cellák fejlődését. Ugyanekkor a higanyt csak külföldről tudták beszerezni. Kétségtelen, hogy ezeknek a nyersanyagoknak korlátozott földrajzi elosztása erősen befolyásolta a kloralkali-ipar cella-típusának fejlődését az egyes országokban.

A Szovjetunió nyersanyagbázisai lehetőséget adtak, hogy a kloralkaliipar mindkét cellatípus-vonalán egészséges fejlődés legyen, amit az iparunkban használt 50—50%-os diafragmás és higanyos cellaarány is mutat.

A beruházási költség alakulását vizsgálva

a) a diafragmás cellák építésénél lúgkoncentráló-berendezés és amennyiben a műselyemipart is el kell látni, külön lúgtisztítóberendezés tervezendő. Az áramátalakító mellett külön a gőzszolgáltatás biztosítására kazánüzem is építendő.

b) A higanyos cellák építésénél sólétisztító és higanydesztillálóberendezést kell létesíteni. Az áramátalakítóberendezést a cellák magasabb feszültsége miatt nagyobb igénybevételre kell készíteni. Többletberuházási költséget jelent a 36 to higany beszerzése is.

Napi 25 to NaOH-termelésre méretezett üzem celláinak beruházási költsége

Hooker „S" cellák építésénél 4,5 millió Ft,
higanyos cellák építésénél 9,5 millió Ft.

A megadott összegben az épületek, sóoldás, lúgkoncentráló, egyenirányító-berendezések költségei nem szerepelnek.

Technikailag elképzelhető a diafragmás cellákban termelt lúg gyártástechnológiájának további fejlesztése és ennek eredményeképpen egy magasabb koncentrációjú és a műselyemipar minőségi előírásainak megfelelő tisztaságú lúg előállítása; továbbá a cellakonstrukció tökéletesítése útján magasabb áramerősségek alkalmazása. A bekoncentrált lúg nátriumklorid-tartalmának csökkentésére az ismertetett heptahidrátos eljárás mellett több szabadalom foglalkozik újabb megoldásokkal, melyek végeredményben a tisztítási költségek csökkentésére irányulnak.

Egy új létesítmény tervezésénél a Hooker „S" diafragmás cellák ismertetett előnyös műszaki és gazdasági adottságai, továbbá a jövő fejlesztési lehetőségei ellenére a higanykatódos cellák használata mellett több technikailag lényeges szempont van:

a) a Hooker „S" vagy „S 3" cellák szabadalmát megszerezni — valószínűtlen,

b) a Siemens—Billiter vagy más megvásárolható diafragmás cella műszaki jellemzői és termelési költsége egyenlő értékű vagy sok esetben rosszabb a higanyos cellák értékeinél,

c) a higanyos cella egy munkamenettel 50%-os koncentrációjú nátronlúgot termel, a műselyemipar által közvetlen felhasználható alacsony nátriumklorid-tartalommal,

d) a higanyos cellákban képződő nátriumamalgám számos vegyianyag előállítására felhasználható. Elsősorban olyan termékekhez, melyek előállításához fémnátriumot használnak. Az amalgám nátriumja árban a világpiacon körülbelül ötödrésze a fémnátrium árának.

100 kg NaOH eladási ára	580 Ft
100 kg NaOH termelési önkölts.	280 Ft
100 kg amalgámnátrium ára NaOH eladási árából	1.200 Ft
NaOH term. önköltségből	475 Ft
100 kg fémnátrium ára (import ár)	1.200 Ft

e) számos vegyianyag előállítása a cella amalgámbontóvályújában minden lényegesebb átalakítás nélkül közvetlenül megoldható:

1. kénnátrium előállítása, nátriumamalgám és nátriumpoliszulfidból

$$Na_2S_4 + 6\,Na(Hg) = 4\,Na_2S + (Hg)$$

a termék 30% Na_2S-t tartalmaz, magas tisztaságú, vasmentes.

2. Nátriumhidroszulfit előállítása nátriumamalgám és nátriumbiszulfitból

$$2NaHSO_3 + 2Na(Hg) = Na_2S_2O_4 + 2NaOH + (Hg).$$

3. Nátriumklorit előállítása nátriumamalgámból és klórdioxidból.

$$ClO_2 + Na(Hg) = NaClO_2 + (Hg)$$

4. Nátriummetilát előállítása nátriumamalgámból és metilalkoholból.

5. Azobenzol előállítása nitrobenzol redukciójával.

Vegyiparunk további fejlődésében el kell jutnunk odáig, hogy a higanyos cellákban képződő nátrium amalgámot mint alapanyagot további készítmények gyártására használjuk fel. Ezeknek a gyártásoknak kikísérletezésére a klóralkaliiparban dolgozó szakemberek és szakmunkáskáderek feltétlenül a legnagyobb technikai ismeretekkel rendelkeznek.

f) A szakirodalomban egy új higanykatódos cellatípus kialakulásáról olvashatunk. Az 1940-es években I. G. Huels-i és Ludwigshafen-i gyáraiban vertikális elrendezésű forgókatódos higanycellákkal kísérleti üzemet építettek fel.

A cella működésének alapelve egy tengelyre szerelt vaslemez (katód), mely forgás közben higanyba merül és amalgámozódik. Egy folyamatban koncentrált sóoldatban grafitlapanódok között nátriumamalgám képződik a vaskatód felületén. A cella 2,8 m széles, 2,1 m átmérőjű, belül gumizott vaslemez. A cellák 24.000 Amp. áramerősséggel dolgoznak, ami a kísérletek alapján 40.000 Amp-ig fokozható. A ludwigshafeni cellák feszültsége új anódokkal és 24.000 Amp. mellett 3,75 V. Fajlagos áramfogyasztása 270 kWó. egyenáram és 92%-os egyenirányító hatásfokkal számolva átlagban 328 kWó. fajlagos forgóáram-fogyasztás felhasználás adódik.

Az egyes cellatípusok áramfelhasználása

Hooker „S" diafragmás cella 272 kWó forgóáram,

Siemens—Billiter diafragmás cella 320 kWó forgóáram,

horizontális higanykatódos cella 374 kWó forgóáram,

vertikális higanykatódos cella 328 kWó forgóáram.

A közölt értékekből kitűnik, hogy a vertikális forgókatódos higanycella áramfogyasztása középhelyzetet foglal el a Hooker „S" és a horizontális higanyos cella értékei között. Energia (gőz-áram) felhasználás vonalán a forgóhiganykatódos cellák költségei teljesen azonosak a Hooker „S" cellák energiaköltségeivel.

Technikailag elképzelhető a vertikális forgó higanykatódos cellák további műszaki tökéletesítése és annak eredményeképpen elsősorban a fajlagos áramfelhasználás csökkentése. Klóralkali-iparunk további kiépítésénél ezt a fejlődési vonalat is figyelemmel kell kísérnünk.

Kálilúg gyártására úgy a higanyos, mint a diafragmás cellák alkalmasak. A kálilúg termelése pusztán gazdasági kérdés. Elektrolitnak 90—95% tisztaságú KCl tartalmú sót használnak. A káliumkloridot felhasználás előtt nátriumklorid-tartalmától és kalcium, magnézium és szulfát ionszennyezésektől meg kell tisztítani. Tekintve, hogy a káliumkloridot importálnunk kell, a kálilúg gyártásával csak abban az esetben szabad foglalkoznunk, ha a magas százalékú káliumklorid megfelelő áron beszerezhető. A nagyobb molekulasúlyú káliumhidroxidból ugyanaz az árammennyiség 1,4-szeresét termeli, mint nátriumhidroxidból. Iparunk becsült felhasználása évi 240 to. Ez marónátrontermelésünknek alig 1%-a lesz. Az üzemben levő és az ötéves tervben létesítendő klóralkali elektrolizisek iparunk marónátronigényét sem látják el és ezért nem tartható indokoltnak néhány cellának kálilúg-gyártásra történő beállítása.

Az elektrolitikus marónátron-gyártás melléktermé ekvivalens mennyiségű klór és hidrogén-gáz.

10.000 to NaOH előállítása mellett
8,860 to klórgáz,
2,5 millió m³ hidrogéngáz is termelődik.

A létesítendő új klóralkalielektrolizisek kapacitását minden esetben megszabja a képződő klórgáz értékesíthetősége. Felhasználási lehetőség hiányában a klórgázt meg kell semmisíteni. Egy napi 24 to NaOH-termelésre tervezett üzem teljes klórgázának megsemmisítésére megfelelő berendezést építeni igen költséges beruházás. A legalaposabb technikai előkészítés mellett a gyár körüli 1—2 km-es körzetben a klórgáz a növényzetet kipusztítja és az üzem dolgozóinak munkakörülményeit is lényegesen megnehezíti. A gyakorlatban a megsemmisítendő klórgázt Raschig-gyűrűs betontornyokban mésztejjel nyeletik el, vagy hidrogéngázzal sósavvá alakítják át és az oldatot mészkővel neutralizálják.

Egy 10.000 to-s marónátronüzemnél a termelt klór 50%-át számítva megsemmisítendő mennyiségnek, ez napi 12 to klórgáz. Ez a mennyiségű klórgáz sósavvá elégetve ad 36 to 20° Bé-s sósavoldatot, mely mészkővel neutralizálva napi 90—100 to mennyiségű 25%-os kalciumklorid-oldatot jelent. A 12 to klórgáz napi megsemmisítése a marónátron tonnánkénti termelési önköltségét 300—350 forinttal, azaz 10—12%-kal megnöveli.

Mésztejtornyos megsemmisítés esetében a ráfordítás a marónátron termelési önköltségét tonnánként 100 Ft-tal emeli, de leggondosabb üzemvezetés mellett is a klórgáz nagymértékben fertőzi a gyár és a környezet levegőjét.

Klóralkali-iparunk klórtermelésének közel 50%-át használja fel sósav gyártására. Triklóretilén, tetraklóretán, monoklór és diklórbenzol, klorál előállítása mellett az etilénglikol, széntetraklorid, vinilklorid, monoklórecetsav, „mersolát" azok a klórbázisra felépíthető termékek, melyek előállításával iparunknak a jövőben foglalkozni kell. Lényeges, hogy a klóralkali-elektrolizis üzem létesítésével egyidejűleg a klórt felhasználó üzemek beruházása is elkészüljön. Gazdaságilag helyes, ha az üzemek közvetlen klórgáz felhasználására az elektrolitikus üzem mellett létesülnek. A cseppfolyósított és palackokba letöltött klór és a csővezetéken a felhasználás helyére vezetett klórgáz termelési önköltsége között átlagban 1,50 Ft/kg árkülönbség van. Ehhez hozzászámítandó még a klórpalackok karbantartási, hitelesítési és szállítási költségei.

A cellák hidrogéngázának értékesítésével is foglalkozni kell. A mai üzemmenet mellett évenként több mint 1 millió m³ hidrogéngáz jut felhasználatlanul a levegőbe. A hidrogéngáz technikailag magas tisztaságú, közel 100%-os gáz, átlagban 0,1 gr/m³ higanytartalommal, amitől aktív szenes szűréssel könnyen meg lehet tisztítani.

A növényolaj-keményítő iparunk egyenlőtlen foglalkoztatottsága a hidrogéngázt csak szezónszerűen használhatja fel az év néhány hónapjában. A szintétikus sósavgyártásnál fel nem használt hidrogénmennyiség felhasználására tervezés alatt van egy kiskapacitású anilinüzem. Komolyabb feladatot jelent a tervezett új elektrolizis évenként közel 2,5 millió m³ hidrogén gázának gazdaságos értékesítése.

Természetesen a klór- és hidrogéngázok felhasználásának arányában a nátronlúg termelési önköltsége aránylagosan csökkenni fog.

5 éves beruházási tervünkben egy ammónszóda gyár létesítése szerepel. Ezzel kapcsolatban a szódából kausztifikálással előállítható nátronlúg gyártásának és gazdaságosságának kérdését is fel kell vetni.

Úgy a kausztifikálással, mint az elektrolitikusan előállított nátronlúg kiindulási nyersanyaga a konyhasó. Az első esetben egy készterméket, az ammónszódát újabb kémiai művelettel alakítják át nátronlúggá; míg az elektrolitikus gyártásnál a higany cellában egy folyamatban állítják elő a nátronlúgot közvetlen konyhasóból. Az elektrolitikus gyártásnak melléktermé a klórgáz, melynek ipari felhasználása jelenleg problémát okoz. A vegyipar távlati fejlesztésével számolva a klórgáz-felesleg csak időleges jellegűnek tekinthető.

Hazai ammónszóda gyártás hiányában megbízható összehasonlítható termelési költségszámítást nem lehetett kimunkálni, de az irodalomból vett adatokból megállapítható, hogy a kausztifikálással előállított nátronlúg fajlagos anyag és energia felhasználási számai lényegesen kedvezőtlenebbek.

1 tonna 500 g/liter koncentrációjú nátronlúg előállításához

	Kausztifikálással	Elektrolitikusan
Konyhasó	2.015 kg	1.540 kg
Égetett mész	1.450 »	—
Szén 4000 cal.	2.000 »	1.200 »

felhasználást kell számítanunk.

A megadott értékekben a kausztifikálásnál az ammónszódagyártás és a lúgbepárlás, az elektrolitikus előállításnál az áram előállításra számított szénértékeket állítottuk be.

Egy évi 10.000 tonnás marónátront termelő üzem beruházását terheli a kausztifikáló berendezésen kívül az ammónszódagyár beruházási költsége is, melyet a fenti nátronlúg mennyiség figyelembevételével 14.000 tonnásra kell tervezni. Ugyancsak a nátronlúg gyártás beruházását terheli egy 24.000 tonnás mészégető üzem költsége is.

Ezzel szemben egy higanyos cellarendszerben termelt 10.000 tonna nátronlúg mellett 8.800 tonna klórgáz és 2,5 millió m³ hidrogéngáz melléktermék értékesíthetőségével számolhatunk.

A Chemische Technik 1951. évi 8. számában dr. Ing. H. Ehlers a bitterfeldi elektrokémiai kombinát mérnökének cikke jelent meg, amely szerint 1929. és 1934-es évek közt klór felhasználási lehetőség hiányában, az I. G. klór-alkáli elektroliziseiben 37.000 to klórt semmisítettek meg 2,3 millió márka költséggel és ennek dacára az elektrolitikusan termelt marónátron értéke 3,0 millió márkával volt olcsóbb, mintha ezt kausztifikálással állították volna elő.

Minthogy kausztifikált marónátron előállításában hazai gyártási tapasztalatunk nincs és erősen fejlődő timföld-iparunk marónátronlúg igénye fokozatosan nő; eldöntendő kérdés a marónátron gyártás további fejlesztésének iránya, ezért a kérdés elvi kitárgyalását a kongresszus elé terjesszük.

HOZZÁSZÓLÁSOK

Dr. Schermann Vilmos elnök:

A felvetett probléma vegyészeti iparunknak egyik sarkalatos kérdése. A szempontok, amelyeket Baicz kartárs felvetett, helytállóak és megfelelő meggondolás alapján szűrődtek le, azonban tekintettel kell lennünk arra is, hogy marónátron szükségletünk fedezésénél talán mégis kombinációba kell vennünk a szódából való marónátron előállítását is. Ez nem lehet rentábilis akkor, ha egy szódagyárat csak azért állítunk fel, hogy marónátron szükségletünknek egy részét kausztifikálás útján fedezzük. Egy szódagyár invesztíciós költsége olyan magas, hogy kis szódamennyiségek előállításáról ilymódon szó sem lehet. Más a kérdés, ha az ország szódaellátására amúgy is ammóniákszódát vagy nátriumkarbonátot előállító üzemet létesítenek. Tudjuk, hogy időnként klórfeleslegge kell az országban számolni. Ilyen esetekre, amikor műanyagiparunk még nincs annyira kifejlődve, hogy a klórnak klóralkáli elektrolízis útján előállított teljes mennyiségét fel tudjuk használni, mégis gondolnunk kell arra, hogy időlegesen csökkentsük az elektrolitikus klór, illetőleg marónátron előállítást, mivel a klórt meg kell semmisíteni. Ebben az átmeneti időben mégis csak a szódának kausztifikálása útján kell előállítanunk marónátront. Ez az egyik kérdés. Teljesen osztom Baicz kartársnak azt a véleményét, hogy a marónátront a hazai viszonyokat tekintve, higanyos eljárással, és nem diafragmás cellákkal állítsuk elő. Nálunk fontos szerepet játszik az, hogy a viscosa- és műselyemgyárakat megfelelő tisztaságú marónátronnal kell ellátnunk. A kellő tisztaságú marónátront elő tudjuk ugyan állítani diafragmás eljárással is, ha a képződő marónátronlúgból a kb. 2—3% nátriumkloridot kivesszük. Ott, ahol cseppfolyós ammóniák rendelkezésre áll, ezzel oldjuk ki a marónátronból a benne lévő sót és így 0,1—0,2 százalékra tudjuk csökkenteni. Ez a csekély szennyeződés a műselyem gyártásánál már nem játszik szerepet. Cseppfolyós ammóniákot előállítani külön nem rentábilis. Ez csak ott lehetséges, ahol az elektrolitikus diafragmás üzemek szintétikus ammóniákot előállító üzemekkel állnak kapcsolatban. A mi viszonyainkat tekintve, a higanyos eljárás célszerűbb, annak ellenére, hogy aránylag magasabb az áramfogyasztás. Tiszta marónátront nyerünk, primeren 50%-os koncentrációban, elesik az anyag és — ami szintén igen fontos a diafragmás eljárásoknál, — a bepárló üzemek, szerkezeti anyagának kérdése. Nem kell rozsdamentes, különleges acélról gondoskodni, amelyek ennél a bepárló üzemnél többé-kevésbbé kívánatosak.

Szabó Zoltán (Vegyiműveket Tervező Vállalat):

A mésztejjel való klórmegsemmisítéssel kapcsolatban Baicz kartárs azt mondotta, hogy az tonnánként 100 Ft-tal emeli a marónátron árát. Hogyan áll a kérdés kalkulatíve, nem lenne-e érdemes, ennek ellenére az elektrolitikus marónátron mellett maradni? Az elektrolízis esetleg ezt a költséget is elbírja — az import-szódával szemben. A magam részéről is a higanyos elektrolízis mellett vagyok, egyrészt azért, mert adottságaink ennek kedveznek, másrészt mert a fejlődést én is a higanyos cellákban látom, az átmeneti termékként szereplő nátrium-amalgám felhasználás tekintetbevételével. A hidrogénperoxidnak egy érdekes és az irodalom szerint olcsó előállítását teszi lehetővé az amalgám. Az ammóniával való só extrakciónál az a baj, hogy nincs elegendő cseppfolyós ammóniánk, és, hogy csak nagykapacitású üzemeknél gazdaságos az extrakciós ammóniás tisztítás.

Birtalan Lajos:

A marónátron mellett olyan nagy klórmennyiség keletkezik, hogy azt részben meg kell semmisíteni. A marónátron-szükséglet olyan követelményeket támaszt, hogy ki kell használnunk minden cellánkat annak termelésére. Az a feladat, hogy addig, amíg a klórfelhasználás felfut, minden lehetőséget meg kell keresnünk arra, hogy a felesleges klór megsemmisítését végre is tudjuk hajtani. Baicz kartárs említette, hogy a klór kéményen való eltávolítása nehézkes. Mégis javasolom, hogy a meglévő klórmegsemmisítő berendezés felhasználása mellett próbáljuk a klórmennyiség egyrészét a kéményen keresztül is eltávolítani.

Dr. Fodor György (Bánya- és Energiaügyi Minisztérium):

Az előadó által felvetett döntő probléma, hogy a magyar lúgszükséglet biztosítására melyik eljárást válasszuk: az elektrolitikus eljárást vagy a Solvay-

féle szódagyártást, kausztifikáció útján. A kérdés nem egyszerű, mert felfutó alumíniumiparunk számára az itt említett mennyiségek többszörösei szükségesek és a beruházás gazdaságosságának vizsgálatánál nézetem szerint az 1 t marónátronra eső beruházási összeget kell számításba venni. Ez a kérdésnek az egyik kulcspontja. A másik kulcspontja az, hogy az ily nagy mennyiségek lúg formájában való szállítása a felhasználó timföldgyárakhoz milyen költségtöbbletet jelent. A harmadik kérdés, hogy timföld-iparunk rendelkezésére álló bauxit minőséget alapul véve, nem volna-e előnyös a szódás eljárásokra gondolni az alumínium ipar terén. A negyedik kérdés az, hogy vegyiparunk felfejlesztése a szükséges szódamennyiséget is meglehetős mértékben megnöveli. Mindezekhez hozzátehetjük még azt, hogy ilyen mennyiségű marónátron elktrolitikus előállítása nagy energia-igényeket jelent, ami jelentős, nagymérvű beruházásokat igényel, ismerve a magyarországi energiaellátás nehézségeit. Ezen szempontok ismertetése alapján ellentétes véleményen vagyok, és úgy látom, hogy célszerűbb és gazdaságosabb volna egy, az igényeknek megfelelő szódagyár létesítése és a szódának a felhasználó timföldipari helyeken, már részben meglévő berendezésekben való kausztifikálása révén, a magyarországi alkáli igényeknek döntő, több, mint kétharmad részét biztosítani.

Baicz István:

A gyártás-technológiai kérdés eldöntésének lényege, mint a hozzászólásokból is megállapítható a klór elhelyezésének a problémája. Itt két szempontot akarok megemlíteni. Előadásaimban idéztem, hogy az I. G. gyáraiban a 37 000 tonna klór megsemmisítése és megsemmisítési költségei ellenére is 3 millió márkával olcsóbb volt a marónátron termelés, mint kausztifikálással. Az irodalmi adatok alapján egy táblázatot készítettem, amely szerint a szénfelhasználás úgy alakul, hogy 1 tonna nátronlúg előállítására kell 2 tonna 4000 kalóriás szén a kausztifikus eljárásnál és 1,2 tonna az elktrolitikus eljárásnál. A felhasznált energia alapján gazdaságosabb az elektrolizis. A mésztejes megsemmisítés sohasem lesz teljes mértékben megbízható és technikailag tökéletes. A kéményes megsemmisítésre Csehszlovákiában láttunk példát, de ezek az üzemek ott hegyekben, erdők között vannak, távol a nagy városoktól és így a lakosság egészségére nem ártalmasak.

Dr. Schermann Vilmos elnök:

Összefoglalja a vita eredményét:

Úgy látszik, azt az irányt kell követnünk, hogy marónátron előállítása a jelenlegi viszonyok mellett a higanyos eljárás felé terelődjék. Jelen pillanatban a szódának kausztifikálása, — amelyre dr. Fodor elvtárs rámutatott — nem aktuális, mert szódagyárunk jelenleg nincs. Abban az esetben, ha ammóniákszóda-gyárral rendelkezni fogunk, vagy bármilyen más eljárással állítunk elő nátriumkarbonátot, akkor azon periodusokban, amikor a klórt teljes egészében felhasználni nem tudjuk, puffer gyanánt, időközönként lehet vagy kell a szódának kausztifikálásával foglalkozni. A klórnak megsemmisítése ugyanúgy, mint a hidrogéné, a szabadba való kibocsátás gazdasági szempontból bűnnek tekintendő. Ha azonban nincs meg a lehetőségünk a klór felhasználására, akkor meg kell semmisítenünk, mert marónátronra szükségünk van. Marónátron-fogyasztásunk zömét a timföld- és műselyemgyártásnál kell keresnünk. A timföldnél a marónátron tisztasága, nátriumklorid-mentessége nem játszik olyan nagy szerepet, mint a viscosa gyártásnál, azonban fejleszteni az elektrolitikus üzemeket nem a diafragmás eljárások, hanem a higany-cellás eljárásokkal volna célszerű. A higanymérgezés lehetősége természetesen fennáll, azonban ma már meg van a lehetőség arra, hogy az ilyen higanymérgezéseket majdnem teljesen kizárjuk, sőt van egy új eljárás, amelynél szelénszulfiddal ki lehet a higany-nyomokat mutatni, úgyhogy idejében lehet a megfelelő elővigyázatossági rendszabályokat érvényre juttatni. Robbanások természetesen előfordulhatnak a higanyos celláknál inkább, mint a diafragmás celláknál, azonban megfelelően vezetett üzemmenet mellett ezeknek a robbanásoknak veszélye kis mértékre csökkenthető. Úgy tudom, hogy a Hungária Vegyiművek higanyos elektrolitikus üzemében cellarobbanás 12 év alatt csupán 2 esetben fordult elő és akkor sem történt számbavehető kár, úgyhogy e miatt a higanyos elektrolizist nem kell háttérbe szorítani a diafragmás cellákkal szemben.

Könyvismertetés

Szász Pál: A differenciál- és integrálszámítás elemei I., II. (Közoktatásügyi Kiadó)

Szász Pál új kiadásban megjelent könyve matematikai irodalmunk igazi nyeresége. Az új kiadás, amellett, hogy az analízis és alkalmazott analízis tanulásához elengedhetetlenül szükséges alapismereteket tartalmazza, gazdag tárháza az érdekesebbnél érdekesebb, újabb és legújabb analízisbeli tényeknek. Nem egy problémakör ebben az „analízis"-ben nyeri első feldolgozását. Az összes főiskolák különböző kategóriájú matematikai hallgatóinak, a magánúton tanulóknak, valamint a matematikai analízis kutatóinak nélkülözhetetlen segédeszköze. A mű könnyen áttekinthető, nyelvezete közérthető.

1312 oldal, I.—II. kötet, 131.— Ft.

N. I. Ahijezer: Előadások az approximáció elméletéről. (Akadémiai Könyvkiadó).

Ez a könyv azoknak az előadásoknak alapján készül, amelyeket a harkovi egyetemen tartott a szerző. E mű átültetése a magyar matematikai irodalomba először is hasznos lesz mindazok számára, akik általában a matematika multjában és jelenében, de természetesen az itt tekintetbe jövő ágazatában már valamennyire tájékozottak. A mű két részre oszlik. Mindkét rész az „approximáció" (közelítés). Az egyik részben a „közelítés pontosságának a rendje" van előtérben, a másikban a minimumfeladatok uralkodnak: „a legpontosabb közelítés" vagy amint inkább nevezni szokás, a „legjobb közelítés" vizsgálata — vagy egyenesen annak meghatározása.

Összefoglalva, Ahijezer könyve a legkiterjedtebb vizsgálati anyagot öleli fel és elsőnek adja közre ennek rendszeres tárgyalását.

286 oldal, kötve 40.— Ft.

Hazai tőzegeink felhasználásának lehetőségei

RETEZÁR ÁRPÁD*

Kevés olyan nyersanyaga van a természetnek, amellyel szemben az emberi társadalom annyi idegenkedéssel viseltetett volna, mint a tőzeg s talán kevés olyan nyersanyaga van a természetnek, amelyet az emberi kutató elme és találékonyság olyan sokoldalúan igyekezett felhasználni szükségleteinek fedezésére, mint éppen a tőzeget. A tőzeget az emberiség már évezredek óta kell, hogy ismerje s valószínűleg mint energiahordozót a faszegény vidékeken ugyanolyan régen igyekszik saját céljaira felhasználni, mert csak le kellett hajolnia érte, hogy tüzelőanyag-szükségletét a legprimitívebb kibányászási módszerekkel fedezhesse. Ha a természeti adottságok olyanok voltak, hogy a kibányászott terméket túl nagy nedvességtartalma miatt nem tudta kibányászás után azonnal elégetni, akkor a kitermelt anyagot a kitermelés helyén való hevertetéssel a nap melegének segítségével szárította ki. Kétségtelen, hogy a tőzegszárításnak ezen kezdetleges, de egyszerű módját a civilizált műszaki világ gazdaságosabban ma sem tudta jobban megoldani, mint ahogyan megoldja azt a Nap, földre sugárzott hőenergiája révén.

A nemesebb és nagyobb igényeket kielégítő energiahordozóknak napfényre való kerülésével a tőzeg elveszti jelentőségét és bányászásával csak ott foglalkoznak, ahol egyéb energia nem áll rendelkezésre. Az emberiség évszázadok óta tehetetlenül és nemtörődömséggel figyelte a sok helyen korlátlan mennyiségben rendelkezésre álló energia fokozatos lassú pusztulását, sőt sok esetben maga is közreműködött a tőzeglápok felgyujtásával, földéhségének kielégítésére. Az emberiség szaporodásával és az ezzel egyidejűleg megnövekedő nyersanyag és késztermék igényeinek kielégítésére, az állandóan jobb és tökéletesebb után kutató emberi elme, a természet morzsáit is igyekszik összegyüjteni, s azt közvetlenül vagy közvetve saját hasznára s az emberiség javára fordítani. A tőzeg is a kevésre értékelt nyersanyagaink közé tartozik. Felhasználására minden egyes alkalommal akkor gondolt a műszaki világ, amidőn valamely ország iparosodásának fejlődésével a széntermelés nem tudott lépést tartani. A nyersanyag-termelés egyensúlyának helyreállításával azonban, a tőzeg értékesítésének kérdései újból lekerültek a napirendről s annak felhasználási lehetőségei a meg nem érdemelt feledés homályába merültek.

1. sz. Táblázat.

Szovjetúnió	(1933)	70,000—190,000	millió tonna
Canada	(1905)	40,000	»
U. S. A.	(1906)	12,000	»
Németország	(1922)	10,000	»
Svédország	(1933)	9,000	»
Lengyelország	(1934)	5,500	»
Irország	(1906)	4,800	»
Esztország	(1925)	2,030	»
Franciaország	(1941)	2,000	»
Lettország	(1934)	1,665	»
Skótország	(1947)	1,000	»
Dánia	(1913)	240	»
Magyarország	(1932)	53,55	»

A rendelkezésre álló adatok azt mutatják, hogy a világ tőzegkészlete igen tekintélyes, ezek közül a Szovjetunió az az ország, amely a legnagyobb tőzegvagyonnal rendelkezik. Az alábbiakban a nevezetesebb tőzegtermelő országok tőzeg-vagyonáról adunk néhány számszerű adatot (1).

A táblázatban zárójelben közölt évszámok a felmérés idejét jelzik. A fenti felsorolás azonban nem teljes, s különösen az Európán kívüli országokban vannak nagykiterjedésű tőzegláp előfordulások. A táblázatban Magyarország tőzegvagyona 53,55 millió tonval szerepel, amelyből azonban mintegy 25%-ot még le kell vonni, mint fejtésközben előálló veszteséget. Az 1951. évi adatok szerint Magyarország tőzegvagyona az alábbiakban közölt tőzegterületek anyagából tevődik össze. (2) Megkívánjuk jegyezni, hogy 1 m³ nyers tőzeganyagban 0,25 to 30% nedvességgel számított légszáraz tőzeg fekszik el.

Sárrét, Nádasladány	33	millió	m³
Nagyberek	49	»	»
Kis Balaton	138	»	»
Szigliget-Tapolca	42	»	»
Hanság	26	»	»
Kaposvölgy	15	»	»
Kalocsa vidék	24	»	»
Marcal folyó völgye	18	»	»
Kisvárda	8	»	»
Kis területek anyaga összesen	4	»	»
	357	millió	m³

A hazai tőzegkutatás mintegy 3 esztendei multra tekint vissza. 1948 június 1-én az Országos Tervhivatal rendeletére felállított Tőzegkutató Intézet abból a célból létesült, hogy Magyarország tőzeglápjaiban elfekvő tőzegvagyont felmérje és arról részletes kataszterét készítsen. Gondoskodnia kelleti a továbbiakban arról is, hogy a hazai tőzegvagyon felhasználására vonatkozólag, a kutató munkát indítsa meg és, annak befejezte után a felhasználásra vonatkozóan javaslatot is tegyen.

A Tőzegkutató Intézetben végzett vizsgálatok során kitünt, hogy a régebbi felmérési adatok helyesbítésre szorulnak, mivel a 40 év előtti felmérés óta eltelt idő alatt a tőzeglápok egyrésze mezőgazdasági művelés alá került s így azok anyaga a jövő felhasználás szempontjából veszendőbe ment.

A minőségi vizsgálatok megállapították, hogy a hazai tőzegféleségek kivétel nélkül alláp települések, melyek anyagának 60—70%-a bomlott, és csak 30—40%-a szálastőzeg. A minőségi vizsgálatok továbbá azt is megállapították, hogy a hazai tőzeglápok anyagának több mint 90%-a nagyhamutartalmú tőzeg és alig 10%-a olyan, melynek légszáraz állapotban mért hamutartalma 10—12%-nál kisebb.

A Tőzegkutató Intézet működését felsőbb rendeletre 1949 derekán beszüntette és az Intézetben megindított kutatómunka folytatását részben a Nehézvegyipari Kutató Intézet, részben pedig a Bányászati Kutató Intézet illetékes osztályai vették át. A megújhódott keretben a tőzegkutatás új lendületet kap és a hazai tőzegek hasznosítására vonatkozó munkálatok tervszerűen indultak meg.

*Nehézvegyipari Kutató Intézet

A tőzeg hasznosítására vonatkozólag nem kívánunk az eddig ismert és javaslatba hozott eljárások ismertetésére kitérni, hanem ezekből csak azokat választjuk ki, amelyek megvalósítása úgy gyakorlatilag, mint népgazdasági szempontból reménnyel kecsegtetnek.

A hazai tőzegtermelésről nyugodtan állíthatjuk, hogy a legkezdetlegesebb módszerekkel dolgozik. Majdnem az összes művelés alatt lévő tőzegtelepeinken a kitermelendő tőzeget kézierővel hozzák napvilágra, de azokon a telepeken is, ahol a termelést gépesítéssel kívánják megoldani, idejétmult 40 évesnél idősebb gépekkel történik a termelés. A kéziteremeléssel nemcsak a termelőgödörben visszahagyott tőzeg mennyisége nagy, hanem a felszínre hozott tőzeganyag minősége is sok kívánnivalót hagy maga után. Örvendetes azonban, hogy a hazai tőzegtermelés gépesítésére vonatkozólag a Bányászati Kutató Intézet kezdeményező munkát indított meg.

Hazai telepeinken, a Szovjetunióban kidolgozott úgynevezett mamutipari termelésről, amelyet hidrotőzegtermelés néven ismerünk, tőzeglápjaink kis készlete miatt, valamint a környező területek fekvése miatt, nem lehet szó. Ezzel szemben az úgynevezett marttőzeg termelése vagy pedig az egyszerű vagy kombinált bagger-elevátoros termelés bevezetésével a kívánt cél elérhető. A termelés gépesítésével nemcsak a napról-napra fokozódó munkáshiány kérdését tudnánk megoldani, hanem a tőzegláp anyagának gazdaságos kitermelésével népgazdaságunk számára mennyiségileg, minőségileg és árban is versenyképesebb terméket lehetne előállítani. Nem kívánok e kérdéssel bővebben foglalkozni, mivel ez a probléma távolesik a tőzegkémikus által megoldandó kérdésektől. Csupán annyit kívánok a termeléssel kapcsolatban megjegyezni, hogy a hazánkban meghonosítandó gépi termelő eljárásokat a láp tőzegvagyonának nagysága, a tőzegláp geográfiai fekvése, a kitermelni szánt anyag minősége, s nem utolsó sorban a kitermelt tőzeg felhasználási lehetősége kell, hogy megszabja.

A tőzegnek tüzelőanyagként való felhasználása csak azokban az országokban indokolt, ahol óriási készletek állnak rendelkezésre, vagy pedig ahol a tüzelésre alkalmasabb nemesebb energiahordozók nehezebben közelíthetők meg. Így például a Szovjetunió tüzelő tőzegtermelése érdekes adatokat szolgáltat. 1913-ban a cári Oroszország kereken 1,700.000 tonna tőzeget termelt. Ezzel szemben a negyedik 5 éves terv végére az évenként kitermelendő tüzelő tőzeg mennyisége 44,300.000 tonnára van előirányozva. (3)

A fenti számadatokból nem tűnik azonban ki, hogy azok légszáraz vagy pedig nyerstőzeg anyagra vannak vonatkoztatva. Ha feltételezzük, hogy a fenti számok a légszáraz tőzeganyag mennyiségét adják meg, akkor a Szovjetuniónak a negyedik ötéves terv végén 1 évi tőzegtermelése annyi lesz, mely a hazai tőzegkészleteket nem egészen két év alatt merítené ki.

A hazánkban meghonosítandó tőzegtermelési eljárásokat, a fentiekben közölt szerényebb tőzegkészletek miatt szerényebb keretek közé kell szorítani, és az 1 évre vonatkoztatott kitermelt tőzeg mennyiségét a rendelkezésre álló tőzegkészletekhez kell szabni.

A nyerstőzeg nagy nedvességtartalma miatt bányászott állapotában nem alkalmas közvetlen eltüzelésre. Úgy a közvetlen tüzelésre szánt, mint pedig a javarészében ipari hasznosításra szánt tőzeget felhasználása előtt nemesíteni kell. A nemesítési folyamatot egyes esetekben meg kell, hogy előzze a tőzeganyag kiszárításának folyamata, más esetekben azonban a tőzeg nemesítését bányanedves-állapotban is el lehet végezni.

A nyerstőzeg nemesítésének legegyszerűbb módja, ha abból tőzegbrikettet vagy géptőzeget állítunk elő.

A tőzegbrikett készítéséhez légszáraz tőzeganyagra van szükségünk. Ennél fogva a kitermelt nyers tőzeganyagot brikettezés előtt ki kell szárítanunk. Brikettgyártásra félig bomlott tőzegek alkalmasak, a szálas-tőzeganyag túl rugalmassága miatt nem ad alaktartó terméket.

Ezzel szemben a géptőzeget bányanedves állapotban formázzák és szárítják. Erre a célra kevésbbé bomlott vagy szálas tőzeganyag egyaránt alkalmas.

Úgy a tőzegbrikett, mint a géptőzeg tetszetős anyag, már nem porlik, kemény, egymáshoz ütve csengő hangot adó anyag, kitűnően szállítható és fedett helyen tárolható.

A nyerstőzegnek a fentiekben vázolt elsődleges nemesítés műveletével már kész tőzegterméket állítunk elő, mely úgy házitüzelésre, mint ipari tüzelésre elsőrendű anyag. A légszáraz nedvesség, 18—20% között ingadozik és a formázott tőzeganyag, és 15—20% hamutartalommal kereken 4000 kalóriás fűtőértékű tüzelőanyagot ad. Mégis úgy a brikett és géptőzeg gyártást helyi jelentőségű iparnak tekintjük és főleg a fa és szénszegény vidékek lakosságát volna hivatva a láp közelében tüzelőanyaggal ellátni.

Sokkal érdekesebb, és hazai szempontból is nagyobb jelentőséggel bír, ha a légszáraz géptőzeget vagy esetleg brikettet hőkezeléssel, másodlagos nemesítési műveletnek vetjük alá. Ebben az esetben az előállított termék tőzegszén, vagy tőzegkoksz.

A hazai tőzegek kokszosításának kérdésével már a Tőzegkutató Intézetben kezdtünk foglalkozni. E kísérletek azonban a laboratóriumi méretet nem haladták meg. Nagyvonalú kísérletek lefolytatására már csak a Nehézvegyipari Kutató Intézet keretében került sor.

A laboratóriumi kísérletek során kitűnt, hogy jó minőségű tőzegszén vagy koksz csak abban az esetben állítható elő, ha erre a célra megfelelő tőzeganyagot választunk ki, s azt helyes megmunkálással géptőzegre dolgozzuk fel. Ugyanis a géptőzeggyártás folyamán a tőzeganyag olyan messzemenő átalakításon megy át, hogy a tőzegszemcsék az anyagban már nem ismerhetők fel és a mikroszkópikus tőzegszemcsék egymáshoz való tapadását a kohéziós erőkön kívül a tőzegből kioldott pektinszerű anyagok is elősegítik.

A kiindulási alapanyag lehetőleg kis hamutartalmú tőzeg legyen. Erre a célra a hazai viszonyokat véve figyelembe, olyan anyagokat kell kiválasztanunk, amelynek légszáraz állapotra számított hamutartalma a 10—12%-ot nem haladja meg.

A formázott tőzeganyag kokszosításával az volt a célunk, hogy népgazdaságunk számára hazai

nyersanyagból kiindulva, olyan szenesített terméket állítsunk elő, mely alkalmas lesz az ország faszénszükségletének fedezésére. Ötéves tervünk ötödik esztendejében az ország faszénszükséglete mintegy 4—5000 vagonnal szerepel, melynek javarészét csak külföldi behozatallal tudjuk fedezni. Ha tőzegből készített faszén helyettesítő anyaggal, egy olyan terméket tudunk a faszén felhasználó ipar számára biztosítani, amelyet az minden esetben szívesen vesz át és dolgoz fel, akkor népgazdaságunk számára a külföldről behozott faszén megvásárolására tárolt nemesvalutát meg tudnánk takarítani, s ezzel egyidejűleg az országban egy új iparágat tudnánk életrekelteni.

A kisüzemű tőzeglepárló berendezés tervezési munkálatait még 1949-ben megkezdtük. A tervezésnél nagy segítségünkre volt a rendelkezésünkre álló gazdag szovjet irodalom. (4—9) Különösen ki kell emelnünk ezek közül N. N. Gavrilov, M. Shuravleva, W. Rakovski, N. N. Gavrilov és N. N. Bogdanov; N. N. Gavrilov és K. W. Awdulin; B. Ivanov munkáit. Az előtanulmányok alkalmával kitűnt, hogy a külsőfűtésű lepárló rendszerek helyett nemcsak gazdaságossági okoknál fogva, hanem üzemtechnikai okok miatt is a belsőfűtésű lepárlórendszereknek (öblítőgázos rendszereknek) kell előnyt adnunk.

A kísérleti berendezés alapjául a Fővárosi Gázművek óbudai telepén lévő kísérleti generátortelep szolgált, amelyet megfelelő átépítéssel öblítőgázas lepárló berendezéssé alakítottunk át. A technikai kivitelezésnél nagy segítségünkre volt Koller Károly öblítőgázas lepárló rendszerének alkalmazása.

A kisüzemi lepárlási kísérleteket folyó év augusztus havában indítottuk meg. A kísérletek részletes kiértékelése folyamatban van.

A lepárló akna 900 mm átmérőjű és 2200 mm hosszú, falazott henger. E fölé van szerelve a tőzeg beadagolására szolgáló töltőgarat, míg alsó részéhez illeszkedik a forgótálcás kokszmozgató szerkezet, melynek alsó, kúpos végződésében a kokszkihordó szerkezet gondoskodik a lepárolt tőzegnek a lepárlórendszerből való eltávolításáról. Az előmelegített öblítőgáz a lepárlóakna alsó egyharmadába benyúló falazott csővezetéken át ömlik a lepárló aknába, ahol közvetlenül kerül érintkezésbe a lepárlandó anyaggal. A lepárlás fűtésére a termelt gáz szolgálna, melynek egy részét közvetlenül tüzeljük be a lepárlóakna fűtőgáz bevezetőcsövébe, nagyobbik részét azonban egy rekuperátorban előmelegítve, ugyanezen csövön visszük be a lepárló térbe.

A kisüzemű lepárlási kísérletek folyamán kedvező, megnyugtató üzemtapasztalatokat szereztünk. Berendezésünknek csak egy hiányossága volt, hogy a töltőgarat és a lepárló akna közé helyi adottságok miatt nem lehetett egy előszárító teret beépíteni, ami által lehetővé vált volna a légszáraznedvességű tőzeg előlepárlásakor keletkező gázt, a lepárlás értékesebb gázától elkülöníteni.

Óránként tőzegből kereken 160 kg-ot adagoltunk be a rendszerbe, ami 1 m² lepárlótér keresztmetszetre vonatkoztatva kereken 250 kg tőzeganyagnak felel meg. A beadagolt tőzeg mintegy 11 órát tartózkodik a lepárló rendszerben, a beadagolástól a kiürítésig számítva. A jó minőségű és légszáraz állapotra kiszárított géptőzeg, mint amilyen a kalocsai géptőzeg volt, alakját a lepárlás alatt megtartotta, csupán a lepárlás következtében előálló térfogatzsugorodás miatt aprózódott el. Igen fontos üzemtechnikai szempontból az a megfigyelésünk is, hogy a lepárlandó géptőzeg, illetőleg a később elkokszosított tőzegoszlop a vele szemben áramló öblítőgázzal szemben nem fejt ki ellenállást, ami amellett szól, hogy a kokszosítás alatt porképződés nincsen. A kihordószerkezet is meglehetősen kíméletesen távolítja el a kokszot a rendszerből. Az alkalmazott lepárló-rendszer üzembentartása, indítása és leállítása minden zavaró körülmény nélkül bonyolítható le, és egy ilyen rendszerű lepárlórendszer üzembiztonsága a szerzett tapasztalatok alapján minden tekintetben kielégítő.

A kalocsai tőzeg kokszával készített immediate elemzés adatai az alábbiak voltak:

nedvesség	— %
hamu	24,43%
éghető	75,57%
koksz	84,27%
fix carbon	59,84%
illó	15,73%

A kísérleti üzembe mintegy 60 mm átmérőjű aprított géptőzeget adagoltunk be, mely a kokszosítás folyamán előálló zsugorodás folytán diónagyságú terméket adott. Nagyüzemi berendezéseknél azonban olyan adagolókról kell gondoskodni, amelyben lehetővé válik nagyobb alakú formatestek beadagolása is, hogy a gyártott kokszterméknagyobb szemnagyságú legyen.

A lepárlórendszerből eltávozó gáz fűtőértéke mintegy 1200 kalória körül ingadozik, melynek összetétele a következő:

CO_2	12—14%
CO	5—7%
CH_4	5—8%
H_2	10—14%

Eltekintve az alárendelt mennyiségű nehéz-szénhidrogéntől, a gáz még nitrogént tartalmaz.

A lepárlás cseppfolyósítható melléktermékei közül a kátrányt és a lepárlási vizet kell megemlíteni. A kátrányra vonatkozólag e helyen részletesebben kitérni nem kívánok, mivel jövőbeni kutatási tervünk hazai kátrányoknak részletes vizsgálatát öleli fel, s e vizsgálatok folyamán lesz alkalmunk a tőzegkátrány nemesebb alkotórészeinek kivizsgálására. A lepárlási vízben oldott és kötött ammónián kívül más alkotórész, mint például ecetsavat, vagy acetont nem tudtunk kimutatni.

A tőzegkokszosítással kapcsolatban meg kell emlékeznünk azokról a megbeszélésekről, amelyet a Bányászati Kutató Intézetben folytattunk le a hazai tőzegtermelés gépesítésére vonatkozólag. Magyarországon járt külföldi szakemberek véleménye szerint a tőzegbrikett is alkalmas lehet tőzegkoksz előállítására. A bemutatott tőzegbrikett kifogástalan termék, és az általuk alkalmazott munkamódszernél a tőzegbriketteket négyzetcentiméterenként 2000 kg-os présnyomással állították elő. Kétségtelen, hogy a fenti javaslat tetszetős, de feltétlenül meg kellene vizs-

gálni, hogy a tőzegbrikettből előállított tőzegkoksz megfelel-e azoknak a követelményeknek, melyet egy jó minőségű koksszal szemben támasztunk. Magam részéről azt javasolom, hogy 1—2 vagonnyi hazai tőzegből előállított brikettet a Nehézvegyipari Kutató Intézet lepárló kísérleti üzemében kokszosítsunk el, hogy meggyőződhessünk kísérlet alapján a javaslatba hozott eljárás használhatóságáról.

A tőzeg kiváló alapanyag nagyszilárdságú aktívszenek előállítására. Ebből a célból Intézetünk ez évi kutatási tervében széleskörű vizsgálatokat folytatott le, különösen feketebézsényi szálastőzegből, nagyszilárdságú aktívszén előállítására. A laboratóriumi kísérletek kedvező eredménnyel zárultak.

A tőzeg lepárlásával kapcsolatban meg kell emlékeznünk a tőzegből vagy kátránytermékekből szerves oldószerekkel extrahálással való bitumen, illetőleg viasz kinyerésének kérdéséről. G. Stadnikov és N. Titov, J. Roginskaja, D. Levcsenko, N. Titov és S. Fedossejeva, és N. Titov (9—14) és számos más szovjetunióbeli tudós részletesen foglalkozott e kérdéssel s megfelelő eljárásokkal kifogástalan minőségű viaszokat tudtak előállítani. A viaszok a bőr és textilipari segédanyag gyártásánál nélkülözhetetlen alapanyagok, amelyből egy fejlett ipari országnak évenként tekintélyes mennyiségre van szüksége. A szovjet tapasztalatokra hivatkozva tudjuk, hogy a tőzegviasz például alkalmas kifogástalan minőségű bőrkonzerváló anyag előállítására, az oxidált viaszok pedig alkalmasak lehetnek esterviaszok gyártására. Az oldószerrel kinyert nyers bitumen mennyisége a tőzeg minőségétől függően 5—10% között ingadozik. A nyersviaszokból a készterméket fizikai és kémiai kezeléssel állítják elő.

Ha a tőzeganyagot szerves oldószerekkel szemben, lúgokkal kezeljük, akkor a lúg egy barnaszínű anyagot old ki a tőzegből, amelyet gyűjtőnéven huminsavaknak nevezünk. A tőzegből kioldható huminsavak látszólag amorf vegyületek, amelyek úgy a szenekben, mint a tőzegben főleg növényi származású alapanyagokból, kémiai és biológiai átalakulás folytán képződtek. Szerkezetükre vonatkozólag ma még nem sokat tudunk róluk, minden valószínűség szerint a lúggal való oldáskor számtalan vegyület keverékét tartalmazó anyaggal van dolgunk.

A huminsavak gyakorlati felhasználására vonatkozólag számtalan javaslatot ismerünk. Ezek közül csak néhány megemlítésére kívánunk szorítkozni. Így például huminsavas oldatok alkalmasak arra, hogy ásványi anyagot tartalmazó szuszpenziók vagy ásványi kolloidokat tartalmazó iszapok fizikai tulajdonságát megváltoztassák. Igy eredményesen használható a tőzeg lúgos kivonata az ásványolaj bányászatnál az öblítőiszap viszkozitásának csökkentésére. Ugyancsak egy néhány százalék huminsavas kivonatnak cementgyártási iszapba való bekeverésével a cementgyári iszap viszkozitását lényegesen le lehet csökkenteni. Így például a 25—30% vizet tartalmazó cementgyári iszapba pár százalék huminsavas oldatot beadagolva, az iszap viszkozitása annyira lecsökken, mint hogyha az anyag 35—45% vizet tartalmazott volna. A fenti kezeléssel lecsökkenthető az iszapkeverék erőszükséglete 12—20%-kal, továbbá csökkenthető a cementiszap kiégetésének szénszükséglete mintegy 12—15%-kal is. (6) Ilyen irányú kísérleteket a Nehézvegyipari Kutató Intézet szilikát osztálya is végzett és hasonló megfigyeléseket tett. Kívánatos volna e kísérleteket üzemszerűen megismételni.

A hazai tőzegekből kioldható huminsav mennyisége függ az alapanyag minőségétől és a tőzeganyag bomlásfokától. Általában azt mondhatjuk, hogy közepesen bomlott hazai tőzegeinkből légszáraz állapotra vonatkoztatva mintegy 60%-nyi anyag oldódik ki huminsav formájában.

Az 1950. év folyamán népgazdaságunk kormánya pályázatot hirdetett hazai alapanyagból való hőszigetelő lapok gyártására. A pályadíjnyertes Albert János kartársunk lett, aki magyaróvári szálastőzegből kiváló minőségű hőszigetelőlapokat állított elő. Albert kartárs a magyaróvári szálastőzeget híg fenolgyanta oldatokkal lazítja fel, s a fellazított anyagot megfelelő méretű szűrőfelületekre öntve vízteleníti azt, és formatesteket készít belőle. A formatesteket utólag még gyenge hőkezelésnek veti alá. Az ilymódon kapott termék kiváló hőszigetelő tulajdonságokkal rendelkezik és litersúlya nem sokkal nagyobb a parafa litersúlyánál.

A Bányászati Kutató Intézet vegyészeti osztálya ugyancsak tőzegalapanyagból kiváló minőségű tetőszigetelő anyagot állít elő, amelynek tudomásom szerint ipari megvalósítása is folyamatban van.

A tőzeg ipari felhasználása mellett meg kell emlékeznünk annak a mezőgazdaságban való felhasználásáról is. A tőzegnek a mezőgazdaságban való felhasználását már a Tőzegkutató Intézet keretén belül működő mezőgazdasági osztály szorgalmazta. Ha eltekintünk a mintegy 30 éves multtal rendelkező, de helyi jelentőséggel bíró tőzegfekáltrágya-gyártástól, azt mondhatjuk, hogy egy javaslat sem hangzott el a fentin kívül a tőzegnek a mezőgazdaságban való felhasználásáról. A Tőzegkutató Intézet mezőgazdasági osztálya az átszervezés óta a Bányászati Kutató Intézet keretében működik és kiterjedt mezőgazdasági kísérleteket folytat a hazai humuszszegény homoktalajainknak megjavítására. Itt kell megemlékeznünk azokról az érdekes talajjavító kísérletekről is, amelyet az ország kiváló szikestalaj ismerője Herke Sándor és többen a Nagyalföldön folytatnak le. E kísérletek megindítása Erdély László kartársunk érdeme, kinek újítási javalsata alapján végzünk szikjavító kísérleteket lignitporral, illetőleg közvetve azok hatóanyagával, a huminsavakkal. Herke kísérleteiből tudjuk meg, hogy a lúgos szikes talajoknak huminsav tartalmú anyaggal való megjavítása igen jó eredménnyel végezhető el.

Tőzegből nagy nitrogéntartalmú szerves trágya állítható elő, ha azt ammóniával vagy ammónia és szénsavval egyidejűleg magasabb nyomáson, magasabb hőmérsékleten kezeljük. Ebben az esetben egy amidációs folyamat megy végbe, amidőn a huminsav ammóniával, az ammónia a szénsavval lépett reakcióba.

Ugyancsak mezőgazdasági vonatkozásúak azok a kísérletek, amelyeknél a tőzeganyagot megfelelő hidrolitikus kezeléssel cukorrá igyekeznek átalakítani, magasabb alkoholok gyártására.

A fentiekben rövid keresztmetszetét kívántuk adni azoknak a törekvéseknek, amelyekkel a tőzeget nemesebb formában lehet az ország népgazdasága javára felhasználni. Szerény véleményünk szerint ne tekintsük a tőzeget energiahordozónak, hanem igyekezzünk azt kémiai és fizikai műveletekkel olymódon átalakítani, hogy értékében megnövekedjék és olyan alapanyagokat helyettesítsen, amelyeket hazánkban csak nehezen tudnánk előállítani, vagy amelyeket csak külföldről tudnánk behozni. A tőzeg hasznosításával ne az legyen a célunk, hogy minél több anyag kitermelésével minél hamarabb felemésszük amúgy is csekély készleteinket, hanem okszerű gazdálkodással igyekezzünk az országnak ezen nem nagyon megbecsült kincsét hosszabb időre konzerválni, a tőzegalapanyagra alapított iparunk számára. Továbbmenően azonban mindent el kell követnünk, hogy olyan kormányintézkedések jelenjenek meg, amelyek a tőzeg állagát minden károsodástól megmentik s a gondos gazda körültekintésével az anyagnak célszerű szelektálásával minden alkalommal egy-egy termelvényre olyan tőzeganyagot termeljünk ki, amely a kérdéses termelvény előállítására legjobban megfelel. További meggondolás tárgyát kell azután képezze, hogy miképpen hasznosítsuk azokat a területeket, amelyekről a tőzeget kitermeltük, hogy azokat minél hamarabb átadhassuk a közforgalomnak abból a célból, hogy az országnak egy talpalatnyi földje se maradjon megművelés nélkül.

IRODALOM:

1. Gloetzer József, Magyar Ipar, 1947. december.
2. Bányászati Kutató Intézet tőzegosztályának közlése.
3. V. G. Gorjacskin, Tőzeg termelése és szárítása. 1948.
4. N. N. Gawrilow. Chimija twerdogo Topliwa, 2. Nr. 4. 25—40.
5. M. Shuralvleva. Chim. tverdogo Topliwa. 7, 328—333, 1936.
6. W. Rakowski, Schurnal chimitscheskoi Promyschlennosti 5, 915—19. 1928.
7. N. N. Gawrilow és N. N. Bogdanov, Chimija twerdogo Topliwa, 3. 255—64.
8. N. N. Gawrilov és K. W. Awdulin, Chimija twerdogo Topliwa, 4, 157—70.
9. B. Ivanov, Fuel 14, 43—50, 86—92. 1935.
10. G. Stadnikow és N. Titow, Brennstoff Chemie, 9, 357—58, 1928.
11. J. Roginskaja, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. 9, 108—112, 1935.
12. D. Levtshenko, Torfyanoe Delo 1937, Nr. 1. 22—24.
13. N. Titov és S. Fedossejeva, Chim, twerdogo Topliwa 8, 793—802. 1937.
14. N. Titov, Brennstoff Chemie 13, 266—69, 1932.

HOZZÁSZÓLÁSOK

Erdély László:

(Bányászati Kutató Intézet)

A hazai tőzegfekáltrágyákkal végzett szabadföldi kísérletek eredményei igen divergálóak voltak. Az okok vizsgálata nyomán megállapították, hogy a hazai tőzegek érettek és alacsony nedvességfelszívóképességűek, ezért szükségessé vált azt a legalacsonyabb nedvességfelszívó-képességű tőzeget meghatározni, amely még megfelel a tőzegfekáltrágya előállítására. Az erre vonatkozó alapvető kísérletek most ősszel megindulnak.

Nyerstőzegkorpa műtrágyákkal egyetemben alkalmazva gyarapította a homok tartóshumusz tartalmát, ezzel meg is kötötte azt. Beigazolódott ezek szerint egyrészt a tudomány azon megállapítása, amely szerint előnyösen korhad a szerves anyag abban az esetben, ha korhadása folyamán közvetlen érintkezésben áll ásványi, növényi tápanyagokkal, másrészt R. J. Viljamsz azon megfigyelése, hogy abban az esetben válik a szerves anyagból tartóshumusz, ha az előzőleg anaerób bomláson ment keresztül. Ilyen szerves anyag pedig a tőzeg.

Hazai tőzegvagyonunk igen alacsony, ezért gazdaságosan kell vele bánnunk, mert homokos talajaink tartóshumusz tartalmát egyelőre csupán műtrágyákkal egyetemben alkalmazott tőzeggel vagyunk képesek fenntartani és ezzel megkötni. Tőzegvagyonunknak tehát mindaddig ki kell tartania, amíg a kutató tudomány rá nem jön, miként lehetséges a ma még veszendőbe menő hatalmas szervesanyag tömeggel nemcsak fenntartani, de gyarapítani is termőtalajaink tartóshumusz tartalmát.

A tőzegből nyert kivonatokkal végzett kísérletek során kitűnt, hogy ezek részben pusztítanak növényi kártevőket, tehát ölő hatást fejtenek ki, (huminsavak) részben serkentik a növényt fejlődésében és gyarapítják a bacilus radicicola gumóit (fulvosav). A teljes oldatot sósavval kezelve, két különböző részre bontották és így most már három különböző oldattal folynak a kísérletek.

A tőzeggel folytatott kutatás feladatává tették a lignitpornak a mezőgazdaságban való felhasználhatósági lehetőségeinek kikísérletezését. Ez azért vált szükségessé, mert a hazai lignitbányászat felfejlesztése következtében nagyobb tömegű lignitpor keletkezik, amelyet felhasználni más úton nem tudunk. A kísérletek máris igen értékes eredményeket szolgáltattak. Mindenekelőtt megállapítást nyert, hogy a lignitpor javítja a sziket, a lúgos-szódás sziket is, ennélfogva a lignitpor megszünt értéktelen, hulladékanyag lenni egyrészt, másrészt megjavíthatjuk lúgos-szódás szikeseinket, amelyeknek eddig hazánkban nem volt javítószere. Más talajokon alkalmazva is kifejt a lignitpor növény- és termésfejlesztő hatást, amelyek közül legfigyelemreméltóbb az a körülmény, hogy fokozza a termés szárazanyag tartalmát. A lignitpor termékfokozó és talajjavító hatását különböző kutatók különböző tulajdonságainak, illetve hatóanyagainak tulajdonítják, amelyek szemcsézettsége, huminsavtartalma, Vale Vouk szerint pedig ami egyebekben a legvalószínűtlenebb, nitrogéntartalma. H. Neubauer prof. szerint a huminsavak a talajban levő foszfort és kálit oldják, viszont Fehér Dániel egyetemi tanár kísérletei szerint a lig-

nitpor biosugárzása fokozza a növények szárazanyag tartalmát.

A további kutatásokat eredményessé teszi az a körülmény, hogy úgy a külső minőségi kutató részleg, mint a kitermelő, a vegyészeti és a mezőgazdasága szakemberek szoros, kollektív együttműködése továbbra is biztosítva van.

Kabar Zoltán:

A tőzegvagyonunkra vonatkozó egy-két kiegészítést óhajtanék tenni, melyek részben még a Bányászati Kutató Intézet nem publikált legújabb vizsgálataiból következnek, s így azokkal Retezár kartárs a tárgyat még nem világíthatta meg.

A tőzeg hasznosítását illetőleg a szakembereknek két szélsőséges tábora van, akik a saját ügykörük iránti szeretetből, majd az egész tőzegmennyiséget egy-egy célra szeretnék fordítani. Egyik tábor mindent a mezőgazdaságnak akar juttatni, a másik pedig tüzelőanyagként óhajtaná az egész mennyiséget felhasználni. A helyes megoldást a kettő között kell keresni. Korlátolt mennyiségű tőzegvagyonunk minden részét arra kell fordítani, amire az valóban alkalmas. Vitán felül áll, hogy a faszénpótlás, szigetelőlemez-gyártás, tetőfedél céljára való felhasználás, kartonpapír-előállítás, faanyagpótlás, permetezőszer, stb., a tőzegnek legmagasabb értékű felhasználását jelentik. Ezek anyagszükségletét kell tehát elsősorban kielégíteni. Tüzelőanyagban való hiány indokolttá teheti, hogy a tőzegvagyon egyrészt géptőzeg, vagy tőzegbrikett formájában eltüzelésre kerüljön. Még mindig marad igen nagy mennyiség, amely a mezőgazdaság céljait szolgálja, már csak azon egyszerű oknál fogva is, mert csak a mezőgazdaság részére alkalmas. A mezőgazdaságban két főirányú felhasználás mutatkozik: egyik a tőzegfekáltrágya, másik a tőzeg + műtrágya alkalmazása. Elsőhöz nagy felszívóképességű rostos tőzeg szükséges, ami tehát rostostőzegeinkből azok szennyezett volta, nagyobb nádtorzsákkal való keveredése, stb. miatt ipari célra nem alkalmas, az erre a célra fordítandó. Érettebb tőzegeink között viszont vannak magas hamutartalmúak (légszáraz állapotra vonatkoztatva 20—30% hamutartalom), melyeket tüzelésre, vagy ipari célra nem célszerű fordítani; műtrágya hozzáadagolásával viszont a talajnak kiváló szervesanyagpótlói.

Hogy melyik tőzeg mire használható, azt a vizsgálati adatok birtokában egy központi szervnek kell megszabni, s a kitermelő vállalatoknak — ismerve a telepek tőzegtérképét — ez alapján termelve kell a szükségleteket kielégíteni. De továbbmenően a csatornázásnak, a lápok lecsapolásának is a termelési terv alapján kell történnie. Tőzegvagyonunk ugyanis nemcsak a Retezár kartárs által említett felgyujtás által csökken. Felszántás, helytelen csatornázás által a láp talajvíznívóját csökkentve, holtlápot létesítünk, melyben a tőzeg a tőzegesedés (rothadás) helyett korhadásnak indul, s aránylag rövid idő alatt szén-dioxid és vízre bomlik és szerves anyaga teljesen eltűnhet. Ha az évi elkorhadt mennyiséget a láp területén csak évi 1 cm vastag rétegre becsüljük, úgy ez évente minden 10 km² lápfelületen 1500 vagon tőzeg megsemmisülését jelenti.

A tőzeg hamutartalmát illetőleg a legutóbbi, részletes kutatások eredményei azt mutatják, hogy a helyzet jobb, mint idáig hittük. Javasoltuk, hogy tőzeg néven csak a szárazanyagra vonatkoztatott legfeljebb 40% hamut tartalmazó anyagot nevezzük. E feletti hamutartalomnál kotu, vagy iszaptőzeg elnevezést alkalmazzunk, aszerint, hogy a felső, földes résszel kevert fedőrétegről, vagy a tőzeg alatt fekvő iszapos anyagról van itt szó. Ennek figyelembevételével az eddig részletesen megkutatott nádasladányi telep átlagos hamutartalmát 13,3%-nak, a keceli telep eddig megvizsgált részét pedig 15,6%-nak találtuk. Összehasonlításképp megemlítem, hogy a várpalotai nemesített lignit 12—14% hamut tartalmaz.

Papír, textília, vatta hazai tőzegeinkből nem készíthető megfelelő minőségben, mert nincs szálas mohatőzegünk. Hansági tőzegünk elég rostos, de a tőzegképző növények itt az Equisetum, Carex, Phragmites-félék, s ezek nagy kovasav tartalma folytán a rostok merevek, törékenyek. Adalékként való felhasználásukkal azonban remény van arra, hogy műfa, vagy kartonlemez gyártásánál felhasználhatók, s ezáltal a faanyagszükségletet velük csökkenteni tudjuk.

Az előadásnak a tőzegtetőfedő anyagra vonatkozó részét annyiban kell helyesbíteni, hogy az igen jónak mutatkozó anyag létrehozásánál csupán a kezdeményezés, a megindulási irány megadása és a megfelelő tőzegminőség kiválasztása képezték a Bányászati Kutató Intézet munkásságát. Az anyag kidolgozását, s így a munka főrészét az Építéstudományi Intézet laboratóriumában Soltész, Rétfalusi és Péteriné kartársak végezték.

Végül ezen a helyen ismételten felkérjük hazai cementiparunkat, foglalkozzék az alkáli humátok felhasználási kísérleteivel, melynek fontosságára Retezár kartársunk előadásában rámutatott. A szükséges kísérleti anyagot a Bányászati Kutató Intézet a jövőben is készséggel rendelkezésre bocsátja, abban a reményben, hogy a kísérletek folytatására több megértést talál a jövőben, mint az a multban egyik cementgyárunk részéről történt.

Ackermann László:
(Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszék)

A tőzegnemesítés gazdaságos felhasználásának egyik, az előadásban nem említett módja, a vízlágyító alapanyagul való felhasználás. Egyszerű eljárással és olcsón jó minőségű és sokszor regenerálható ióncserélő anyag állítható elő belőle. Szemben a hazailag is előállított permutittal, nincs meg az a hátrányos tulajdonsága, hogy a kazánba káros kovasavat juttat. Belföldi viszonylatban ez annyiban jelentős, mivel műgyanta alapú ióncserélő anyagokból behozatalra szorulunk.

Soltész Gáspár:
(Építéstudományi Intézet)

Röviden ismertetem az Építéstudományi Intézet vegyészeti osztálya által folytatott kísérleteket, a tőzeg tetőszigetelésre való felhasználására. Hangsúlyoznom kell, hogy a kezdeményezés valóban a Bányászati Kutató Intézettől származik, ő hívta fel

a figyelmet arra, hogy már évtizedekkel ezelőtt nemcsak kísérletek, de kivitelezések is folytak és a Hausding-féle nevezetes forrásmunkát rendelkezésünkre adta, amely megoldása recepturákkal is szolgált. Természetesen ezek már 35 esztendősek voltak, nem voltak korszerűek a honi viszonyokat illetően sem. A tetőfedőanyag gyártásának gyakorlati kivitelezését az Építéstudományi Intézet kutató laboratóriumának dolgozói végezték el, hosszú hónapos kísérletekkel. Sikerült olyan megoldást találni, amely a mai kátránypapiros megoldásnál valamivel olcsóbb, annak ellenére, hogy bitumen tartalma nagyobb, mint a szokásos tetőszigetelésnél. Ennek ellenére, minthogy bitumennek nem vagyunk szűkében, reményteljesnek ítélik meg a kísérletet. Természetes, hogy mindezeket a kísérleteket a praxisnak kell igazolni.

Kreybig Lajos:
(Vegyiművek Tervező Vállalat)

A magyar szenek kokszolásánál keletkező gázvizeknél a legegyszerűbbnek látszik az az út, hogy 17—20% ammónia tartalmú gázvizet állítsunk elő. Azt a kérdést teszem fel, hogy mivel jelenleg dolgozunk a borsodi barnaszén kokszolási terv feladatán, hol találunk kapcsolatot az ilyen gázvíz felhasználása felé, esetleg tőzeg, vagy lignitpor telítése és ilyen módon műtrágyaként való felhasználása vonalán.

Retezár Árpád válasza a felszólalásokra:

Erdély kartárs hozzászólására bővebben kitérni nem kívánok, mivel remélem, hogy a mezőgazdasági kutatások terén elért eredményeket a közeljövőben alkalmunk lesz Erdély kartárstól egy önálló előadás keretében megtudni.

Kabar kartárs hozzászólására, illetőleg kérdésére közlöm, hogy nagyobb, ú. n. üzemi jellegű viszkozitáscsökkentő kísérletek elvégzését a Nehézvegyipari Kutató Intézet szilikát osztályával karöltve a jövőben tervbevettük.

Ackermann kartárs hozzászólására, illetőleg kérdésére közlöm, hogy iónceserélő anyagot a Nehézvegyipari Kutató Intézet óbudai laboratóriuma is állított elő tőzegből, mégis a várpalotai lignit ebből a szempontból jobb alapanyagnak bizonyult.

Soltész kartárs bejelentését örömmel veszem tudomásul, és ezúttal kérek a hozzászólóktól elnézést, hogy előadásomban a tetőfedő-anyag kidolgozását a Bányászati Kutató Intézet javára írtam.

Kreybig kartárs hozzászólására vonatkozólag kijelentem, hogy dúsított gázvizeknek tőzeggel való ammónia-mentesítése szerves nitrogéntartalmú műtrágya előállítása szempontjából szóbajöhet.

A foszfát-műtrágya ipar új eljárásai, különös tekintettel a nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozására

BALLA BÉLA, MAJDIK FERENC*

I.

Unanjánc a világ 1938. évi foszfátműtrágya termelésével kapcsolatban a következő összeállítást közli (1)

I. táblázat.

A világ foszfátműtrágya termelése 1938-ban:

Megnevezés	Termelés 1000 to	P_2O_5 1000 to	%-os megoszlás
Szuperfoszfát	16,120	2,770	64.6
Thomas-salak	5,090	815	18,9
Foszforit-liszt	1,080	308	7,2
Koncentrált foszfát műtrágyák	469	139	3,3
Csontliszt	391	130	3,0
Dúsított foszforit	303	85	2,0
Guanó	240	31	0,7
Egyéb szerves foszfát trágya	39	13	0,3
Összesen:	23,732	4,291	100.0

Mint a táblázatból kitűnik, a különböző foszfátműtrágyák között döntő módon a szuperfoszfát a legelterjedtebb. Indokolja ezt a tényt a műtrágya kiváló hatóértékén kívül a gyártás egyszerű technológiája, aránylag alacsony önköltsége.

Magyarországon az ötéves népgazdasági terv a műtrágyagyártás nagyarányú fejlesztését irányozta elő. Ezideig egyetlen forgalomba kerülő foszfát-műtrágya hazánkban a szuperfoszfát volt. Tekintettel azonban arra a körülményre, hogy a kénsavgyártás alapanyaga, a pirit, Magyarországon csak igen korlátolt mennyiségben fordul elő és így szuperfoszfátiparunk csak importált piritre építhető, feltétlenül indokolt, hogy foszfát-műtrágya gyártásunk fejlesztésére vizsgálat tárgyává tegyük azon eljárások bevezetését, melyek kénsav felhasználása nélkül érik el a nyersfoszfátok feltárását. Ezen módszerek, melyek világszerte a kutatómunka homlokterébe kerültek, részben a nyersfoszfátok különböző kémikáliákkal történő magas hőfokú kezelésével (termofoszfátok), részben salétromsavas feltárásával eredményeznek növények által értékesíthető foszfát-vegyületeket.

Jelen előadásunk célja összefoglalni a foszfátműtrágyaipar ezen új eljárásait — melyek egy része még csak kísérleti stádiumban van és másik része is

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

egyelőre csekély gyártási volument képvisel — majd ismertetni azon kísérletek néhány eredményét, melyeket a veszprémi Nehézvegyipari Kutató Intézetben folytattunk a dikalciumfoszfátnak nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozásával történő előállítására.

II. Termofoszfátok.

Nyersfoszfátoknak különböző adalékanyagok jelenlétében magas hőmérsékleten történő feltárása nem új keletű. Még J. von Liebig folytatta le az első ilyen irányú kísérleteket (2), a lejátszódó kémiai folyamatokat azonban csak legújabban tisztázta az a mélyreható kutatómunka, mely eredményeivel 1930-tól kezdve napjainkig alapjaiban változtatta meg ismereteinket a foszfátok kémiája terén.

A kalciumfoszfátok exakt, tudományos vizsgálatát csaknem egyidőben kezdték meg Trőmel (3, 4) és Bredig (5, 6) a CaO-P_2O_5-rendszer felderítésével. Követte ezt a CaO-P_2O_5-SiO_2 rendszer olvadáspont-diagrammjának felvétele, a képződő vegyületek krisztallográfiai tanulmányozása (4, 7, 8), majd a Na_2O, ill. K_2O — CaO-P_2O_5 rendszer vegyületeinek Debye-Scherrer-vizsgálata (9). A vizsgálatok azt a meglepő eredményt hozták, hogy a magas hőmérsékleten képződő mindazon vegyületek, melyek, mint a különböző termofoszfátok alkatrészei, a növények számára felvehető P_2O_5-t tartalmazzák, nemcsak eltérő struktúrát mutatnak a nyersfoszfátok mindenkori apatit-szerkezetétől (5, 10), hanem az amorf üvegek kivételével egytől-egyik az azonos A_2XO_4 hexagonális szerkezetet, az ú. n. α-struktúrát képviselik (α $Ca_3(PO_4)_2$, $NaCaPO_4$, különböző kálciumszilikofoszfátok, Ca_2SiO_4, Na_2SO_4 stb.), egymással ezért elegykristályok hosszú sorát létesíthetik (8, 11) és egytől-egyik ammoncitrátoldhatók.

Az apatit-struktúrájú nyersfoszfátok és csontliszt csekély trágyahatásának ismeretében (12, 13) egyetértünk azzal a felfogással, mely szerint minden foszfát-műtrágyagyártás célja és eredménye közös: a nyersfoszfát apatit-struktúrájának megbontása (2, 14) és apatittól eltérő foszfát-vegyületek kialakítása. Ezen utóbbiak függetlenül attól, hogy vízoldhatók-e, vagy sem, nagyban és egészben azonos vegetatív hatást mutatnak (13, 15).

A különböző termofoszfát-gyártási eljárások a nyersfoszfát apatit-struktúrájának megbontását 1000° C feletti hőmérsékleten érik el alkáliák közreműködésével, vagy egyéb adalékanyagokkal. Az ismertebb módszerek a következők:

1. Rhenánia-foszfát.

A legrégibb termofoszfát. Bár a termikusan feltárt műtrágyák közt a legelterjedtebb, a termofoszfát-kérdés jelenlegi ipari súlyának felmérésére megemlítem, hogy a második világháborút közvetlenül megelőző években Németország összes foszfát-műtrágya-termelésének mindössze 3%-át tette ki (1). Előállítása nyersfoszfát, szóda és kvarchomok finomra őrölt keverékének forgó dobkemencében 1100—1200° C-on zsugorodásig való kiizzításával történik (6, 16, 17, 18). Az $Na_2O : P_2O_5$ molarány 1 : 1, a SiO_2 mennyisége a keveréknek kb. 10%-a. A lejátszódó kémiai folyamat:

$$2\ Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\ Na_2CO_3 + 5\ SiO_2 = \\ = 12\ NaCaPO_4 + 4\ Ca_2SiO_4 + SiF_4 + 6\ CO_2 \quad (1)$$

A képződő $NaCaPO_4$ és Ca_2SiO_4, valamint a CaO-P_2O_5-SiO_2 rendszer szintén keletkező szilikofoszfátjai azonos hexagonális kristály-struktúrával rendelkeznek és így tág tere van az elegykristályképződésnek (9). A fluór fenti reakcióséma szerinti elűzése nem quantitatív; nagy része NaF, vagy nátriumfluorfoszfát (Na_2PO_3F) formájában megkötődve a termékben visszamarad.

A rhenániafoszfát össz. P_2O_5 tartalma átlagosan 29%, melynek 95%-a ammoncitrátban oldható.

2. Lübeck-foszfát.

Nyersfoszfátok Na_2SO_4-tal redukáló atmoszférában (kevés barnaszén vagy lignit jelenlétében) 750—800° C-on történő zsugorodásig való izzítása eredményezi a Lübeck-foszfátot (16, 19, 20). A szükséges $Na_2SO_4 : P_2O_5$ molarány 2 : 1. A reakció valószínű lejátszódása a következő egyenlettel szemléltethető:

$$3\ CaO\ .\ P_2O_5 + 2\ Na_2SO_4 + 8\ C = 2\ CaO + \\ + CaO\ .\ 2\ Na_2O\ .\ P_2O_5\ .\ S_2 + 8\ CO \quad (2)$$

Vagyis az Na_2SO_4 leredukálódik és a kén beépül a keletkező Na-Ca-foszfátba helyettesítvén a P_2O_5 oxigénatomjainak egy részét. Erre a kapcsolódásra, vagy a kén apatitszerű beépülésére enged következtetni az a körülmény, hogy a termék 9% körüli kéntartalma semmiképp nem vízoldható, tehát nem Na_2S, vagy CaS formájában van jelen, főkép pedig az a megfigyelés, hogy híg savval a H_2S-t felszabadítva, vagy a kenet pörköléssel eltávolítva a P_2O_5 oldhatósága erősen lecsökken.

A termék összes P_2O_5 tartalma átlagosan 24%, melynek 95%-a ammoncitrátoldható.

3. A Röchling-foszfát.

A Röchling-foszfát előállítása a nyersvas kéntelenítésére használt Brassert-processzus bázikus salakjának nyersfoszfáttal való összeolvasztásával történik (16, 17, 21). A keletkező műtrágya száraz, jól szórható és 20—21,5% össz. P_2O_5 tartalmának 90%-a citrátoldható. A feltárásra alkalmazott salakadalék alacsony ára és a műtrágya kedvező tulajdonságai miatt német szakkörök nagy várakozással tekintenek a közeljövőben meginduló üzemszerű termelés elé.

4. Kálitermofoszfát.

A kálitermofoszfát előállítása a Rhenánia-foszfáthoz hasonlóan történik, az alkálikus adalékanyag azonban Na_2CO_3 helyett K_2SO_4 (16). A módszert rendszerint nyers, tehát flotálatlan Kola-apatit (kb. ⅔ rész apatit, ⅓ rész nefelin) feldolgozására alkalmazzák. A termék 26,5% össz. P_2O_5 (ebből 23,8% a citrátoldható) mellett 14% K_2O-t tartalmaz.

5. A Reynolds és munkatársai által kidolgozott módszer 1400° C-os hőmérsékleten nem redukáló atmoszférában vízgőz hatásának teszi ki a nyers-

foszfátot (22, 23, 24). Azon 4% feletti SiO_2 tartalommal rendelkező nyersfoszfátok, melyek olvadáspontja fenti hőmérséklet felett van, ezen kezelés hatására 90% feletti neutrális ammoncitrátoldhatóságú termékeket eredményeznek. (Tennessée brown rock Tennessée blue rock, Florida land pebble, Idaho, Montana stb.) Az SiO_2ben szegényebb nyersfoszfátok kovasavdús adalékkal együtt izzítva mutatnak csak fenti körülmények között megfelelő feltáródást. (Tennessée white rock, Curacao Island, Christmas Island, stb.).

A feltáródás lényege az apatitstruktúra teljes megbontása, amit a módszer a fluórtartalom szinte quantitatív elűzésével tesz lehetővé.

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + SiO_2 + H_2O = 3\ Ca_3(PO_4)_2 + CaSiO_3 + 2\ HF \qquad (3)$$

A kutatások során bebizonyosodott, hogy 85—95%-os ammoncitrátoldhatóság a teljes fluortartalom 95—100%-ának elűzésével érhető el. Az apatit megbomlásából származó $Ca_3/PO_4/_2$ a citrátoldható α -módosulatot képviseli és a hasonló hexagonális struktúrával rendelkező kálciumszilikáttal, valamint kálciumszilikofoszfátokkal ($5\ CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$, illetve $9\ CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$) elegykristályokat képezve alkotja ezen termofoszfát hatóanyagát. (25).

A módszer eredeti formájában nem volt iparilag megvalósítható a foszfát-szemcsék erős zsugorodása, sőt felületi megolvadása miatt (26). Ezért magasabb hőmérsékleten (1500—1600° C) olvadékban játszatták le a reakciót (27). Ebben a formájában az eljárás olajtüzelésű kemence alkalmazásával kisüzemi méretben is kipróbálást nyert (28).

6. A Thermophos, vagy Uniwapo-típusú foszfátok a nyersfoszfátnak szerpentinnel (2, 16) illetőleg olivinnel (29, 30) elektromos kemencében 1500—1600° C-on való összeolvasztásával érik el az apatitstruktúra megbontását. A fluór tekintélyes része a termékben megkötődik. Ezen termofoszfát össz P_2O_5 tartalma 21—23%, amelynek 90—95%-a ammoncitrátoldható. A termék citrátoldhatósága szempontjából igen fontos az olvadék hirtelen lehűtése, melynek következtében az üveg formájában amorf módon dermed meg.

Németországban félüzemi méretben, az USA-ban napi 50 tonna kapacitással folyik ezen termofoszfát előállítása. Ezen utóbbi üzem kibővítése 150 000 to/év termelésre folyamatban van. Az elektromos energiafogyasztás: 850 kWó/tonna termofoszfát.

Fenti összeállításban azokról a termofoszfátokról adtunk áttekintést, melyeknek a szakirodalom nagyobb gyakorlati lehetőséget tulajdonít. Ezen típusok kisebb módosításaival, vagy az egyelőre elvi jelentőségű termofoszfát-féleségekkel foglalkozó irodalmi vonatkozások és szabadalmak összefoglalását (31) alatt közöljük.

Áttekintve az összehasonlítást megállapítható, hogy az ismertetett eljárások nyersanyagbázisát egyrészt Magyarországon nem alkalmazott, vagy nem megfelelő mértékben kifejlődött eljárások termékei, nagyrészt hulladékanyagai adják meg (mint pl. a Röchling-, Lübeck- és Rhenánia-foszfátok esetében), másrészt pedig olyan ásványi termékek, melyek Magyarországon nem lelhetők (pl. kálisó, olivin). A magasabb hőmérsékleten, olvadékkal operáló eljárások bevezetése a magas elektromos energiafogyasztás, illetőleg fűtőolajfelhasználás miatt nem látszik célszerűnek.

Mindezen indokok alapján a kénsav felhasználását nem igénylő eljárások másik csoportját, a nyersfoszfátok salétromsavas feltárásán alapuló módszereket tettük a Nehézvegyipari Kutató Intézet szervetlen kémiai osztályán lefolytatott kísérleti munkánk során beható vizsgálat tárgyává.

III. Nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozása.

A salétromsavas feltárás komoly előnyeként jelentkezik a sav kétszeres kihasználása:

Egyszerre hasznosítjuk aciditását a nyersfoszfát feltárására és nitrátgyökét nitrogén-műtrágya gyártására. Hogy azután ezt a nitrogén-műtrágyát változatlan formában, kálciumnitrátként értékesítjük, vagy más nitrogén-műtrágyává alakítjuk, avagy a foszfát- és nitrogén-műtrágyát együtt, kevert műtrágyaként hozzuk forgalomba, vagy külön-külön, elválasztva őket egymástól, ez a módszer említett lényegén mit sem változtat. A lényeg az, hogy a salétromsav árát a nitrogén-műtrágya előállítási költségeibe tudván be, vegyszer felhasználása nélkül gyártottunk foszfát műtrágyát. Ez a megtakarítás ugyan a foszfát-műtrágyára vonatkoztatva sohasem lehet egyenértékű a feltárásra alkalmazott savszükséglet teljes értékével a salétromsav veszteségek és az előállított nitrogén-műtrágya magasabb gyártási költségei miatt, de mégis igen tetemes összeg.

A salétromsavas feltárási módszereket a feltárás módját tekintve a következő két csoportba sorolhatjuk:

1. Nyersfoszfátok feltárása salétromsavval a szuperfoszfát-gyártáshoz hasonlóan (továbbiakban száraz feltárás).

2. Nyersfoszfátok feltárása salétromsavas oldással (továbbiakban: salétromsavas oldás).

1. A nyersfoszfátok feltárása salétromsavval a szuperfoszfát-gyártáshoz hasonlóan.

A salétromsavas száraz feltárás módszerének lényege, hogy a nyersfoszfát feltárása után a feltárási terméket a szuperfoszfát-gyártáshoz hasonlóan szilárd formában nyeri. A kapott termék együtt tartalmazza a nyers-foszfát P_2O_5 — és a salétromsav nitrogéntartalmát, és így kevert műtrágyának tekinthető. A feltáráshoz 70% körüli töménységű salétromsavat használnak és az eljárás célja nagyrészt vízoldható P_2O_5-t tartalmazó műtrágya előállítása. A feltárásnál a kálciumnitrát mellett főként monokálciumfoszfát keletkezik:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ HNO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ Ca(NO_3)_2 \qquad (4)$$

A teljes feltáródáshoz szükséges salétromsavfelesleg benne marad a feltárt termékben és illékonysága folytán eltávolítása közben erős korróziós hatást fejt ki. Ezenkívül a tárolás alkalmával a termékben visszamaradt salétromsav a nyersfoszfátban lévő organikus anyagokat oxidálhatja, ami nitrogénoxidok képződésére vezet.

Lényeges nehézséget okoz ennél a módszernél az a körülmény is, hogy a keletkező vegyületek könnyen oldódnak és kevéssé hajlamosak a kristályosodásra.

68%-osnál hígabb salétromsavat használva, vagy hulladék salétromsav, víz és nitrogénoxidok alkalmazása esetén szárítás után nyúlós terméket kapunk, mely 40° C alá hűtve kis mennyiségben is csak 1—2 nap alatt szilárdul meg $Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$ keletkezése közben. Ha pedig nagyobb mennyiségben tárolják, úgy a halom belsejében fellépő kristályosodási hő és a rossz hővezetés következtében a termék megszilárdulása csak hetek multán következik be. A megszilárdult massza felesleges víztartalma miatt, már csekély mechanikai igénybevételnél meglágyul és elveszti szórhatóságát.

A nyersfoszfátok salétromsavval történő száraz feltárásának döntő problémája tehát, hogy a feltárt termékből a felesleges vizet eltávolítva raktározható anyagot nyerjünk és a szabad salétromsavat kiküszöböljük. Fenti probléma megoldását többféleképpen kísérelték meg.

Az egyik módszer szerint mészkő, könnyen feltárható foszfát, vagy Thomas-salak hozzáadásával kötik le a szabad savat (32). Ilyen adalékok segítségével elérhető a szabad sav neutralizálása, míg a keletkező kálciumnitrát a fölösleges víz egy részét köti meg. Ez az elgondolás azonban rendszerint a bázikus adalék olyan mennyiségben való alkalmazásánál eredményes, melynél már a monokálciumfoszfát visszamenése elkerülhetetlen, minek következtében a vízoldható P_2O_5-tartalom csökken.

Más módszer szerint vízmentes kálciumnitrátot használnak a nedvesség megkötésére (33), ez azonban egyrészt nem közömbösíti le a szabad salétromsavat, másrészt erősen csökkenti a termék P_2O_5 koncentrációját.

A kálciumnitrát higroszkóposssága, valamint a szabad salétromsav jelenléte okozta nehézségeket úgy is megkísérelték kiküszöbölni, hogy a teljes feltáráshoz szükséges salétromsav mennyiséget felhasználják ugyan, de a salétromsavat két részletben adják a nyers-foszfáthoz (34). A feltárásnak ez a módszere 40—60%-os salétromsavat alkalmaz és a feltáró sav első részének hozzáadása után szárításnak veti alá a terméket. A szárításnál jelentős sav-veszteséggel nem kell számolni, mivel a teljes salétromsav-mennyiségnek csak egy része szerepel a feltárás első fázisában. Szárítás után történik a teljes feltáráshoz szükséges savmennyiség hozzáadása. Irodalmi adatok alapján jól szórható és raktározható, a szuperfoszfáthoz hasonló konzisztenciájú termék nyerhető, amely egyrészt közvetlenül felhasználható, másrészt ammonizálásra is alkalmas.

A salétromsav egy kis részének kénsavval történő helyettesítése ugyancsak célszerűnek látszik nemcsak azért, mivel a foszfát-termék gyorsabb megdermedését eredményezi, hanem azért is, mert a fluor nagyobb mérvű eltávolítását teszi lehetővé és ezenkívül csökkenti a habzást (35).

A száraz feltárással nyert termék ammoniás kezelésére szintén számos módszert dolgoztak ki. E módszerek egy része ammóniagázzal, másik része ammónia és CO_2 eleggyel végzi a feltárásnál nyert termék neutralizációját (36).

Mindezen eljárásoknál előnyösebbnek mutatkozott nyersfoszfátok száraz módszerrel történő salétromsavas feltárására olyan töménységű salétromsav alkalmazása, melynek teljes víztartalma megkötődik a kálciumnitrát kristályosodása alkalmával. Az így nyert plasztikus anyag teljes megszilárdulását a lehűtött és megszilárdult termék hozzáadásával segítik elő. Hátránya ennek a módszernek, hogy egyrészt a feltáró salétromsav koncentrációjának 70% felett kell lenni, ami költségtöbbletet jelent, másrészt, hogy semlegesítő adalékot nem alkalmazván a teljes feltáródáshoz szükséges salétromsavnál kevesebb használható csak fel, minek következtében csak kb. 85%-os P_2O_5-feltáródással lehet számolni. Ezen az elven alapszik a Lonza-féle nitrofoszfát-gyártása.

Lényeges jellemzője az eljárásnak, a salétromsav koncentrációjának pontos betartása, valamint, hogy a lágy és félig folyékony feltárási terméket a késztermék hideg porával keveri össze, majd lyuggatott lemezeken préseli át. Az így nyert terméket ugyancsak porszerű késztermékben fogja fel, azzal elkeveri és így szemcsézi. A granulálás művelete alatt a hőmérséklet a lágyuláspont felett, de a feltárási hőfok alatt van. A lágyulási hőfok alá a hőmérséklet csak a granulálás után süllyed (37).

A Lonza-féle legújabb eljárás a termék konzisztenciájának további javítását úgy kívánja elérni, hogy az összes nitrogén 2—5%-át ammonizálás, vagy ammoniumnitrát segítségével ammónia-nitrogén formájában viszi be a termékbe (38).

2. *Nyersfoszfátok feltárása salétromsavas oldással.*

A nyers-foszfátok salétromsavas feltárásának másik csoportjába azok a módszerek tartoznak, melyek a nyers-foszfát hasznos alkatrészeit oldatba viszik. Ezen a vonalon igen komoly és úttörő munkát végeztek a Szovjetunió különböző műtrágya-kérdésekkel foglalkozó tudományos intézetei. Az első kísérletek a Szovjetunióban 1926-ban kezdődtek meg a Műtrágyázási Tudományos Intézetben (Szamoilov Intézet). Itt részletesen tanulmányozták a hazai apatitok és foszforitok salétromsavval történő feltárásának kémizmusát. Később a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Általános- és Szervetlen Kémiai Intézetében, a Lomonoszov Geokémiai Intézetben és egyéb tudományos intézetekben folyt ebben a témakörben eredményes kutatómunka.

A nyers-foszfátok salétromsavas oldásos feltárása a száraz feltárási módszertől elsősorban abban különbözik, hogy a feltárást hígabb, kb. 50—55%-os salétromsavval végzi. A feltárási oldat a nyers-foszfát P_2O_5 tartalmát foszforsav, míg a feltárásra használt salétromsavat a szabad savfeleslegtől eltekintve $Ca/NO_3/_2$ formájában tartalmazza:

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 15\ HNO_3 = 4\ H_3PO_4 + 3\ HNO_3 + 6\ Ca(NO_3)_2 \qquad (5)$$

Ezen oldat további feldolgozásának lényege a szabad foszforsav közömbösítése, mely megoldható a két műtrágya-komponens szétválasztásával, vagy anélkül.

A feldolgozás menetétől függően nyerhető:

A) részben, vagy egészen vízoldható,
B) ammoncitrátoldható

termék.

A) *Ha vízoldható, vagy részben vízoldható P_2O_5-öt tartalmazó foszfátműtrágya előállítása* a cél, úgy a salétromsavas oldat $Ca/NO_3/_2$ tartalma eltávolítandó.

A $Ca(NO_3)_2$ elválasztása történhet:

a) lecsapással, vagy

b) kikristályosítással.

a) A Ca^{++} leválasztása szulfát formájában lehetséges K-, Na, vagy $(NH_4)_2SO_4$ beadagolásával. Ammónszulfát használata esetén a következő reakció játszódik le:

$$4\,H_3PO_4 + 3\,HNO_3 + 6\,Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2SO_4 = \\ = 4\,H_3PO_4 + 3\,HNO_3 + 12\,NH_4NO_3 + 6\,CaSO_4 \quad (6)$$

A $CaSO_4$ leszűrése után a Ca^{++}-mentes foszforsavas oldat semlegesítésére vízoldható foszfáttermék nyerése céljából ammóniát használnak, amikor az oldat szabad foszforsavjából ammón-foszfát, a feltárásra alkalmazott salétromsav-feleslegből ammónnitrát keletkezik:

$$4\,H_3PO_4 + 12\,NH_4NO_3 + 3\,HNO_3 + 7\,NH_3 = \\ = 4\,NH_4H_2PO_4 + 15\,NH_4NO_3 \quad (7)$$

A keletkező gipsz ismét ammóniumszulfáttá alakítható ammonkarbonátos konverzió segítségével (39):

$$CaSO_4 + 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + \\ + CaCO_3 \quad (8)$$

Ha az ammoniás közömbösítés után káliumkloridot adunk a rendszerhez, bepárlás után hármas (nitrofoszka típusú) műtrágyát kapunk foszfor-, nitrogén- és káliumtartalommal.

b) A $Ca(NO_3)_2$ elválasztása, annak részleges vagy teljes kikristályosításával.

E módszert először az Odda Smeltewerk A/S alkalmazta (40). Mélyhűtéssel, kb. — 15° C-on a kálciumnitrát legnagyobb részét kikristályosította a salétromsavas oldatból. Mivel azonban az Odda-féle eljárás körülményes és drága hűtőgépek használatát teszi szükségessé, olyan lehetőséget kellett keresni, amely a kálciumnitrát kikristályosítását olcsó módszerrel és egyszerűbb technológiával oldja meg.

S. J. Wolfkovics és A. I. Loghinova szovjet akadémikusok voltak azok, akik ezt a módszert részleteiben kidolgozták (41). Rámutattak arra, hogy nem szükséges a Ca^{++} teljes elválasztása az oldatból, mert a kiindulási nyersfoszfátban jelenlevő Ca^{++} mintegy 50%-a hatásosan felhasználható az eljárásban. Fontos jellegzetessége e szovjet módszernek, hogy a kálciumnitrát egy részének kikristályosodását salétromsavas kettőssó formájában a salétromsavas oldat mérsékelt hűtésével + 10° C körüli hőmérsékleten éri el.

$$6\,Ca(NO_3)_2 + 4\,H_3PO_4 + 3\,HNO_3 + 12\,H_2O = \\ = 3\,Ca(NO_3)_2 \cdot 12\,H_2O \cdot HNO_3 + 3\,Ca(NO_3)_2 + \\ + 4\,H_3PO_4 + 2\,HNO_3 \quad (9)$$

A savanyú sót őrölt mészkővel közömbösítik:

$$2[3\,Ca(NO_3)_2 \cdot 12\,H_2O \cdot HNO_3] + 2\,CaCO_3 = \\ = 7\,Ca(NO_3)_2 \cdot 25\,H_2O + CaCO_3 + CO_2 \quad (10)$$

A kálciumnitrát eltávolítása után nyert szüredéket ammóniával semlegesítik a következő reakció szerint:

$$3\,Ca(NO_3)_2 + 4\,H_3PO_4 + 2\,HNO_3 + 10\,NH_3 + \\ + 6\,H_2O = 3\,CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O + (NH_4)_2HPO_4 + \\ + 8\,NH_4NO_3 \quad (11)$$

Semlegesítés után a dikálciumfoszfátot leszűrik, a szüredéket bepárolják, majd a dikálciumfoszfáttal elkeverve granulálják.

E reakciók eredményeképpen a következő termékeket nyerik:

1. Nitrogén-foszfor-műtrágyát, amely főként $CaHPO_4$-ből, NH_4NO_3-ból és mintegy 15—20%-ban $(NH_4)_2HPO_4$-ből áll.

2. Kálciumnitrátot, amely kálciumkarbonát tartalmú. Ez száraz, őrölt mészkővel keverve olyan nitrogén-műtrágyát ad, melynek 11,5%-a nitrogén és 25%-a kálciumoxid.

Szárítás előtt káliumkloridot adva az első termékhez nitrogén-, foszfor- és káliumtartalmú hármas műtrágya is nyerhető.

B) *Ammoncitrátoldható foszfát-műtrágya előállítása.*

Ha a salétromsavas feltárás után nyert foszforsavas oldat közömbösítését olymódon végezzük, hogy az oldat kálciumionokat tartalmaz, ammoncitrátoldható dikálciumfoszfát keletkezik. Dikálciumfoszfát előállítására az irodalom (42, 43) a következő módszereket ajánlja:

a) közömbösítés mésztejjel,

b) közömbösítés mészkő-péppel és

c) közömbösítés ammónkarbonáttal.

A foszforsavas oldatnak mésztejjel való közömbösítésekor a következő reakció játszódik le: (a foszforsavas oldat összetételét az *5.* reakcióegyenlet alapján tüntettük fel).

$$4\,H_3PO_4 + 3\,HNO_3 + 6\,Ca(NO_3)_2 + 5,5\,Ca(OH)_2 = \\ = 4\,CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O + 7,5\,Ca(NO_3)_2 + 3\,H_2O \quad (12)$$

A dikalciumfoszfát a semlegesítés során az oldatból kicsapódik. A csapadékot leszűrve a szüredék kálciumnitrát-műtrágyává dolgozható fel.

Hasonló eredményt kapunk, ha az oldat közömbösítését mészkőpéppel végezzük.

Fenti eljárás szerint tehát elkülönítve nyerünk kétfajta műtrágyát: dikálciumfoszfátot és kálciumnitrátot.

IV. Kísérleti eredmények dikalciumfoszfát előállítására nyersfoszfátok salétromsavas feltárásával

Az alábbiakban a Nehézvegyipari Kutató Intézet Szervetlen kémiai osztályán lefolytatott kísérleti munka néhány eredményéről számolunk be.*

Tekintettel a nyersfoszfátok salétromsavas feltárására alkalmazott és főbb vonásaiban az előzőek során ismertetett eljárások nagy számára és eltérő jellegére, komoly megfontolás tárgyává kellett tennünk, hogy Magyarországos való bevezetésre melyik alternatíva a legalkalmasabb. Célunk az volt, hogy a salétromsavas feltárás általános előnyein

* A kísérleti munkában Tancsa András kutató vegyész, valamint Káldi Pál és Scholtz József, a Vegyipari Egyetem (Veszprém) tanársegédei működtek közre.

túl olyan módszert dolgozunk ki, mely mezőgazdaságunk számára a szuperfoszfátéval azonos hatóképességű foszfátműtrágyát a legjobb konzisztenciában, a legkisebb beruházási költségek és legegyszerűbb gyártási technológia mellett produkál. Ezen szempontokon kívül döntő módon befolyásolta kísérleteink irányát a nyersfoszfát értékes kísérő anyagainak (fluor, ritkaföldfémek) kinyerésére irányuló törekvés, melyre a salétromsavas feltárás — szemben a szuperfoszfát gyártással — megadja a lehetőséget, nagy mértékben növelvén ezzel az eljárással gazdaságosságát.

Az első fejezetekben ismertetett megoldások közül a szuperfoszfát-gyártáshoz hasonló elveket követő száraz módszerek nem elégítik ki az előbbi feltételeket. Bár az így nyert műtrágyák P_2O_5-tartalma nagyrészt vízoldható, mégis súlyos indokok szólnak e módszer bevezetése ellen.

A termék kedvezőtlen konzisztenciája mellett alapvető hátránya ezen eljárásoknak, hogy a salétromsavat kénytelenek 68—70%-os töménységben alkalmazni, ami tetemes nyersanyag-költségtöbbletet jelent.

A melléktermékek kinyerése vonalán szóbanforgó módszerek ugyancsak a szuperfoszfát-gyártással hasonlíthatók össze, ahol a nyersfoszfát fluór-tartalmának 55—60%-a a műtrágyában marad, míg a Kola-foszfát értékes ritkaföldfémei teljes mennyiségben veszendőbe mennek.

Ezen okok miatt választottuk a salétromsavas oldásos megoldást.

Vízoldható foszfátot ezen eljárások közül az Odda és Wolfkovics-féle módszerek (40, 41) eredményeznek, melyek azonban ellentétben állnak a módszer egyszerű technológiájáról és kis beruházási költségeiről kialakított felfogásunkkal. Mindezek szem előtt tartásával a dikalciumfoszfát precipitátgyártás kikísérletezése mellett döntöttünk és lemondtunk a termék vízoldhatóságáról, annál is inkább, mivel a vízoldhatatlan műtrágyák közül különösen a dikalciumfoszfátról alakított ki kedvező véleményt mind a szovjet, mind pedig a nyugati tudomány. Szokolov összehasonlító talajkísérletei az alábbi eredményt hozták (44):

II. táblázat

Foszfát műtrágyák hatóképességének összehasonlítása Szokolov alapján.

Adagolás: 60 kg P_2O_5, 45 kg N (ammonszulfát), 45 kg K_2O

	Terméshozam növekedése q/ha
Szuperfoszfát	38
Kettős szuperfoszfát	39
Dikalciumfoszfát	38
Thomas salak	29
Termofoszfát	27
Foszforitliszt (kétszeres adag)	23

Szokolov (44) és Aszkinázi (45) egyöntetű véleménye a dikalciumfoszfátról, hogy ez a műtrágya „igen jól bevált minden talajra és minden növényre".

A német irodalomban Michael (15) foglalkozott a dikalciumfoszfát és a többi foszfátműtrágyák hatóképességének összehasonlításával ugyancsak hasonló eredménnyel. Gericke véleménye (16) is kedvező: „Hatóképesség tekintetében a dikalciumfoszfát-precipitát nem áll a szuperfoszfát mögött. Minden talajon, minden növényre sikerrel alkalmazható".

Ezen megfontolások alapján kutatómunkánk irányául a következő technológiai menet kidolgozását tűztük ki:

A nyersfoszfát feltárása salétromsavas oldással. Az oldhatatlan maradék eltávolítása, valamint az oldat fluor- és ritkaföldfém-tartalmának kinyerése után a salétromsavas feltárási oldatból fokozatos neutralizációval a foszforsavnak dikálciumfoszfát formájában való lecsapása, majd ennek leszűrése után a szűredék bepárlásával nitrogénműtrágya előállítása.

1. Nyersfoszfátok feltárása salétromsavas oldással.

A kísérleteinknél alkalmazott nyersfoszfátok összetételét a III. táblázatban foglaljuk össze.

III. táblázat

A kísérleteinknél alkalmazott nyersfoszfátok összetétele

	Gafsa		Kola
P_2O_5	29,36%	P_2O_5	39,30%
CaO	48,80%	CaO (inkluzive SrO)	53,10%
R_2O_3	0,77%	Fe_2O_3	0,16%
MgO	1,04%	Al_2O_3	0,74%
SO_3	3,25%	MgO	0,30%
F	4,21%	F	3,32%
CO_2	6,32%	Ritkaföldfém-oxidok	1,00%
org. anyagokból származó izz. veszt.	6,21%	savban oldhatatlan	1,30%
savban oldhatatlan	1,23%		
Összesen:	101,19%	Összesen:	99,22%

A nyersfoszfát apatitja a salétromsavval a következőkép reagál:

$$Ca_{10}(PO_4)_6X_2 + 20\,HNO_3 = 6\,H_3PO_4 + 10\,Ca(NO_3)_2 + 2\,HX \qquad (13)$$

Az apatit oldódása mellett oldatba mennek a nyersfoszfátban található egyéb vegyületek is:

$$(Ca, Mg)\,CO_3 + 2\,HNO_3 = (Ca, Mg)\,(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \qquad (14)$$

A vas és alumínium oldódása csak részlegesen következik be:

$$R_2O_3 + 6\,HNO_3 = 2\,R(NO_3)_3 + 3\,H_2O \qquad (15)$$

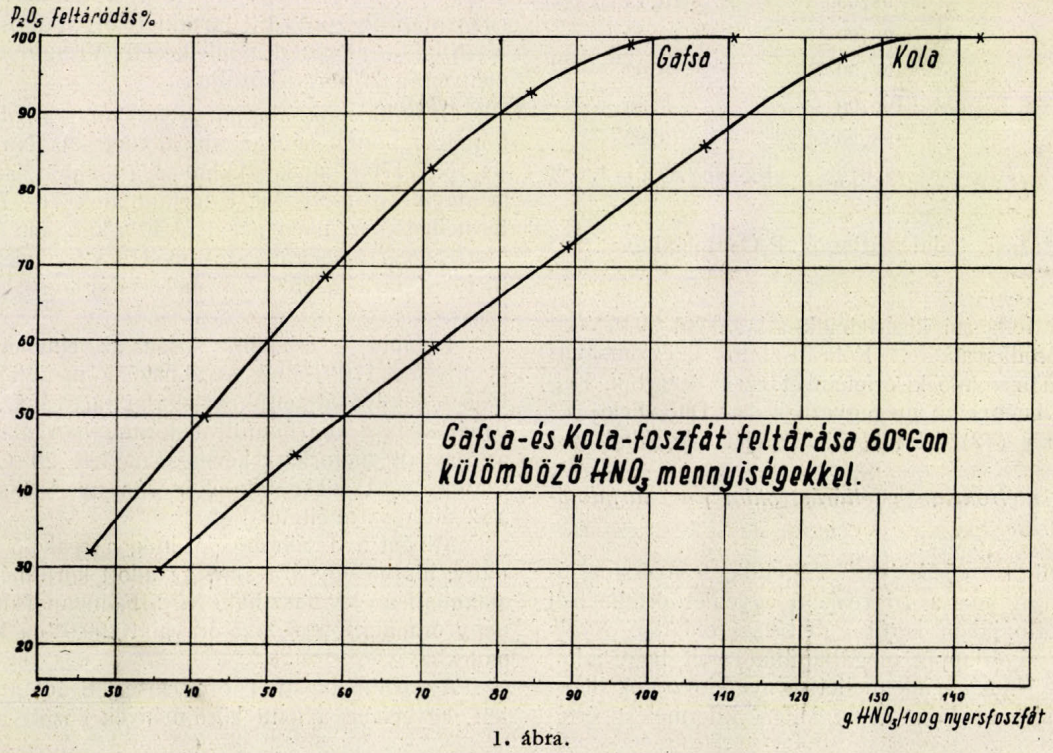
Oldatba jutnak a Kola-foszfát ritkaföldfém-oxidjai is. Az apatit fluor-tartalmának feltáródása a *13* egyenlet értelmében primer formában HF képződése mellett következik be, mely utóbbi a nyersfoszfát SiO_2-tartalmával az alábbiak szerint reagál:

$$6\,HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2\,H_2O \qquad (16)$$

A P_2O_5 feltáródásának tanulmányozására növekvő salétromsav-adagok hatásának tettük ki Gafsa és Kola-foszfátok azonos mennyiségeit. A nyersfoszfátot a megfelelő salétromsav-adagokkal elkevertük, majd Erlenmayer-lombikban a keveréket 4 órán keresztül rázogatás mellett konstans hőmérsékleten tartottuk. A salétromsavat 50%-os töménységben alkalmaztuk. A lombikra a sav betöményedésének elkerülésére visszacsepegő hűtőt szereltünk. A feltárás befejezte után (előkísérleteink szerint 4 órás feltárási időtartam elegendőnek mutatkozott az egyensúlyi állapot elérésére) az iszapos folyadékot Stohmann-lombikba mostuk át és azt vízzel jelig töltve fél órán keresztül forgattuk. Az oldhatatlan maradékot leszűrve a folyadék P_2O_5 tartalmát meghatároztuk. Kísérleteink eredményeit az 1. ábrán szemléltetjük.

tartalma következtében hevesebb volt, mint Kola-flotátummal. Erős habképződés lépett fel, sőt kellemetlen nitrózus gázfejlődés volt észlelhető, ami a Gafsa-foszfát magas organikus anyag-tartalmával hozható összefüggésbe. Igen éles különbségek mutatkoztak a két nyersfoszfát feltárási maradékának szűrésében is. A Kola-foszfát maradéka jól, a Gafsáé igen rosszul szűrődött. Ez a jelenség nemcsak azzal a körülménnyel magyarázható, hogy a Gafsa-foszfát feltárási maradéka több, mint 2,5-szerese a Koláénak (5,5% a 2%-kal szemben), hanem a csapadék konzisztenciája is lényegesen kedvezőtlenebb: csaknem kolloidális finomságú.

Szovjet irodalmi adatok alapján (42) ezért vizsgálat tárgyává tettük a Gafsa-foszfát feltárhatóságát és szűrhetőségét a foszfát 500, 600 és 800° C-os izzítása után. Az izzítás a nyersanyag organikus



1. ábra.

Import nyersanyagról lévén szó, döntő szempontnak tekintettük a nyersfoszfátok P_2O_5-tartalmának lehetőleg tökéletes oldatbavitelét minél kisebb salétromsavfeleslegek alkalmazása mellett. Ezért az 1. ábra görbéinek gyakorlati szempontból fontos 95—100% P_2O_5 feltárási értékek közti szakaszát behatóbb vizsgálat tárgyává tettük. Vizsgálatainkat összekapcsoltuk a feltárás optimális hőfokának és a salétromsavas oldás időtartamának pontos megállapításával. Feltárás közben állandó motorikus keverést alkalmaztunk. Kísérleteink eredményeképpen megállapítottuk, hogy a Kola-foszfát feltárására 130 g HNO_3/100 g nyersfoszfát savmennyiséggel fél órán át tartó 60° C-os kezelés látszik üzemi körülményekre a legmegfelelőbbnek, míg Gafsa-foszfát esetében fenti feltárási időtartam és hőmérséklet mellett az optimális savmennyiség 100 g HNO_3/100 g nyersfoszfát.

Megfigyelhető volt kísérleteinknél, hogy a salétromsav reakciója Gafsa-foszfáttal annak karbonátszennyezőinek a kiégését szolgálja, ami által nemcsak a feltárási maradék jobb szűrhetősége várható, hanem feltárás közben a nitrózus gázfejlődés elmaradása és ezáltal bizonyos mértékig a salétromsav jobb kihasználása is. Kísérleteinket az előzőekben optimálisnak adódó feltárási körülmények közt folytattuk le. A salétromsavat 40, 45 és 50%-os koncentrációban alkalmaztuk.

Vizsgálataink alapján megállapítható volt, hogy a Gafsa-foszfát feltáródásakor a nitrózus gázfejlődés és a feltáratlan maradék szűrhetősége az előizzítás hőfokának emelésével és a sav koncentrációjának csökkenésével javul ugyan, de a körülmények továbbra is lényegesen kedvezőtlenebbek maradnak, mint az előkezelés nélküli Kola-flotátum esetében. Ezen összehasonlítás eredményeként további kísérleteinkben kizárólag Kola-flotátummal foglalkoztunk.

A Kola-flotátum 50%-os salétromsavval nyert feltárási oldatából lehűlés után kalciumnitrát-kiválás következett be, amely azáltal volt megakadályozható,

hogy az előző sarzsi feltárási maradékának ellenáramú mosásából származó koncentráltabb mosóvizet szűrés előtt olyan mennyiségben adtuk a feltárási oldathoz, mintha annak feltárása 45%-os HNO_3-al történt volna. Ilyen körülmények között végzett kísérletsorozatunkból 6 kiragadott feltárás eredményeit a IV. táblázatban foglaljuk össze.

IV. táblázat

Kola-foszfát salétromsavas feltárása elleáramú mosás alkalmazása mellett

Feltárva: 500 g Kola-foszfát 992 cm^3 50%-os salétromsavval.

Sorszám	P_2O_5 feltáródás %-a	Feltárási maradék g
1.	99,90	9,51
2.	98,65	10,13
3.	98,20	10,20
4.	99,50	10,02
5.	100,00	9,30
6.	98,20	9,82
	átlagosan 99,07%	átlagosan 9,83 g = 1,97%

A feltárási oldat átlagos P_2O_5 tartalma: 158 g/liter.

Mivel feltárási kísérleteink átlagaként 99,07%-os P_2O_5 feltáródás adódott, Kola-foszfátok salétromsavas feltárására irányuló kísérleteinket ezzel lezártuk. Feltárási eredményeink megegyeznek a Dubovickij és Seresevszkij (42) által közölt szovjet adatokkal.

2. A salétromsavas feltárási oldat fluor-tartalmának kinyerése.

Miként az előzőekben említettük, a nyersfoszfátok fluor-tartalma a *16* reakció egyenlet értelmében H_2SiF_6 formájában kerül a feltárási oldatba. Nyolc meghatározás alapján megállapítható volt, hogy adott feltárási körülményeink mellett a nyersfoszfátok fluor-tartalmának oldódása 90,6—94,5% kitermelési értékek közt ingadozik, átlagosan 93%-os hatásfokkal történik. A feltárási oldatok átlagos fluor-tartalma 12,7 g F/l-nek adódott.

Szovjet irodalmi adatok alapján (42, 43) az oldatok fluor-tartalmának kinyerése nátriumszilikofluorid formájában látszik célszerűnek. A fennforgó korróziós veszély következtében a nehezen oldható Na_2SiF_6 leválasztása konyhasó beadagolásával nem oldható meg. A módszert ezért nátriumnitrát alkalmazására dolgoztuk ki.

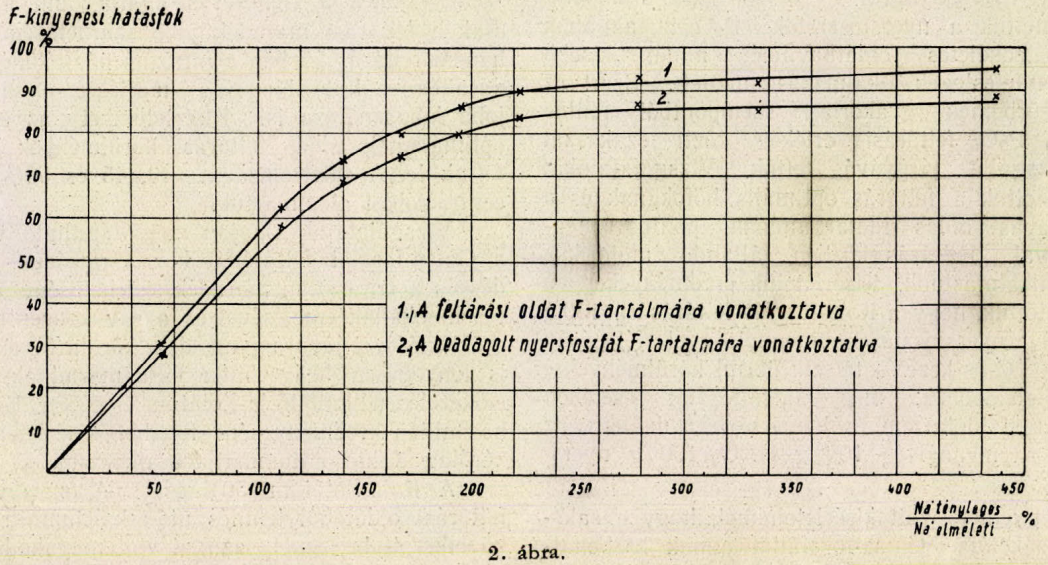
Mindenekelőtt a fluor-kitermelés és a beadagolt Na^+-ion mennyiség közti összefüggés megállapítására folytattunk kísérleteket. A nátriumnitrátot szilárd formában, állandó keverés közben adagoltuk az oldatba, melynek hőmérsékletét 20 C°-on tartottuk. 4 órás reakció-idő után a levált Na_2SiF_6-ot szűrtük és súlyának, valamint F-tartalmának meghatározásával a fluor-kitermelést megállapítottuk. A nyert szilikofluorid szárítás után 58—60% F-t tartalmazott, átlagosan 98,6% Na_2SiF_6-tartalommal rendelkezett. Vizsgálataink eredményeit a 2. ábrán közöljük.

Számításaink alapján a folyamat gazdaságosságának optimumaként a stöchiometrikus Na^+-szükséglet 160—170%-ának alkalmazása adódott, ami által a beadagolt nyersfoszfát F-tartalmának 73—74%-a kitermelhető, szemben azzal a 40%-kal, ami a szuperfoszfát-gyártás során az elméleti kitermelést jelenti, illetőleg azzal a 25%-kal, mely világszerte az átlagot képviseli.

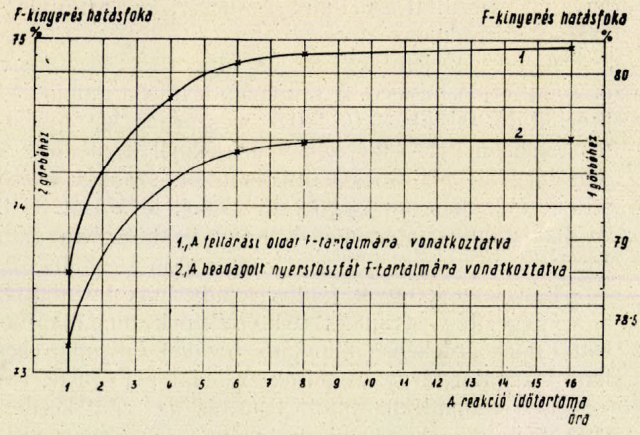
További kísérleteink során az elméleti Na^+-ion mennyiség 170%-ának alkalmazása mellett a reakció időbeli lefolyását tettük vizsgálat tárgyává. A Na-sót ismét szilárd nátriumnitrát formájában alkalmaztuk, a reakciót motorikus keverés mellett 20 C°-on játszatva le. A vizsgálataink során nyert összefüggést a 3. ábra szemlélteti.

Miként a 3. ábrából kitűnik, a reakció sebessége nagy, hiszen egy óra alatt az adott körülmények közt maximálisan leválasztható Na_2SiF_6-mennyiségnek 98,3, négy óra alatt 99,6, hat óra alatt 99,9%-a kerül csapadékba.

A továbbiakban 4 órás kísérleti időtartam mellett, egyébként a fenti körülmények között a feltárási



2. ábra.



3. ábra.

oldat hőfokának befolyását tettük vizsgálat tárgyává. Kísérleteink eredményeit az V. táblázatban közöljük.

V. táblázat

A hőfok befolyása az Na_2SiF_6 leválasztására.

Hőfok C°	F-kitermelés a beadagolt nyersfoszfátra vonatkoztatva	F-kitermelés az oldat F-tartalmára vonatkoztatva
40	63,02%	67,89%
30	68,12%	73,38%
20	74,12%	79,84%

Tekintettel arra a körülményre, hogy a nátriumnitrát előállításának alapanyagát képező alkáliák gyártása Magyarországon csak aránylag kis kapacitással folyik, lehetőséget kellett találnunk a fluortalanítás hazai hulladékanyag felhasználásával történő megoldására. Kísérleteink alapján sósavüzemeink hulladékaként és az eddigiek során nehezen értékesíthető nátriumszulfáttal a salétromsavas feltárási oldat fluor-tartalmának kinyerése az alábbiak szerint végezhető:

A fluormentesített oldat egy részét telített Na_2SO_4 oldattal reagáltatjuk olymódon, hogy a fluormentes oldat $Ca^{\cdot\cdot}$-tartalma a Na_2SO_4-hoz viszonyítva feleslegben legyen:

$$Na_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O = 2\ NaNO_3 + CaSO_4 . 2\ H_2O \qquad (17)$$

A gipszcsapadék leszűrése után nyert oldat a következő feltárási oldatok fluortalanítására alkalmazható. Meg kell állapítanunk, hogy a Na_2SO_4 feloldására alkalmazott víz hígító hatása, úgyszintén kisebb mértékben a $NaNO_3$-nak a gipsz-csapadékból való tökéletlen kimosása következtében a nátriumszilikofluorid kinyerésének hatásfoka alacsonyabb, mint szilárd nátriumnitrát alkalmazása esetében. Ez a különbözet azonban kompenzálható nagyobb Na· mennyiségek alkalmazásával, amit a nátriumszulfát lényegesen alacsonyabb belföldi ára tesz lehetővé. A fluortalanítás ezen módjának lefolytatásához a fluortalan oldat 8%-át szükséges állandó körfolyamatban visszavezetni. Az elgondolás ipari megvalósítása egyedül a gipsz-csapadék előnytelen szűrhetősége miatt lehet kétséges.

Egy újabb megoldás a feltárási oldatból a H_2SiF_6 kinyerésére desztillációt alkalmaz (47).

3. A dikalciumfoszfát-precipitát leválasztása a fluortalanított feltárási oldatból. Precipitálás.

A dikalciumfoszfát-precipitát nem újkeletű műtrágya. Már Grando hirdette 1871-ben végzett talajkísérletei alapján, hogy a növények által ugyanolyan jól felvehető, mint a vízoldható $Ca(H_2PO_4)_2$ (44, 45). Grando nézeteit először a belga Petermann tette magáévá, aki 1877-ben a vízben nem oldható foszfátműtrágyák értékelésére bevezette azok ammonalkalikus ammoncitrát oldatban való oldhatóságának vizsgálatát.

A dikalciumfoszfát-precipitát üzemszerű előállítása 1880-tól Franciaországban indult meg Thomas-salak feltárásával. Pár év múlva, amikor tisztázódott, hogy a Thomas-salak feltárás nélkül is jó műtrágya, rátértek a foszforitok kénsavas, majd sósavas feltárásából származó foszforsavas oldatok dikalciumfoszfáttá való feldolgozására. A termék nem annyira műtrágyázási célokra, hanem inkább takarmány-sóként mint táp-precipitát került forgalomba.

Műtrágyaként nagyobb mennyiségű dikalciumfoszfát-precipitátot a második világháborút megelőző években egyedül a Szovjetunióban gyártottak technikai foszforsavból. Két üzem működött: a voszkreszenszkiji és az aktjubinszki. Szóbanforgó gyárak komoly háborús sérüléseket szenvedtek, azonban Szokolovot idézve (44), „a precipitát üzemek helyreállítása igen kívánatos, mivel ez a műtrágya igen jól bevált minden talajra és minden növényre".

Dubovickij és Seresevszkij (42), valamint Pozin (43) beható részletességgel foglalkoznak a foszforsavból kiinduló dikalciumfoszfát-gyártás technológiájával. Mivel azonban a közölt eredmények salétromsavas feltárási oldatra fenntartás nélkül nem alkalmazhatók, szükségesnek mutatkozott a precipitálás folyamatait adott összetételű feltárási oldatunkra beható vizsgálat tárgyává tenni.

A szovjet irodalom a dikalciumfoszfát leválasztására mészpéppel vagy mészkőiszappal történő közömbösítést ajánl:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 . 2\ H_2O \qquad (18)$$

$$H_3PO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaHPO_4 . 2\ H_2O + CO_2 \qquad (19)$$

A mészkőiszap használatát, dacára annak a biztonságnak, melyet az az oldat túlközömbösítésével és az ezzel járó ammoncitrát-oldhatatlan hidroxilapatit keletkezésével szemben nyújt,

$$10\ CaHPO_4 . 2\ H_2O = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4\ H_3PO_4 \qquad (20)$$

a fellépő erős habzás és a reakció nagymértékű lelassulása miatt nem tartottuk kedvezőnek. Ezért néhány előkísérlet lefolytatása után a mészkőiszappal történő további vizsgálatokat mellőztük.

Ugyanakkor mészpéppel lefolytatott kísérleteink mellett megoldást találtunk az oldat ammoniával való semlegesítésére, oly módon, hogy az NH_3 gáz, vagy NH_4OH oldatok alkalmazásakor — valószínűleg a lokális túllúgosodás hatására — bekövetkező (20

egyenlet) és a szakirodalomban is tárgyalt hidroxilapatit-képződést (41) levegővel felhígított NH_3 gáz használatával küszöböljük ki. Az ammoniával való semlegesítés lehetővé teszi olyan ammonnitrát és kalciumnitrát tartalmú véglúgok előállítását, melyek a dikalciumfoszfát leszűrése után egy $NH_3 + CO_2$-vel történő utókezelés hatására ammonnitrátot eredményeznek végtermékül a higroszkopos és csak nitrát N-t tartalmazó, előnytelenebb kalciumnitrát helyett.

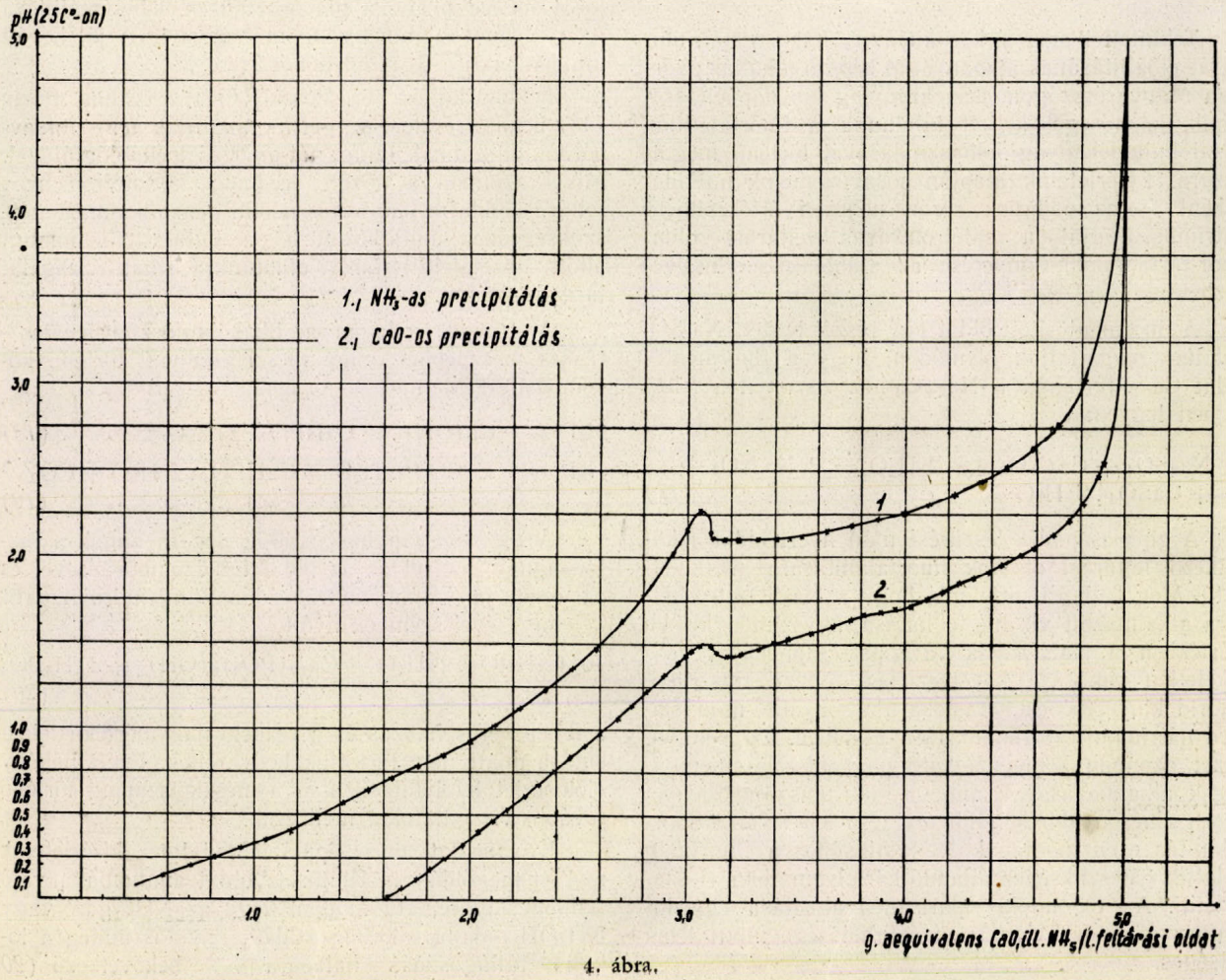
Kísérleteink első lépéseként a fluortalanított feltárási oldat pH-jának változását tettük vizsgálat tárgyává a közömbösítés során. A meszet 10%-os vizes mészpép, az ammoniát 1 : 1 arányú NH_3-levegő gázelegy formájában használtuk. A feltárási oldatot meszes semlegesítésre eredeti koncentrációjában, ammoniás közömbösítésre 1 : 1 arányban vízzel felhígítva alkalmaztuk. Számos jól egyező kísérlet átlageredményeként közöljük a 4. ábrát, mely 1 liter feltárási oldat pH-jának alakulását tünteti fel a közömbösítő anyag beadagolt g. aequivalenseinek a függvényében.

Mind a mészpépes, mind az ammoniás semlegesítési görbe 3,0—3,1 g. aequivalens CaO, ill. NH_3/l feltárási oldat közti szakasza érdekes túltelítési jelenséget mutat, mely kivétel nélkül minden egyes kísérletünknél tapasztalható volt. A jelenség magyarázata késedelmes csapadék-leválásban keresendő, mely hirtelen fogyasztja el a közben felgyűlő közömbösítő anyagot és ezáltal a pH-nak a csúcsértékről való visszaesését eredményezi.

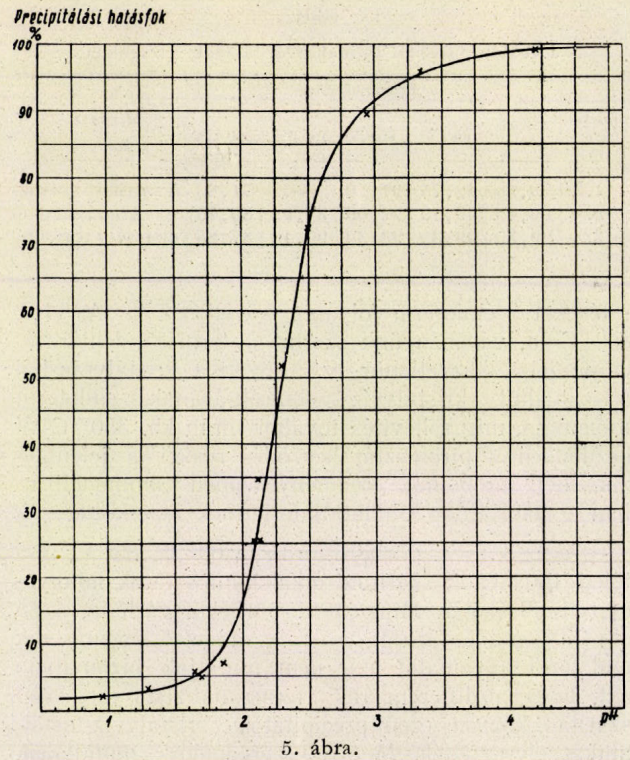
A görbék lefutása szépen kifejezi a foszforsav erős pufferoló hatását. A csapadék leválása ammoniás precipitálásnál pH = 0,7—0,8, mészpépes közömbösítés esetében pH = 0,1 körüli értékeknél kezdődött. A fent tárgyalt pH-csúcs előtti és utáni szakasz eltérő jellege más-más minőségű csapadékok leválását jelzi. A dikalciumfoszfát zömének nagy tisztaságban való lecsapódása közvetlenül a pH-csúcs után kezdődik.

Kísérleteink egyik fontos feladatának tekintettük a semlegesítés optimális pH értékének megállapítását. Ennek érdekében munkánk további folyamán beható vizsgálat tárgyává tettük az oldat pH értéke, valamint a csapadékba jutott P_2O_5 és az oldat kezdeti P_2O_5-tartalma közti viszonyszám, az úgynevezett *precipitálási hatásfok* közti összefüggést. Kísérleteink eredményeit ammóniás semlegesítésre grafikusan az 5. ábrán közöljük.

Mint a diagrammból látható, a precipitálási hatásfok 1 és 2 pH közt csak igen lassan emelkedik: pH = 1,90-nél éri el a 10%-ot, majd innen hirtelen ugrik fel, jelezvén, hogy a dikalciumfoszfát zöme pH = 2—2,6 között válik le. pH = 2,90-ig az oldat P_2O_5-tartalmának 90%-a jut csapadékba. A P_2O_5 leválása pH = 5 körül gyakorlatilag kvantitatívnak vehető.



4. ábra.



5. ábra.

A precipitálás során legelőször az oldatba jutott ritkaföldfémek válnak le foszfát és részben fluorid formájában. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a leválasztás pH értékének kellő beszabályozásával 35—45% ritkaföldfémoxid tartalmú frakció választható le. A termék cérium, lanthán, prazeodim, neodim-tartalmú. A leválasztás hatásfoka és a termék ritkaföldfém-koncentrációja fordított arányban állnak egymással: minél magasabb az előbbi, annál kevésbbé koncentrált a termék. Mindenesetre kísérleteink eredményei — megegyezve a vonatkozó szovjet adatokkal — azt bizonyítják, hogy a feltárt Kola-foszfát súlyának közel 2%-át kitevő ritkaföldfém-csapadék választható le az oldatból 40%-os ritkaföldfémoxid-tartalommal (= 70—80%-os ritkaföldfémkitermelés), ami feltétlenül indokolja, hogy a csapadékot, mint az eljárás igen értékes melléktermékét, a precipitálás frakcionált megoldásával elkülönítve kinyerjük.

A ritkaföldfémekkel egyidejűleg kezdődik meg az oldatban visszamaradt fluor lecsapódása:

$$H_2SiF_6 + 3\ CaO = 3\ CaF_2 + H_2O + SiO_2 \qquad (21)$$

$$H_2SiF_6 + 3\ Ca(NO_3)_2 + 6\ NH_3 + 2\ H_2O =$$

$$= 3\ CaF_2 + SiO_2 + 6\ NH_4NO_3 \qquad (24)$$

Egy fluortalanított és egy fluortalanítás nélküli feltárási oldat ammoniás precipitálása során a különböző pH értékek mellett leváló foszfátcsapadékok fluor-tartalmát a VI. táblázatban hasonlítjuk össze egymással.

A *21* és *22.* reakció értelmében keletkező kalciumfluorid és kovasav kolloidális formában válik le és igen lerontja a csapadék szűrhetőségét. Ez az indok a fluortartalom hasznosítása mellett is igen erősen aláhúzza a fluortalanítás szükségességét.

VI. táblázat

A különböző pH értékeknél leválasztott precipitátok fluortartalma

Fluortalanítás nélkül		Előzes fluortalanítás után	
pH	F %	pH	F %
1,3	12,90	1,1	1,48
1,8	15,00	1,7	11,90
2,3	6,59	2,0	1,61
2,7	0,86	3,5	0,16
4,4	0,02		

A P_2O_5-nek ritkaföldfém foszfátok formájában történő leválása adja meg az első frakciók igen gyenge ammoncitrát oldhatóságának (30—60%) magyarázatát, melyben szerepe lehet a fluortartalom részben fluor-apatitként történő kiválásának is, amire Rathje kísérletei alapján megvan a lehetőség. A kb. 1,95 pH értéken túl leváló frakciók citrátoldhatósága 99% felett van, kivéve a túllúgosítottakét, melyek a hidroxil-apatit képződése miatt gyengébb minőségűek.

Néhány fluor-tartalmú és fluormentesített oldatból készült mésztejes, illetőleg ammoniás semlegesítéssel nyert precipitát ammoncitrátoldhatóságának összehasonlítását adjuk meg a VII., illetőleg VIII. táblázatban, melyek alapján megállapítható egyrészt a fluortalanított oldatokból nyert termékek jobb minősége, másrészt pedig az ammoniával leválasztott dikalciumfoszfátok magasabb citrátoldhatósága.

VII. táblázat

Mészképes közömbösítéssel leválasztott disalciumfoszfátok ammoncitratoldhatóságának összehasonlítása

	F-tartalmú oldatból				F-mentes oldatból			
Sorszám	pH	Hőfok C°	Oldhatóság %	Sorszám	pH	Hőfok C°	Oldhatóság
1.	4,13	40	84,75	1.	4,01	40	93,20
2.	4,16	40	87,00	2.	4,10	40	90,80
3.	4,61	40	89,30	3.	4,10	40	88,80
4.	5,48	40	85,30	4.	5,13	40	90,50
5.	5,50	40	85,00	5.	5,43	40	91,75
6.	5,75	40	88,80	6.	5,75	40	88,20
	átlagosan		86,69%		átlagosan		90,54%

VIII. táblázat

Ammoniás közömbösítéssel leválasztott dikalciumfoszfátos ammoncitrátoldhatóságának összehsonlítása

	F-tartalmú oldatból				F-mentes oldatból		
Sorszám	pH	Hőfok C°	Oldhatóság %	Sorszám	pH	Hőfok C°	Oldhtóság %
1.	3,02	40	97,50	1.	3,85	40	99,70
2.	3,10	40	98,50	2.	4,02	40	99,30
3.	3,30	40	94,29	3.	4,04	40	98,20
4.	4,35	40	88,80	4.	4,10	40	84,30
5.	5,62	40	82,50	5.	4,10	40	96,60
6.	6,70	40	91,53	6.	4,23	40	99,40
	átlagosan		90,52%		átlagosan		96,25%

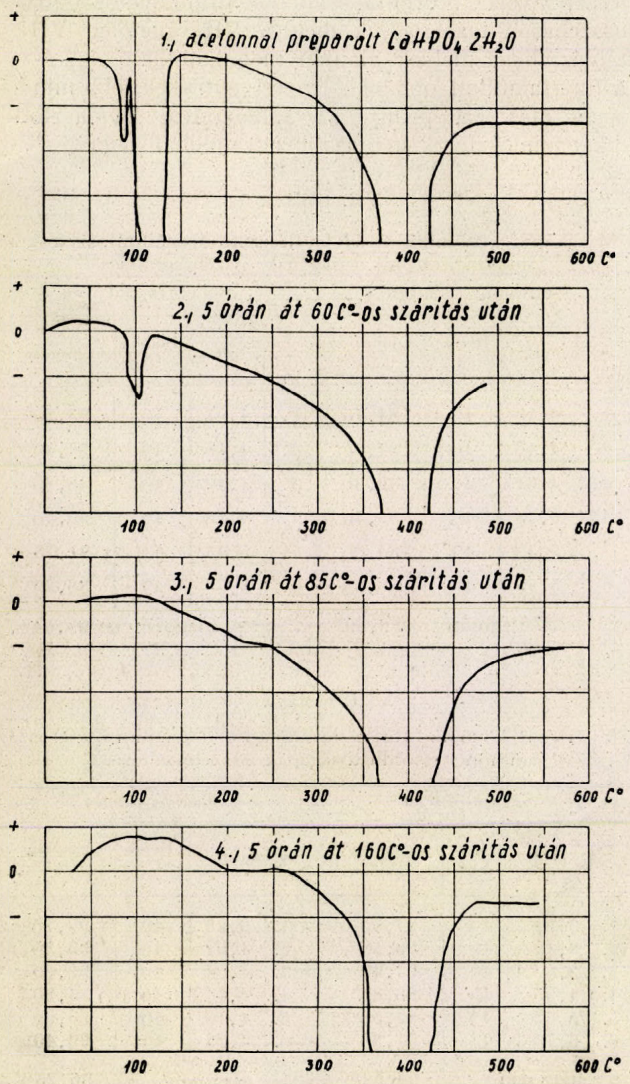
4. A dikalciumfoszfát-precipität szárítása.

A szűrőről lekerülő 30—50% tapadó nedvességet tartalmazó precipität szárítása kényes művelet. Irodalmi adatok rámutatnak arra a tényre, hogy szárítás közben a hőmérséklettől függően kisebb-nagyobb mértékben az ammoncitrátoldhatóság leromlik. Ezen tény oka a $CaHPO_4 . 2\ H_2O$ kristálystruktúrájának megváltozása a vegyület dehidratációja révén, amely folyamat 100 C°-on pl. 70—75%-ban lejátszódik az ammoncitrátoldhatóságnak az eredeti érték 75%-ára való visszaesését eredményezvén (42, 43).

Gyakorlati vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a szárítás legkedvezőbb hőmérséklete 60 C°, amely fölé a szárítóból távozó precipität hőmérséklete lehetőleg ne emelkedjék. Vizsgálataink néhány eredményét a IX. táblázatban közöljük.

Munkánk további szakaszában a precipität dehidratációjának elmélyedőbb kivizsgálását határoztuk el a differenciális termoanalízis módszerének alkalmazásával. Első ilyen irányú eredményeinket a 6. ábrán közöljük.

Miként az 1. görbe mutatja, az acetonnal kipreparált $CaHPO_4 . 2\ H_2O$ összetételű termék melegítésekor 3 endoterm folyamat következik be. Az első, 80° C-on, véleményünk szerint a termék dehidratációját jelzi, közvetlenül ezt követi a kristályrácsból felszabadult kristályvíz elpárolgásának endoterm folyamata, míg a hevítés további során kb. 350° C-tól kezdődően a pirofoszfát képződés reakciója jelentkezik, mely utóbbinak eredményeképpen ammoncitrátban gyakorlatilag oldhatatlan termék keletkezik.



6. ábra.

IX. táblázat

Dikalciumfoszfát-minták szárításának vizsgálata

Sorszám	Ammoncitrátoldhatóság					Megjegyzés
	Szárítás előtt	60 C°	80 C°	100 C°	200 C°	
1.	93,20	92,75	91,20	—	71,80	A szárítás a szórható konzisztencia eléréséig történt
2.	99,40	99,29	92,00	87,90	80,40	
3.	99,30	99,30	93,30	90,40	87,85	

A 2., 3. és 4. görbe öt órán át 60° C, 85° C, illetőleg 160° C-on szárított dikalciumfoszfátok hőfolyamatait ábrázolja. Mint az 1. görbéből várható, a 85 és 160°-on előszárított termékek az első és második endoterm folyamatot már nem mutatják, bizonyítván azt, hogy a differenciális termoanalízist megelőző szárítás közben ezen precipitátok kristályvíz-tartalmukat elvesztették. Meglepő eredmény mutatkozik azonban a második görbénél. A dehidratáció endoterm folyamata a görbén teljesen hiányzik, sőt a felszabadult kristályvíz elpárolgása is csak csökkentett mértékben jelentkezik. Ez a körülmény azt bizonyítja, hogy a dehidratációs folyamatnak az 1. görbe alapján megállapított kezdete (80° C) nem független a melegítés egyéb körülményeitől, hiszen a 2. görbe tanulsága szerint, alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszódhat kisebb-nagyobb mértékben, ha a szárítás ideje hosszabb.

5. Megoldandó feladatok a technológia javításával kapcsolatban.

1950 és 1951 első félévében a Nehézvegyipari Kutató Intézet Szervetlen Kémiai osztályán kidolgozott eljárást 1951 augusztusától kezdődően kisüzemi méretben kísérleti üzemben tettük vizsgálat tárgyává. A szeptember végéig legyártott kb. 50 q termékkel az Agrokémiai Intézet az ország különböző vidékein beható műtrágyázási kísérleteket folytat.

A termék ammoncitrátoldhatósága kisüzemi méretben is a várakozásnak megfelelő volt. Ugyancsak kedvezően alakultak a kitermelési adatok is. Nehézségek mutatkoztak azonban a csapadékok (Na_2SiF_6, ritkaföldfémfoszfátok, precipität) szűrhetőségében, valamint a vákuum-szűrőről lekerülő dikalciumfoszfát szárításában, annak 50—70% tapadónedvesség-tartalma és így kedvezőtlen konzisztenciája miatt. Feltétlenül szükséges, hogy a kérdést alapos laboratóriumi és kisüzemi kísérletekkel a precipität-gyártás ipari megvalósítása érdekében munkánk további során megoldjuk.

Szükségesnek látszik a módszer gazdaságosságának fokozására, hogy a precipität ammonnitrát-kalciumnitrát tartalmú szűredéke az eddiginél koncentráltabb formában keletkezzék és álljon a további feldolgozás rendelkezésére. Ezt a kérdést a precipität

szűredékének recirkulációjával kívánjuk megoldani oly módon, hogy azt víz helyett alkalmaznánk a fluortalanított feltárási oldat precipitálás előtti hígítására. Mint erről előkísérleteinkben meggyőződtünk, ez az eljárás a precipitálásnak az eddigi körülményektől eltérő megoldását teszi szükségessé, melynek kikísérletezése soronkövetkező feladataink egyike lesz.

Összefoglalás

I. A szulfidos ércek hiánya Magyarországon szükségessé teszi olyan foszfátműtrágya-gyártási eljárások bevezetésének vizsgálatát, melyek kénsav felhasználása nélkül érik el a nyersfoszfátok feltárását. Szóbanforgó eljárások egyik része a nyersfoszfátok különböző kemikáliákkal történő magashőfokú kezelésével, másik része salétromsavas feltárásával eredményez növények által felvehető foszfátvegyületeket.

II. Összefoglaljuk a különböző termofoszfátgyártási eljárásokat (Rhenánia, Lübeck, Röchling, káli-termofoszfát, Uniwapo-foszfát stb.).

Az ismertetett módszerek nyersanyagbázisát egyrészt Magyarországon nem alkalmazott, vagy nem megfelelő mértékben kifejlődött ipari eljárások termékei, főkép hulladékanyagai, másrészt Magyarországon nem lelhető ásványi termékek adják meg. Ezért a Nehézvegyipari Kutató Intézet kísérleti munka tárgyává a salétromsavas feltárási módszereket tette.

III. A továbbiakban a különböző salétromsavas eljárások összehasonlítását és kiértékelését adjuk, melynek alapján a dikalciumfoszfát-gyártás kikísérletezését találtuk célszerűnek.

IV. Összefoglaljuk a Nehézvegyipari Kutató Intézet Szervetlen kémiai osztályán lefolytatott kísérletek néhány eredményét. Ennek során tárgyaljuk:

1. A Kola-flotátum salétromsavas oldását. Ismertetjük a feltáródás mértéke, valamint a salétromsav mennyisége közti összefüggéseket. A kísérletek alapján 60° C-os hőmérséklet fél óra feltárási időtartam és 130 g HNO_3/100 g Kola-foszfát savadagolás mellett a flotátum P_2O_5-tartalmának 99%-a jut oldatba.

2. A salétromsavas oldat fluór-tartalmának kinyerését. A nyersfoszfát fluor-tartalma feltárási körülményeink közt átlagosan 93%-os hatásfokkal kerül H_2SiF_6 formájában oldatba, ahonnan nátriumsó beadagolásával Na_2SiF_6 formájában 73%-a nyerhető ki gazdaságosan. Ismertetjük a nátriumszilikofluoridleválasztás hatásfoka és a beadagolt Na^+-ion mennyisége közti összefüggéseket, valamint az importsódából származó nátriumnitrát nátriumszulfáttal való helyettesítésére kidolgozott eljárásunkat.

3. A dikalciumfoszfát leválasztását a fluórtalanított feltárási oldatból. Ismertetjük a mészkővel, oltott mésszel történő precipitálás módszereit, valamint az ammóniás közömbösítésre kidolgozott eljárásunkat, amely nagyipari megvalósításra az előbbieknél kedvezőbbnek mutatkozik. Tárgyaljuk az oldat pH-jának változását a precipitálás során. Megállapítható, hogy a dikalciumfoszfát zömének nagy tisztaságban való leválása adott körülmények közt pH = 1,95-nél kezdődik és pH = 4,5-nél 99%-os hatásfokkal befejezhető. Frakcionált precipitálással az oldatba jutott ritkaföldfémek foszfát formájában kinyerhetők.

4. A dikalciumfoszfát dehidratációjának vizsgálata differenciális termoanalízissel. A citrátoldhatóság lényeges csökkenése nélkül a szárítás 60° C-on oldható meg.

5. Megoldandó feladatok a technológia javításával kapcsolatban.

IRODALOM

1. T. P. Unanjánc: Mineralnüe udobrenja sztatisztiçeszkij szpravocsnik po zarubezsnüni sztranam.
2. Angew. Chem. 61, 245 (1949).
3. Mitteil. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch. 14, Abh. 198. (1932).
   Z. phisikal. Chem. A. 158, 422 (1932).
   Z. anorg. Chem. 206, 227 (1932).
4. Z. Elektrochem. 38, 578 (1932).
5. Z. Elektrochem. 38, 158 (1932).
6. Z Elektrochem. 39, 959 (1933).
7. Phosphorsäure 3, 129 (1933).
   Archiv. f. Eisenhüttenwesen 7, 7 (1933).
   Stahl u. Eisen 63, 21 (1943).
8. Z. anorg. Chem. 256, 253 (1948).
9. Z. anorg. Chem. 230, 1 (1936), u. a. 237, 49 (1938), u. a. 240, 40 (1938).
10. Ind. Eng. Chem. 23, 1413 (1931), Ber. dtsch. Chem. Ges. 74, 349 (1941).
11. Journal. Phys. Chem. 46, 747 (1942).
    Z. Pflanzenernährung 142 (1949).
12. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 25, 34 (1941), u. a. 16, 210 (1940).
13. Z. Pflanzenernährung 40, 237 (1948).
14. Phosphorsäure 8/9, 105 (1939—40).
15. Forschungsdienst 8, 487 (1939).
16. Gericke: Analitische Chemie der Düngemittel (1949).
17. BIOS Final Report Nr. 94.
18. Jacob: Die Chemie der Düngemittel (1949).
19. BIOS Final Report Nr. 107.
20. Angew. Chem. B. 19, 70 (1948).
21. Stahl u. Eisen 59, 662 (1939).
22. Ind. Eng. Chem. 26. 406 (1934).
23. Ind. Eng. Chem. 27, 88 (1935).
24. Ind. Eng. Chem. 27, 205 (1935).
25. Z. anorg. Chem. 241, 107 (1939).
26. Ind. Eng. Chem. 29, 766 (1937).
27. Ind. Eng. Chem. 34, 40 (1942).
28. Ind. Eng. Chem. 38, 1208 (1946).
29. Ind. Eng. Chem. 35, 774 (1943).
30. Chem. Eng. 103 (1949).
31. Chemiker Ztg. 64, 22 (1940).
    DRP 101,205, DRP 167,246, DRP 170,353, DRP 258,790, DRP 282,461, DRP 347,701, DRP 401,843, DRP 413,729, DRP 699,313, DRP 702,387, DRP 712,557, DRP 740,368, DRP 740,411, DRP 740,413, Schw. Pat. 91,881, Schw. Pat. 95,667, U. S. Pat. 721,489, U. S. Pat. 1,578,339.
32. DRP 389,754, Engl. P. 146,097, Schw. P. 86,567, DRP 392,952, DRP 715,823.
33. DRP 217,309, Schw. P. 43,323.
34. DRP 734,900.
35. DRP 629,899, DRP 440,001.
36. Schw. P. 84,449, DRP 680,101, DRP 332,115, DRP 724,726.
37. Schw. P. 250,380, Schw. P. 251,401.
38. Schw. P. 255,419.
39. Eng. P. 275,843.
40. F. P. 682,423, DRP 641,761.
41. Compt. Rend. Acad. Sci. (C. C. C. P.) 53, 725 (1946).
42. A. M. Dubovickij, A. I. Seresevszkij: Technologija mineralnüh udobrenij (1947).
43. M. E. Pozin: Technologija mineralnüh szolej (1949).
44. A. V. Szokolov: Agrochimija foszfora (1950).
45. D. L. Aszkinazi: Foszfátnüj rezsim i izvesztkovanije sz kiszloj reakciej (1949).
46. Uszpehi chimii 462 (1949).
47. Holl. P. 56983.

Víz összeskeménységének titrimetrikus meghatározása dinátriumetiléndiamin-tetraacetát oldattal

APOR DÉNES*

A víz összeskeménységének meghatározására a legelterjedtebben a Wartha—Pfeiffer-féle és a szappanoldatos (Clark, Boutron—Boudet, Blacher) eljárások használatosak. Ezek közül a Wartha—Pfeiffer-féle eljárás pontossága mintegy 0,2 n. k.°, míg a szappanoldatos módszereké 0,1—1,0 n. k.°. Lágyított vizek maradékkeménységének meghatározására technikai vizsgálatok során általában a leggyorsabban elvégezhető szappanos eljárások valamelyikét használják. Az egyszerűségben és gyorsaságban mutatkozó előnyökkel szemben azonban a szappanos eljárások sok tekintetben kifogásolhatók. A szappanoldatos meghatározás nem a vizsgált víz keménységének valódi értékét szolgáltatja, mert a víz szappanroncsoló képessége nem feltétlenül a kalcium- és magnéziumsók mennyiségének függvénye. A keménységet okozó kalcium- és magnéziumsók mennyiségén túlmenően az eredményt a víz vas-, alumínium- és mangántartalma is növeli. Hasonlóképpen az oldott szénsav is mint keménységet okozó tényező jelentkezik. Az eredmény pontossága szempontjából nem közömbös a vízminta hőmérséklete, a keménységet kísérő egyéb sók minősége és mennyisége, de még a víz kalcium- és magnéziumsótartalmának aránya sem.

E hátrányok fokozottan jelentkeznek kezelt vizek maradékkeménységének vizsgálatánál, mint ezt az ioncserélőkkel lágyított vizek keménység meghatározásánál tapasztaltuk. A permutittal kezelt vizek vizsgálata során a vízelemzőnek olyan eljárásra van szüksége, amellyel az elérhető pontosság szükség esetén 0,01 n. k.° nagyságrendű a 0,0—1,0 n. k.° értékközben.

Az alábbiakban az érdekeltek segítségére olyan már kidolgozott, általunk is megelégedéssel alkalmazott eljárást kívánunk ismertetni, mely gyorsaságban és egyszerűségben a szappanos titrálással egyenértékű, pontosság szempontjából pedig azt messze felülmúlja.

Schwarzenbach és munkatársai a zürichi egyetemen a földkáli- és egyéb fémeknek aminopolikarboxilsavakkal, többek között iminotriecetsavval és etiléndiamin-tetraecetsavval alkotott komplex vegyületeit vizsgálva megállapították, hogy e komplex vegyületek vizes oldatai nagyon gyengén ionizáltak.[1] Az említett komplex vegyületeknek ez a tulajdonsága az alapja a kalcium és magnézium, továbbá más kétvegyértékű fémek kolorimetrikus meghatározásának. Az etiléndiamin-tetraecetsav és annak dinátrium sója komplex vegyületet alkot a vízben oldott kalcium és magnézium ionokkal, ennek következtében a víz vezetőképessége csökken. A titrálás végpontját kezdetben vezetőképesség méréssel állapították meg, később Biedermann és Schwarzenbach[2] az eriokromfeketét (Eriochrom schwarz T) alkalmazták indikátorként. Az eriokromfekete a magnézium ionokkal gyengén ionizált vörös színű vízben oldható vegyületet alkot, de ha magnézium nincs jelen, az oldat színe tiszta égszínkék. A titrálás folyamán az etiléndiamin-tetraecetsav először a szabad kalcium ionokat, majd a szabad magnézium ionokat köti meg, végül a festék-magnézium komplex vegyületből a magnéziumot elvonja, ezt a festék pirosból kékbe való színátcsapása jelzi. A festékkel a kalcium is alkot színes komplex vegyületet, azonban ez kevéssé állandó. Tiszta kalciumoldatot titrálva az indikátor működése nem megfelelő. A magnézium ionok jelenléte tehát feltétlenül szükséges, e célból a titráló oldathoz adunk magnéziumsót. A titrálást legkedvezőbben akkor végezhetjük, ha a minta pH értéke 10, kisebb pH esetében nem keletkezik piros színű magnézium-festék-komplex. A minta szükséges pH értéke könnyen beállítható az alább említett puffer-oldat segítségével.

Az eredetileg Schwarzenbach által leírt eljárást többen módosították, különösen a zavaró ionok hatásának kiküszöbölése érdekében.[3] Munkánk során a Betz és Noll[4] által ajánlott eljárást követtük, és az eredmények a várakozásnak megfeleltek. Az említett szerzők a szükséges kémszereket az alábbiakban adják meg:

1. Puffer-oldat:

a) 40 g p. a. nátriumtetraborátot ($Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$) feloldunk kb. 800 ml desztillált vízben.

b) 100 ml desztillált vízben feloldunk 10 g p. a. nátriumhidroxidot és 5 g nátriumszulfidot.

Lehűlés után a két oldatot összeöntjük és desztillált vízzel 1 literre kiegészítjük. Használaton kívül ledugaszolt üvegben tartjuk.

2. Keménység titráló oldat:

3,6 g dinátriumetiléndiamin-tetraacetátot feloldunk mintegy 800 ml desztillált vízben, hozzáadunk 0,77 g p. a. nátriumhidroxidot és 0,1 g magnéziumkloridot ($MgCl_2 . 6H_2O$). Ismert töménységű magnéziumszulfát oldat segítségével beállítjuk úgy, hogy 1 ml titráló oldat 0,5 mg kalciumoxidnak feleljen meg.

3. Indikátor oldat:

30 ml desztillált vízhez 1 ml normál nátriumkarbonát oldatot adunk. Ebben feloldunk 1 g p. a. eriokromfeketét és kiegészítjük 100 ml-re 99%-os izopropilalkohollal.

A meghatározás módja.

Fehér porceláncsészébe 50 ml víz-mintát mérünk. Hozzáadunk 0,5 ml puffer-oldatot és összekeverjük. Hozzáadunk 4—6 csepp indikátor oldatot és elkeverjük. Ha keménység van jelen, a minta piros színű lesz.

A titráló oldatot büretából folyamatos keverés közben lassan adjuk a mintához. A titrálás végpontját elértük, ha az oldat színe pirosból kékbe csap át.

Közeledve a titrálás végpontjához, a minta színe kékes árnyalatú lesz, de még határozott piros színárnyalat is észlelhető. A titrálás akkor fejeződik be,

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém.

ha a piros színárnyalat teljesen eltűnik, további titráló-oldat hozzáadása semilyen színváltozást nem okoz.

Ismeretlen keménységű mintát titrálva a titráló-oldatot lassan kell adagolni, mert a színátcsapás gyors és éles. Sorozat-munkánál ajánlatos ugyancsak 50 ml mintából kiindulni, de abból csak 40—45 ml-t mérünk a porceláncsészébe. A puffer-oldat és az indikátor-oldat hozzáadása után a titrálást gyorsan elvégezhetjük, és ekkor adjuk hozzá a minta fennmaradó részét, mire az egész minta színe újra piros lesz. A titrálást ezután a végső átcsapás eléréséig lassan végezzük. Ha 50 ml mintából indultunk ki, a fogyott titráló-oldat ml-einek száma megadja a minta keménységét n. k.°-ban.

A meghatározást zavaró ionok.

Az alábbi táblázatban feltüntetjük a meghatározást zavaró ionoknak azt a legnagyobb mennyiségét, melynek jelenlétében a színátcsapás még megfelelő.

Ion		Eltürhető mennyiség mg/
Réz	(Cu^{++})	10
Vas	(Fe^{+++})	20
Vas	(Fe^{++})	20
Cink	(Zn^{++})	10
Ólom	(Pb^{++})	10
Ón	(Sn^{+++})	10
Ón	(Sn^{++})	10
Aluminium	(Al^{+++})	10
Klorid	(Cl^{-})	10 000
Szulfát	(SO_4^{--})	10 000
Szulfit	(SO_3^{--})	500
Kromát	(CrO_4^{--})	500
Foszfát	(PO_4^{---})	100
Nitrit	(NO_2^{-})	500
Nitrát	(NO_3^{-})	500
Karbonát	(CO_3^{--})	1000
Szilikát	(SiO_2^{--})	200
Szabad ásványi sav	(HCl)	100
Tannin		200

Polifoszfátok 25 mg/l koncentrációban nem okoznak zavart, de 50 mg/l esetén a kapott értékek kissé alacsonyak. A nátriumhidroxid 300 mg/l-nél nagyobb koncentrációban a színátcsapást zavarja, de a minta felhígításával a zavarás kiküszöbölhető. A mangán 1 mg/l mennyiségben nem zavarja a meghatározást. Ennél nagyobb mennyiség a talált keménység értékét növeli. A minta hőmérséklete 10 és 40 C° között a meghatározást nem befolyásolja.

Határozott előnye az eljárásnak, hogy a zavaró ionok hatását a minta kellő felhígításával a legtöbb esetben kiküszöbölhetjük. Összeskeménység meghatározás esetén teljesen közömbös, hogy a kalcium és a magnézium milyen arányban okozza a keménységet. A szokásos töménységű titráló-oldattal 70 n. k.°-os minta is titrálható hígítás nélkül. Nagyobb töménységű titráló-oldattal (1 ml = 3 mg CaO) hígítás nélkül titrálható minta keménységének felső határa 110 n. k.°. Kis keménységű vizek (0,0—0,1 n. k.°) 0,005 n. k.° pontossággal titrálhatók, ha 100 ml mintából indulunk ki, és 1 ml puffer-oldatot alkalmazunk 7—9 csepp indikátor-oldattal. A titrálás színátcsapása legjobban nappali világításnál figyelhető meg, villanyvilágításnál a végső kék szín szürkésnek mutatkozik. A titrálás érzékenységére jellemző, hogy ilyen kis keménységű vizeknél alkalmazva, az eredményt növeli az előzetes leszűréskor a szűrőpapírból, továbbá a mintavevő üvegből kioldott keménység is.[5]

Az eljárás alkalmas nemcsak az összeskeménység meghatározására, hanem a kalcium és a magnézium elválasztására is.[6] A kalciumot a kemény vízből kalciumoxalát csapadék alakjában választjuk le, és a szüredékből a magnéziumot titrálással határozzuk meg. A kalcium mennyiségét kiszámíthatjuk, ha az összeskeménység értékéből a magnéziumkeménység értékét levonjuk.

Összefoglalás:

A víz összeskeménysége, továbbá a kalcium- vagy magnéziumtartalma gyorsan és pontosan meghatározható kolorimetrikus titrálással. A titráló-oldat dinátriumtetiléndiamin-tetraacetát vizes oldata, az indikátor eriokromofekete izopropilalkoholos oldata. A meghatározásra legkedvezőbb, ha a minta pH értéke 10, mely megfelelő puffer-oldattal beállítható. Nagyon kemény vizek is titrálhatók a szokásos töménységű titráló-oldattal a vízminta hígítása nélkül, a súlyszerinti elemzéshez viszonyítva 2% megközelítéssel. A minta nagyobb mennyiségű konyhasó-tartalma vagy hőmérsékletének változása az eredményt nem befolyásolja. Egyéb kétvegyértékű fém, továbbá réz és vas jelenléte a színátcsapást zavarja, de ez kiküszöbölhető megfelelő puffer-oldat alkalmazásával és a minta felhígításával. Az eljárás csekély módosítással rendkívül érzékeny és pontos kiskeménységű vizek meghatározásánál. A kalcium és a magnézium az összeskeménység meghatározására alkalmazott oldatokkal külön-külön is meghatározható, ha az eljárást összekapcsoljuk a kalcium oxalátos leválasztásával. A meghatározáshoz szükséges oldatok nyolc hónapos állás után is használhatók.

A fentiekben ismertetett eljárást a Nehézvegyipari Kutató Intézet laboratóriumában ioncserélővel lágyított városi víz keménységének meghatározására hosszabb ideje megelégedéssel alkalmazzuk.

E helyütt is köszönetet mondunk a Gyógyszeripari Kutató Intézetnek, továbbá a Magyar Vegyiművek Vállalatnak a dinátriumetiléndiamin-tetraacetát, illetve az eriokromfekete rendelkezésünkre bocsátásáért.

IRODALOM

[1] Schwarzenbach, G., Helv. Chim. Acta
28, 828, 1133, (1945)
29. 364, 811, (1946)
30, 1303, 1798, (1947)
31, 331, 456, 459, 678, 1029, (1948)
32, 839, 1046, 1175, 1314, 1484, 1543, 1682, (1949)
[2] Biedermann, W. és Schwarzenbach, G., Chimia (Svájc) *2,* 56 (1948).
[3] Diehl, H., Goetz, A. és Hach, C., J. Am. Water Works Ass. *42,* 40 (1950).
[4] Betz, J. D. és Noll, C. A., J. Am. Water Works Ass. *42,* 49 (1950)
[5] Betz, J. D. és Noll, C. A., J. Am. Water Works Ass. *42,* 749 (1950).
[6] Rossum, J. R. és Villaruz, Water & Sewage Wks. *86,* 391 (1949).

Műszaki szemle

Műgumiipar fejlődése Németországban II*

c) A vinil komponens hatása

abban nyilvánul meg, hogy előmozdítja az egyenes, oldalláncmentes fonalmolekulák kialakulását. A butadién ugyanis fenyőágakhoz hasonló makromolekula-szerkezetet ad. A vinil komponens koncentrációjának emelkedésével csökken a termék nyujthatósága és plasztikussága nő. A fizikai tulajdonságok egyébként függetlenek a vinil komponens kémiai összetételétől. Lényeges azonban, hogy a vinil-vegyületek a makromolekulában egyenlő távolságokban épüljenek be, erre csak olyan vinil-vegyületek képesek, amlyeknek a kettős kötése — α — helyettesítéssel fellazított.

d) A buna molekula-szerkezete.

A butadiénnél 1,2, ill. 1,4 állásban történhet összekapcsolódás, amelyeknek az aránya 1 : 4 és ez az érték a polimerizáció folyamata alatt is állandó. Ha azonban a polimerizáció folyamán a molekulasúly változását figyelemmel kísérjük, úgy a viszkozitásból és az ozmózis nyomásból számított molekulasúly közötti különbség a polimerizáció előhaladásával egyre nagyobb lesz, tehát egyre inkább nő az oldalláncok mennyisége. Staudinger szerint ugyanis a két módszer által kapott molekulasúlyok hányadosa az elágazási foknak relatív mérőszáma. Ennek a körülménynek a magyarázata az, hogy a szekundér reakció a polimér-részecskéken mindinkább túlsúlyban jutnak a polimerizáció végén, ezért kell a folyamatot megszakítani, ha az anyag 60%-a polimerizálódott.

Buna-típusok.

Buna S. Keverék polimerizátum 25% stirollal. Legnagyobb mennyiségben gyártott termék.

Buna SS. 40% stiroltartalommal könnyebben feldolgozható mint a buna S, de kevésbé rugalmas és hidegálló. Főleg a kábelipar használja.

Buna SSGF. (GF = geruchsfrei) magasabb hőfokon történő levegőztetéssel megtisztítják a monomér nyomoktól és így szagtalanná válik. Az élelmiszeripar használja.

Buna SSE. (E = eisenfrei) különleges körülmények között polimerizálva és feldolgozva, nem színező, öregedésgátló anyagokkal stabilizálva (oxyskresylcamphan).

Buna SW. (10% stiroltartalommal) igen erősen szabályozott polimerizációval készül, ezért jól feldolgozható. A hidegállósága kitűnő.

Buna N vagy perbunán (25% acrynitril-tartalommal) olaj- és benzinálló.

Buna NN vagy perbunán extra (40% acrylnitril-tartalommal) fokozott mértékben olajálló, plasztikusabb, de kevésbbé rugalmas, mint a perbunán.

Igetex S, SS, N, NN, a megfelelő latexfajták. Az igetex S főleg autóabroncs-szövetek impregnálására, igetex NN pedig főleg vékonyfalú használati tárgyak készítésére szolgált.

Statisztikai adatok

Üzem	Kapacitás to/év	Építésének ideje
Schkopau	70.000	1935—1937
Hüls	40.000	1938—1940
Ludwigshafen	30.000	1940—1942
Auschwitz	30.000	1941—1945
Leverkusen	10.000	—

A háború végén Németország termelőkapacitása 170.000 to/év volt, ezt az értéket a háborús cselekmények következtében sohasem érték el. A legnagyobb termelés 1943-ban 120.000 to/év. Az összes termelt bunaféleségek mennyisége a háború végéig kb. 500.000 to. A befektetett tőke kb. 1 milliárd márka, kutatásra kb. 80 millió márkát fordítottak.

Konrad: Über die Entwicklung des syntetischen Kautschuks in Deutschland. (Angewandte Chemie 1950 nov. 7.)

Fordította *Schnitta Antal*

* I. rész megjelent a Magyar Kémikusok Lapja 1951. 384. oldalon.

Hírek

A Kohó- és Gépipari Minisztérium által életrehívott felületkezelés és korroziós kérdésekkel foglalkozó Csúcsbizottság az Országos Tárcaközi Alumínium Bizottsággal karöltve a tervező intézetekben dolgozó kartársak részére fémek korroziójára és korrozióvédelmi kérdésekre vonatkozólag négynapos előadássorozatot rendezett. Az előadássorozat alkalmával ismertetésre kerültek a fémes korrozió legfontosabb megjelenési formái; a korroziós elméletek; az egyes fémeknél fellépő veszélyesebb korroziók és azok ellen való védekezés legfontosabb eljárásai; rövid összefoglalásban ismertették a fémek festésének és lakkozásának legfontosabb kérdéseit végül pedig a korroziós vizsgálati módszereket.

Az előadáson 34 tervező intézet és érdekelt ipari hatóság képviselői vettek részt, a hallgatóság átlagos létszáma 45—50 fő volt.

A korroziós Csúcsbizottság ezzel az előadássorozattal vezette be a korrozió- és rozsdavédelemre vonatkozó átfogó tanító és felvilágosító tevékenységét.

A Csúcsbizottság az 1952. évben a felületvédelem és korrozió elleni küzdelemre vonatkozó számos részletes előadássorozatot és ankétet kíván még rendezni. Továbbá szovjet mintára meg kivánja valósítani az üzemeknél és a tervező intézeteknél a korroziós felelősök hálózatát, akiknek feladatát az üzemekben és a munkaterületeiken a fokozottabb korrozió elleni küzdelem fogja képezni. A Kohó- és Gépipari Minisztérium kezdeményezésére a szintén jól bevált szovjet minta alapján megvalósítás előtt áll az országos felületkezelési tanácsadói szolgálat megszervezése. A tanácsadó szolgálat lesz hivatva gyakorlati és tudományos tanácsadásokkal az üzemek legégetőbb felületkezelési és korrozióvédelmi problémáinak megoldásánál segédkezet nyujtani.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
10332. Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelent; 1300 példányban.

FELHÍVJUK

olvasóink figyelmét az alábbi fontos szakkönyvre :

BENEDEK PÁL DR.:

A kémiai technológiai számítások fizikokémiai alapjai I. rész

Ft 20.—

A kémiai technológia tudománya az elmúlt negyedszázad alatt jelentős változásokon ment keresztül. Nemcsak tárgyköre bővült, de a fizikai kémia alkalmazása új utakat nyitott e tudományban. Ötéves tervünk általános követelése, a műszaki színvonal fejlesztése megköveteli a fizikai kémia egyre fokozódó felhasználását vegyészeti iparunkban. Ezt a fontos célt szolgálja e könyv, mely a fizikai kémiát a gyakorlat szemszögéből megkívánt kémiai technológiai számítások céljainak megfelelően tárgyalja. A könyv első kötete azokat az ismereteket tárgyalja, amelyek az anyag- és energiamérlegek számításához szükségesek, mind a vegyi folyamatok, mind pedig a vegyipari műveletek és az egész gyártásfolyamat szempontjából.

★

Beszerezhető a

NEHÉZIPARI KÖNYVESBOLTBAN
(Budapest, VII., Lenin-krt. 7.) és az

ÁLLAMI KÖNYVTERJESZTŐ VÁLLALAT
könyvesboltjaiban.

★

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, V., Alkotmány-u. 16.

A KERÁMIAI- ÉS ÜVEGIPAR, AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR

számára állandóan szállítunk
legkülönbözőbb fajtájú

MÁZAKAT ÉS FRIKETTEKET (RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET, FESTŐANYAGOKAT ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.



CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok
behozatali és kiviteli r.-t.

Praha II. Panská 9.

CSEHSZLOVÁKIA

Ára: 5·— Ft

FELHÍVJUK

olvasóink figyelmét az alábbi fontos szakkönyvekre:

R. J. HISZIN:

Az időelemző kézikönyve

Ft 12.—

A munkatermelékenység eredményes növekedése a műszaki normázás alapján helyesen megszervezett munkafolyamatok útján érhető el. A könyv a műszaki normák meghatározásának módszertanán kívül ismerteti a gépgyárak kovácsműhelyeiben, öntödéiben, hegesztő- és mechanikai műhelyeiben teljesített legfontosabb munkanemek normaidejének kiszámításához szükséges normatikát. Nemcsak a gyárak technológusai és normásai meríthetnek e könyvből értékes útbaigazítást, de kézikönyvként használhatják a tervezőszervek munkatársai, a főiskolák és technikumok előadói és hallgatói is.

AMIANTOV N. I.:

Közbeeső termékek és festékek kémiája és technológiája

Ft 18.—

Világos, szabatos előadásban ismerteti a vegyipar egy igen fontos részét — a féltermékek és anilinfestékek kémiáját és technológiáját, laboráns, technikus, egyetemi képzettségű szakember épúgy, mint e kérdés iránt érdeklődő olvasó egyaránt hasznos útbaigazítást talál e könyvben.

★

Beszerezhetők a

NEHÉZIPARI KÖNYVESBOLTBAN (BUDAPEST, VII., LENIN-KÖRÚT 7.)
ÉS AZ ÁLLAMI KÖNYVTERJESZTŐ VÁLLALAT KÖNYVESBOLTJAIBAN.

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT, BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 16.

Magyar Kémikusok Lapja

3

MKL. VII. ÉVFOLYAM 3. SZÁM 65—96 OLDAL BUDAPEST, 1952. MÁRCIUS

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

Szovjet-magyar barátság hónapja 65
Sz. N. Volfkovics: Szervetlen műtrágyák előállításának útjai 66
Berty József és *Pallai Iván:* Szerves alapanyagok előállítása telítetlen szénhidrogénekből és szintézis gázból 69
A lengyel vegyipar 6 éves terve 78
Szabó Károly: A szerves kémia növekvő szerepe a növényvédelemben II. . . 80
Domony András: Könnyűfémek korróziója 83
Németh Tibor: Vas és acél korróziója 88
Davida Leóné: Hogyan érvényesül a kémiatanításban a gondolkodásra való nevelés 91
Bartha Lajos: A péti só összes nitrogén tartalmának meghatározásáról 94
Hírek 95

Содержание:

Месяц советско-венгерской дружбы 65
С. Н. Вольфкович: Пути производства анорганических удобрений 66
И. Берты и И. Паллаи: Получение органического сырья из непредельных углеводородов и синтезного газа 69
6.-летний план химической промышленности Польши 78
К. Сабо: Об увеличивающейся роли органической химии в защите растений II. 80
А. Домонь: Коррозия легких металлов 83
Т. Немет: Коррозия железа и стали 88
Л. Давида: Как осуществляется при учении химии воспитание на мышление 91
Л. Барта: Об определении общего содержания азота в петской соли 94
Известия 95

Inhalt:

Monat der Sovjet-ungarischen Freundschaft 65
S. N. Volfkovitsch: Wege zur Herstellung von anorganischen Düngemittel . . 66
Josef Berty und *Ivan Pallai:* Herstellung von organischen Rohmaterialien aus ungesättigten Kohlenstoffen und aus Synthesengasen 69
Das Sechsjahresplan der polnischen chemischen Industrie 78
Karl Szabó: Die zunehmende Rolle der organischen Chemie im Pflanzenschutz. II. 80
Andreas Domony: Die Korrosion der Leichtmetallen 83
Tiberius Németh: Die Korrosion von Eisen und Stahl 88
Frau Leo Davida: Auf welcher Weise wirkt sich im chemischen Unterricht die Erziehung zum Denken aus. 91
Ludwig Bartha: Die Bestimmung des Gesammtstickstoff-Gehaltes im Salz von Pét 94
Nachrichten 95

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

VII. évfolyam, 3. szám. 1952. március 5.

Magyar Kémikusok Lapja

A Magyar-Szovjet Barátság Hónapjában

hálás szivvel gondolunk a Szovjet Hadseregre, mely kezünkről leverte a fasiszta rabbilincseket s segítséget nyujtott a romok eltakarításában és egy új, állandóan felfele ivelő élet megkezdésében. A hatalmas Szovjetunió baráti támogatása egyengeti a ragyogó szocialista jövő felé vezető útnak minden lépését és oltalmat biztosit a békés épitő munkánkat megakasztani próbáló imperialista háborús gyujtogatókkal szemben.

A Barátsági Hónap különösen alkalmas arra, hogy emlékezetünkbe idézzük a kapitalista múlt dicstelen emlékeit: vegyiparunk hátramaradott, félgyarmati helyzetét, a tudományos munka rideg lebecsülését, s az értelmiségi dolgozóknak kijáró testet-lelket ölő bizonytalanságot, a munkanélküliség és bizonytalan jövő rémét, a fizikai dolgozókkal való szembehelyezettséget. Milyen örtási változásokon mentünk keresztül hét esztendő alatt! Tekintsünk csak kutatóintézetetnk egész sorára, az ötéves terv nagy épitkezéseire, felsőoktatásunk felvirágozására, a régi üzemeken belül végbemenő változásokra, nyersanyag, felszerelési, technológiai és szervezési kérdéseik megoldására — s állandóan találkozunk az élenjáró szovjet tudomány és technika baráti segítségének számtalan jelével.

A Szovjetunió átalakitó segitsége azonban, mondhatnánk elsősorban, az emberen belül jelentkezik. Szakembereink felszabadultak a múlt rabláncaitól, — amelyeket néha a tőkés házőrző ebének aranyozott nyakörve jelképezett — önmagukra találtak, mivel megtalálták helyüket a szocializmus épitését vezető, s a haladó értelmiséget megbecsülő munkásosztály oldalán. Egymást tanitva és egymástól tanulva, haladnak előre kéz a kézben, a fizikai és szellemi munka közti ellentéteket, miként az ellentétes osztályokat felszámoló szocializmus felé.

Hatalmasak a vegyészek előtt álló feladatok is, nagyok a nehézségek, de útunkat megvilágitja a Szovjetúnió példamutatása. Tanújelek egész sora áll előttünk — elsősorban az 1951. évi vegyészkongresszus. Jelen számunk több cikke utal erre a kimagasló eseményre, de nagy általánosságban nekünk is meg kell emlékeznünk a szovjet küldöttség által nyujtott megbecsülhetetlen útmutatásról, gyakorlati segitségről és személyi példamutatásukról.

Nekünk is követni kell a szovjet tudósokat igényességükben a magas színvonalú tudományos képzettség és szakmai tudás színvonalán, de széles látókörükben, a szakmán kivül eső kérdések iránt mutatott érdeklődésükben, s a kérdések gyakorlati megközelitésében és megoldásában is. Példát kell venni tőlük munkájuk minden részleteiben megnyilvánuló éber kritikai szellem, egyéni szerénység, s mások munkájának elismerése és bátoritása vonalán. Rövid ittlétük alatt százaknak nyujtottak segitséget, tudósoknak, ipari szakembereknek a legkülönfélébb kérdések megoldásában, de különösen munkastílusukkal, magatartásukkal.

A vegyészkongresszus mellett kutatóink, tervezőink, üzemi mérnökeink sok alkalommal részesültek szovjet kartársaik hasonló segitségében. A hazánkban megfordult szovjet szakemberek mind visszatükrözik, — miként a vízcsepp a tengert —, a nagy szovjet nép kiváló képességeit és jellemvonásait. Akárcsak Volfkovics és Dubinyin akadémikusok, Amaszov és Bikov sztahanovisták, szovjet vendégeink valamennyien megtermékenyitően befolyásolták a szocializmust épitő dolgozóink munkáját.

A Magyar-Szovjet Barátsági Hónap erőgyüjtés, mozgósitás az előttünk álló nagy feladatok végrehajtásához. A hónap kezdete egybeesik szeretett vezetőnk, Rákosi Mátyás elvtárs hatvanadik születésnapját megünneplő, az előző nagy megmozdulásokat felülmuló munkaverseny csúcsteljesítményeivel. Ez mintegy szimbolizálja a nagy Sztálin által vezetett szovjet nép és legjobb magyar tanitványának egybeforrását dolgozó népünk szivében, munkájában. Fokozott erővel, politikai és szakmai tudásunk növelésével kell helytállnunk a Szovjetunió és az általa vezetett béketábor oldalán, éberen felfigyelve az újabb Kóreákat és új világháborút kiprovokálni igyekvő imperialisták mesterkedéseire. Az út meredek, sok az akadály, de felszabadult népünk kimeríthetetlen erőforrását megsokszorozza a felszabadító Szovjetunió baráti támogatása és példamutatása.

Szervetlen műtrágyák előállításának útjai

SZ. N. VOLFKOVICS akadémikus

Elnök Elvtárs! Tisztelt Elvtársak!

Engedjék meg, hogy beszámolómat azzal kezdjem, hogy üdvözlöm a magyar vegyészeket, akik kongresszusra gyűltek össze, hogy kollektív módon megvitassák a vegyipar ötéves tervének alapvető kérdéseit és az azokkal kapcsolatos tudományos kutatási feladatokat.

A Szovjetunió tudományos kutatási terveinek összeállítása alkalmával szerzett tapasztalatokból kitűnt, hogy az ipar és a mezőgazdaság fejlesztésének, a tudomány és a technika előbbrevitelének céltudatos munkáját meg kell hogy előzze a jelenlegi állapot tüzetes elemzése mind hazai, mind külföldi viszonylatban. Fel kell használni minden pozitív tapasztalatot és tudást és nem szabad az elkövetett hibákat megismételni.

Engedjék meg, hogy kísérletet tegyek arra, hogy ilyen értelemben kifejtsem azokat a nézeteket és tapasztalatokat, amelyeket a Szovjetunióban a szervetlen műtrágyák kémiájának és technológiájának területén végzett munka alkalmával gyűjtöttünk, elsősorban a moszkvai Műtrágya- és Növényvédelmi Tudományos Kutatóintézetben.

Mindenekelőtt rá kell mutatnom arra, hogy a forradalomelőtti Oroszországban, dacára az ország mezőgazdasági jellegének, a mezőgazdasági termelés igen alacsony színvonalú volt. Szervetlen műtrágyát úgyszólván nem használtak, csupán néhány kisebb méretű gyárban termeltek szuperfoszfátot és kénsavat importált foszforitból és piritből. A forradalomelőtti Oroszországnak kálisópara és nitrogénipara nem volt. Az orosz agronómusok egy része azt a reakciós nézetet vallotta, hogy az orosz talajnak nincsen szüksége műtrágyára.

A Nagy Októberi Szocialista Forradalom után a szovjet kormány legelső intézkedéseinek egyike volt a hatalmas tudományos kutatóintézetek egész sorának megteremtése. Ezek közé tartozott a Műtrágya Kutató Intézet megszervezése is. Ez az intézet, amely ma már harminchárom esztendős, fennállásának első éveiben számos vegyészt, geológust és agronómust gyűjtött össze és ezek lelkes kollektív munkával nekiálltak a műtrágyaipar tanulmányozásának, eredményesen kidolgozták a nyersanyagok feldolgozásának és a különféle műtrágyák gyártásának kémiai és technológiai eljárásait. Tanulmányozták továbbá a különféle talajok és mezőgazdasági kultúrák trágyázásának legelőnyösebb módozatait, a szükséges adagolást és az említett talajok és kultúrák speciális szükségleteit.

E kutatómunka eredményeit a szovjet kormány közvetlenül felhasználta új gyárak létesítésénél és az ipar és mezőgazdaság ötéves terveinek kidolgozásánál.

Az ezután következő esztendők folyamán a tudományos kutatómunka annyira elmélyült, hogy a Földművelési Minisztérium keretében külön intézetet kellett szervezni a műtrágyázás és a talajművelés tanulmányozására, továbbá külön Nitrogénintézetet, Bányavegyészeti Nyersanyagkutató Intézetet és sok más kutatóintézetet, amelyek kapcsolódtak a műtrágyaipari nyersanyagokra vonatkozó és technológiai kérdések megoldásához.

A szervetlen műtrágyaipar fejlesztését és a mezőgazdaság kémiai alapokra való átállítását az élenjáró tudomány — elsősorban a biológia és a kémia — eredményeinek alapján, a Szovjetunió Kommunista (bolsevik) Pártja vette a kezébe. V. I Lenin és I. V. Sztálin maguk is nagy figyelmet fordítottak ezekre a kérdésekre.

Az erélyes, tervszerű geológiai kutatómunka eredményeképpen ma már a Szovjetunió hatalmas foszfát- és káliső nyersanyagbázissal rendelkezik. Anyagkészlet tekintetében a Szovjetunió ezen a területen az egész világon első helyen áll. Az olyan lelőhelyek, amilyen a hibinszki apatité, a Kola-félszigeten, amelyet 1926—27-ben fedeztek fel, a délkazahsztáni foszforité és még sok más, a Szovjetunió európai részében felfedezett lelőhely, igen ismertek. A harmincas években, 25 évvel ezelőtt, rendkívül gazdag káliselőhelyet fedeztek fel a Felső Káma vidékén, az Uralhegység északi részén, később pedig több, hatalmas lelőhelyet a Szovjetunió központi vidékein.

A sztálini ötéves tervek folyamán a Szovjetunióban hatalmas nitrogén-, foszfor- és káliumműtrágyát előállító vegyi gyárak létesültek. Dacára annak a hatalmas kárnak, amelyet a hitleri betörés a műtrágyaiparnak okozott, ma már a műtrágyatermelés nemcsak hogy elérte, de jelentős mértékben meg is haladta a háborúelőtti színvonalat. Nitrogénműtrágyánál a jelenlegi színvonal a háborúelőttinek 2,2-szerese, foszforműtrágyában 1,9-szerese, kálitrágyában pedig 1,4-szerese. A műtrágyaipar valamennyi ágazata most is hatalmas fejlődésben van, mind mennyiségi tekintetben, mind minőségre és választékra nézve.

Magától értetődik, hogy a szervetlen műtrágyákban előállott kereslet hatalmas megnövekedése a szocialista mezőgazdaság még soha nem tapasztalt gyors fejlődésével kapcsolatos. Ez a gyors fejlődés a mezőgazdaság kollektivizálásának köszönhető, ami kapcsolatos az élenjáró biológiai tudomány eredményeinek a mezőgazdaságban történő széleskörű alkalmazásával és a gépek használatával.[1]

Nem érdektelen megemlíteni, hogy a szovjet agrokémiának így módjában volt széleskörű kísérleti munkát végezni a Szovjetunió legkülönbözőbb talajviszonyai és éghajlati viszonyai mellett. A kísérleti állomások ú. n. földrajzi hálózata munkáját néhány száz kísérleti létesítményben egységes terv szerint végezte. Ennek köszönhető, hogy a Szovjetunió agrokémiája óriási kísérleti anyag felett rendelkezik, amely lehetővé teszi, hogy a műtrágyákat a különböző mezőgazdasági kultúráknak és talajoknak megfelelő módon alkalmazzuk. Jelentős mértékben a műtrágyázásnak és az ezzel összefüggő egyéb agrotechnikai intézkedéseknek köszönhető, hogy a gyapot és a cukorrépa hozama a forradalomelőtti időkhöz képest három-

[1] A gépesítés tekintetében a Szovjetunió mezőgazdasága az egész világon a legfejlettebb.

szorosára emelkedett és hogy a gabonakultúrák hozamra is jelentősen megnövekedett.

A kommunizmusnak az utóbbi időkben megkezdett hatalmas sztálini építkezései: az erőművek, csatornák, tavak, erdőültetések sivatagos és sztyeppés területeken, stb. erősen növelik a vetésterületet és újabb, nagymértékű műtrágyaigényt támasztanak. Hogy fogalmat alkossunk a Szovjetunióban folyamatban lévő természetátalakító munkák nagyságáról elég megemlítenünk, hogy a szóbanforgó munkák 120 millió hektárnyi területen folynak, ami kb. akkora, mint az összes európai országok fele.

A műtrágyaválaszték kidolgozásánál figyelembe kell venni a mezőgazdasági követelményeken kívül (a tápláló elemek felvételének foka és sebessége különböző talajokon és különféle kultúrák által) a nyersanyagok összetételét és a nyersanyagok lelőhelyeinek a fogyasztási területektől való távolságát is, továbbá a műtrágyák tárolási feltételeit és a talajba való bevitelük viszonyait. Ezektől a szempontoktól függ a koncentrált műtrágyák alkalmazásának kérdése, a granulálás kérdése stb.

Világos, hogy a Szovjetunióban az óriási természeti és gazdasági változatosságra való tekintettel különböző műtrágyák alkalmazására van szükség és nem szorítkozhatunk kizárólagosan sem koncentrált, sem alacsonyszázalékú műtrágyákra, aminthogy szükség van hol kombinált, hol egyszerű műtrágyákra, hol szervetlen, hol pedig szerves trágyára. Nem kerülhető el a felsorolt, ellentétes jellegű műtrágyák gyártása, mindamellett elkerülendő a választékok túlzott sokfélesége, amit egyes kapitalista országokban látunk. Az is világos, hogy a Szovjetunióban, ahol a távolságok oly óriások, nagy gazdasági jelentőségű a koncentrált műtrágyák gyártása.

A nagyszabású kutatómunka eredményeképpen a Szovjetunióban a szervetlen műtrágyák alábbi fajtáit állították össze:

Foszforműtrágyák: foszforitliszt, közönséges és kettős szuperfoszfát, kicsapott dikalciumfoszfát, Thomas-salak, olvasztott magnéziumfoszfátok.

Érdekes lehetőségeket nyitnak meg a fluortalanított foszfátok, a kálcium metafoszfátok. A fluort és egyéb káros szennyezést nem tartalmazó foszfátok egy részét takarmányozási célokra használják fel az állattenyésztésben.

Nitrogénműtrágyák: ammóniumnitrát, nátrium- és kalciumnitrát, ammóniumszulfát, karbamid (az utóbbi kisebb mértékben). A jövőre vonatkozólag érdekesek a káliumnitrát és az ammóniumnitrát és bizonyos egyéb műtrágyák oldadékai.

Káliumműtrágyák: káliumklorid, 30—40%-os kálisó, káliumszulfát, káliummagnéziumszulfát.

A magnézium műtrágyák gyártása most kezdődik.

Összetett és kevert műtrágyák: ammóniumfoszfátok (ú. n. amofosz-műtrágyák), nitrogénfoszfortrágyák („azofosz"), egyéb műtrágyakeverékek különböző mezőgazdasági kultúrák részére.

A szerves műtrágyákról itt nem emlékezünk meg, mivel ezeket nem a vegyészeti ipar állítja elő. Mégis meg kell említeni, hogy a Szovjetunióban évről-évre állandóan emelkedő mennyiségben alkalmazzák a szervetlen műtrágyákhoz kevert tőzeget és az egyéb szerves trágyaféleségeket.

A foszfátok

A természetes foszfátok feldolgozásának kémiai-technológiai módszerei közül a szovjet iparban a legelterjedtebbek a savas és a hőkezeléses eljárások. Jelenleg az apatitok és foszforitok feltárása főként kénsavval történik, szuperfoszfát előállítása céljából és foszforsavval és foszforsavas sókkal koncentrált műtrágyaféleségek előállítása céljából.

Érdekesek azok a módszerek is, amelyek a foszfátoknak salétromsavas feltárásán alapulnak. Ebben az esetben a sav energiáját kétszeresen kihasználjuk: feltárjuk vele a foszfátokat és aniónként belekerül a végtermékbe és így maga is tápanyagként szolgál. Ennél az eljárásnál nincsen hulladék. Ennélfogva ez az eljárás a leggazdaságosabban oldja meg a nyersanyagok minden részének hasznosítását.

A Szovjetunióban ezen eljárás számos változatát tanulmányozták; a kálciumnitrátrész kifagyasztásával és kicsapásával, az ammóniumnitrátnak vagy a kálciumnitrátnak a foszfátoktól külön, vagy azokkal együttes kinyerésével, egyes változatokban pedig káliumot is tartalmazó összetett műtrágya formájában.

A foszfátok sósavval való kezelésének eljárása gazdasági szempontból érdeklődésre tarthat számot, olcsó, vagy hulladéksósav felhasználása esetén. Az ezen eljárás folyamán nyert precipitátum mezőgazdasági szempontból értéket képvisel, mint kitűnő tulajdonságokkal rendelkező műtrágya. Azonban ennél az eljárásnál nem kívánatos hulladékként kalciumklorid keletkezik.

A foszfor elektrotermikus előállítása alapján foszforsav és foszforsavas sók keletkeznek. Az elektromos erőművek építésének és az energia olcsóbbodásának mértékével a foszfor elektrotermikus szublimálásának jelentősége nőni fog, gazdaságossá téve a kettős szuperfoszfát, a kálciummetafoszfátok, valamint más koncentrált műtrágyák és foszforsavas sók gyártását.

A foszfátok technológiájának kiolgozásával kapcsolatban hatalmas elméleti munkát végeztek: az egyensúlyrendszerek fiziko-kémiai elemzése, a folyamatok kinetikája, a kristálykémia, a termokémia stb. terén. Például új törvényszerűséget fedeztek fel a kálciumszulfát kristályosodásában, az apatitnak kénsavval történő feltárásakor. Az elméleti kutatások lefolytatása előtt az volt a vélemény, hogy az apatit-nefelin ásványt nehéz lesz kénsavval feltárni. A kolloidkémiai és kinetikai kutatások eredményeként megkülönböztető sajátosságokat állapítottak meg az eruptív apatit-kőzetek és az üledékes foszforitok között. A nagy kristályos szerkezetű szénsavat és a szerves anyagokat nem tartalmazó különböző apatitok lassabban táródnak fel, mint a természetben általában található finom diszperzitású foszforit. Elég volt megvalósítani az ásvány flotációs dúsítását, finomra őrölni az apatit koncentrátumot és kissé megváltoztatni a kénsav általi feltárás fiziko-kémiai feltételeit, hogy az apatit a szuperfoszfát gyártás jóminőségű nyersanyagává váljon.

A kutatások sorozata lehetővé tette a természetes foszfátok feltárásakor keletkező fluor teljesértékű felhasználását.

Az olyan gyártási eljárások vegyészeti kutatását, amelyek a műtrágyaelőállításhoz hasonlóan nagy tömegeket mozgatnak, párhuzamosan kell végezni a szükséges készülékek és mechanikai kérdések tanul-

mányozásával, és félüzemi vagy üzemi kísérletekkel kell kiegészíteni. A vegyészek és a gépészek ilyen kollektív kutatásainak eredményeként a szuperfoszfátgyártás az utóbbi időben szakaszos műveletből mindinkább folyamatossá válik és a termék nagy részét granulált és semlegesített formában hozzák forgalomba. Ez jelentősen növeli a szuperfoszfát hatásosságát, megkönnyíti tárolását és szállítását. Lényegesen javulnak a munkások munkakörülményei is.

Amint az utóbbi évek agrokémiai kutatásai mutatják, ha agyagos homokba, vörös földbe, vagy más talajba 2—5 mm átmérőjű granulált szuperfoszfátot viszünk, a vízben oldható foszforsav nem retrogradálódik a talajban, és lehetővé teszi a szemcsék, mint tápanyaglerakatok kihasználását, biztosítva ezzel teljes és hatásos felhasználását. A granulált szuperfoszfát foszforsavának lassúbb retrogradációját, különösen savanyú talajokban, fajlagos felületének — a talajjal való érintkezésének — csökkenése magyarázza.

A 30-as években a szovjet üzemekben a munkások és a mérnökök körében kibontakozott a sztahanovista mozgalom, amely céljául a termelés intenzívebbé tételét, vagyis azt tűzte ki, hogy ugyanazon géppel az időegység alatt több terméket nyerjen. Ez a pompás mozgalom nagy mértékben azon tudományos kutatások eredményeire támaszkodott, amelyek azt mutatták, hogy a szuperfoszfát gyártás sebessége 4—5-szörösére emelhető. A sztahanovista mozgalom, amelyben tudományos erők is tevékenyen részt vettek, eredményeként a szovjet üzemek tényleg 3—4—5-szörösére fokozták a termelékenységet, számottevő beruházások nélkül. Ezek a sikerek jelentős mértékben annak köszönhetők, hogy az illető vegyi folyamatok kinetikáját mélyrehatóan tanulmányozták.

A szovjet üzemekben gyártott szuperfoszfát 19—21% asszimilálható P_2O_5-öt, 1—2% szabad P_2O_5, és 2—4% nedvességet tartalmaz.

A koncentrált műtrágyák — az ammóniumfoszfátok, amelyek 50—53% asszimilálhatós P_2O_5-öt és 12% nitrogént tartalmaznak, valamint a kettős szuperfoszfát, ami 45—50% P_2O_5-öt tartalmaz — termelésének a Szovjetunióban kidolgozott és bevezetett módszerei rendkívül nagy gazdasági jelentőségűek a Szovjetunió részére, mert nagy távolságokra kell a műtrágyát szállítani. A dikalciumfoszfát-precipitátum gyártását gazdaságilag legcélszerűbb a foszfátok salétromsavas, vagy sósavas kezelésével végezni; kénsavat gazdaságilag kevésbbé célszerű ehhez felhasználni.

Nitrogénsók. A Szovjetunió volt az első ország, amely D. N. Prjanisnikov akadémikus kutatásai alapján bátran alkalmazni kezdte műtrágyaként az ammóniumnitrátot akkor, amikor sok más országban ezt az anyagot a műtrágyagyártás félgyártmányának tekintették.

A fizikai tulajdonságok — higroszkóposság, málékonyság stb. — megjavítása végett az ammóniumnitrátot granulálják, hidrofób hártyákkal veszik körül, közömbös anyagokkal hintik be, semlegesítő adalékokkal — mészkővel, krétával, dolomittal stb. — keverik, egyes mezőgazdasági kultúrákhoz pedig más műtrágyákkal olvasztják össze.

Az utóbbi évek során végrehajtott optikai krisztallográfiai és kinomikroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy az ammóniumnitrát ismert krisztallográfiai modifikációin kívül más modifikációk is léteznek: meghatározták az ammóniumnitrát szerkezetének változásait a hőmérséklet és a hűtés sebességének függvényében. Kimutatták, hogy a gyors hűtés (edzés) következtében az ammóniumnitrát tömör szerkezetű lesz és kevésbbé málik. Pozitív eredményeket adott az is, amikor az ammonsalétromhoz kis adalékaként oldhatóságát csökkentő egyes vízben oldódó sókat, pl. magnéziumnitrátot használtak. Az ilyen adalékok eredményeként lényegesen megjavulnak az ammóniumnitrát fizikai tulajdonságai. Az ammóniumnitrát a fiziológiai savasságot semlegesítő anyagokkal való összeolvasztása vagy összekeverése különös jelentőséggel bír a szikes, homokos, vagy homokos-agyagos talajok trágyázásánál. Ezt a kezelésmódot számos ország tapasztalata igazolta.

A kalcium-, nátrium- és káliumnitrátok gyártását a legutóbbi időkig az általánosan ismert eljárásokkal végezték. A legutóbbi időkben tanulmányozták ezeknek a sóknak konverziós módszerekkel való előállítását, a kloridok és a nitrátok kölcsönhatása, vagy a salétromsav kloridokra gyakorolt közvetlen hatása útján. Ez utóbbi eljárásoknak nagy jövőjük van.

A kálciumnitrát gyártása hatásosan megvalósítható a foszfátok salétromsavas feltárásával, amikor egyidejűleg dikalciumfoszfát-precipitátumot, vagy kombinált foszfor-nitrogén-kálium műtrágyát is nyerünk. Mint a koncentrált műtrágyák balasztnélküli formája nagy érdeklődésre tarthat számot a káliumnitrát, amelyet számos országban a hármas műtrágyák alkatrészeként használnak.

A karbamid szintézise ammóniából és szénsavból nyomás alatt több módon megvalósítható. Azonban a nitrogén ebben a vegyületben ma még drágább, mint más ammónium-, vagy nitrátsóban. Abban a mértékben, ahogy a szintétikus karbamid olcsóbbá válik, bevezethető lesz a mezőgazdaságban, főleg mint kombinált műtrágyák koncentrált komponense.

Az ammóniumszulfátot sok országban nagy mennyiségben állítják elő úgy kokszammóniából, mint szintetikus ammóniából. Nagy fiziológiai savassága miatt és az aránylag kis (20%-os) nitrogéntartalma következtében, a Szovjetunióban az ammóniumszulfátot csak kokszammóniából állítják elő.

Káliumsók. Az utóbbi években az agronómusok egyre állhatatosabban követelik a vegyészektől, hogy klórmentes káliumműtrágyákat állítsanak elő a klorofób mezőgazdasági növények — a dohány, a szőlő, a tea és az éterikus olajokat tartalmazó növények — számára. A klór nemcsak a termés mennyiségére gyakorol negatív hatást, hanem rontja a termékek minőségét is. Ezekhez a kultúrákhoz az agronómusok káliumszulfát, káliumnitrát, néha pedig káliumfoszfát alkalmazását javasolják. Ezzel kapcsolatban a kutatások egész sorát hajtották végre, amelyek eredményeként lehetővé vált a klórmentes műtrágyák racionális termelése. Sok országban a káliumszulfátot a magnéziumszulfát és káliumklorid konverziójával, vagy a káliumklorid kénsavas kezelésével állítják elő. Ezekhez az eljárásokhoz kell sorolnunk ma már a káliumklorid kezelését kéndioxiddal katalizátorok jelenlétében.

A káliumsók technológiájának egyik kisebb, de fontos feladata nem szétmálló szemcsék formájában

való előállításuk. Ma már ki van dolgozva a káliumklorid ilyen szemcsés formában való előállításának technológiája.

Sokévi kutatás és kételkedés után az agrokémikusok végérvényesen megállapították azokat a feltételeket, amelyek között a magnézium hasznosan alkalmazható növények tápelemeként, különösen homokos és néhány más talajban. Ezzel kapcsolatban tervbe vették természetes magnéziumásványok felhasználását, a foszfor- és más műtrágyákhoz keverve.

A kombinált és a kevert műtrágyák, amelyek sok éven át magukra vonták a mezőgazdaság figyelmét, felhasználásuk egyszerűségével, a különböző talajok és mezőgazdasági növények követelményeinek megfelelően különböző féleségekben készültek. Az utóbbi időkben azonban ezen a téren számos kutatónál az a tendencia mutatkozik, hogy kombinált műtrágyák helyett keverteket állítsanak elő, mivel mechanikai keveréssel pontosabban ki lehet elégíteni a mezőgazdaság egyes követelményeit.

Ez a rövid összefoglalás csupán a szervetlen műtrágyákkal kapcsolatos tudományos kutató és ipari munka azon alapvető irányait tükrözi vissza, amelyett keverteket állítsanak elő, mivel mechanikai keszert. A szovjet vegyészek alkotó gondolkodása szüntelenül és állhatatosan dolgozik a technológiai eljárások tökéletesítésén, a minőség javításán, a választék kibővítésén és a műtrágya olcsóbbá tételén, valamint a termelés elméleti alapjainak elmélyítésén.

A tudomány dolgozói, akiket a kommunista társadalom építésének nemes feladatai lelkesítenek, amikor elsősorban a közszükségleti cikkek és az ipari nyersanyagok bőségének megteremtésén fáradoznak, az ipar és a mezőgazdaság dolgozóival kollektíven összehangolt tudományos kutatómunkát végeznek. Új technológiai eljárások kidolgozásakor a szovjet vegyészek arra törekszenek, hogy megvalósítsák a szocialista népgazdaság feladatait, hogy biztosítsák a munka maximális termelékenységét, hogy a munkát az egészségre ártalmatlanná és veszélytelenné tegyék, hogy a munkaigényes folyamatokat gépesítsék, hogy kiküszöböljék a gyártási hulladékokat, és hogy komplex módon használják ki a nyersanyagokat és az energiát.

A szovjet vegyészeket, biokémikusokat és agronómusokat a termelékenység fokozásáért vívott harcukban az élenjáró agrobiológiai tudomány vezeti, amely a természet nagy átalakítójának, Micsurinnak szavaival ezt mondja: „Nem várhatunk kegyeket a természettől; elvenni azokat tőle — ez a mi feladatunk".

A műtrágyatermelés fejlesztésén dolgozva, arra törekszünk, hogy a munkásoknak békés, egészséges és örömteljes létet, — ragyogó kommunista jövőt biztosítsunk.

Technikai akadályok folytán Volfkovics elvtárs előadását követő vitát lapunk következő számában fogjuk ismertetni.

Szerves alapanyagok előállítása telítetlen szénhidrogénekből és szintézis gázból

BERTY JÓZSEF és PALLAI IVÁN

A szerves alapanyagok előállításának technológiája jelentős változáson ment keresztül az utolsó 25 év alatt. Ez a változás nemcsak az eljárások rohamos fejlődésében nyilvánult meg, hanem a nyersanyag-bázis és a kész termékszükséklet eltolódásában is.

1925-ben a szerves alapanyagok 85%-át állították elő mezőgazdasági nyersanyagokból, 13%-át fából, 1,9%-át szénből s 0,1%-át egyéb nyersanyagokból, melyek között az ásványolaj is szerepelt.

1945-ben az előállított szerves alapanyagok nyersanyaga 28%-ban mezőgazdasági termékekből, 21%-ban szénből és 50%-ban ásványolajból, ill. földgázból adódott.

A nyersanyag-bázisnak ez a hatalmas eltolódása együtt járt a termékek megoszlásának megváltoztatásával. Erre elsősorban a műgumi- és műanyagipar, továbbá a szintetikus mosószergyártás rohamos fejlődése folytán keletkezett szükségletek szolgáltattak okot.

1925-ben az előállított szerves alapanyagok 68%-a volt aromás vegyület és a maradék volt alifás. Ez az arány 1945-ig nagyjából megfordult, mert akkorra már az összes gyártott alapanyagnak 65%-a nyílt szénláncú vegyület lett.

A szerves alapanyagok gyártásán belül az alifás vegyületek előállításának gyors fejlődését még jobban mutatja az a tény, hogy az arány megváltozáson kívül mindkét alapanyag-csoport előállítása is megnövekedett. A fejlődésnek ezt a lehetőségét az ásványolajipar adta.

As ásványolaj-termékekben a szerves alapanyagipar részére egy úgyszólván korlátlan nyersanyagbázis áll rendelkezésre, mert a jelenlegi szerves alapanyag-szükséglet nem haladja meg az ásványolajtermelés néhány százalékát. Az ásványolajipar nagytömegű folyadékot és gázt mozgató folyamatos eljárásai és a modern krakkoló módszerek technológiai tapasztalatai szolgáltak alapul a modern alifás alapanyag-előállítások kifejlődéséhez. Ezek a folytonos üzemű és automatizált eljárások nagyon alkalmasak nagymennyiségű termék olcsó előállítására. Ezért és a nyersanyag-lehetőségek miatt ezek az új üzemek az ásványolaj-krakkoló és a szintetikus üzemanyagelőállító üzemek mellett létesültek.

Az ásványolaj és földgáz feldolgozása szerves alapanyagokká telítetlen szénhidrogének és szintézisgáz előállításán keresztül történik. Az olefin-szénhidrogének minden molekula nagyságban jelen vannak a különböző krakktermékekben és a Fischer—

Tropsch-szintézis szénhidrogénjeiben. Tulajdonképpen a melléktermékként keletkező krakkgáz feldolgozása volt az első nagyobb méretekben végzett kémiai művelet, de az új termékekben a kereslet olyan gyorsan nőtt, hogy ez az olefin-készlet kevésnek bizonyult és ezért dolgozták ki a gázalakú olefineket főtermékként termelő dehidrogénező krakkoló eljárásokat.

Szintézisgáz előállítására a gázalakú parafineket már régebben használják, de az így keletkező szintézisgázt inkább csak hidrogén előállítására dolgozták fel és a szerves alapanyagok közül csak metanol előállítására használták. Az utolsó 10 évben alakultak ki a Fischer—Tropsch műbenzin-szintézissel kapcsolatban és annak módosításával olyan eljárások, melyek szintézisgázból kiindulva közvetlenül alifás alapanyagokat és elsősorban alkoholokat termelnek. A szénmonoxidnak és a szénmonoxid-hidrogén gázelegynek a felhasználása szintézisekhez, így elsősorban olefinekkel és acetilénnel való reakcióra szintén az utolsó 10 év alatt kezdődött el. Ma már telítetlen szénhidrogénekből és szintézis-gázból úgyszólván valamennyi fontos alapanyagot elő lehet állítani.

Ezekhez a szintézisekhez és a velük előállítható legfontosabb alapanyagok termeléséhez a szükséges olefin-mennyiség nálunk is rendelkezésre áll a péti krakkoló üzem gázaiban és folyékonytermékében a jelenlegi és közeljövőben fellépő igények kielégítésére. A műanyag és egyéb szerves ipar létesítéséhez nélkülözhetetlen szerves alapanyaggyártás megvalósításához szükség van a péti olefineken kívül még acetilénre és szintézisgázra. Mindkettő előállítása megoldható egy műveletben a metán lángreakcióban történő parciális oxidációjával, melyről dr. Benedek Pál és László Antal előadásában hallanak. Ennek a reakciónak termékgázából elkülönített acetilén- és szintézisgáz a legkülönbözőbb eljárásokhoz lesz felhasználható, melyek közül csak a viniklorid-előállítást és a metanolszintézist említem meg példaképp.

A metán parciális oxidáció kis acetiléntartalmú termékgáza közvetlenül felhasználható aceton előállítására. Ennél az eljárásnál a gáz acetiléntartalma alakul át acetonná és így a visszamaradt szintézisgáz tovább dolgozható fel. A fentiek alapján kézenfekvőnek találtuk, hogy ezzel az eljárással a parciális oxidációval egyidőben foglalkozzunk, hogy egy esetleg megvalósítandó próbagyár létesítésénél a parciális oxidáció termékgázának felhasználása biztosítva legyen.

Az eljárás gyors kifejlődését nagyban elősegítette, hogy rendelkezésünkre állítak Tusa Barnabásnak a Nitrokémiánál metán krakkolásánál (a Ruhrchemie eljárás) keletkező híg acetilénnel végzett kísérleti eredményei. Ezenkívül értékes adatokat kaptunk ilyen típusú problémákkal foglalkozó szovjet munkákból. Ezzel az eljárással dolgozó német üzemekről készült angol-amerikai riportok igen szűkszavúak voltak, mert ez az eljárás a nagy krakk-üzemekkel rendelkező és így sok propilént termelő országokban, ahol a propilénből előállított izopropilalkohol az acetongyártás nyersanyaga, nem tarthat nagy érdeklődésre számot.

Aceton előállítása ásványolaj, ill. földgázbázisú nyersanyagból a fent említett két eljáráson kívül történhet még etilalkoholból vízgőzzel való reakcióval és ecetsavból katalitikus decarboxilezéssel.

A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetben a metán parciális oxidációjánál keletkező kevés acetiléntartalmú termékgáz acetonná való átalakításával foglalkoztunk. Az eljárás vázlata az, hogy a 8—9% acetilént tartalmazó gázokat vízgőzzel keverve cinkoxid katalizátoron vezetjük át 350—450 C fokon, amikoris aceton keletkezik, melynek kimosása után olyan $CO + 2H_2$ szintézisgázt nyerünk, mely csak 0,4% acetilént és 5% metánt tartalmaz. Ezek a szennyezések egy másodlagos oxidációval leégethetők és így tiszta szintézisgáz nyerhető. A háború alatt Németországban ezzel az eljárással termelték az összes aceton 10%-át.

Termelő üzemre vonatkozó kalkuláció szerint 0,20 Ft/m³ metán nyersanyagár mellett a híg acetilén ára 1,90 Ft/m³. Ebből 7,80 Ft/kg-os üzemi önköltségi áron lesz aceton. Pl. napi 20 000 m³ metán felhasználásából évi 750 t aceton termelhető.

Termodinamikai analizis

Az acetilénből kiinduló acetongyártásnál az acetont képző reakció bruttó egyenlete a következő:

$$2\ C_2H_2 + 3\ H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2\ H_2 \qquad (1)$$

Ez a következő részletreakciók eredménye:

$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO \qquad (2)$$

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOC_2H_5 \qquad (3)$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH \qquad (4)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2 \qquad (5)$$

$$2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (6)$$

Az (1) alatt említett egyenleten kívül a következő bruttófolyamat is végbemegy:

$$2\ C_2H_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2 \qquad (1a)$$

Amely a (2) reakció lejátszódása után a következő folyamatból adódik:

$$2\ CH_3CHO \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + H_2 \qquad (7a)$$

A (3), (4), (5) és (6) egyenletekből a (7a)-hoz hasonló reakciót írhatunk fel:

$$2\ CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2 \qquad (7b)$$

Tehát láthatjuk, hogy a 7/a és 7/b reakció teljesen analóg, a különbség csak az, hogy míg a 7/a reakció CO-t, addig a 7/b CO_2-t termel. Ezzel a fogással, vagyis, hogy a két bruttófolyamatot a (2) reakciótól közös nevezőre hoztuk, könnyen tudjuk tanulmányozni külön-külön, majd egyesített rendszerben az egyensúlyi viszonyokat.

Vizsgáljuk meg, hogy a reakció hőmérsékletén, tehát 700 K°-on hogyan alakulnak az egyensúlyi viszonyok. Erre vonatkozólag az egyensúlyi állandó ad felvilágosítást. Az állandó nyomáson lejátszódó reakciók egyensúlyi állandója kiszámítható elméletileg is, ha ismerjük a reakciókban szereplő — tehát reagáló és képződő — anyagok Gibbs-féle potenciálját a reakció hőmérsékletén; a következő összefüggés alapján:

$$\log K = \frac{-\triangle G^{\circ}_T}{4.57.T}$$

ahol $\triangle G^{\circ}_T$ az illető reakció standard Gibbs-potenciálja.

A standard Gibbs-potenciálokat a Kirchoff-egyenletből és a Gibbs—Helmholz-egyenletből levezethető következő képlettel állapíthatjuk meg:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - \Delta aTlnT - {}^1/_2\Delta bT^2 - {}^1/_6\Delta cT^3 + IT \quad (10)$$

Vagyis a fajhők, mint a hőmérséklet függvényei, továbbá a zéruspont enthalpia és az integrációs konstans ismertében, a Gibbs-féle potenciálok megállapíthatók.

Ilyen módon megállapított Gibbs-potenciálokat a nálunk szereplő anyagokra táblázatba foglaljuk:

Vegyület	ΔG^o_{700}	ΔH^o_{700}	c_{p700}
C_2H_5OH	− 15,2	− 57,7	31,1
H_2O	− 49,7	− 58,7	8,3
CH_3COCH_3	− 11,5	− 63,3	39,1
CO_2	− 94,3	− 94,3	11,4
H_2	—	—	7,2
C_2H_2	+ 44,4	+ 54,7	20,6
CO	− 41,4	− 26,-	7,2
CH_3CHO	− 19,5	− 49,7	22,7

Az (1) reakcióegyenletre a Gibbs-potenciálváltozás:

$$\Delta G^o_{700} = (-11,5 - 94,3 - 0) - (-149,1 + 88,8) = -46.5 \text{ Kcal}$$

A (9) egyenlet alapján az egyensúlyi állandó értéke:

$$\log K = \frac{-46500}{4,57.700} = 14$$

$$K = 10^{14}$$

Tehát látjuk, hogy a reakció gyakorlatilag — termodinamikai egyensúlyt tekintve — teljesen végbemegy.

(1/a) reakcióegyenletre a Gibbs-potenciálváltozás:

$$\Delta G^o_{700} = (-11,5 - 41,4 - 0) - (-99,4 + 88,8) = -42,3 \text{ Kcal}$$

Az egyensúlyi állandó értéke tehát

$$\log K = -\frac{-42300}{4,57.700} = 13$$

$$K = 10^{13}$$

Ebből következik, hogy nemcsak az (1) egyenlet által kifejezett reakció, hanem az (1/a) reakció is gyakorlatilag teljesen végbemenő reakció. Termodinamikai vizsgálatokból tehát további következtetést nem vonhatunk, különös tekintettel arra nem, hogy abban a rendszerben, ahol a két egyensúly egyidejűleg fennáll — vagyis egy valóságos rendszerben — milyen arányban megy végbe a CO, ill. a CO_2 képződésére vezető reakció. Erre felvilágosítást csak a reakciókinetikai mérések adhatnak. Kísérleti adatok alapján a köv. értékeket kapjuk híg acetiléntartalmú gáz konverziójánál:

Tápgáz	Véggáz	Gyarapodás
3.4 tf CO_2	8.4 tf	5.0 tf
24.6 tf CO	26.4 tf	0.8 tf

Vagyis ez azt jelenti, hogy a CO_2 képző reakció 5.0/0.8 = 6.3-szor nagyobb mértékben megy végbe.

Az előbb említettekből az következik, hogy a (3)—(6) felsorolt reakciók kiindulási anyagai és termékei közül egyik sem lehet termodinamikailag az adott körülmények között stabilis, mivel akár a CO_2, akár a CO-képző reakciót vesszük szemügyre, mindkettőnek akkora az egyensúlyi állandója, hogy gyakorlatilag teljesen végbemenőnek kell tekinteni. A valóságban kísérletek szerint — igen kis mértékben a közbeeső reakciókban szereplő anyagok egy része is megtalálható a végtermékek között. Ennek oka a különböző reakció sebességi állandókban rejlik. Ezt a tényt bizonyítja az is, hogy a térsebesség csökkentésével ezeknek a melléktermékeknek a mennyisége csökken, az aceton-kitermelés növekszik, vagyis mindinkább megközelítjük az elméletileg kiszámított egyensúlyi viszonyokat. Már a bevezetésben említettük, hogy a metán parciális oxidációja útján keletkezett híg-gáz acetiléntartalmának konvertálása igen előnyös. Vizsgáljuk meg, hogyan alakulnak ki a viszonyok a reakció végbemenetelével.

Táp		Termék
8,8 mól.	C_2H_2	0,34 mól.
0,4 „	C_2	— „
6,4 „	CH_4	6,4 „
3,4 „	CO_2	8,4 „
24,6 „	CO	25,4 „
56,2 „	H_2	67,0 „
100,0 „	H_2O	87,3 „
—	C	2,6 g
—	folyékony termék	193,7 „

Vagyis 100 mól gáz 107,6 mól gáztermékét + 193,7 g folyékony terméket szolgáltat.

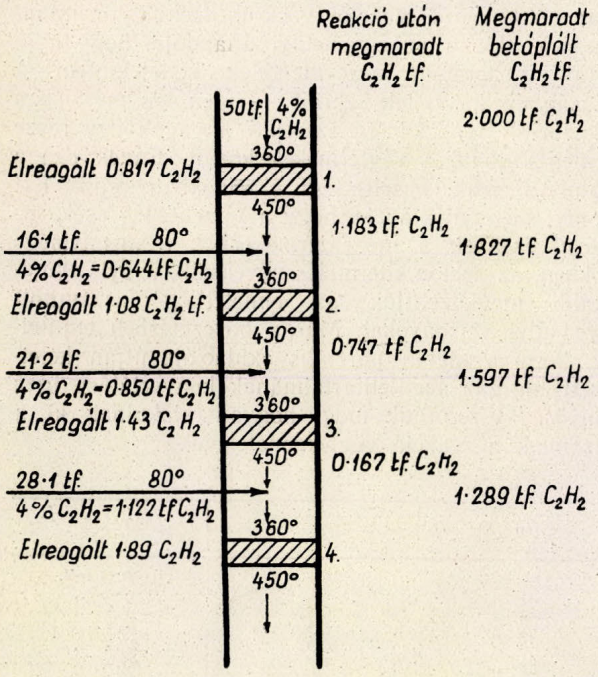
A reakció üzemi kivitelezésére vonatkozó meggondolások.

A reakció exoterm jellege, a nagymennyiségű hígító gáz jelenléte és az egyensúlyi állandó magas értéke lehetővé teszik, hogy a folyamatot adiabatikusan játszassuk le. Ezáltal a hőátadással dolgozó hőálló acélból készült szokásos csőköteges reaktor helyett, lényegesen egyszerűbb konstrukciójú és olcsóbban kivitelezhető adiabatikus reaktor használata válik lehetővé. A szélesebb hőfok-határok között dolgozó adiabatikus munkamódszer csak elenyészően kicsi mértékben ad rosszabb kihasználást az izoterm eljárásnál és a katalizátortérfogatnak a valamivel nagyobb volta sem számottevő költségtöbblet a hőátadás elkerülésével elérhető megtakarításokkal szemben.

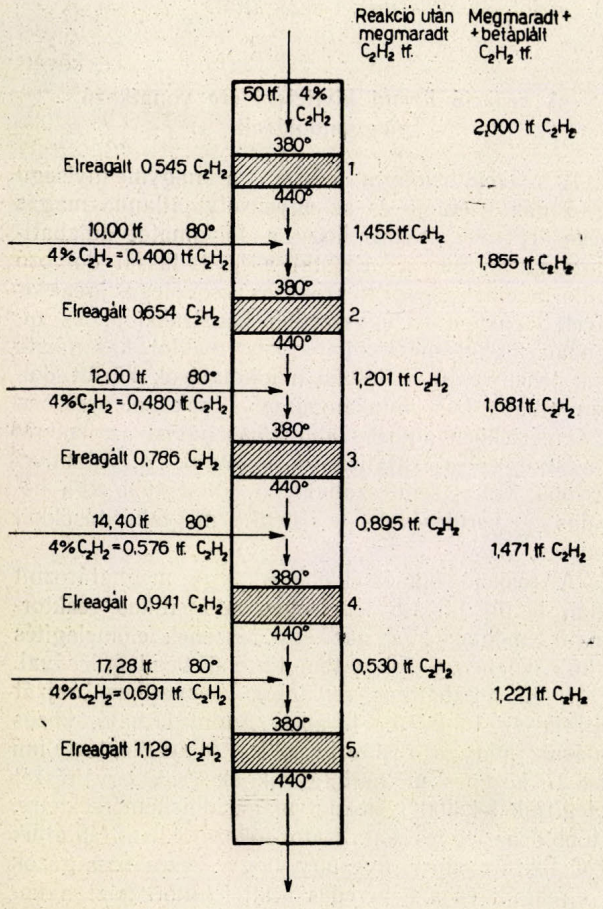
A reakció hőmérsékletének egy meghatározott zónán belüli tartása lehetséges adiabatikus reaktorban is, mégpedig a gáz egy részének előmelegítés nélküli közbenső fokozatba történő beadagolásával.

Ilyen adiabatikus reaktorok sematikus rajzát mutatja az 1., 2., 3., 4. ábra. Amint látható, közös vonásuk, hogy a reaktorba vitt 4% acetiléntartalmú és 8,27 közepes molhőjű gázoknak csak egy részét melegítjük fel 300 C foknál magasabb hőmérsékletre, a többit az egyes katalizátor-fokozatokban tápláljuk 80 C fokra előmelegítve úgy, hogy ezek a friss gázok az elreagált és a keveredés által lehűtött gázt a következő katalizátorrétegbe érve, acetiléntartalmuk

ACETILÉN-ACETON ADIABATIKUS REAKTOR BETÁPLÁLÁSI SÉMÁJA

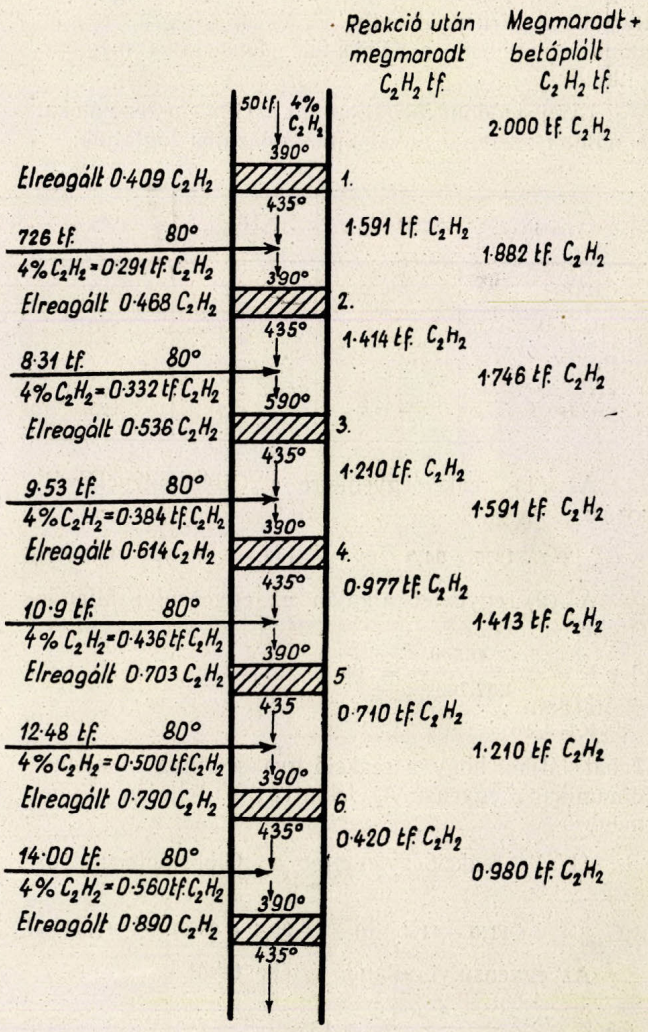


1. ábra.



2. ábra,

ACETILÉN-ACETON ADIABATIKUS REAKTOR BETÁPLÁLÁSI SÉMÁJA.

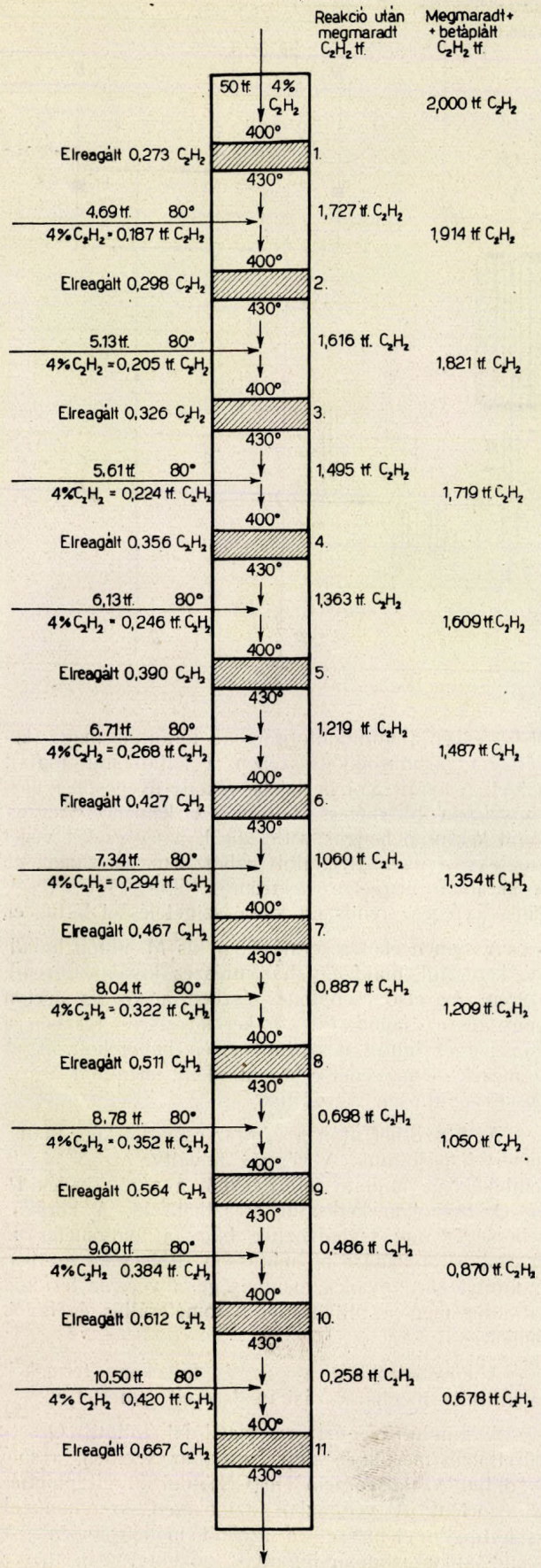


3. ábra.

lereagálása folytán ismét a felső hőmérséklet-határra melegítsék fel. A folyamat ismétlődik az egyes katalizátorrétegekben, egészen addig, amíg eljutunk addig az állapotig, amikor a 80 C fokon betáplált mennyiség acetiléntartalma már nem elég ahhoz, hogy a reakció fenntartásához szükséges hőmérsékletet biztosítsa.

Számítási vizsgálat tárgyává tettük, hogy miképpen függ a katalizátor hordozórétegek száma a megválasztott két hőmérséklethatártól. Láthatjuk, hogy ha 360—450 C fokig terjedő reakció intervallumot választunk, akkor a harmadik katalizátorrétegen túl a maradék acetilén lereagál és a következő rétegen már nem okoz egy teljes lépcsőnek megfelelő felmelegedést, vagyis az utolsó lépcső nincs teljesen kihasználva.

Hasonlóképpen láthatjuk, hogy 380—440 C° hőmérsékleti intervallumnál 5, 390—435 C fokig 7, 400—430 C fokig 11 reakciós zóna válik szükségessé. Ezeket grafikonban ábrázolhatjuk. (5. ábra) Az



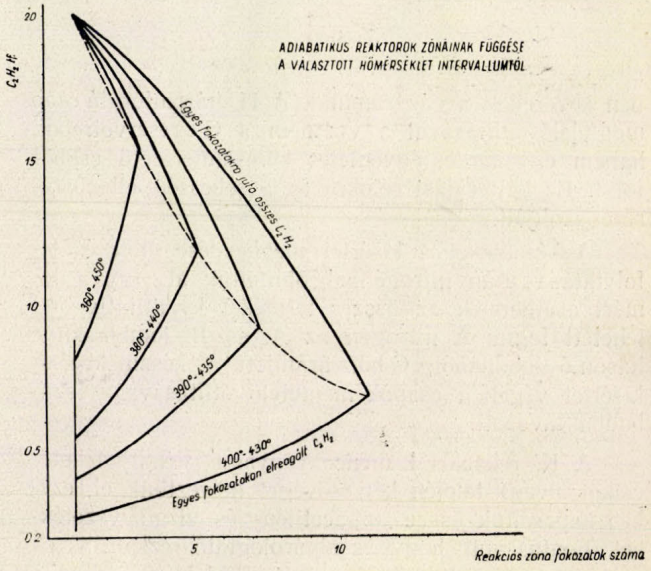
4. ábra.

abszcisszára vesszük fel az egyes reakciózóna-fokozatok számát, az ordinátára az acetilén-térfogatrészek számát. Ebben a koordináta rendszerben ábrázoljuk egyrészt az egyes reakciófokozatokban lereagált acetilén térfogatainak, másrészt az egyes fokozatokba jutó gázkeverékben szereplő összes (tehát kívülről betáplált + az előző fokozatban el nem reagált) acetilén térfogatainak számát, mint az egyes reakciózóna fokozat-számnak a függvényét. Így minden hőfok-intervallum között lejátszódó reakcióra két egymást metsző görbét kapunk, melynek metszéspontja felel meg annak az állapotnak, amikor a teljes mennyiségű acetilén lereagál. Ezen katalizátorzónán túl tehát értelmetlen több zónát építeni a fent említett okok miatt. A görbe-sorozatból láthatjuk, hogy ezek a metszéspontok egy hiperbolikus görbén fekszenek. Ez módot nyujt arra, hogy a görbét intra- vagy extrapolálva, különböző, előre ki nem számított hőfok-intervallumú reakciók szükséges katalizátor zónaszámát megadhassuk.

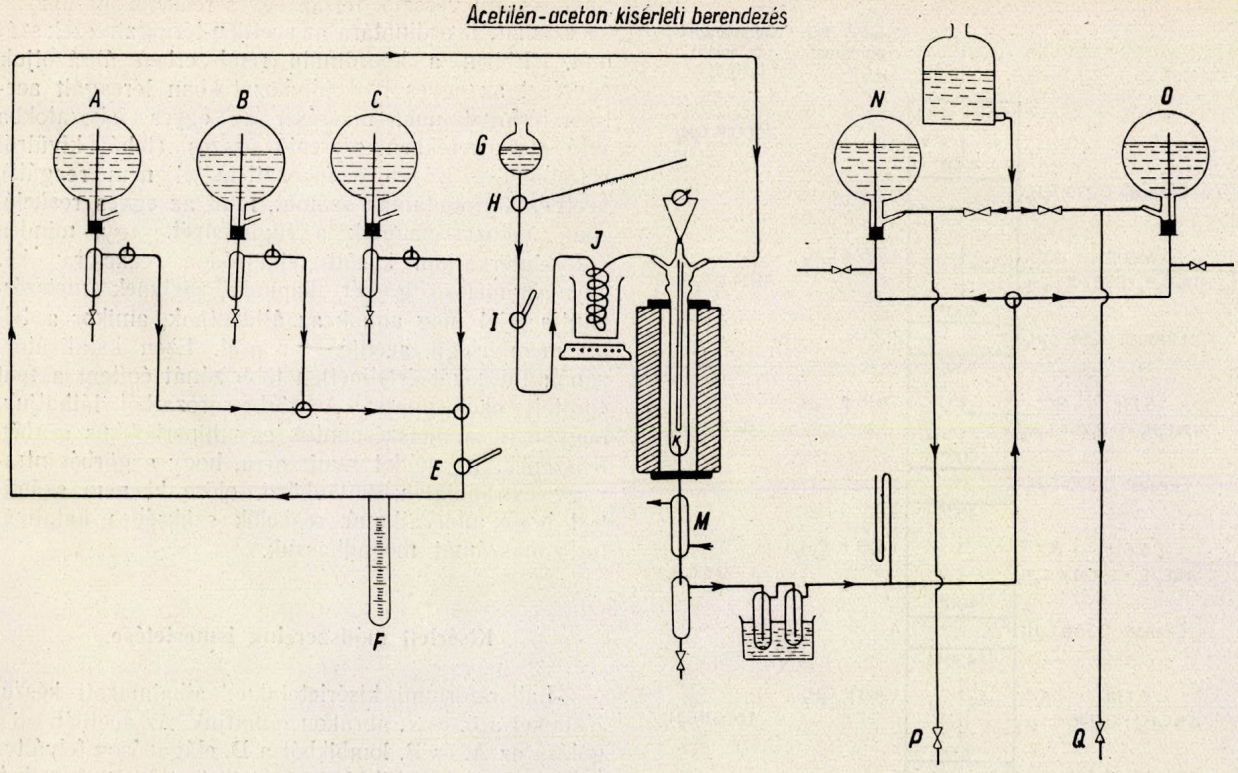
Kísérleti módszereink ismertetése.

Laboratóriumi kísérleteinknél alkalmazott készülékünket a 6. és 7. ábrákon láthatjuk. Az acetilén adagolása az A. és B. lombikból a D. elágazáson felváltva történt. Hol az egyik, hol a másik tartalmát engedhettük a készülékbe, így a kísérlet tetszetőleges mennyiségű acetilénnel volt végezhető. A gázáram sebességét E. finombeállítású csappal szabályoztuk és az F. sebességmérővel mértük.

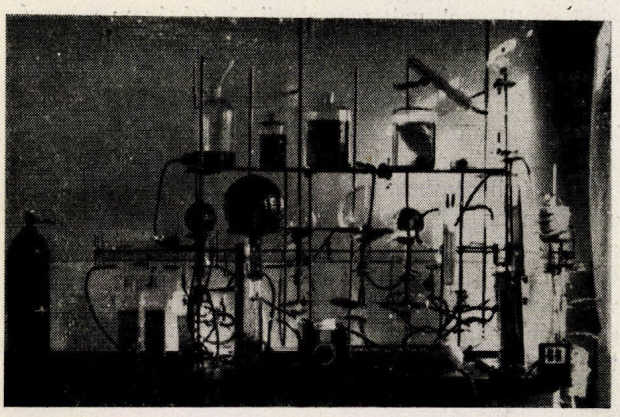
Az átáramló vízgőz sebességét kis méretű készüléknél nagyon nehéz lett volna megmérni, ezért a vizet folyadék alakjában adagoltuk. A G. reservoireből, a H. háromfuratú csapon és I. finombeszabályozású csapon keresztül a víz a J. rézspirálisba folyt, amelyet 250—300 C fokú alumínium blokkba ágyaztunk. E spirál első részén kapilláris és réz-szitaszövet helyezkedett el az elpárologtatás megkönnyítése, a végén szintén kapilláris a gőzáram egyenletessé tétele végett. Az így keletkezett gőz a reaktor fejé-



5. ábra.



6. ábra.



7. ábra.

ben keveredett a gázárammal. A H. háromfuratú csap megfelelő állításával a víz nem a G. reservoireból, hanem egy ferde, egyenletes keresztmetszetű csőből folyt. Ez kalibrálási célokra és a sebesség ellenőrzésére szolgált.

A készüléket a kísérlet megkezdése előtt és lefolytatása után nitrogénnel öblítettük át. Így a lemért acetilénnek az összes termékét kvantitative fel lehetett fogni. A nitrogén az A. és B. lombikokhoz hasonló lombikból, C-ből áramlott a készülékbe, a kísérlet végén a csapok megfelelő állításával a szabadba távozott.

A K. rekaciós kemence (anyaga jénai feketecsíkos üveg) tetején két csővéget helyeztünk el, ezeket kapcsoltuk össze az acetilén- és vízgőz-vezetékkel. Fontos volt, hogy az elpárologtató rézspirális és a kemence közötti csőrész minél rövidebb és szigetelt legyen a vízlecsapódás elkerülése végett. A kemence első részét alumíniumforgáccsal töltöttük meg (keverőtér), a második részében a katalizátor foglalt helyet. A katalizátor belsejébe vékony üvegcsőben vaskonstantán-pirométert tettünk. A kemencét légrés, majd kerámiai henger vette körül, a légrés két végét megfelelő lyukakkal ellátott azbesztlemezek zárták el. A kerámiai hengerre elektromos fűtőtestet tekercseltünk, az egész rendszert kifelé szigeteléssel láttuk el.

A kemencéből a termékek a kis M. hűtőn haladtak keresztül, majd egy háromrészes kiválasztó-rendszeren. Az első cseppfogó részben a víz és aceton nagy része csapódott le, a két következő részben a gáz jéggel hűtött desztillált vízen buborékolt át. A termékek elemzésénél e három edény tartalmát összeöntve együttesen vizsgáltuk.

Az abszorber után a véggáz csővezetékére manométert kapcsoltunk. A véggáz felváltva az N. és O. lombikokban fogható fel. Ezekből a zárófolyadék P. és Q. csapokon keresztül ereszthető ki. A kifolyás sebességét úgy szabályoztuk, hogy a manométer se szívást, se nyomást ne mutasson. Ebben az esetben a kifolyt zárófolyadék mennyisége a véggáz térfogatát adja meg a pillanatnyi barométerállás és hőfok mellett.

A következőkben a gáz és folyékony termékek kvantitatív meghatározási módszereit ismertetjük:

A kiindulási gázt cc. NaCl-dal töltött Orsat-bürettában mértük le sietve, mert az acetilént a sólé is oldja. Az abszorpció $Hg(CN)_2$-dal töltött pipettában történt. A véggázból az oxigén, szénmonoxid és hidrogén elemzése a szokott módon történt. A széndioxidot azonban higanyos gázbürettában mérve le, nátronmész fölött nyelettük el. Ez eljárást az a tény tette szükségessé, hogy az acetilén-gáz a ka-

liumhidroxid oldatban is oldódik és így acetiléntartalmú széndioxid elemzésénél nagyobb széndioxidtartalmakat észleltünk volna.

A kiválasztó rendszer tartalmát normállombikban hígítottuk fel desztillált vízzel és ebből kivett részletet használtuk fel az aceton és acetaldehid egymásmelletti meghatározására. A meghatározás lényege a következő:

a) Meghatározzuk NH_2OH . HCl-al az acetaldehid és az aceton összegét.

b) Ag_2O-dal eloxidáljuk az acetaldehidet, leszűrjük a keletkezett Ag és Ag_2O csapadékot, a szüredékből meghatározzuk az acetont a fentihez hasonlóan NH_2OH . HCl-al.

Az eljárás a Ponndorf-féle meghatározásnak egy módosított formája arra az esetre, ha acetilén jelenlétével kell számolni. Az eljárás részletes menete a következő:

25 cm^3 n/10 $AgNO_3$ oldathoz, 0,5 cm^3 n. $MgSO_4$-hoz, 100 cm^3-es normállombikban a vizsgálandó oldatból 5 cm^3-t adunk. Lényeges, hogy a jelenlévő acetaldehid mennyisége 45 mg-nál több ne legyen. Acetilén jelenlétében fehér Ag_2C_2 csapadék keletkezik. Rázás közben 13 cm^3 0,2 n. NaOH-ot adunk az elegyhez, öt percig erélyesen rázzuk. Barna Ag_2O csapadék keletkezik, amely az Ag-től megfeketedik. Újabb 6 cm^3 0,2 n. NaOH hozzáadása után öt percig rázzuk, majd 10 másodpercenként 1—1 cm^3 n. NaOH-t adunk hozzá rázás közben, 5 cm^3 mennyiségben. További két perc rázás után az acetaldehid teljesen eloxidálódott, az Ag és Mg a csapadékba került. A lombikot félig feltöltjük, redős szűrőn szűrjük, a szüredékből 50 cm^3-t kipipettázunk, 4 csepp brómfenolkék hozzáadása után n. HCl-lal, vagy H_2SO_4-el neutralizáljuk, n/10 HCl-lal vagy lúggal a neutralizálást pontosan beállítjuk. 10 cm^3 n/2 NH_2OH . HCl oldatot elegyítünk hozzá. Tíz percnyi állás után a felszabadult HCl-t n/10 lúggal visszatitráljuk. Az aceton mennyiségét megkapjuk, ha a fogyott lúg mennyiségét 5,9-del szorozzuk. Valószínűleg a nagymennyiségű csapadék acetont adszorbeál, de vizsgálataink szerint nem okoz nagy eltérést, ugyanis kb. 40 mg-os bemérésnél 1 mg-mal kaptunk kevesebbet. Egy másik kivett részletben meghatározzuk oxidáció nélkül az aceton és acetaldehid összegét a fenti módon NH_2OH . HCl-lal. Ha egyenlő bemérésekből indultunk ki, a visszatitráláskor fogyott lúg cm^3-einek számából levonjuk az aceton meghatározásánál fogyott cm^3-ek számát és az így nyert különbséget 4,4-del szorozva, az acetaldehid mennyiségét mg-okban kapjuk meg.

*

Egy konkrét laboratóriumi kísérleti példa a következő volt tömény acetiléngázból kiindulólag:

1. Katalizátor: 20 sr. $Fe(OH)_3$ + 20 sr. $Mn(OH)_2$ + 80 sr. ZnO Al-griz hordozón.

2. Katalizátor térfogat: 120 cm^3.

3. Kontakt idő: 1 perc.

4. Hőfok 420° C.

5. Kiindulási anyagok: 2250 cm^3 99,9%-os C_2H_2 gáz 25 C fokon 753 Hg mm nyomáson. Ennek megfelel 2040 cm^3 ∼ 0,091 mól normál állapotban lévő C_2H_2. Vízgőz mennyiség 12-szeres.

6. Öblítés: 1000 cm^3 25 C fokú és 753 Hg mm nyomású N_2-vel.

7. Véggáz: 3240 + 1000 (N_2) = 4240 cm^3 25 C fokú és 753 Hg mm nyomású gáz. Elemzése a következő:

C_2H_2	0,6 tf%	0,001 mól
CO_2	23,1 tf%	
CO	1,9 tf%	
H_2	49,4 tf%	
N_2	24,0 tf%	

8. Folyékony termékek: Kiválasztó rendszerben összegyült terméket normállombikban 200 cm^2-re töltöttük fel deszt. vízzel. Ebből 5 cm^3-t használtunk fel a fentebb leírt elemzéshez.

Aceton meghatározására fogyott
4,35 cm^3 0,1 n NaOH (f = 1,080) ∼ 4,70 cm^3 0,1 n NaOH

Figyelembe véve a meghatározás közben elvégzett hígításokat, ennek megfelel
4,70 . 5,9 . 2 . 40 = 2220 mg ∼ 0,0383 mól aceton

Aceton + acetaldehid meghatározására fogyott 4,54 cm^3 0,1 n NaOH (f = 1,080). Ebből az acetaldehidre eső fogyás (4,54 — 4,35) . 1,080 = 0,20 cm^3 0,1 n NaOH.

Figyelembe véve a meghatározás közben elvégzett hígításokat, ennek megfelel 0,20 . 4,4 . 2 . 40 = acetaldehid.

9. Összegezve a fenti analitikai eredményeket:

Konverzió: $100 - 0{,}001/0{,}091 = 98{,}9\%$

Kitermelés: *a)* aceton $\dfrac{0{,}0383 \cdot 100}{(0.091 \cdot 0{,}001) \cdot 2} = 85{,}0\%$

b) acetaldehid $\dfrac{0{,}0018 \cdot 100}{(0{,}091 \cdot 0{,}001) \cdot 2} = 4{,}0\%$

Hozadék: *a)* aceton 98,9 . 0,85 = 84,0%

b) acetaldehid 98,9 . 0,04 = 3,9%

Kísérleti üzemünk ismertetése.

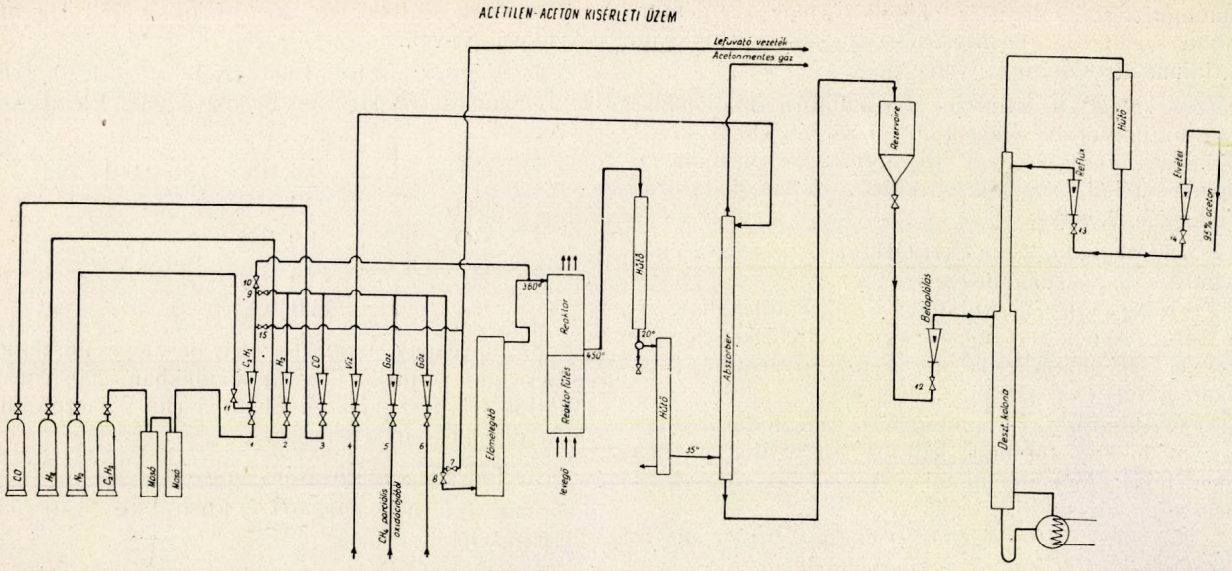
Kísérleti üzemünk (8. és 9. ábra) konstrukciójánál fogva háromféle betáplálási gázösszetétellel dolgozhat:

1. A metán parciális oxidációjából keletkezett és gazométerben összegyüjtött 8 tf% acetilén-tartalmú gázzal.

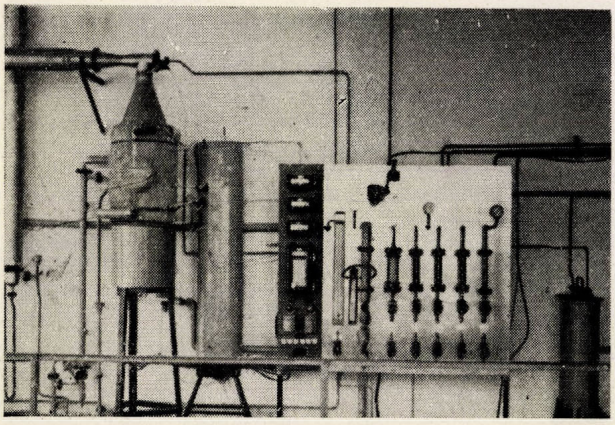
2. A metán parciális oxidációjának véggázát teljesen reprodukáló, mesterségesen összekevert 8 tf% acetilán-tartalmú gázzal.

3. Tiszta acetilén-gázzal.

A parciális oxidációból keletkező gázt gazométerből fúvóval az 5. szelepen engedjük a rendszerbe rotaméteren keresztül. Amíg a kívánt gázsebességet be nem állítjuk, addig a gázt a 7. szelep nyitásával, valamint a 8. zárásával a lefúvató vezetékbe engedjük, a 6. szelepen és rotaméteren hozzákevert megfelelő mennyiségű gőzzel együtt. Amint a két rotaméter a kívánt értéken áll, a 7. zárásával és a 8. nyitásával a keveréket bevezetjük az elektromosan fűtött előmelegítőbe, melyből 360 C fokon lép a reaktorba.



8. ábra.



9. ábra.

A reaktor alumíniumból készült hengeres edény, mely hét függőleges tengellyel rendelkező csövet tartalmaz. Ezekben a csövekben, valamint az alumínium-henger külső felületén, meleg levegőt áramoltatunk keresztül egy sűrített levegő injektor és egy elektromos fűtőtest segítségével. Ezáltal a reaktor hőmérsékletét mindig a kellő hőmérsékleten tudjuk tartani, mivel az elektromos fűtőtest kikapcsolásával hideg levegőt áramoltathatunk a reaktoron keresztül. A reaktorból kikerülő gáz-vízgőz-acetongőz keveréket egy kétfokozatú hűtőrendszerbe vezetjük, melynek első része annyira hűti le a keveréket, hogy cseppfolyósodás éppen ne következzék be. A másodikban történik a reakcióban el nem reagált fölös nagymennyiségű vízgőznek filmkondenzációja. A második fokozat alján a víz elválik a gáz-acetongőz keverékből. Az aceton-tartalmú gáz innen az adszorberbe jut, ahol ellenáramban lecsurgó vízzel az acetontartalom kimosódik, az aceton-mentes gáz pedig távozik a rendszerből. A híg, vizes aceton-oldat (1,6%-os) egy reservoireból folytonos üzemű desztilláció alá kerül. Úgy a betáplálás, mint az elvétel és visszatáplálás mennyiségét rotaméterrel mérjük. A kicsurgó végtermék 95%-os aceton.

Abból a célból, hogy a metán parciális oxidációjának termelésétől a kísérleteknél függetlenítsük magunkat, szükség volt olyan lehetőségek megteremtésére, ahol a valóságos viszonyokat reprodukálni tudjuk. Ezt úgy oldottuk meg, hogy a parciális oxidáció három legfontosabb végtermék komponensét: az acetilént, a hidrogént és a szénmonoxidot, acélpalackból a megfelelő 1., 2., 3. szelepeken és rotamétereken keverjük be egy közös vezetékbe, amelybe torkollik a gőz bevezetése is. A nitrogén vezetéket az acetilén vezetékbe kötöttük, és ezen keresztül az egész rendszer öblítésére szolgál. A továbbiakban a műveletek sorrendje megfelel az előbb említetteknek.

Gazdasági szempontból kiértékelendő kérdés a tiszta acetilén-gázból előállított aceton problémája is. Ezért a kísérleti üzem szerkesztésénél olyan kapcsolási megoldást kerestünk, amely tiszta acetilén-gáz és vízgőz keverékét acetonná konvertáló eljárást valósít meg. Az acetilén-palackból a két mosón keresztül a gáz bejut az 1-es szeleppel szabályozott rotaméterbe. Amíg a gázáram beállítása nem történik meg — hasonlóan az előbb említettekhez — a gázt a 15. szelep nyitásával, ill. a 9. és a 10-es zárásával lefúvatjuk. Ha a megfelelő gázáram beállt, a 15. szelepet zárjuk, a 10-t nyitjuk és az acetilént az előbbiektől eltérően, közvetlenül előmelegítés nélkül engedjük a reaktor keverőrészébe, ahol a 400 C fokra előmelegített gőzzel keveredik. A további folyamatra vonatkozólag az acetonkinyerés az előbbiekkel megegyezik.

Az üzemi kísérletek legnagyobb részét a fent leírt rendszerben az ú. n. izoterm, azaz hőátadásos reaktorban végeztük, mert a katalizátorok kiértékelése ilyen körülmények között egyszerűbb. Üzemi kísérleteket végeztünk ezenkívül az elméleti részben ismertetett módszerrel méretezett adiabatikus reaktorban is, hogy a nagyüzemű készülék szerkesztéséhez és kivitelezéséhez a szükséges adatokat és tapasztalatot megszerezzük és a méretezési módszer helyességét ellenőrizzük.

Összefoglalás.

A fenti munkák kapcsán az aceton előállítására szolgáló acetilén-vízgőz reakciónak — tiszta állapotban, valamint a parciális oxidáció véggázának megfelelő összetételben is — elvégeztük a termodinamikai számításait, kidolgoztunk egy módszert többlépcsős adiabatikus reaktorok számítási metodikájára, készítettünk egy laboratóriumi katalizátor vizsgáló készüléket és építettünk egy kísérleti üzemet a folyamat kivitelezésére. Ezzel meghatároztunk minden szükséges adatot a nagyüzem tervezéséhez.

Hozzászólások

Bertalan kérdezi, hogy a szerves alapanyagok előállítása szintézisgázból más előadáson lesz-e, mert ő erre a problémára készült. Ő maga is végzett kísérleteket szintézisgáz feldolgozására és ezeknek az eljárásoknak nagy fontosságot tulajdonít. Kéri az elnököt, hogy adjon módot vagy alkalmat, hogy a fenti tárggyal kapcsolatos kísérleteit ismertethesse.

Dr. Marton szerint az előadó érdekes módszert mutatott be az adiabatikus folyamat termokémiai részleteiből. A bemutatott számítási módszer a szükséges fokozatok számának meghatározására alkalmas, de nem adja meg az egyes fokozatok nagyságát. Úgy gondolja, hogy az előadás teljesebb lenne, ha az előadó rámutatna, hogy milyen kinetikai számítások alapján határozták meg az egyes reakciós zónák nagyságát. Midőn az adiabatikus reaktort az előadók az izoterm reaktorral összehasonlítják, helyes lenne megadni a hőmérséklet-értékeket. Az adiabatikus reaktoroknak exoterm reakciónál megvan az a képessége, hogy helyes hőmérsékleteloszlásnál a reaktor hosszában a konverzió nagyságá egyenletes. Ezt izoterm reaktorral nem lehet elérni.

Petrov professzor felveti a kérdést, miért egy-lépéses magashőmérsékletű reakciót alkalmaznak, és miért nem a Schkopauban alkalmazott 3-lépéses előállítást? Milyen arányban alakul át az acetilén acetonná és hány százalék etilacetát lehetséges?

Berty Petrov professzor kérdésére válaszolja, hogy egy lépésben történő aceton előállítása mellett azért maradtak, mert ez a módszer közvetlenül híg acetilénre is kivitelezhető. Összehasonlítva a többlépéses eljárással, ott nemcsak az egyes reakciókat kell külön reaktorban megoldani, hanem az acetilént dúsítani is kell. A kihasználás acetonra biztos kalkuláció szerint acetilénre vonatkoztatva 75%, laboratóriumi kísérleteknél 92%-os kihasználásokat is elértek. A reakció egyik legfontosabb közbeeső terméke az acetaldehid. Az összes közbeeső termék átalakulása acetonná oly gyors, hogy azok egyáltalában nem jelentkeznek a végtermékben. Tehát a végtermék acetonból és acetaldehidből áll.

Tekintettel arra, hogy a földgáz-kémiai ipart nálunk teljesen előlről kell megteremteni, fontos feladat volt, hogy a problémákat szűkítsék, állapítsanak meg sorrendet és ezért maradtak e mellett a megoldás mellett. Ez úgy kémiailag, mint a rendelkezésünkre álló kapacitás, felszerelés és mérnöki létszám szempontjából a takarékosság elvének megfelelően a legjobbnak látszott.

Petrov professzor a katalizátor élettartamára kér választ.

Berty nem tudta még kipróbálni a katalizátor élettartamát. Arra még nincsenek berendezkedve, hogy széria-katalizátorokat használjanak fárasztásra. A katalizátor szenesedése idő előtt nem várható. Marton kérdésére válaszolja, hogy az egyes katalizátorrétegek nagyságára vonatkozólag, ennek kinetikai vizsgálatára még nem sok példát láttak és maguk sincsenek felkészülve ilyen sok egymást követő és párhuzamos reakciókból álló folyamat kinetikai számításainak elvégzésére. Az egyes rétegek vastagságát kísérleti úton határozzák meg és a katalizátor-rétegvastagság könnyen változtatható. Ami az izoterm reaktorral való összehasonlítást illeti, abban teljesen igaza van, hogy az összehasonlításnál átlagos hőmérsékletet vettek figyelembe. A konverzió-hőfok összefüggésére vonatkozó méréseket elvégezték. Alacsony hőmérsékleten acetaldehidet kaptak nagyrészt aceton helyett. A kihasználás alig függ a hőmérséklettől, tehát megengedhető volt, hogy szélesebb hőfok-közben dolgozzanak. A részletes vizsgálatok még hátra vannak, most rendezkednek be arra, hogy a reakciós zóna teljes hőfokeloszlását meghatározzák és a reakciósebesség-hőmérsékleti függést is részletesebb tanulmány tárgyává tegyék.

Áttérve Bertalan kartárs kérdésére, a gázkeverékben az acetilén híg állapotban van jelen, és ebből előnyösen közvetlenül acetont lehet előállítani. A szintézisgáz nálunk csak a metanol szintézis nyersanyaga szempontjából fontos, ezen felül termelt mennyiség hidrogénné konvertálva kerül majd felhasználásra. A jelenlegi gazdasági körülményeink között az acetilénből és az olefinekből előállított vegyületeken van a hangsúly. A szintézisgáznak önmagában való felhasználása egyelőre nálunk nem kivitelezhető, illetőleg nincs is konkrét szükségünk rá. Nagyon szívesen meghallgatjuk Bertalan kartársnak erre vonatkozó javaslatait és elképzeléseit.

Elnök bejelenti, hogy az idő rövidsége miatt nincs mód meghallgatni Bertalan kartársnak erre vonatkozó előadását, ezért proponálja, hogy a kísérleteit a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségéhez adja be.

A lengyel vegyipar 6 éves terve

A lengyel népköztársaság 1950-ben megindult hatéves terve az egész népgazdaság részére óriási fejlődést irányzott elő és az eddigi eredmények is mutatják, hogy Lengyelország egyre gyorsuló iramban építi a szocializmus országát. Ezeknek a terveknek megvalósításában a lengyel vegyipar szintén hatalmas mértékben kiveszi a részét. A vegyipari termelés, a szénfeldolgozó ipar adatait nem véve tekintetbe, az 1949. évihez viszonyítva, több mint 3,5-szeresére emelkedik, ennek következtében a szénipar után Lengyelország második nemzeti iparává válik.

Ez a hatalmas fejlődés, elsősorban Lengyelország gazdag természeti kincseinek kiaknázására támaszkodik, egyrészt a meglévő iparágak fejlesztése révén, másrészt új gyártási ágazatok megteremtésével, melyeknek megteremtése szükséges a gazdasági élet egyenletes fejlődésének biztosítása érdekében.

A lengyel vegyipar fejlesztésének hatalmas mértéke teszi lehetővé a lengyel nyersanyag-gazdálkodás nagymérvű függetlenségét a kapitalista államoktól. A vegyipar fejlődése szükségszerűen előírja a lengyel nyersanyag-kincsek kiaknázását, valamint a vegyipart kiegészítő ipari ágazatok fejlesztését is, a vegyipar fejlődése — fentieken kívül — lehetővé teszi számos iparágnak a jelenleginél nagyobb termelékenységét, gazdaságosságát és önállóságát is.

A lengyel vegyipar vizsgálatánál ugyanazok a tények állapíthatók meg nagyrészt, amit a magyar vegyipar részletes analízisénél is megállapíthatunk. A lengyel vegyipar sem használta ki a háború előtt a kapitalista viszonyok következtében azokat a természetes lehetőségeket, melyek az ország nyersanyag-gazdagsága, iparának követelő szükségessége miatt rendelkezésére álltak. A hatéves terv a vegyipar vonalán ezen mulasztásokat jelentős mértékben felszámolja. Olyan új iparágak keletkeznek, mint a műanyagipar, a műszál-gyártás, a hulladékok feldolgozására irányuló iparok nagyrésze, intermedier és festékgyártás, gyógyszergyártás és mindezen továbbfeldolgozó iparok részére a szükséges nyersanyagok előállítását megvalósító alapanyag-gyártó iparok.

A hatéves terv végeredményben — tehát — nagy mértékben megnöveli a lengyel népgazdaság kapitalista államoktól való függetlenségét.

Ha vizsgáljuk egyes vegyipari szektorok fejlődését, akkor először a szervetlen vegyipart vizsgálva, egyes igen fontos szektorokban 6—8-szoros termelésnövekedést is megfigyelhetünk. Így a nitrogén műtrágya termelés N_2-re számítva, az 1937—1938. évi 29,4 ezer tonnáról 230,8 ezer tonnára fog emelkedni. A foszfát műtrágya mennyisége, P_2O_5-ben kifejezve, 53.000 tonnáról 250.000 tonnára növekszik. Ezen műtrágya-mennyiség gyártásának biztosítása céljából a meglévő gyárak kibővítésén kívül két további nitrogén-műtrágya gyár létesül.

Ezen műtrágyaféleségeken kívül megkezdődik a hatéves terv során a kálisótartalmú erek feltárása után, a káli-műtrágya termelése is.

A műtrágyagyártás fejlesztése során a nitrogén, foszfor és káli műtrágyák olyan mennyiségben fognak a mezőgazdaság rendelkezésére állni, hogy a lengyel vidékek ezen műtrágyafajtákat a hazai föld igényeinek legmegfelelőbb arányban fogják kapni. A gyártás fejlesztése és az új gyártások megindításán kívül újtípusú műtrágyaféleségek gyártására is sor kerül a hatéves terv során.

Megkezdődik a granulált ammonsalétrom, a kevert műtrágya, a salétromsavval feltárt foszforműtrágya gyártása is.

A mezőgazdaság igényeinek kielégítése nem csak a műtrágyagyártás előbb említett hatalmas mérvű fejlesztésével történik meg, hanem a mezőgazdasági kártevők elleni védekezőszerek termelése a jelenleginek 8-szorosára fog emelkedni, megteremtve a leghatásosabb növényvédőszereknek nagyüzemi gyártását.

Ugyancsak hatalmas fejlődést mutat a szervetlen sók ipara is, melyben a szódagyártás jár az élen.

A kalcinált szóda-termelés 1955-ben 389.000 tonna, míg a NaOH-t 162.000 tonnás mennyiségben fogják termelni.

Ezen hatalmas fejlődés, mely kb. az 1949. évi termelésnek 3—4-szerese, a meglévő gyárak bővítésével, új gyárak építésével és a gyártási folyamatok intenzívebbé tételével érhető el.

A kénsavnak, mint a vegyipar egyik legfontosabb alapanyagának a termelése 1955-ben 540 ezer tonnát fog elérni (100% H_2SO_4-re számolva), elérve ezzel az 1949. évi termelésnek több mint kétszeres színvonalát.

Ez a termelésnövekedés a jelenlegi gyártási folyamatok korszerűbbé tételével (kamrás eljárásról kontakt eljárásra való áttéréssel), valamint teljesen új, gipszre mint nyersanyagra épült kénsavgyár beállításával lesz elérhető.

A szénfeldolgozó ipar szintén nagy mértékben fokozza a termelését a meglévő üzemek korszerűsítése és kibővítése révén, a kátrányfeldolgozási módszerek fejlesztésével, a fenol-krezol származékoknak a gázvíz megfelelő feldolgozása útján történő előállításával. Ilymódon teremti meg a szénfeldolgozó vegyipar a szerves nagyiparnak és a műanyaggyártásnak az alapját, mert a lengyel hatéves terv a hiányanyagok pótlására és műszakilag megfelelő helyettesítések keresztülvitele érdekében megteremti és nagy mértékben fejleszti a műanyaggyártó ipart, új műanyagtípusok gyártásának bevezetésével, melyek különösen az elektrotechnika, automobil- és motorgyártás, valamint az összes iparokat kiszolgáló lakkipar részére szükséges műgyanták előállítását biztosítja.

A már jelenleg gyártott fenol és karbamid műgyanták mellett az 1951. évben megindult a kaprolaktám, PVC és metakrilát gyanták kísérleti gyártásán kívül a legfontosabb műanyagféleségek és ezen felül kiemelt fontossággal a műgumi gyártása is megindul Lengyelországban. A műaanyagokat előállító gyárak felépítésével és fejlesztésével egyidőben természetszerűleg megkezdődik a műanyagok feldolgozására hivatott gyárak építkezése is. Így elkezdte működését már 1951-ben, a hatéves terv második évében, az új műbőrgyár, az elektromosipar igényeit kielégítő 2 műanyagfeldolgozó üzem is.

A gumiipar fejlődését legjobban a pneumatikgyártás fejlesztésén mérhetjük le. A lengyel pneu-

matik-gyártás az 1949. évinek négyszeresére emelkedik, a lengyel szintetikus gumi alapanyagra támaszkodva.

Nem lenne teljes a kép, ha a műanyaggyártás fejlesztésén belül nem emelnénk ki a szintetikus motorhajtó anyagok gyártásának fejlesztési tervét.

Lengyelország a szíkös ásványolajbázisaira való tekintettel, szintetikus motorhajtó anyagokkal kívánja ellátni járműparkjának több mint 80%-át a hatéves terv végére. Ez a célkitűzés teszi szükségessé két új szintézis-üzem létesítését, mely a sziléziai szénvidéken kerül felépítésre.

Ugyancsak a műanyagiparhoz tartoznak a műszálak gyártásának kifejlesztése során megteendő intézkedések is. A viszkóz műselyem mennyiségét 17.000 tonnára, a stylon-fonalak mennyiségét 2.000 tonnára és az eddig nem gyártott acetát-műselyem mennyiségét 3.500 tonnára kívánják felemelni.

Ezek a mennyiségek lehetővé teszik a textil-cikkek választékának kibővítését és a mennyiség növelése mellett minőségi javulást is eredményez a műszálak feldolgozástechnológiájának megfelelő kidolgozásával.

A lengyel gyógyszeripar termelése is több mint 7-szeresére emelkedik a hatéves terv során. Kiszélesítik a gyógyszerfajták skáláját, különösen a szintetikus gyógyszerek vonatkozásában. Megkezdődik a hormonok, vitaminok és antibiotikumoknak a gyártása. Penicillin-gyár már 1952-ben teljes mennyiségben kielégíti a lengyel nép szükségleteit és 1954/55-ben exportra kíván dolgozni.

A gyógyszergyártás megállapított növekedése jelentékenyen meg fogja javítani a lengyel közegészségügyet és lehetővé teszi a kapitalista örökségként megmaradt népbetegségek leküzdésére irányuló akció sikerét.

A vegyipar fejlesztése természetszerűleg nem csak új gyárak építésével, hanem megfelelő gyártástechnológia átalakításával és fejlesztésével is egybecsik.

A lengyel vegyipar fejlesztésében a Szovjetunió élenjáró technikájára támaszkodik. Igen komoly összegeket fordítanak a különösen munkaigényes folyamatok mechanizálására, a gépi berendezések minőségének javítására, az ellenőrző műszerek mennyiségének és minőségének növelésére, általában a vegyipar által gyártott cikkek minőségének javítására és a cikkek választékának növelésére. Ez utóbbi célt szolgálja a hatéves terv feladatául kitűzött teljes festék-színskála kiépítése a legjobb minőségű festékfajtákból.

Ugyancsak ezt szolgálják a festék- és lakkgyártás területén az 1949-ig alkalmazott házi-ipari módszereknek új, nagyipari, szintetikus gyantákat felhasználó nagyüzemmé való átalakítása is. Ezen munkában, mint említettük a Szovjetunió és a baráti népi demokráciák komoly segítséget nyujtanak a lengyel népköztársaságnak.

A Szovjetunió nem csak azáltal segít, hogy saját vegyiparának nagyszerű eredményeit példaképpen állítja a lengyel nép elé, hanem kész gyártási módszerek, tervek, berendezések, sőt teljes gyárak szállításával könnyíti meg a különösen komoly és műszakilag nagy problémát okozó vegyipari szektorokban a hatéves terv határidőre történő győzelmes befejezését.

Nem kevésbbé komoly segítséget jelent a Szovjetuniónak a vegyész és közgazdász káderek továbbképzésében való segítsége, valamint a szovjet specialisták, szakemberek közvetlen munkája.

A népi demokráciák országai közül különösen komoly segítséget jelent a Német Demokratikus Köztársaság segítsége, mely gyárterveket, vegyipari készülékeket és berendezéseket szállít Lengyelországnak és nem elhanyagolhatók azok a segítségek sem, melyeket Csehszlovákia és nem utolsó sorban a Magyar Népköztársaság nyujt a lengyel vegyiparnak.

A lengyel hatéves terv feladatainak hatalmas mérete komoly célokat tűzött ki a vegyipar dolgozói elé és ha megvizsgáljuk a lengyel vegyiparnak a hatéves terv első és második évében elért eredményeit, akkor megállapíthatjuk, hogy ezeknek a feladatoknak a lengyel vegyipar dolgozói nagyjából és egészéből nem csak eleget tettek, hanem igen sok helyen túl is teljesítették.

A lengyel Tervhivatal jelentése szerint a vegyipar 1950. éves tervét 110,2%-ban teljesítette, ami az 1949. évi termeléssel összehasonlítva, 24.6% emelkedést jelentett. Ezen emelkedésen túlmenően számos új gyártmány került bevezetésre, továbbá új technológiai módszerek alkalmazása emeli ezen termelésnövekedés jelentőségét. Az 1951. évi tervteljesítésben szintén komoly eredményeket ért el a vegyipar az eddigi jelentések alapján.

Ezeket az eredményeket nagy mértékben köszönheti a lengyel vegyipar az 1950. évben kifejlődött munkaversenyeknek és azoknak a felajánlásoknak, amelyeket a vegyipar dolgozói a lengyel nép nagy ünnepeire, a felszabadulás ünnepére, Sztálin elvtárs születésnapjára tettek.

Ezek az eredmények bizonyítják azt, hogy a lengyel vegyipar elé a hatéves tervben kitűzött feladatok végrehajtása nemcsak határidőre, hanem határidő előtt is teljesíthető lesz.

Acetaldehid és krotonaldehid alifás tercier aminokkal katalizált polimerizációja. Degering Ed. F., Stoudt T.

Acetaldolt kondenzáltak acetaldehiddel. Katalizátorként trietilamint alkalmaztak. A termék térhálós polimer volt. Pusztán acetaldehid polimerizációjához trietil, trimetil, tri-n-propil és tri-n-amil aminokat használtak katalizátorúl. A kapott poliadduktumok jó filmképző tulajdonsággal rendelkeztek. A poláros oldószerek jól oldották a filmeket. Hasonló poliadduktumokat állítottak elő az acetaldehid polimerizációjával analóg körülmények között krotonaldehidből. A termék szintén jó filmképző volt.

Journal of Polymer Science, 7. 6. sz. 653—656, 1951. dec.

Mikes János.

A szerveskémia növekvő szerepe a növényvédelemben II*

SZABÓ KÁROLY

Organikus higanyvegyületek

Bár ez a vegyületcsoport is elsősorban vetőmagvak csávázására szolgál, erre a célra sokkal univerzálisabban alkalmazható, mint a klórozott termékek. Hatásuk fungicid és baktericid is egyben, úgyhogy a csávázás során a vetőmaggal terjedő baktériumos és gombabetegség ellen védekezünk. Kivételt csak azok a betegségek képeznek, melyek kórokozói sem száraz, sem nedves csávázással el nem érhetők, meg nem közelíthetők (pl. gumók belsejében).

A szerves higanyvegyületeket használjuk búzakőüszög, árpaüszög, árpalevélcsíkosság, rozshópenész, zabüszögök ellen, valamint cukorrépa gyökérfekélye, gyapot bakteriózisa, paradicsom tőhervadása (Corynebacterium michiganense), más zöldségfélék palántavészei (Phytium de Baryanum), a káposzta-félék feketeerűsége (Xanthomonas), fuzáriumos rothadások ellen is.

Némelykor nemcsak a vetőmagvakat kell csávázni, hanem a talajt is fertőtleníteni kell. E célra szintén alkalmasak, akár por, akár oldat formájában.

Az alkalmazásnak egy harmadik formája a facsemeték, zöldségpalánták gyökereinek fertőtlenítése, mint a káposzta esetében a gyökérgolyva (Plasmodiphora brassicae) ellen szokásos eljárás.

Az anorganikus higanyvegyületek fungicid hatása ismeretes volt már régebben is. Így elsősorban a szublimát használata volt elterjedt. Az organikus higanyvegyületek az anorganikusokkal szemben sokkal nagyobb higításban használhatók és redukált a mérgezőségük. A hatékonyságukra jellemző, hogy például szublimátból porcsávázás céljaira 10%-os készítmény szükséges, 6% fémhiganytartalommal, ugyanakkor egy korszerű organikus vegyület 1,5—2% fémhiganytartalommal már eléri ugyanezt a hatást

A szerves higanyvegyületek mérgezősége magasabbrendű állatokkal szemben lényegesen kisebb, mint a szervetlen higanyvegyületeké. A vegyületek mérgezősége nemcsak a %-os higanytartalomnak függvénye. Ha összehasonlítjuk a higanykromát és hidroximercuri-fluorescein mérgezőségét, azt találjuk, hogy bár a kromát csak 26% Hg-t tartalmaz, szemben a fluoresceinnel, mely 33%-ot tartalmaz, mégis ez utóbbival szemben háromszor mérgezőbb. Így lehetséges az, hogy a szerves higanyvegyületekkel csávázott és valamely okból el nem vetett gabonát, kezeletlen gabonával tízszeresére higítva, fel szokták háziállatokkal etetni.

Még egy értékes sajátsága van a higanyos csávázószereknek és ez a csírázásra és a csíranövényke növekedésére gyakorolt stimuláló hatás. A higanyos pácokkal kezelt magvak gyorsabban csíráznak és növekedésük gyorsabb (különösen eleinte), mint a kezeletlen, vagy rézvegyületekkel csávázott magvaké. Mintegy 20 szerves higanyvegyület közül különösen erősen megmutatkozott ez a képesség a *di(metoxi-etil-mercuri)-szilikátnál.*

Hosszú idő kellett mégis ahhoz, hogy a szerves higanyvegyületek a gyakorlatba kijussanak. Ennek oka az volt, hogy csak klasszikus szintetikus eljárások álltak rendelkezésre, melyek többnyire költséges és körülményes előállítást jelentettek volna. Ezek az eljárások (Grignard vegyületeket vagy szulfinsavakat mercurihalogenidekkel reagáltatva) nem voltak alkalmasak a mezőgazdaság mennyiségi igényeinek ellátására sem. Ma már a szerves vegyületek *higanyozása* nem jelent nagyobb nehézséget, mint egy szulfurálás vagy nitrálás. Jól kidolgozott eljárások állnak rendelkezésre, úgyannyira, hogy a szerves vegyületek legreakcióképesebb szénatomjának meghatározását is gyakran végzik *mercurizálással.* A higanyozhatóság természetesen függ a vegyületek reakcióképességétől, a vegyületekben szereplő helyettesítések minőségétől. Könnyen higanyozhatók a fenolok, aromás aminok, telítetlen alifás szénhidrogének. E vegyületek higanyozása többnyire már hidegen végbemegy gyengén savanyú közegben, némelykor egészen rövid idő alatt. A kevésbbé reakcióképes szerves vegyületek (benzol, policiklikus szénhidrogének, aldehidek, ketonok) szénatomon való higanyozása csak hosszadalmasabb és energiaigényesebb reakciók útján sikerül. Még nehezebb a nitrált, vagy polinitrált szénhidrogének reakcióba vitele.

A gombák és bakteriumok elleni védekezésre az R—Hg—X általános képletű vegyületeket használják. E képletben R alkyl, aryl vagy aralkyl gyök és X szervetlen vagy szerves savmaradék vagy bázisos OH esetleg szerves bázis. A dialkyl és diaryl higanyvegyületek sokkal kevésbbé hatásosak, nem használják ezeket.

Ismeretesek alifás és aromás csávázószerek egyaránt. Az aromás vegyületek előnye, hogy a dosis curativa és a dosis toxica minima egymástól többnyire biztonságos távolságra van. Ezzel szemben az alifás vegyületeknél ez a távolság kisebb, viszont a higanytartalomra vonatkoztatott hatékonyságuk nagyobb, mint az aromás vegyületeké. Például szolgáljon a fenilhiganyklorid, melyből 2,5% fémhiganytartalmú porcsávázószereket használnak, s ugyanakkor az etilhiganyklorid tartalmú porcsávázószer higanytartalma 1,5%.

A korszerű gyakorlatban a következő fő csávázószer típusok vannak:

a) Rövid szénláncú alifás szénhidrogének higanyozott származékai, pl. etilhiganyklorid, etilhiganyfoszfát stb. Ezek előállítása a megfelelő alkyl-jodidból és higanyból történik, vagy más fémalkilek (pl. tetraetil-ólom) és higanysók cserebomlásával.

b) Rövidszénláncú, éterkötést is tartalmazó, alifás, illetőleg aralkil gyökök higanyvegyületei, pl. etoxietil higanyacetát, metoxietil higanyklorid. Előállításukra a telítetlen szénhidrogének reakcióképességét használják fel. Telítetlen alifásként viselkednek, ez esetben is, a telítetlen alifás oldalláncok, pl. stirol. A megfelelő telítetlen alifás szénhidrogéneket savanyú alkoholos higanysó oldattal összehozva, hidegen is kvantitatív termeléssel képződnek az éterkötést is tartalmazó higanyvegyületek. Így járunk el pl. a

* I. rész megjelent a Magyar Kémikusok Lapja 1951, 309. oldal.

metoxietil higanyacetát előállításánál. Higanyacetát metanolos oldatába etilént vezetve metoxietil higanyacetát képződik 96—98%-os kitermeléssel. A kitermelést csak az etilén szennyezései rontják.

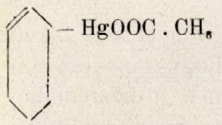
A végbemenő reakció részben additio, részben kondenzáció:

$$CH_3OH + CH_2 = CH_2 + Hg(OH)OOC.CH_3 \longrightarrow CH_3O - CH_2 - CH_2 - Hg - OOC.CH_3 + H_2O$$

$$CH_3OH + CH_2 = CH_2 + Hg(OO.CH_3)_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - Hg - OOC.CH_3 + CH_3.COOH$$

c) Aromás szénhidrogének higanyvegyületei (pl. tolylhiganyklorid). Ezek higanyozása ugyanúgy történik, mint az olefineké, csak magasabb hőfokon. Alkyl helyettesítések a gyűrűn megkönnyítik a higanyozást. Méginkább megkönnyíti a reakció végbezvitelét a fenolos hidroxid, ugyancsak az amino-csoport. O és N tartalmú vegyületek higanyozásánál értékes, jóhatású vegyületekhez csak akkor jutunk, ha a Hg atom egyik vegyértékével szénatomhoz kapcsolódik. (C—Hg kötés.) Ugyanez áll az aromás aldehidekre és ketonokra, illetve karbonsavakra is, azzal a különbséggel, hogy ezek higanyozása még több energiát igényel (magas hőfok, hosszabb időtartam).

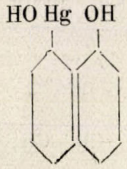
Gyakorlatba vett aromás higanyvegyület típusok:



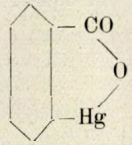
Fenil higanyacetát



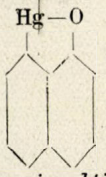
Tolyl higanyacetát



Hidroxinaftil mercuri hidroxid



2 Hidroxi-mercuribenzosav-anhidrid



Hidroxinaphtil-mercuri hidroxid anhidridje

Kénvegyületek

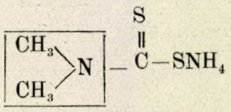
E csoport a legkisebb multra tekint vissza a három csoport közül, de jelentősége máris igen nagy. Az ebbe a csoportba tartozó vegyületek, szemben az előbbi csoportok tagjaival, elsősorban a tenyészidő gombabetegségeinek permetezés útján való leküzdésére szolgálnak. Gyártástechnológiájuk jól kidolgozott, mert e vegyületeket más célra (gumivulkanizálás accelerátorai) már korábban gyártani kezdte az ipar.

E csoportnak is három alosztálya van:

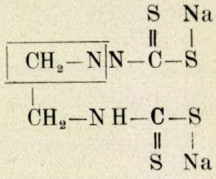
A *mercaptobenzthiazolok* szerepe és alkalmazhatósága még nincsen teljes mértékben tisztázva. Valószínűleg alkalmas fémmentes csávázószerek készülhetnek velük.

Az *N-helyettesített dithiokarbaminsav* sóinak hatásosságát 1931-ben konstatálták elsőízben, megállapítva azt, hogy a *dimethil-dithiokarbaminsavas-nátrium* vizes oldata az árpa fedett üszögje ellen (Ustilago hordei) jó. Azóta ezekkel a vegyületekkel sokirányú kísérleteket folytattak.

A kísérletek során tisztázódott az, hogy a hatásosság bizonyos fokig függ az amino-csoport helyettesítésétől. Így az alifás helyettesítéseket tartalmazó vegyületek közül leghatékonyabb a dimetil származék, a dibutil származék azonban teljesen hatástalan. Általában minél rövidebb alkilgyök a helyettesítés, annál fokozottabb a fungicid hatás. Ezt a tényt igazolja az is, hogy laboratóriumi kísérletsorozatokban az etilén helyettesített *etilén-bis-dithiokarbaminsavas-nátrium* és *zink* mutatta a legnagyobb toxicitást gombákkal szemben, az összes vizsgált származékok közül. Helyettesítések szempontjából ez a dithiokarbaminsav az, mely viszonylag a legrövidebb alkylgyököt (metilén gyök) tartalmazza:



Dimetil dithiokarbaminsavas ammonia



Etilen-bis-dithiokarbaminsavas Na

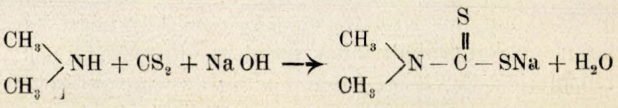
Az aromás helyettesítést tartalmazó dithiokarbaminsavak hatásosságáról különbözőek a vélemények. Általában az volt a nézet, hogy ezek nem aktív anyagok. A franciák széleskörű hivatalos növényegészségügyi kísérletei viszont azt bizonyították, hogy a phenildithiokarbaminsavas sók, üvegházban egyenértékűen hatásosak peronoszpora ellen, a dimetil-dithiokarbaminsavas sókkal.

Shawtól származik az az érdekes megállapítás, hogy a dithiokarbaminsavaknak van egy optimális alkalmazási koncentrációjuk, mely alatt és fölött a hatékonyság csökken.

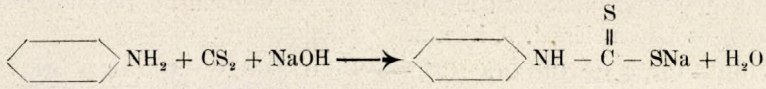
A vegyületcsoport fungicid hatásmechanizmusára nézve két elmélet van. Egyik elmélet szerint döntő szerepe van a $=N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S$ csoportnak. Másik elmélet szerint a hatékonyság kizárólag az amin csoport függvénye és a vegyület elbomlásakor keletkező széndiszulfid csak hatásfokozó, kiegészítő szerepet játszik.

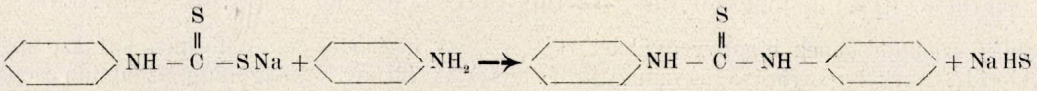
A dimetil-dithiokarbaminsav vas, zink, ólom stb. sói alkalmasak a rézgálic széleskörű helyettesítésére (peronoszpora, fuzikladium, almafaliszharmat, monilia, phytophtora, septoria stb. ellen). Bizonyos gombákkal szemben specifikus hatásúak, pl. az amerikai almarozsda ellen a vas só 100g/100 liter koncentrációjú permetleve lényegesen hatásosabb, mint korábban használt 1,2 kg kén/100 l. víz permetezőszer.

Előállításuk spontán reakció alkálikus közegben az aminok és szénkéneg között:



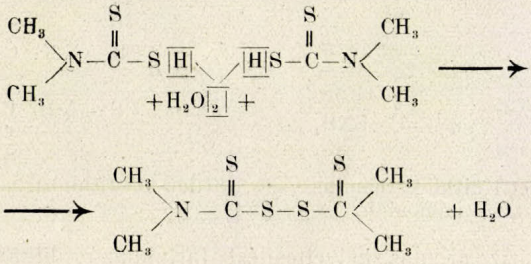
Aromás aminokkal tovább mehet a reakció és diaryl-thiokarbamidokhoz vezethet:





A csoport harmadik alosztályát a *thiuramszulfidok* képezik. Legismertebb tagja e csoportnak a tetrametilthiuramdiszulfid. Alkalmazásukra és hatásmechanizmusukra ugyanaz áll, mint a dithiokarbaminsav sókra, azzal a differenciával, hogy a thiurámok egy árnyalattal gyengébb hatásúak. Előnyük ezzel szemben, hogy permetezésre és vetőmagcsávázásra egyaránt használhatók.

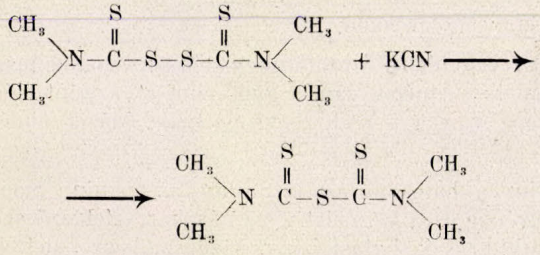
Előállításuk a megfelelő dithiokarbaminsav oxidációjával történik:



Tetrametil thiuram-disulfid

Különböző kénhaloidokkal kezelve a dithiokarbaminsav sóit tri, tetra és hexaszulfidjait nyerhetjük a thiuramoknak.

A monoszulfidhoz, melyet szintén használnak külföldön, a diszulfidból jutunk, ha azt kén acceptorokkal kezeljük:

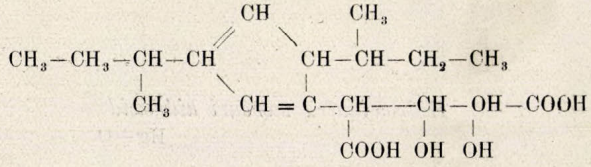


Tetrametil-thiuram monoszulfid

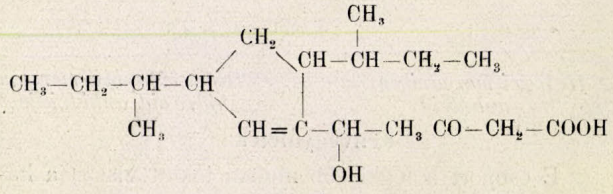
Herbicidek

Herbicideknek nevezzük azokat az anyagokat, melyek a káros növények, a gyomok kiirtására szolgálnak. Ezek tehát a kultúrnövények megkímélése mellett, a termelésüket és terméshozamukat erősen rontó gyomnövények szelektív kiirtására szolgálnak. Gyomirtásra természetesen olyan anyagokat kell alkalmazni, amelyeknek lehetőleg csak a gyomokkal szemben van phytocid hatásuk. A karbolsav phytocid hatását már hosszú évtizedek óta ismerték. Ezért karbolineumokat próbáltak használni gyomirtásra. Később felismerték azt, hogy a fenolok nitrált vagy klórozott származékai még hatásosabb phytocidok és ezek alkalmazásával is kísérleteztek. Bár még ma is vannak ilyen preparátumok forgalomban (dinitro-o-krezol, pentaklorfenol stb.), ezeknek az anyagoknak általános hibájuk volt az, hogy nem voltak eléggé szelektívek. Veszélyes volt a gyomirtás, mert könnyen a gazdasági növények erős károsodását is eredményezte. Legújabban a szelektív gyomirtást, legalább is a gabonafélékben, sikerült megoldani. Erre szolgálnak ma a klórozott phenoxi-ecetsavak. Eredetileg nem mint gyomirtószerek kerültek kísérletezésre, hanem mint általános növekedésszabályozókat ismerték fel.

Ismeretes, hogy vannak a növényekben olyan anyagok, melyeknek az a szerepe, hogy a növény saját növekedését szabályozza. Ezeknek a közreműködésével indul a tavaszi rügyfakadás és folytatódik a növény növekedése a tenyészidő alatt. Ezeket az anyagokat auxinoknak nevezzük. Két auxin szerkezetét sikerült megállapítani:

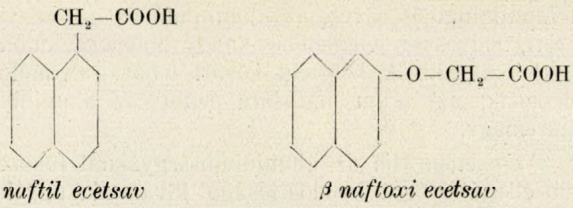


auxin a

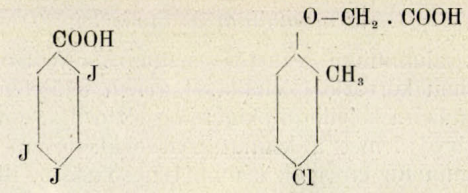


auxin b

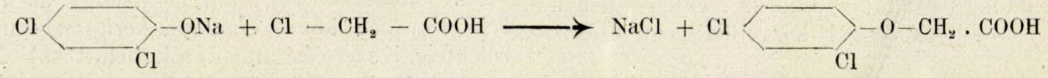
Bonyolult szerkezetükből következett, hogy szintézisükkel nem kísérleteztek. Erre annál kevésbbé volt szükség, mert rájöttek, hogy az auxinok mellett nagyobb mennyiségben fordul elő a különböző növényekben a *β-indolil-ecetsav,* melynek szintén fontos szerepe van a növekedés szabályozásában és ezért *hetero-auxinnak* nevezték el. Ennek szintézise már nem volt nehéz feladat. Ezután már szintetikus növekedésszabályozók álltak a kutatás középpontjában. Egymásután születtek az újabb és újabb növekedésszabályozó sajátságokkal bíró szintetikus termékek, melyek a hetero-auxin hatásosságával is felértek, sőt némelyik azt felül is múlta. Így következtek történelmi sorrendben az újabb anyagok: α-naftilecetsav, β-naftoxi-ecetsav, 2,4-diklorfenoxi-ecetsav, 2, 4, 5-trijod-benzoesav, 2 metil, -4-klorfenoxi ecetsav.



α naftil ecetsav *β naftoxi ecetsav*



2, 4, 5 Trijód benzoesav *2 metil, — 4 klor — phenoxi ecetsav*



2, 4 Diklor fenoxi ecetsav

Ezek közül az anyagok közül csak a 2, 4-diklorfenoxi-ecetsav és a 2-metil, -4-klorfenoxi ecetsav, valamint a *2, 4, 5-triklorfenoxiecetsav* érdekesek szelektív gyomirtás szempontjából. Ezekből az anyagokból koncentráltabb permetlevet használva a gabonák kétszikű gyomjait elpusztítják.

Hatásmechanizmusuk abban áll, hogy a szélesebb levelű kétszikű gyomokba viszonylag nagyobb mennyiségű anyag szívódik fel, ott az életfunkciókat annyira felfokozza, hogy már órák multával szabálytalan, deformált növekedés szemmel látható. Ez az erőltetett fiziológiás tevékenység fokozott párolgáshoz, az edénynyalábok kiszikkadásához és végül a növény elpusztulásához vezet.

Szintézisük a megfelelő fenolból és monoklorecetsavból történik, lúgos kondenzációval.

Vannak olyan természetű szintetikus gyomirtószerek is, melyek fordítottan szelektív hatásúak, vagyis a kétszikűeket megkímélve, az egyszikű gyomokat pusztítják el. Ilyen az *N-fenil-izopropil-carbamat.* Répa, paradicsom, burgonya stb. fűféle gyomjai (perjék) ellen alkalmazzák. Ebből az is kitűnik, hogy a szelektív gyomirtók hatásmechanizmusának a klórozott phenoxi-ecetsavaknál ismertetett elvét ki kell egészíteni azzal, hogy az egyszikű és kétszikű növények sajátosan reagálnak e kémikáliákkal szemben és ilyen szempontból is határozott különbség van köztük.

Tanulmányomból el kellett hagynom az insecticidek több kisebb csoportját, a rágcsálók elleni védekezőszereket, az antibioticumoknak a növényvédelem szempontjából is reményt keltő csoportját (actidion stb.), az insectifugákat, gázosítószereket stb., mert erősen meghaladta volna egy előadás vagy egy normális tanulmány méreteit. Ezekkel egy másik alkalommal fogok foglalkozni.

Ugyancsak a védekezőszerek nagyobb egységébe tartoznak a textil-, fa- és papírvédőszerek is, melyek bár kisebb jelentőségűek, de insecticid vagy fungicid-baktericid sajátságaiknál fogva a növényvédőszerek kémiájától nem választhatók el, s melyek terén az újabb eredmények ismertetése külön tanulmányt igényel.

Arra való tekintettel, hogy Magyarország agráradottságai igen kedvezők és a mezőgazdaság termékei a nemzeti vagyon nagy hányadát teszik ki, a növényvédőszerek kutatása, termelésük felfejlesztése fontos feladata népgazdaságunknak. Erre a célra természetesen új káderek biztosítása nélkülözhetetlen, amit szolgál ez a dolgozat is, mert elsősorban az a feladatunk, hogy az érdeklődést felkeltsük a növényvédelem és a növényvédőszerek iránt fiatal kémikusainkban, hogy hivatásérzettel kapcsolódjanak be a nagy feladatok megoldásába.

Könnyűfémek korroziója

Dr. DOMONY ANDRÁS*)

A legfontosabb és nagyiparilag is használatos két könnyűfém: *az alumínium és a magnezium.* Az alumínium fajsúlya 2,7, a vasnál tehát kb. háromszor könnyebb. A magnézium fajsúlya 1,8, a vasnál tehát négy és félszer könnyebb. Fajsúly szempontjából ugyan a két könnyűfém közül a magnézium a kedvezőbb, a két könnyűfém közül iparilag mégis az alumínium bír nagyobb jelentőséggel, amit a két fém világtermelési statisztikájának és előállítási költségeinek az alakulása is bizonyít. Jelenleg a két könnyűfém világtermelése és ára a következőként alakul:

1950-ben az alumínium világtermelése 2 millió t, 1 kg fém ára Ft 8.—.

1950-ben a magnézium világtermelése 300 000 t, ára Ft 30.—.

Magyarország alumíniumot előállító és feldolgozó ipara már két évtizedes multtal rendelkezik, míg magnézium-kohászatunk és magnéziumot feldolgozó iparunk csak az ötéves terv folyamán fog jelentékeny mértékben kifejlődni. A jövő perspektívája érdekében tehát szükségesnek látszik, hogy tervezőink — legalább is nagy vonalakban — a kétféle könnyűfém viselkedését, kémiai ellenállóképességét és az egyes fémeknél a korrozió elleni védekezés legfontosabb eljárásait már most megismerjék.

* A Kohó- és Gépipari min. által létesített korrózióvédelmi és fémfelületek kezelési csúcsbizottság rendezésében 1951. dec. hó folyamán tartott előadás részlete.

1. Az alumínium és ötvözetei.

Az alumínium ezüstös színű könnyűfém, Az alumínium korrozió ellenállását a fém felületén a levegő hatására keletkező oxigéréteg biztosítja, amely az alatta levő fémet a kémiai roncsolódástól megvédi. Az alumínium anyagok kémiai roncsolódása, illetőleg korroziója csak akkor következik be, ha az agresszív közeg ezt a vékony oxidhártyát át tudja törni, illetve fel tudja oldani és ezáltal a csupasz, védtelen fém a kémiailag roncsoló közeggel közvetlen érintkezésbe kerül.

Az alumíniumtárgyak kémiai szempontból annál ellenállóbbak, minél nagyobb a fém tisztasága. Már 0,1, illetve 0,01% mennyiségű szennyező is az alumínium kémiai ellenállóképességét tönkreteheti. Ilyen szempontból különösen a nehézfémek veszélyesek, mert az alumínium és a réz, az alumínium és az ón, stb. között, nedvesség jelenlétében, nagy potenciál különbség jelentkezik. A két fém között tehát galvánelem keletkezik, az áram hatására pedig az alumínium tönkremegy.

Az esetben, ha az alumíniumtárgyaknál fokozottabb ellenállóságot és időállóságot kívánunk, úgy különös gondot kell fordítani arra, hogy az alumínium nehézfémekkel közvetlenül ne kerüljön érintkezésbe, (megfelelő szerelési utasítások betartása) és lehetőleg minél tisztább alumíniumot, vagy nehézfémötvözőktől mentes alumíniumötvözetet használjunk.

Az alanti táblázatban szemléltetően állítottuk össze a különböző alumíniumötvözetek tulajdonságait.

I. TÁBLÁZAT.

Alapanyag
színalumínium

Előnyök:	Hátrányok:
jó kémiai ellenállóképesség jó villamos vezetőképesség jó alakíthatóság	rossz önthetőség forgácsolásnál kenődik alacsony szilárdsági érték

Ötvözetek
színalumíniumból készült ötvözetek

Öntvények			Hidegen és melegen alakítható alumíniumötvözetekből készült gyártmányok (lemez, szalag, rúd, cső, idomrúd, kovácsolt áru)					
			Időálló, jó kémiai ellenállóképességű ötvözetek			Nagyszilárdságú ötvözetek		
Ötvöző alkatrészek megnevezése	Előnyök	Hátrányok	Ötvöző alkatrészek megnevezése	Előnyök	Hátrányok	Ötvöző alkatrészek megnevezése	Előnyök	Hátrányok
Szilícium	jó kémiai ellenállás jó önthetőség jó szilárdsági értékek,	rossz alakíthatóság nehezen forgácsolhatóság rossz villamos vezetőképesség	Magnézium Mangán Szilícium	jó kémiai ellenállás jó átalakíthatóság jó forgácsolhatóság	közepes szilárdsági értékek gyenge villamos vezetőképesség	Réz és magnézium, Horgany és magnézium	jó szilárdsági értékek, jó alakíthatóság	rossz kémiai ellenállás. gyenge villamos vezetőképesség
Magnézium	jó kémiai ellenállás jó szilárdsági értékek jó forgácsolhatóság, jó alakíthatóság,	gyengébb önthetőség gyengébb villamos vezetőképesség						
Réz, réz és nikkel	jó szilárdsági értékek, jó önthetőség, jó forgácsolhatóság jó alakíthatóság	rossz kémiai ellenállás rossz villamos-vezetőképesség						

A táblázatból látható, hogy az alumíniumötvözeteknél a fokozott szilárdság és a nagyobb kémiai ellenállóképesség egymásnak ellentmondó körülmény. A nagy szilárdságú könnyűfémötvözetek ugyanis mind nehézfémmel vannak ötvözve és ezáltal korrozióellenállásuk gyengébb. Fokozott korroziós igények kielégítése esetén a berendezések csak színalumíniumból vagy közepes szilárdságú Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si ötvözetekből készíthetők.

A természetes oxidhártyával borított színalumínium és korrozióálló alumíniumötvözetek az atmoszferiliák hatásainak ellenállnak. Nem támadja meg az alumíniumot és ötvözeteit — a vasra egyébként annyira veszélyes — kén és kénvegyületek, nitrozus gőzök, ammóniák, szénsav. Az alumíniumtárgyak a legtöbb szerves anyaggal szemben szintén ellenállóak.

Az alumíniumnak kémiai szempontból a legveszélyesebb ellensége a klór és klórvegyületek (különösen nedvesség jelenlétében sósav képződés miatt), továbbá az összes szervetlen, erős lúgok. Utóbbiak ugyanis az alumínium felületét borító oxidhártyát roncsolják és ennek következtében a tiszta fém a kémiailag ható környezettel érintkezésbe kerül, az alapfém korrodál.

Az egyes kémiai hatóanyagoknak az alumíniumra gyakorolt különleges szerepét hazai irodalmunk is ismerteti (lásd pl. dr. Geleji Sándor: „Alumínium kézikönyv" és Domony—Köves—Vajk „Alumínium Zsebkönyv" megfelelő fejezeteit). Az Országos Alumínium Bizottság az alumínium korróziós viselkedésének tisztázása érdekében pedig kidolgozta „Az alumínium felhasználása a vegyiparban" című táblázatos összeállítást. Ez a táblázatos gyüjtemény részletesen foglalkozik az egyes vegyi folyamatoknál az alumínium-

ból készült berendezések használhatósági fokával és felsorolja azokat a területeket, ahol az alumíniummal az import nehézfémet helyettesíteni lehet. Az utóbbi összeállítás különösen a tervezőknek nyujt nagy segítséget munkájuknál.

Az alumínium korróziója alkalmával mindhárom korróziós fajta felléphet, tehát a kémiai, elektrolitikus, kristályközi roncsolódás.

Az alumíniumnál a leggyakoribb a kémiai és elektrolitikus korrozió. Ez esetekben a nehézfémekkel szembeni potenciálkülönbség miatt mindig a kevésbbé nemes alumíniumtárgy korrodál. Az alumínium korroziója alkalmával a könnyű fémtárgy fehér lepedékkel vonódik be; a korrozió előrehaladtával pedig az alumínium darabokon mély kráterek keletkeznek, amelyeket a fehér alumíniumhidroxid korroziós termékek töltenek meg.

Kristályközi korrozióval különösen a nehézfém tartalmú, nagy szilárdságú alumíniumötvözeteknél találkozunk, ahol a korrozió a nehézfémötvözőkben dús kristályhatárok mentén hatol az anyagba. Könnyűfémek kristályközi korrozióját leginkább a helyes ötvözetek megválasztásával lehet kikerülni.

Nagy kémiai igénybevételnek kitett alumíniumszerkezetek korroziós ellenállását három rendszabály betartásával lehet növelni:

1. Helyes anyagmegválasztás.

2. Helyes szerkesztés — illetőleg könnyűfémanyagoknak megfelelő szerkezeti kiképzése.

3. A korrozionak kitett felületek különleges korrozióvédelme.

1. A megfelelő anyag megválasztásáról előbb már beszéltünk. Ezúttal a figyelmet csak a fémanyag tisztaságára szeretném ismételten felhívni. Fokozott korroziós követelmények esetén 99,5%-nál szennyezettebb alumínium, illetőleg 99,5% tisztaságú fémnél gyengébb minőségű alapanyagból készült korrozióálló ötvözetek jó eredménnyel nem használhatók.

2. Könnyűfém szerkezetek megfelelő tervezésének egyik alapfeltétele, hogy a könnyűfémtárgyak szigetelés nélkül nehézfém alkatrészekkel ne legyenek egybeépítve és a könnyűfém tárgyat vasrozsda ne érje. Ugyanis az alumíniumot a vasrozsda kémiailag oldja. Az alumíniumból készült alkatrészek könnyen és jól legyenek tisztíthatók.

3. Amint az előzőekből láthatjuk, az alumínium kémiai ellenállóképességét a felületi alumíniumoxid védőhártyarétegnek köszönheti, amely levegő hatására minden alumíniumtárgyon pillanatok alatt keletkezik. Ezt az igen vékony, természetes oxidhártyát a fokozott korrozióvédelem érdekében mesterségesen erősíteni lehet, illetőleg festés előtt el kell távolítani, mert a természetes oxidrétegen a festékek nem tapadnak jól.

Az oxidhártya mesterséges erősítése történhet:
kémiai, illetőleg
elektrokémiai eljárásokkal.

A kémiai oxidációs eljárások közös lényege, hogy az alumíniumtárgyakat végső kiképzésükben pácoló, illetve oxidációs forró fürdőbe 20—30 percig helyezzük, ahol az oxidáló fürdő hatására az alumíniumtárgyon a természetes oxidhártya helyett egy annál tízszer-húszszor vastagabb szivacsos szerkezetű oxidréteg keletkezik, amely az alatta lévő fémet a kémiai roncsolódási folyamatoktól bizonyos mértékben megvédi. Ezek az oxidációs eljárások igen egyszerűen kivitelezhetők; keresztülvitelükhöz elszívóval ellátott gőzzel, vagy gázzal melegíthető vaskád, és bő, tiszta mosóvízzel ellátott öblítőkád szükséges. Az eljárás költsége csekély, m²-ként kb. 0,60—1,20 forintba kerül.

A kémiai úton erősített oxidréteg kitűnő festékalap; szivacsos szerkezete pedig fokozott korrozióállóságot akkor biztosít, ha utólagos kezeléssel a pórusokat tömítjük. A legnagyobb korrozióellenállású réteget akkor kapjuk, ha oxidáció és öblítés után a tárgyat 10—20 percig 5%-os vízüveges oldatban főzzük ki. Ujabb mosás és 100—150 C fokon való beégetés után az oxidációs fürdőben képződött mesterséges oxidhártya vízüveg és fürdő hatására szilikáttá tömődik és így le nem pattogzó tömör, korrozióálló sima védőhártya keletkezik.

A kémiai oxidációs eljáráshoz hasonló módszerrel egy különleges szórópisztolyos eljárás segítségével nagy, alumíniumból készült tárgyak felületét bizonyos mértékben szintén korrozióellenállóvá lehet tenni, a felületeken pedig megfelelő festékalapot lehet kiképezni. Az eljárás elvi lényege hasonló az előbb vázolt oxidációs eljáráshoz, azzal az eltéréssel, hogy a felület oxidációja nem fürdőben történik, hanem a hatóanyagot a gyengén előmelegített alumíniumtárgy felületére szórópisztoly segítségével viszik fel. Az így keletkezett réteg a fürdőben történő oxidációnál vékonyabb, festékalapnak viszont kiválóan megfelel.

Elektrokémiai eljárásokkal a természetes oxidhártyát szintén nagy mértékben lehet erősíteni, Az elektrokémiai eljárásoknál a természetes oxidhártyánál 100—200-szor vastagabb, korundszerű, kemény, korrozióálló réteget lehet az alumíniumtárgyak felületén kiképezni. Az eljárások lényege hasonló a nehézfémek galvanizálásához, azzal az eltéréssel, hogy ebben az esetben a kezelendő alumíniumtárgy anódának lesz kapcsolva, a katóda pedig megfelelő ólomlemez. Az anódának kapcsolt alumíniumtárgy felületét az áram hatására leváló oxigén oxidálja. Az eljárás alatt az alapfémmel szorosan összenőtt, szivacsos szerkezetű, korrozióellenálló, kopásálló hártya keletkezik. Az eljárást anódikus oxidációnak, köznyelven eloxálásnak nevezik.

Az anódikus oxidáció keresztülviteléhez ólombélésű, fűthető, hűthető vaskádak, kis feszültségű váltó-, vagy egyenáram áramforrások szükségesek. Az eljárások áramszükséglete dm²-ként 1,5 A, illetőleg 2—8 kWó/m². Az anódikus oxidáció költsége m²-ként 8—12 forint.

Tekintettel arra, hogy az anódikus oxidációt csak kádakban, szigorúan ellenőrzött hőfokhatárok betartása mellett, aránylag nagy árammennyiség felhasználásával lehet kivitelezni, a kezelésre kerülő tárgyak nagysága korlátozott.

Az anódikusan oxidált felületek korrozióállóak, kemények, kopásállóak, a réteg szerves, illetve szervetlen festékkel jól festhető. Ezért mindazoknál a felhasználási területeknél, ahol a könnyűfémtárgyaktól a fenti tulajdonságokat fokozott mértékben kívánjuk meg, a felületeket anódikus oxidációval védjük.

A gyakorlatban sok fajta anódikus oxidációs eljárás terjedt el. Az egyes eljárásokkal előállított rétegek sajátossága különböző. (Pl. hajlékony, áttetsző korrozióálló réteg, vagy kopásálló, rideg hártya stb.)

Ezért az anódikus oxidáció kivitelezése előtt a tervezőknek különleges kívánalmaikat mindig meg kell adniok.

Alumíniumtárgyak festése

A vasdarabokkal ellentétben az alumínium használati tárgyakat és szerkezeteket általában nem szükséges utólagosan festeni. A könnyűfém tárgyak ugyanis nem rozsdásodnak és fémes felületüket a legtöbb esetben megtartják. Ha fokozottabb korrozióellenállást kívánunk, vagy ha diszítési okok teszik szükségessé a festést, úgy különleges előírásokat és szabályokat kell figyelembe venni.

A könnyűfémek felülete általában sokkal simább, mint a többi fémtárgyaké. Ezért használnak különleges festékeket és ezért kell az alumínium felületét festés előtt gondosan előkészíteni. Mint azt már említettem, a különböző kezelési eljárások (anódikus oxidáció és kémiai oxidációs kezelés) elsőrendű festékalapot szolgáltatnak. A könnyűfémek festését a lehetőség szerint egy oxidációs eljárás előzze meg.

Általában minden festés két különböző rétegből áll: alap- és fedőfestékből. Alapfestékként jól beváltak a különböző olaj-, műgyanta-, klórkaucsuk- és vinylgyantafestékek. Az alapfestékekhez cinkkromátot, kormot, alumíniumbronzot, litopónt vagy súlypátot szoktak adagolni. Nehézfém tartalmú, rozsdavédő festékeket, pl. míniumot, vagy különböző réztartalmú anyagokat alumínium festésére korrozió veszélye miatt nem ajánlatos használni.

Titánfehér viszont igen jól beváltt könnyűfém alapfestékként. A bitumenes vagy kőszénkátrányos termékek megfelelnek mint víz- és nedvességálló alapfesték, de csak ha semleges kémhatásúak. (Pl. földbe fektetett alumínium csővezeték festése.) Savas (pl. fenolos, krezolos stb.) vagy lúgos termékek az alumíniumot korrodálják és ezért használhatatlanok.

A fedőfestékek összetétele és a felhasznált oldószerek anyaga rendkívül változatos. A festék minősége szerint a keletkezett hártya puha, rugalmas, húzható; vagy kemény és rideg. A lehetőség szerint levegőn száradó vagy alacsony hőfokon beégethető lakkok használata ajánlatos, mert 150 C fok felett a könnyűfémek kilágyulnak, különösen a nemesített ötvözetek.

2. Magnézium és magnéziumötvözetek

Kémiailag a magnézium az alumíniumhoz viszonyítva még aktívabban viselkedik. A magnézium és magnéziumötvözetekből készült tárgyakat már az atmoszférák hatása is fokozott mértékben roncsolja. A magnéziumon is, az alumíniumhoz hasonlóan, a levegő oxigénjének hatására vékony, oxidhártya keletkezik. Ez a hártya viszont az alumíniumoxid rétegnél kevésbbé ellenálló és nem olyan tömör. Ez az oka annak, hogy az alatta lévő fémet kevésbbé védi. Idővel a magnéziumoxidhártya a levegő szénsavtartalmának hatására szürkés, jól tapadó, ellenállóbb magnéziumkarbonáttá alakul át és ez a védőréteg az alatta lévő magnéziumfémet az atmoszférák további roncsoló hatásától megvédi. Ha alkalom nyílik arra, hogy a magnéziumanyagokon ilyen jól tapadó, természetes réteg képződhessék, úgy a fém időállósága jobb, mint a csupasz vasé. Édesvizek, a víz összetételétől függően — csak kisebb-nagyobb mértékben támadják meg a csupasz magnézium anyagot; tengervíz viszont a felületvédelem nélküli magnéziumra és ötvözeteire minden esetben erősen roncsolólag hat. A magnéziumot és magnéziumötvözetet minden szervetlen sav oldja. Viszont a lúgokkal szemben, *ellentétben az alumíniummal,* a magnézium és magnéziumötvözetek kémiailag teljesen ellenállóak. Ez az oka annak, hogy magnéziumbázisú fémek lúgos kémhatású építészeti anyagokkal (pl. cement, habarcs, stb.) különösebb óvatossági rendszabályok alkalmazása nélkül egybeépíthetők. A magnéziumot a semleges kémhatású szerves anyagok (pl. benzin, spiritusz) nem támadják meg. A szerves savak viszont ezt a könnyűfémet erősen roncsolják.

A magnéziumbázisú fémek kémiai viselkedésének rövid összefoglalásából is látható, hogy ezeknek az anyagoknak megfelelő, időálló felhasználása és beépítése igen nagy körültekintést és szakértelmet igényel. A légköri behatásoknak kitett magnéziumhatású fémeket ugyanis — ellentétben az alumíniummal — minden körülmények között a korroziótól utólagos felületkezelési eljárással, vagy festéssel védeni kell. Maga a magnézium — ellentétben az alumíniummal — korrozióérzékeny, továbbá a színmagnézium fizikai és szilárdsági tulajdonságai, alakíthatósága és önthetősége sem kielégítő, ezért ipari felhasználásnál színmagnéziumból készült öntvényekkel, lemezekkel és profilokkal csak ritkán találkozunk. A magnéziumbázisú ötvözetek, amelyek — rendeltetési céljuknak megfelelően az alábbi táblázat szerint csoportosíthatók — ipari felhasználás szempontjából sokkal jelentékenyebbek, mint a színmagnézium.

A magnézium és magnéziumötvözetek korrozióállósága szempontjából az alapanyagok tisztaságára az öntészeti és megmunkálási technológia tökéletességére sokkal kényesebbek, mint az alumíniumötvözetek. Kis mennyiségű (század százalékos nagyságrendű) nehézfémszennyezések (különösen vas, réz stb.), vagy csekély salak, oxid, vagy nitrit nyomok még a felületileg kezelt magnéziumanyagokon is gyors korroziót idéznek elő.

Színmagnézium

Előnyök:	*Hátrányok:*
Hegeszthetőség	Gyenge időállóság
Egyszerűbb technológia	Szennyezések iránti nagy érzékenység
	Nehéz megmunkálhatóság

Öntészeti ötvözetek

Főbb ötvözők	*tulajdonságok* előnyök	hátranyok
Mangán	Jó időállóság Hegeszthetőség Jó forgácsolhatóság Jó önthetőség	Közepes szilárdság
Alumínium	Jó szilárdság Jó forgácsolhatóság Jó önthetőség	Gyenge időállóság
Cink Alumínium	Jó szilárdság Jó forgácsolhatóság Jó önthetőség	Gyenge időállóság
Cink Cirkon	Jó időállás Jó forgácsolhatóság Jó önthetőség	Költséges ötvözés

Alakítható ötvözetek

Főbb ötvözetek	tulajdonságok előnyök	hátrányok
Mangán	Jó időállóság Hegeszthetőség Jó forgácsolhatóság	Közepes szilárdság Közepes képlékeny alakíthatóság
Alumínium	Jó szilárdság Jó forgácsolhatóság	Gyenge időállóság Gyenge képlékeny alakíthatóság
Cink Alumínium	Jó szilárdság Jó forgácsolhatóság	Gyenge időállóság Gyenge képlékeny alakíthatóság
Cink Cirkon	Jó időállóság Jó képlékeny alakíthatóság Jó forgácsolhatóság Igen jó szilárdság	Költséges ötvözés

A kész magnéziumtárgyak megfelelő korrozióvédelme tehát használhatóságuk szempontjából döntően fontos. Általánosságban kimondhatjuk, hogy míg az alumíniumból készült tárgyak jelentékeny része felületkezelés nélkül is a legtöbb felhasználási terület részére elegendő korrozióellenállást tanúsít, addig a magnéziumbázisú anyagokból készített darabokat *mindenkor megfelelő felületi kezeléssel kell ellátni.*

A magnéziumanyagok felületi kezelését három csoportra oszthatjuk:

a) festés,
b) kémiai felületi kezelés,
c) elektrokémiai felületi kezelés.

A három eljárás közül legnagyobb jelentőséggel a kémiai felületkezelés, a festés és a két eljárás kombinációja bír. Az elektrokémiai kezelések ma még inkább kísérleti állapotban vannak.

Magnézium szerkezetek kivitelezésénél tehát már a szerkesztésből kiindulóan ügyelni kell arra, hogy a kész darabot megfelelő felületkezeléssel el lehessen látni.

Tekintettel arra, hogy a magnéziumdarabokat borító felületi védőréteg a festék megbízható tapadását nem teszi lehetővé, festés előtt ezt a hártyát el kell távolítani. A csupasz fém viszont korrozióra erősen hajlamos. Amennyiben a csupasz fémet csak festékkel védjük, a festékréteg sérülése esetén az alapfém, korrozió következtében hamarosan tönkremenne. Ennek elkerülése érdekében a kész tárgyakat végső festés előtt forró bikromátos fürdőben történő oxidációs kezelésének kell alávetni és az ilyként előkészített tárgyakat felületi kezelés után *közvetlenül* festeni kell. Az oxidációs kezelés alkalmával a magnéziumtárgyak felülete tömör, zöldes-sárga magnézium és krómoxidból álló 1—2 mikron vastag réteggel vonódik be, amely réteg önmagában is némi korrozióvédelmet biztosít. A kémiai kezelés fűthető, elszívóval ellátott vaskádakban történik; a kezelést minden esetben gondos hideg, majd forró vizes mosásnak és kb. 100 C fok körüli szárításnak kell követnie. Rosszul mosott, nem szárított tárgyak felületén a korrozió még a festék alatt is megindul.

Magnéziumbázisú anyagokból készült tárgyak részére a legjobban bevált festékek: titánfehér, cinkfehér, vagy vasoxid. Mínium és ólomfehér használata ugyanúgy, mint az alumíniumötvözeteknél kerülendő. Nagy gondot kell továbbá fordítani arra is, hogy a festékhígítók, illetve filmképzők, lágyítók stb. tökéletesen *savmentesek* legyenek. A fém gyors korrozióját még a gyenge savtartalmú festékanyagok is előidézhetik. Ugyanez vonatkozik a különböző beégető bitumen, klórkaucsuk stb. lakkokra is.

A magnéziumból készült szerkezetek tehát minden esetben úgy tervezendők, hogy az egyes darabok kémiai kezelése és festése megbízhatóan megtörténhessék.

A kémiai kezelésen kívül ismeretes még a magnézium tárgyaknak áram segítségével történő anódikus oxidációja is. Ez az eljárás viszont jelenleg még sem hatásosság, sem megbízhatóság szempontjából az alumínium anódikus oxidációjával nem hasonlítható össze. Az eljárások elterjedését megnehezíti még, hogy a magnézium anódikus oxidációja a nagy áramszükséglet és a költséges elektrolit miatt igen költséges művelet.

A magnézium galvanizálására irányuló kísérletek szintén nem zárultak megfelelő eredménnyel. A magnéziumot ugyan rézzel, nikkellel, krómmal elektrolitikusan be lehet vonni, a rétegek azonban nem eléggé tömörek, a pórusokon keresztül a magnézium alapfém és a borítóanyag közé nedvesség szivárog; a két fém közötti potenciálkülönbség miatt pedig igen erős galvanikus korroziós folyamat indul meg.

Korroziónak is kitett magnéziumbázisú anyagokból készült tárgyaknak jelenleg egyetlen megbízható, iparilag is megfelelő mértékben kivitelezhető felületkezelési eljárása: *a kémiai oxidáció és az azt közvetlenül követő festés.*

3. Könnyűfémek raktározása

Sok utólagos reklamációt és nézeteltérést akadályozhatunk meg azzal, ha a kész könnyűfém darabok tárolásánál és raktározásánál a szükséges óvatossággal járunk el.

A raktárhelyiségek szárazak, tiszták, jól szellőztethetőek, korom- és pormentesek legyenek. Lehetőleg állandó hőmérsékletről gondoskodjunk, mert a lecsapódó pára az alumíniumnak árt. A kondenzált vízgőz következtében ugyanis fehér foltok, huzamosabb tárolásnál pedig mély berágódások keletkezhetnek. Az anyagot mindig deszkára állítsuk, hogy ne érintkezzen a helyiség kő-, vagy cementpadlójával.

Huzamosabb szállítás, vagy raktározás előtt ajánlatos a kész anyagot előzetesen *bezsírozni,* amiáltal a kondenzvíz vagy a káros gőzök és gázok (pl. tengeri szállításnál) kevésbbé érhetnek a fémhez. Alkalmas bevonó anyag a csontolaj, emulgált Shell-speciálolaj 54, vazelinolaj stb.; ez utóbbi kettő 10% petróleummal is keverhető. A felhasznált zsiradékoknál, illetve csomagoló anyagoknál (pl. papír) a legfontosabb, hogy kémhatásuk teljesen semleges legyen.

Vas és acél korroziója

NÉMETH TIBOR*)

A korroziós folyamatok tanulmányozásának és azokat megelőző védelemmel kapcsolatos kérdések megoldásának legnagyobb jelentőségét a vas és ötvözeteinél találjuk, annál is inkább, mivel az összes fémek közül ezt használjuk legnagyobb mértékben. A különböző hatásokra létrejött korroziós folyamatokat általában két csoportra szoktuk felosztani, ú. m. kémiai és elektrokémiai korrozióra.

Az előbbi esetben a fém és a korrodáló közeg között közvetlen kémiai reakció útján, a második esetben elektrokémiai folyamatok közreműködése által történnek a fém felületén romboló hatású elváltozások. Amíg az egyes fémeknél a keletkező oxidhártyák védelmet nyujtanak a további felületi elbomlással szemben, addig a vas és gyenge ötvözeteinél ezt a jelenséget nem tapasztaljuk. A keletkezett kémiai vegyület nem állandó jellegű és ezért a rozsdásodás továbbhaladását nem akadályozza meg. Tekintettel arra, hogy gyakorlati szempontból a vas és ötvözeteinek szerepe nagyipari jelentőségű, ezzel a kérdéssel fontos részletesebben foglalkozni.

1. *Kémiai korrozió*

Azt mondottuk, hogy amennyiben a vasra a környezete kémiai reakció természetű közvetlen hatást tud kifejteni, akkor kémiai korrozióról beszélünk. A vastárgyak legnagyobb mértékben az atmoszférikus, tehát a levegőben lévő gázokkal történő felületi kémiai behatásoknak, illetve támadásoknak vannak alávetve. Legelsősorban is a levegő oxigénjét említjük mint korrodeáló ágenst.

Miután a levegőben korlátlan mennyiségű O_2 gáz van, a fématomok és O-atomok kémiai egyesülése létrejöhet. A keletkező vasoxidhártya tökéletlen védelmet biztosít a következő oxigén részecskék behatolásával szemben. Természetesen a réteg vastagodása a védelmet fokozza és teljesen tiszta és száraz légkörben a vas igen jó ellenállóképességet mutat. Azonban a levegő tele van égéstermékekkel és páratartalommal, hőmérsékletingadozás mellett csapadékok érik a vastárgyakat, amely tényezők következtében a vas rozsdásodása másképen alakul.

A vas H_2-nél elektropositivabb lévén, a vele érintkező folyadékban lévő H-ion töltését átveszi és kétvegyértékű ion alakban oldatba megy. Így kémiai reakciók kapcsán ferrohidroxid keletkezik. A víz oxigénje ezt a vegyületet oxidálja és vízben oldhatatlan ferrihidroxid keletkezik. Ezt nevezzük rozsdának. Ez a vízből, mint oldhatatlan rész kiválik és így a víz képes lesz újabb vasmennyiség oldására. Tehát a rozsdásodási folyamat a vas teljes elpusztulásáig folytatódik.

A levegő savtartalma, a szénfűtésből származó SO_2 és nagy hőmérsékletingadozás miatt bekövetkező éjjeli harmatképződés erősen elősegítik a rozsdásodást.

A vízben oldott állapotban lévő savas karakterű anyagok gyorsítják, a lúgos kémhatású anyagok pedig passziválás révén lassítják a rozsdásodást.

Tapasztalatból tudjuk, hogy a rézötvözetek összetétele hatással van a rozsdásodásra. A C-tartalom a korrozió sebességét növeli.

2. *Elektrokémiai korrozió*

A kémiai korrozió mellett nagyobb jelentőségű az elektrokémiai úton végbemenő korrozió, amikor a fémfelület különböző pontjai között elektromos áramlás keletkezik, mely a fémfelületen lévő folyadékon keresztül megy. Vagyis a fémfelület egyes részei anódként szerepelnek, viszont más helyek katódikus jelleget mutatnak; helyi vagy lokál elemek képződnek.

A korroziót előidéző áramok keletkezése a már előzőekben ismertetett okokra vezethetők vissza.

A lokáláramok hatására a katódos helyeken H_2 válik szabaddá, hidroxil-ionok keletkeznek, míg az anódos részeken fémionok mennek oldatba. A legtöbb esetben az anódos folyamat terméke oldható. A jelen esetben a vas ferroionok formájában megy oldatba, majd a víz hatására a hidroxilionok segítségével ferrohidroxid jön létre és a már említett kémiai reakciók kapcsán megjelenik a rozsda. A rozsdaréteg belső része ferro, a külső része pedig ferrihidroxid. Ez az utóbbi vegyület a hidrogén depolarizátoraként szolgál és ha a rozsda megfelelő vezetőképességgel bír, a rozsdásodás tovább folytatódik, természetesen a felületen lévő oxigén közreműködése mellett.

Előfordulhat, hogy a folyadékkal érintkező fémfelület részeinek oxigén-ellátása nem egyenletes, és ekkor lokáláram jön létre, ahol a pozitív elektromos töltések vándorlási iránya a dúsabb oxigénnel rendelkező helyek felé történik. Ennélfogva a gyengébb oxigén-ellátású helyen lép fel a korrozió.

Ennek a jelenségnek a gyakorlati példáit sok esetben láthatjuk. Pl. amikor a vas csak részben merül a folyadékba és a mélyebb rétegekben az oxigénellátás rosszabb. Mozgó folyadék esetén ez a jelenség nem így következik be. A mozgó folyadékban a vízzel érintkező fémsávon a legnagyobb a korrozió, mert a korrozió termékei a víz és levegő határfelületéhez tapadnak.

Folyadékokban fokozottabb korrozióra ad módot a vas olyan elhelyezése, hogy csak egyik oldalát éri folyóvíz. Oxigéntartalmú folyóvizek korrodáló hatása súlyos károkat okoz. A legtöbb esetben maradandó passzivitás nem jöhet létre. Amennyiben passziválí felület keletkezett volna, de a tárgy üledék alatt helyezkedik el, az oxigénellátás gyengül és a korrozió megindul. Sokszor találkozunk olyan jelenséggel, hogy a gyorsan áramló vízzel érintkező vas katódos jelleget mutat a lassabban áramló, vagy nem mozgó folyadékkal érintkező fémfelülethez képest pl. csőszíkületeknél. Ez könnyen vezethet a cső átfúródásához.

A korrozió keletkezésére hatást gyakorol a víz keménysége is. Erősen lágyvizek (pl. esővíz) erőtel-

* Kohó- és Gépipari Minisztérium által létesített korrozióvédelmi és fémfelületek kezelési csúcsbizottság rendezésében 1951. dec. hó folyamán tartott előadás részlete.

jesebb korrodáló képességűek. Csőrendszerekben általában ilyen lágyvizeket nem szoktunk áramoltatni. Így lehetőség van arra, hogy vízkőképződés induljon meg, mely összefüggő réteget alkot és korrozió ellen védelmet biztosít.

Tartalmazhat a víz különféle karbonátokat, melyeket lágyítás céljából adagoltunk. Ha a víz szénsavas tartalmú volt eredetileg és ez mennyiségileg több, mint amennyi a hidrokarbonátok oldatbantartásához szükséges, akkor a kalciumkarbonát fölös szénsav miatt nem válhat ki, a szénsav agresszív hatást fejt ki a csőfalakra. Az ilyen szénsavas vizeket különféle lúgok hozzáadagolásával kezelhetjük, ami főleg új csövek esetében igen fontos. Oxigénben szegény vizekben helyes oxidáló anyagokat adagolni és ezzel a védőréteg kialakulását elősegíteni.

A meleg vizek korroziv hatása jelentékenyebb. Melegítéskor ugyanis széndioxid távozik el a vízből. A forró vizek még erősebb korroziós hatást fejtenek ki. A kivülről melegített csöveknél a melegítés helyének belső felületén túlhevülés jön létre, ami siettető hatással van a korrozió kialakulására.

Az álló folyadékok esetében keletkező korrozió példáját mutatják a talajban történő rozsdásodási jelenségek. Az így elhelyezett tárgyakon csatorna alakú vájatok láthatók, mivel a föld által nem jól zárt tárgyak mellett az oxigén-ellátás jobb. Említésre érdemes példa az olajjal átitatott talajban lefektetett csövek viselkedése rozsdásodással szemben. Az olajos talaj elzárta a csövet az oxigéntől, így az oxigénellátásban gazdagabb csőrészekkel szemben anóddá vált, korrodálódott, kilyukadt.

A földalatti fémek korroziójára a talaj minősége is hatást gyakorol, így kémhatása (huminsavak), sótartalma, nedvességtartalma stb. A talajbaktériumok is elősegítik a korroziót. A Mikrospora desulfuricans, mely a talaj szulfátjaiból elvont kénből építi fel protoplazmáját, melléktermékként oxigéndús anyagot termel és oxigén gáz jelenléte nélkül is depolarizátorként szerepel, lehetővé teszi a lokálelemek működését. Érdekes az is, hogy ezek a baktériumok nemcsak életfunkciójuk közben, hanem elhalásuk után is elősegítik a korrozió keletkezését azzal, hogy H_2S gáz fejlődés közben bomlanak.

Az elektrokémiai úton létrejött korroziós jelenségek között jelentősek a kóboráram révén keletkező folyamatok. Legveszélyesebbek azok, melyek külső áramhatásra jönnek létre, pl. villamosvezetékeknek a közelben lévő tárgyakra gyakorolt hatásából. Ezek a kóboráramok a vasalkatrészeken át a földbe, vagy a környező folyadékokba jutva különböző kerülő utakon át jutnak vissza a vezetékrendszerbe. Ilyen esetben az anódos és katódos részek egymástól távol esnek, tehát védőrétegképződésre kevés lehetőség áll fenn. Gyakran előfordul, hogy közvetlenül az áramot vezető tárgyak, azaz fémfelületek egyes pontjai között potenciálkülönbségek keletkeznek, vagyis lokálelemek. Lehetséges viszont, hogy az anód-katód távolság kicsi és ilyen esetekben védelem is létrejöhet.

Kóboráramok forrásai közül a legveszélyesebbnek a városi villamos vasút tekinthető. A pozitív légvezeték árama a motorokon át a negatív sinekbe folyik vissza az áramfejlesztő telephez. A sineken át főleg nedves földfelületeken komoly árammennyiség távozik el és más helyen, esetleg nagyobb távolságok után, ismét visszatér a sinekbe. Az ilyen kóboráramok erősen veszélyeztetik a vasépítményeket, földbemenő kábeleket, csővezetékeket stb.

Kóboráramok nemcsak a vasépítményeket, hanem a vasbetont is tönkreteszik, aminek gyakorlati szempontból sokszor felmérhetetlen következményei lehetnek. A korroziós folyamatok miatt a beton megreped. Ilyen komoly esetek csak akkor keletkeznek, ha a beton kloridtartalmú és ennélfogva a vas passziválódását meggátolja. A klorid hideg időben történő építkezéskor kerül a betonba konyhasó vagy klórkálcium adagolás révén, melyet szilárdságnövekedés állítólagos elősegítése céljából adnak hozzá.

Az eddig tárgyalt korroziós jelenségeken kívül külön foglalkozunk a hőmérséklet korroziv hatásával és speciális kérdésekkel.

Magasabb hőmérsékleten, kályhákban, kazánokban, vízmelegítőkben, füstcsövekben, elektromos fűtőellenállásokban találunk erőteljesebb oxidációt. A gyakorlatban igen ritka esetben történik meg, hogy csak oxidáció jön létre, mindig találunk füstgázokat, kéndioxidot stb., ami miatt nem egységes összetételű oxidrétegek alakulnak ki. Ezek a rétegek némi védelmet nyujtanának, azonban a változó hőmérséklet változó mértékű kiterjedést okoz és az oxidréteget ledobja magáról, így további oxidáció indulhat meg.

Közepes hőmérsékletnek a vas és ötvözetei aránylag jól ellenállnak, ha a levegő száraz és szennyeződésektől mentes. Ilyenkor hamar kialakul egy passzív állapotra vezető védőréteg. Ha a levegő nedves és a vas felületén vízhártya alakul ki, a védőhártya gyenge helyein a korrozió megindul.

Amíg az egyes korroziós jelenségeket általában figyelemmel tudjuk követni, addig előfordulnak olyan esetek is, amikor az anyag pusztulása hirtelen következik be. Ez történik a feszültség-korrozió esetében, mely alatt a fémek korroziójának anyagfeszültség hatására történő meggyorsulását értjük. A feszültség és korroziós támadások hatására igen gyakran jön létre repedés vagy törés. A repedések általában a legnagyobb húzófeszültség irányára merőleges síkban haladnak. Belsőleg a feszültségkorroziós repedések vagy szemcsék között, vagy szemcséken keresztül haladnak, ami az ötvözet összetételéből és a korrodáló környezettől függ. A terhelések és belső feszültségek nagyobbodásával nő a korroziós sebesség, viszont rövidül a repedés bekövetkezésének ideje.

A feszültségkorrozionál szerepet játszik az anyag belső szerkezete. Az összetételben, a gyártásban és a hőkezelésben jelentkező változásoknak határozott befolyásuk van a mikroszkópikus szerkezetre és az anyagrendszernek a feszültségkorrozióra való hajlamosságára.

Az egyes idevonatkozó elméletek szerint az összetétel különbözőségéből, a védelmet nyujtó korroziós hártyák megszakadásából, vagy a szemcsék között fennálló orientációbeli eltérésekből származó korrozió lyukakat és árkokat hoz létre. A megszakadt korroziós hártyák miatt elektrokémiai folyamatok jönnek létre a hártyával bevont és a hártyamentes fémfelületek között. A metastabil fázis bomlását meggyorsítják, anód-jellegű fázist hoznak létre és elektrokémiai korroziót okoznak.

Az ausztenites rozsdamentes acélok különösen alá vannak vetve a feszültségkorroziós támadásnak

savklorid oldatokban és kéntartalmú vegyületekben.

Bármilyen körülmény folytán, mely útján a fémbe H_2 diffundál be, pl. egy aktívabb fémmel való összekapcsolás, vagy katódos polarizáció révén, az repedésre hajlamos feltételeket teremt.

A technikában használatos gépeknél igen sok területen számolni kell a korroziós kifáradással, pl. hajócsavar, szivattyúk tengelyei, turbinák forgórészei, villamos és vasúti rúgók, kotrógépek, hűtött hengerek. stb.

Védekezési módok

Az eddigiekből láthatjuk, hogy a vas és ötvözeteinek korroziója igen sokféle lehet. Lényeges tehát preventív intézkedéseket foganatosítani a korrozió meggátlására.

A folyadékok korrozív hatását módonkban van csökkenteni, pl. a kazántápvíz kezelését említem meg. Ez kétféleképpen történhet. A víz keménységét okozó sókat eltávolítjuk és ezzel a kazánkőképződést akadályozzuk meg. A lágyítást bázikus anyagokkal végezzük, mint mész, szóda. A kazánkőképződés akadályozásán kívül elmarad a Mg-sók által okozott rozsdásodás. A lúgos anyagok használata a vasfelületek passziválását is elősegíti. Passziválás végett neutrális kromátokat is használhatunk. A tápvizek O_2-tartalmát jó redukáló anyagok, pl. $FeSO_4$ hozzáadása csökkenti.

A földbe fektetett csöveknél hatásos védelmet érhetünk el bitumennel való bevonás által. A tapasztalat azt mutatja, hogy az így kezelt csövek 15—20 éven át a földben nem rozsdásodtak meg.

Röviden szeretnék még a feszültségkorroziót elhárító módszerekről említést tenni.

A feszültségkorrozió pontos mechanizmusa még nem teljesen ismert, azonban már sikerült komoly módszereket kidolgozni egyes kutatóknak annak elhárítására. A feszültségkorroziós folyamatok csökkentésére legfontosabb feladatnak látszik a visszamaradt feszültségek eltüntetése, így a repedésre való hajlamosság minimumra csökken. Tervezési munkáknál ezt nem lehet eléggé hangsúlyozni. Helytelen összeszerelési módszerek, hegesztések, hőkezelések a fémet erős feszültségi állapotba hozzák. Ha ezeket a tényeket figyelembe vesszük és az egyes műveleteket megfelelően alakítjuk, akkor a feszültségi állapotok minimumra csökkenthetők.

A feszültségkorrozió elektrokémiai elméletének kialakulásával mód adódott arra, hogy a feszültségkorrozió kiküszöbölésére katódikus védelmet alkalmazzunk. Példának említek meg egy kísérletet. Sárgarézcsöveket öt napon át tömény ammoniákban tartottak. A csövek súlyos szemcseközötti repedést mutattak. Az egyik csövet 10 V-os árammal katód-jellegűvé tették és a csövön ugyanazon oldatban 14 nap után sem jelentkezett repedés. A rozsdamentes acéloknak más fémekkel történő katódikus védelménél azt tapasztalták, hogy a feszültség korroziós törést minden fém elhárította, mely a rozsdamentes acéllal szemben anód-jellegű volt. Ha katód-jellegű fémmel párosították, akkor a feszültségkorroziós törés jelensége meggyorsult. A lágy acélnak salétromoldatokban végbemenő feszültségkorroziót külső áramok és magnézium-anódok alkalmazása hárította el.

Felületi nyomófeszültségekkel, golyózó edzéssel, hengerléssel, kalapálással a feszültségkorroziós repedéseket megakadályozhatjuk.

A korroziós kifáradás jelensége igen fontos gépkonstrukciós szempontból. Az eddigi eredmények azt mutatják, hogy a rozsdamentes acélok kifáradási határa lényegesebben magasabb, mint a gyengén ötvözött szénacéloké. Azonban nitrálással a kifáradási határt jól eltolhatjuk.

Kémiai, főleg savhatásoknak ellenálló berendezéseknél, pl. savvezetékeknél, savszivattyúknál, szelepeknél, csapoknál magas korrozió ellenálló vasötvözetekre van szükség. Ilyenek a saválló öntöttvas és acélféleségek. A saválló öntöttvas 12—18% Si-t tartalmaz pl. C 15, C 17 öntvény. Ezek az öntvények nehezen munkálhatóak, kedvezőtlen mechanikai tulajdonságúak. Ma már szilikálással, vagyis az acél sziliciummal való felületi telítésével végezve a szilicium bevitelét az acélba, igen jó eredményeket értek el.

A saválló acélok használata igen előnyös. Külső hatásoknak igen jól ellenállnak, mivel belső struktúrájuk passziváló ötvöző elemeket tartalmaznak, pl. 18 8 és 15/12 Cr—Ni acélok. Az ilyen austenites acéloknak, melyekben a Cr egy részét Ni helyettesíti, nagy hibájuk a karbidkiválás és helyi kimaródásra való hajlamosság. A C egyrésze krómkarbid alakot vesz fel, mely interkristallin korroziót segíti elő, de egyben azáltal krómot von el és ellenállóképessége erősen csökken. A karbid kiválásával járó hatásfok változást Ti és Mo ötvözéssel kerülhetjük el.

A vas és ötvözeteinek rozsdásodása elleni védelme igen sokoldalú lehet. Az iparnak a módszerek tömege áll rendelkezésére a korroziós hatások leküzdésére.

Új műanyag — poliadduktumok és ezek felhasználása. Orth, H.

Az „Ultralon" néven forgalomba került poliadduktumok poliéter cikloacetálok, ill. policiklo spiroocetálok. Képződésük hasonló módon megy végbe, mint a poliuretánok kondenzációja.

Pentaeritritet akroleinnal acetáloznak, a keletkezett allilidén acetál a sav-katalizátor hatására további pentaeritrit molekulával reagálva adja a poliéter cikloacetált. Ez az út térhálós szerkezetű termékhez vezet. Lineáris, filmképző anyagot kaphatunk a következő szintézissel: Pentaeritrit diklórhidrinből 2 HCl elvonásával dioxaspiroheptánt állítunk elő. Ezt dialdehiddel, pl. tereftálaldehiddel, vagy ciklusos diketonnal, pl. 1,4-ciklohexándionnal reagáltatva, önklorid katalizátorral, lineáris policiklo spiroacetált kapunk. Ezek a poliéter-acetál gyanták igen jó hő- és fényálló készítmények. Ütő-, hajlító-, és Kerbszilárdságuk a fenol-formaldehid öntőgyanta, a poliészter és a HC gyanta adatait messze túlszárnyalja. Elektromos tulajdonságai megközelítik, egyes esetekben el is érik a polistirol adatait. A poliéter acetálokat tömény savak megtámadják, lúgoknak, alifás, aromás szénhidrogéneknek, apoláris oldószereknek ellenáll, etilalkoholnak gyengébben, triklóretilén megtámadja. Az anyag továbbfejlesztése folyamatban van.

Kunststoffe, *41.* 12. sz. 454—457. 1951. dec.

Mikes János.

Hogyan érvényesül a kémia tanításban a gondolkodásra való nevelés

DR DAVIDA LEÓNÉ

A természettudományi tárgyak, így a kémia tanításának is az a célja, hogy a pozitív tárgyi ismeret nyujtásán kívül *a természettudományi, dialektikus gondolkodást megindítsa, kifejlessze.* Megláttassa a tanulókkal, hogy a természet harmonikus összefüggő egység, melyben az egyes tárgyak, jelenségek szorosan kapcsolódnak egymáshoz, függnek egymástól és feltételezik egymást.

A kémia tanítás többnyire indukcióval felépülő kísérleti módszere lépésről-lépésre vizsgálja, kutatja azokat a törvényszerűségeket, melyek az egyes jelenségeket az egység részeiként tárják fel előttünk, hogy ezáltal fokról-fokra közelebb jussunk az egésznek, vagyis a törvénynek megismeréséhez.

A kísérletek a természethez intézett kérdések, így a természet közvetlenül szól a növendékeinkhez, nekünk csupán az a feladatunk, hogy a természet nyelvét megértessük.

Megindítsuk azt a folyamatot, szellemi készséget, mely az ismeretszerzés érdekében folytatott munka végzése közben fejlődik ki és állandó, folytonos tevékenységre ösztönzi a gyermeket. Ez a készség átöri az iskola keretét, nem állapodik meg a diákkor tanulmányainál, hanem mindig újabb és távolabbi ismeret megszerzésére törekszik. Az így szerzett ismeretkincs állandóan megújul, helyesbül és kiegészül és ezért fejlődő.

A helyes módszerrel felépített kísérleti oktatás folyamán a vizsgált természeti jelenségek megismeréséből alakul ki önként, hogy ebben a természeti egységben egyetlen jelenség sem érthető meg, ha kikapcsoljuk a környező jelenségekből, viszont minden jelenség megérthető és megmagyarázható, ha a környező jelenségektől függően, kölcsönhatásaiban vizsgáljuk.

A helyes kémia tanítás, mint anyagtudomány csakis *materialista szemlélettel* és *dialektikus módszerrel* képzelhető el. A kísérleti módszer, mely a dialektikus materialista szemlélet jellemzője, a dialektika másik alaptételét is magában foglalja. A vegytan mint az anyagi változások tudománya, a természetet úgy ismerteti meg a tanulókkal, mint folytonos változásban, mozgásban lévőt, ahol valami mindig keletkezőben és fejlődőben, valami mindig pusztulóban és elhalóban van.

A kísérletek alkalmával igaz, hogy legtöbbször csak a kezdeti és végállapotot szemléli a tanuló, magát a változás lefolyását molekulárisan nem látja, de a kezdet és végállapot eredményéből, saját szellemi munkájával következtet, logikus gondolkodással a változás miként jére. Ok és okozat meglátása, a helyes ítélőképesség fejlődése az út a valóság, az igazság megállapításához.

A változások és a kísérleti eredmények vizsgálata közben önként alakul ki tanulóinkban a mennyiségi változásoknak minőségi változásokba való átcsapása. Egyetlen tantárgy sem ad annyi alkalmat ennek az alaptételnek a felismerésére, mint a kémia. Az összes létező anyag, illetőleg elem minőségi különbözősége a protonok mennyiségi változásának függvénye. 1 protonnal bíró elem a hidrogén, 2 protonnal a hélium és így tovább. Ha ezeket fokról-fokra, alkalomról-alkalomra tudatosítjuk, akkor elvezetjük tanítványainkat a dialektika módszerével a materialista világszemlélethez.

A kémia tanításának a dialektikus logikán felépülő helyes módszere a legegyenesebb út a szocialista társadalom nevelési célkitűzéseinek megvalósításához.

A kémiai oktatásban a tanítási óra lefolytatása 3 féle módon történhetik:

1. A tanár végzi a kísérleteket. A tanítási óra levezetése az egész osztályt foglalkoztató, gondolkodtató kollektív módszerrel történik.

2. Lefolytatható a tanítás munkáltató, vagy cselekvő módszerrel, ahol a tanulók egyenként önállóan, vagy esetleg csoportmunkával oldják meg az ismeretanyagra vonatkozó kérdések alakjában feladott problémákat.

3. A harmadik módszer a két előbbi módszernek egymást követő felváltása, mikor egy óra keretén belül mind a kétféle megoldás alkalmazható. A nehezebb, komplikáltabb kísérletet a tanár végzi, a tananyagban előforduló egyszerűbb kísérleteket pedig öntevékenységgel oldják meg a tanulók. Hogy melyik módszert választjuk, azt mindenkor a tanítási anyag természete és a rendelkezésre álló felszerelés dönti el.

Véleményem szerint legértékesebb a gondolkodásra nevelés szempontjából a munkáltató módszer, nemcsak azért, mert az önálló szellemi munka mellett a manuális képességet is fejleszti, hanem igen nagy mértékben fokozza az alkotómunka iránti vágyat, munkaszeretetet és a munka megbecsülését.

Ez a módszer, bár a legértékesebb, nem alkalmazható minden esetben. Komplikáltabb kísérletek elvégzését, veszélyes, mérgező vagy robbanó anyagokkal való kísérletezést nem bízhatunk a tanulókra.

Tanításomban mind a 3 módszert alkalmazom, az anyag természetétől és szertári felszerelésünktől függően.

A gondolkodásra nevelés szempontjainak konkretizálására kiválasztott tanítási egységet az elsőnek említett módszerrel oldom meg.

A halogén elemek szorosan összefüggő egységén szeretném bemutatni a gondolkodásra nevelés széleskörű lehetőségét.

Ez a tanítási egység munkáltató oktatással nem oldható meg, mert a kísérleti oktatásra legalkalmasabb képviselője a halogén elemeknek, a klórgáz, erősen mérgező hatású.

A tanítási egységen belül *3 új alapfogalommal* ismerkednek meg a tanulók és *a régebbi ismeretek elmélyítésére, kibővítésére is bőségesen adódik alkalom.*

A tanítás első menetében kísérleteken alapuló indukciós módszert, később már a dedukciót alkalmazzuk.

A kísérleteket magam végzem, de minden következtetést a tanulók vonnak le. Az én szerepem csupán a probléma felvetése és ahol szükséges, egy-egy rövid, irányító kérdés.

I. Előkészítés

A tanítási egység kijelölése után röviden vázolni szeretném *a tanítást megelőző tanári munkát.* Ez a munka a tanítás előkészítésében áll. Az eredményes oktató munkának az órára való felkészülés alapfeltétele. Időt, fáradságot nem kímélve kell lépést tartanunk a haladó tudományos eredményekkel, hogy azok birtokában emelni tudjuk tanításunk színvonalát. Egyre jobban kiszélesedő könyvtármozgalmunk a szakkönyvek és ideológiai művek százait bocsátja rendelkezésünkre szakmai és ideológiai műveltségünk elmélyítése érdekében. Növendékeink lelkes érdeklődése is felhasználható új cikkek begyüjtésére, ha könyvtárlátogató brigádokat szervezünk és megbízzuk őket, hogy minden kémiai vonatkozású cikket gondosan gyüjtsenek össze.

Munkás szülők a szakmai termelési értekezletek számszerű, országos viszonylatban kiértékelt, s az ötéves terv gazdasági célkitűzéseit megvilágító adataival segíthetik munkánkat, hogy az oktatás vonalán mindig meg tudjuk találni az elmélet és gyakorlat között létesítendő reális kapcsolatot. A termeléssel való szilárd kapcsolat fenntartása, az arra való állandó természetes hivatkozás igen fontos nevelési eszköz, mert rámutatva népi demokráciánk eddig elért termelési eredményeire, megmutatja a szocialista építés nyomán kialakuló szebb, boldogabb jövő lehetőségeit, észrevétlenül és mégis tudatosan a szocialista haza szeretetére neveli a tanulókat.

A tanítási anyag minden részletére kiterjedő átgondolása után első teendő a tanítás tervezetének, vázlatainak elkészítése, szem előtt tartva a tanítás egyetemes és részletező célkitűzéseit. Át kell gondolnia az oktatónak, hogy milyen új fogalmak bevezetésére adódik alkalom, milyen törvényszerűség megismerését készíti elő tanításával, hol és mikor adódik ebben a tanítási egységben alkalom arra, hogy az előző ismeretekre építve a tanítást, a már meglévő ismereteket kiszélesítse, elmélyítse, összefüggéseket és különbözőségeket állapíthasson meg, továbbá a gyakorlati és ipari alkalmazásokat a sajátságokból kifolyólag ismertesse.

A tanítás tervezetének elkészítése után következik a tanár legnagyobb gondot és pontosságot igényiő munkája, a tanítási anyag kísérleti előkészítése. Ez a munka sok időt vesz igénybe, mert nem elég a tervezett kísérletek előkészítése, a kísérleteket előzetesen ki is kell próbálni. Még a legnagyobb gyakorlattal bíró kémiatanár sem engedheti meg magának a kísérletek előzetes kipróbálásának mellőzését. A tanítási óra eredménye a kísérleteken áll, vagy bukik. A kísérleteknek feltétlenül sikerülni kell, amit csak az előzetes kipróbálás biztosít. A kísérletek sikere nemcsak a tanár gyakorlottságától, hanem a felhasznált anyagok minőségétől és sok esetben elosztottságától is függ.

Még a kipróbálás mellett is előfordulhat az órán valamilyen zökkenő, ilyenkor ne próbáljunk mentegetőzni a tanulók előtt, hanem kutassuk ki a zavar okát, ne fogjuk a véletlenre és mutassunk rá hibánkra, ami csak bennünk lehet, ebből is tanul a gyermek, és megismeri a nehézségek észszerű, céltudatos legyőzésének lehetőségét. Sok évi tapasztalatom az, hogy a gondos előkészítés több időt vesz igénybe, mint a tanítás. Az előkészítésnél nagy gondot fordítsunk a kísérleti eszközök tisztaságára. Ennek nevelő hatása az esztétikai érzék fejlesztése is, ezenkívül a kísérletek egyik fontos feltétele.

A gondos előkészítés után súlyt kell helyezni arra is, hogy a kísérleti eszközöket a kísérleti asztalon hogyan helyezzük el. Itt elsősorban az a szempont, hogy a tanulók jól lássák a kísérletek lefolyását, végig tudják kísérni a folyamat minden fázisát. Példás rend legyen az asztalon, különben az eszközök keresése a tanár munkájában kapkodást okoz. Többéves tanulmányi felügyelői tapasztalataim, ezen a téren igen kedvezőtlenek. A legtöbb esetben piszkos edényekkel és rendetlen asztalon folyt a munka.

Az óra lefolyása

Mérgező gázok esetében, mint a klór, a tanulók előtt csak igen kis mennyiségben, kémcsőben fejlesszük a gázt. A kísérletezésre szükséges nagyobb mennyiségű gázt ebben az esetben előző órában előre fejleszti a tanár és hengerfedővel lezárva készen viszi be az órára.

A tanítás tárgyi célja az egyetemes nevelői célon belül az, hogy tapasztalati, kísérleti úton eljussak a *negatív* jellem absztrakt fogalmához. A jellem az elemeknél is mindenkor a más elemekkel szembeni magatartásban jut kifejezésre, ezért először vizsgálni fogjuk a klór viselkedését a H_2-vel szemben, azután a hidrogén-vegyületekkel, majd a fémekkel szemben.

A tanítási óra általában a számonkéréssel veszi kezdetét, tekintettel arra, hogy ez a tanítási egység aránylag nagy, illetőleg sok a kísérlet és az elméleti ismeretek összefoglalási órája után következő egészen új tanítási egység, csak egész röviden utalok kérdésekkel az előbb már megismert elemekre, hidrogénre és oxigénre.

Célkitűzés: Egy új, előttünk még ismeretlen elemről fogunk tanulni. Ez az elem ***a klór.*** (Táblára írom.)

Előállítása: lehet klórmészből, véleményem szerint legkényelmesebb sósav oxidációjával előállítani. A sósavat ismerik már az általános iskolából, tudják, hogy olyan vegyület, ami klórból és H-ből áll, csak meg kell fosztani a H-től és előttünk lesz a klór. A hipermangánt már ismerik tanulóink, tudják, hogy oxigént tartalmaz, a két anyag találkozásakor már észreveszik a fejlődő sárgászöld színű gázt.

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

Az előállítási folyamatot a tanulók egyenletben írják fel. Itt felismerik a tanulók az oxidációt, tehát a sósav H-jét a hipermangán oxigénje eloxidálja.

I. Ezután a tanulók állapítják meg a klórgáz fizikai tulajdonságait: színét, szagát és súlyát.

II. További kísérletek már a klór kémiai viselkedését célozzák. Először megvizsgáljuk a már ismert H_2-vel való viselkedést 2 kísérletben. Itt az affinitás fogalma kerül felszínre és elmélyül, de egy régebben megismert fogalom is kiegészül az égéssel kapcsolatban, az, hogy a fény- és hőjelenség nem mindig jelent égést, ebben az esetben a fény és hő a heves egyesülés, a nagy affinitás következménye.

III. A logikus menet a tanításban most már az egyszerűbbről a bonyolultabba való áttérés. Kísérle-

tekkel vizsgáljuk meg, hogy a klór hogyan viselkedik a *hidrogén-vegyületekkel szemben.* Gyertya égése és terpentines szűrőpapír viselkedése a klórgázban. Mindkét kísérletnél erős szén-, korom-kiválás történik.

Probléma az, hogy mi történt itt? Itt már dedukcióval dolgoznak a tanulók, mert megismerték azt, hogy a H hevesen egyesül a klórral — ebből következtetnek arra, hogy itt a gyertyában és terpentinben is H lehet, amit elvon a klór és visszamarad a szén, tehát a gyertya és terpentin szénből és hidrogénből áll, a klór pedig még a vegyületeiből is elvonja a hidrogént.

Következő kísérlet festett, színes gyapjúszál, vagy színes virág elszíntelenítése.

Parallel kísérletet végzünk, először szárazon tesszük be a színes anyagot, és minden megbeszélés nélkül vizesen. A kísérlet eredményét a tanulók dedukcióval állapítják meg. A száraz klórgázban a színes anyag nem változik, a nedves klórgázban elszíntelenedik. A tanulók magyarázzák meg, hogy itt azért színtelenít a klór, mert a víz H-ját vonja el. — Probléma: mi végzi tehát közvetlenül a színtelenítést? Következtetéssel és a folyamat egyenletének felírásával rájönnek, hogy az oxigén. Itt új probléma merül fel — az oxigén színtelenít? Rádöbbennek,

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$$

hogy itt nem olyan hatású az oxigén, mint a levegőben, mert itt a *nascens* oxigén fejti ki a színtelenítő hatást. Gyakorlati alkalmazása is ezen alapszik a klórnak. Itt mélyül el a nascens állapotú elem nagyobb reakcióképességének ismerete. Milyen nascens állapotú gázt ismertek meg már régebben?

A következőkben felhívjuk a tanulók figyelmét arra, hogy a klór igen mérgező hatású gáz. Ha a levegőbn néhány század %-ban jelen van, halált okoz. Ok megkeresése. Ha nem gondolkodnak helyesen, irányító kérdéssel rájönnek, hogy itt is a szervezetben lévő H-nel egyesül a klór és a mérgező, roncsoló hatást részben a nascens oxigén, részben a keletkező sósav okozza.

Probléma: mire lehet a klórt színtelenítésen kívül használni? A fertőtlenítéssel kapcsolatban beszélünk Semmelweis Ignácról. Újabb probléma: miért használják a hipermangánt torok-öblögetésre?

Az előbbi részben *indukciós,* részben *dedukciós* megállapítások után kialakul a tanulókban a *hidrolízis* fogalma, amit már itt is lerögzíthetünk.

Az eddigi kísérletek mind a hidrogénnel szembeni nagy affinitását igazolták a klórnak.

IV. További kísérleteinkben áttérünk a klórnak a fémekkel szembeni viselkedésére.

Különböző fémeket, *rézfüstöt, vasport, antimonport,* majd égő nátriumot teszünk a klórgázba. — Megint elmélyül és kiegészítődik az affinitás fogalma. A fény és hő tünemény meggyőzően igazolja a heves folyamatot. A folyamat alatt képződő új anyagokból kialakítjuk az új fogalmat: a *sóképződés* fogalmát és a halogén elem elnevezést (átalánosítás). Felírják a tanulók a kémiai folyamatokat egyenletben, itt elmélyül a szintézis fogalma is.

A tanítási óra végén rátérünk a klór ipari előállítására és mégegyszer összefoglaljuk gyakorlati alkalmazását. (A budapesti víz tisztítása, Dédété és más növényvédelmi szerek előállítása.)

Új probléma: Előfordulhat-e a klór szabadon a természetben?

Végső problémául feladjuk azt a kérdést, hogy miért szereti a klór olyan nagyon a H-t és a fémeket? Miért olyan nagy az affinitás a H-hez és fémekhez. Nyilván van a H-nek és fémeknek valami közös tulajdonsága. Logikusan feladott kérdésekkel hamarosan rájönnek a tanulók az ellentétes sajátságra a hidrogén, fém és klór között és így kialakul az ellentétes jellem fogalma, mivel a hidrogénről már tudják, hogy pozitív, tehát a klór negatív elem.

Utolsó kísérletként beállítjuk és elvégezzük a sósav elektrolizisét. A tanulók személyesen győződnek meg a kísérlet folyamán, hogy a negatív sarkon H_2 fejlődik, amit meg is gyujtunk, a pozitív sarkon pedig érezhető a Cl_2 jellegzetes szaga és színtelenítés is végezhetünk vele.

A tanítási óra végén összefoglaljuk az egész óra anyagát, súlyt helyezve, hogy a tanulók kövessék a tanítási anyag logikus menetét.

A következő órákon a többi halogén elem, a Br és J tanítása már megalapozott. Testvér elemként szoktam emlegetni és dedukcióval vonatkoztatjuk rá a megismert negatív sajátságokat, természetesen eltérő sajátságaikat kísérletileg bemutatva.

Az összes halogének megismerése után összehasonlító kísérletet végzünk.

Klórt vezetünk káliumbromid (só) oldatába, a tanulók a kísérlet eredményéből, a bróm kiválásából *következtetéssel* oldják meg, hogy a kálium mellől a klór kiűzi a brómot

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

Probléma: miért űzi ki a klór a brómot a vegyületeiből? (mert erősebb jellemű, mint a bróm, vagyis nagyobb a klór affinitása a fémhez, mint a brómé).

Ugyanezt a kísérletet elvégezzük a káliumjódiddal

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2$$

Itt már dedukcióval is felismerik a jelenséget. A klór erősebb jellemű, mint a J_2.

Végső általánosítás: a testvér elemek közül a klór a legerősebb, illetőleg a fluor, de azt nem ismerik, utána a klór, majd bróm és jód.

Mi adja tehát a halogén elemek viselkedésének fokozati különbözőségét, végső levonás: a negatív jellem erősségének csökkenése.

Megkeressük a halogén elemeket a periodusos rendszerben és abban, hogy egy függőleges oszlopban vannak jellemerősségük sorrendjében, a tanulók már előkészülnek arra, hogy itt valami még előttük rejtett törvényszerűség van, amit később, tudásuk fokozatos növekedésével meg fognak ismerni.

Házi feladat: Mennyi klórgáz szükséges 1 kg konyhasó előállításához?

A tanítás menetében igyekeztem a tanulók gondolkodását sokoldalúan is igen aktívan foglalkoztatni.

A tanítási óra kezdetén az egyesből indukcióval jutottunk el az összetetthez, később dedukcióval jutottunk az egyeshez. Sok alkalom adódott a régi ismeretek elmélyítésére, kibővítésére, ok és okozati ösz-

szefüggések felismerésére és a konkrét fogalmak absztrahálására.

Természetesen ezen tanítási egység menetében az érzékelés útján szerzett fogalmak még nincsenek készen, a további tanítási anyag tárgyalása során a már megismert fogalmak megerősödnek, elmélyülnek, kiegészítődnek és sok esetben helyesbülnek. A pozitív és negatív jellem, a jellemerősség változása az atomszerkezet tárgyalásánál válik világossá a tanulók előtt — ennek ismeretével kiegészül és helyesbül a tanítás során kialakult természetszemléletük — valóságismeretük.

A tanítás dinamikussága így írásban és elmondva természetesen nem domborodik ki, de a gyakorlatban kitűnne.

A gondolkodásra való nevelés mellett a dialektikus módszer felszínre hozza a kémia tanítás sokoldalú nevelő értékeit, melyek a szellemi készség fejlődése mellett önkénytelenül formálják a gyermek egész jellemét és felruházzák olyan sajátságokkal, melyek arra képesítik, hogy minden erejével a közösséget szolgálja. Ezek a nevelői értékek a helyes megfigyelés, pontosság, alaposság, helyes ítélőképesség, kritikai érzék és önbizalom kifejlődése. Olyan jellembeli értékek ezek, melyeket az életben semmi sem pótolhat.

A péti só összнitrogén tartalmának meghatározásáról

BARTHA LAJOS

A péti só őrölt mészkő és ammóniumnitrát 1 : 1 arányú keveréke; 17% körüli nitrogén tartalmát a Péti Nitrogénművek laboratóriumában Dewarda-módszerrel, vízgőzdesztillációval határozzák meg. A módszer évtizedek óta a legáltalánosabban elterjedt eljárás a nitrátok ammónia alakjában történő meghatározására. A módszer alkalmazásához szükséges Dewarda-ötvözet beszerzésének és előállításának nehézségei azonban viszonylag költségessé teszik az eljárást. Ezenfelül a módszer pontossága is kívánnivalót hagy maga után, mert az erős hidrogénfejlődés következtében átdesztilláló lúg gyakran nagy hibákat okozhat. A hidrogénfejlődés másrészt más hibalehetőséget is eredményez, nevezetesen erős buborékolást előidézve megakadályozhatja az ammónia teljes abszorpcióját. Ez utóbbi lehetőséget csak oly módon lehet tökéletesen kiküszöbölni, ha a savas szedő után még egy szedőt kapcsolunk, miután ebbe a második szedőbe a mérősav egy kis részletét belevittük.[1]

A közelmultban közöltünk egy nitrátmeghatározást,[2] amelynél ferrohidroxidot használtunk a redukcióhoz. A módszer igen jól használható ammónium- és nitrátnitrogén együttes meghatározására, ezért alkalmaztuk az eljárást a péti só analizisére is.

Eljárásunk szerint gyengén lúgos közegben ferroszulfátból leválasztott ferrohidroxid redukálja a nitrátot ammóniává rézsók katalizáló hatására. A keletkezett ammóniát mért savba desztillálva a savfeleslegeet a szokásos módon visszamértük. A lúgátdesztillálás lehetősége eljárásunknál minimális, egyrészt mivel gyengén lúgos közegben történik a redukció, másrészt nincs hidrogénfejlődés.

A meghatározáshoz szükséges oldatok és készülék.

20%-os $FeSO_4 . 7H_2O$, amely literenként 2 ml koncentrált kénsavat tartalmaz a ferro-ionok oxidálódásának csökkentése végett.

10%-os $CuSO_4 . 5H_2O$, vagy 6,7%-os $CuCl_2 . 2H_2O$ oldat (ml-ként 25 mg Cu^{++}).

30%-os NaOH-oldat.

0,1 n HCl és 0,1 n karbonátmentes NaOH-mérőoldat.

A meghatározást egy 250 ml-es Kjeldahl-lombikban vittük végbe. A lombik kétfuratú gumidugóval volt ellátva. Az egyik furatba vízgőzbevezető cső nyúlt a lombikba, a másikba közönséges cseppfogó feltétet helyeztünk, amely a másik végén gumidugón át egy hűtőcsőhöz kapcsolódott. A hűtő vége Erlenmayer-lombikba ért, amelybe előzően 25 ml 0,1 n sósavat és kb. 40 ml vizet mértünk.

A meghatározás kivitelezése.

A meghatározáshoz 14 g körüli pontosan bemért finomra őrölt anyagot feloldunk 1000 ml vízben. A kalciumkarbonát leülepedése után az oldatot száraz szűrőn át száraz pohárba szűrjük. Az első szűrletet elöntjük. A szüredék 10 ml-ét a Kjeldahl-lombikba pipettázzuk, majd a ferroszulfát oldatból 20 ml-t, a katalizátor-oldatból 2 ml-t, (50 mg Cu) végül a nátriumhidroxid-oldatból 12 ml-t viszünk a lombikba. Ezután a desztilláló berendezést összeállítjuk és erős áramban 5—6 percig vízgőzt hajtunk át a készüléken. A cseppfogó feltét és a hűtőcső közötti gumiösszeköttetés megbontása után a hűtőben maradt kondenzátumot kevés desztillált vízzel a szedőlombikba mossuk. Ezután a feleslegben levő savat 0,1 n karbonátmentes nátriumhidroxiddal metilvörös indikátor jelenlétében megtitráljuk. (A 0,2%-os alkoholos-vizes oldatból — 60% alkohol, 40% víz — 6—8 cseppet adunk.)

A meghatározáshoz vakpróba alkalmazásának szükségessége a használt reagensek tisztaságától függ. Pro analysi tisztaságú vegyszerekkel végzett vakpróba titrálásánál a bemért teljes sósavmennyiséget visszamértük, tehát pro analysi vegyszereket használva vakpróba alkalmazása nem szükséges. A módszer pontosságát részben tiszta ammóniumnitrát analizisével, másrészt a péti só nitrát- és ammóniumnitrogén tartalmának egy másik módszerrel külön-külön történő meghatározásával ellenőriztük. A nitrátnitrogént egy korábban kidolgozott, igen pontos permanganometriás módszerrel (3.), az ammóniumnitrogént ammóniadesztillálással határoztuk meg. A kémiailag tiszta ammóniumnitrát összнitrogén tartalmának meghatározásánál kapott eredményeket az I. táblázat mutatja:

I. TÁBLÁZAT

Bemért NH_4NO_3 mg	Bemért 0,1 n HCl ml	0,1 n NaOH fogyás ml	Talált NH_4NO_3 mg	Eltérés %	N-tartalom % számított	N-tartalom % talált
37,54	25,27	15,85	37,70	+0,44	35,00	35,15
„	„	15,88	37,58	+0,12	„	35,04
57,14	„	11,02	57,03	—0,19	„	34,93
„	„	10,98	57,19	+0,10	„	35,03
90,07	50,12	27,52	90,45	+0,43	„	35,15
„	„	27,56	90,29	+0,25	„	35,09

A péti só analizisére vonatkozó adatokat a következő (II.) táblázatban foglaltuk össze. (A táblázat két utolsó oszlopában a különböző kötésű nitrogéneknek az említett permanganometriás módszerrel, illetve ammóniadesztillálással történt meghatározásait tüntettük fel.)

II. TÁBLÁZAT

Bemért péti só mg	Bemért 0,1 n HCl ml	0,1 n NaOH fogyás ml	Talált össznitrogén mg	Talált össznitrogén %	Talált nitrát-N %	Talált amm.-N %
142,20	25,27	7,58	24,78	17,43	8,50	9,01
„	„	7,55	24,82	17,46		
137,73	„	8,12	24,02	17,44	8,51	8,96
„	„	8,14	24,00	17,42		

A meghatározás megvalósítható a Péti Nitrogénművek laboratóriumában használatos ú. n. mikro-Dewarda készülékkel is. Ugyanígy természetesen — a péti laboratórium szabványa szerint — használhatunk 0,1 n kénsavat is az ammónia abszorpciójához és a titráláshoz alkalmazhatunk paranitrofenolt, vagy más indikátorokat is.

Összefoglalás.

A szerző egy korábban leírt nitrátmeghatározási módszert a péti só analizisére alkalmazott. Az eljárás előnye, hogy a redukcióhoz semmiféle ötvözetre sincs szükség, s a lúgátdesztillálás lehetősége igen csekély, mivel nincs hidrogénfejlődés és gyengés lúgos közegben történik a redukció.

IRODALOM

[1] Wilfred W. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis *5*, Ed. 640 (1939).
[2] Szabó Z. és Bartha L.: Magyar Kémiai Folyóirat, *57* (1951) 84.
[3] Szabó Z. és Bartha L.: Magyar Kémiai Folyóirat, *56* (1950) 81.

Hírek

Vegyész-kongresszuson résztvevő külföldi vendégek látogatása üzemeinkben

A Péti Nitrogénműveket szovjet, cseh, lengyel és bolgár elvtársak látogatták meg, akik közül a nitrogén-problémákat elsősorban Volfkovics elvtárssal beszéltük meg. Volfkovics elvtárs részt vett azokban a pionír munkákban, amelyek a szovjet nitrogén-ipar megalapításához fűződnek. Jelenleg egyetemi tanár és a Műtrágya és Növényvédőszer Kutató Intézetnek igazgatója.

Volfkovics elvtárs elismeréssel adózott gyárunk teljesítményét illetően és ammoniagyárunkra kifejezetten azt mondta, hogy adott kapacitásához mérten sztahanovista szinten dolgozik. Ezen gyárunk termelését, mely vállalatunk legdöntőbb közbenső termékét, a cseppfolyós ammoniát állítja elő, lényeges beruházás nélkül két év alatt jelentősen emeltük.

Gyárunkról véleménye az, hogy egyes részleteiben kielégítő technológiával, más részében, — különösen a műtrágyagyártást illetően, — korszerűtlen technológiával dolgozik. További véleménye az, hogy ezen technológia alkalmazásának lehetősége mellett az elért eredményeket kiértékelve, elismeréssel adózik valamennyi dolgozónak.

Javasolta, hogy foglalkozzunk a lefújt gáz ammóniamentesítésével és a benne lévő metán katalitikus konverziójával, továbbá az ammonnitrát-gyártásának azon technológiájára hívta fel figyelmünket, amelyet ma már a Szovjetunióban kezdenek bevezetni. Ennek lényege az, hogy ha az ammonnitrátolvadékot hirtelen hűtik le 32° alá, úgy a közbenső modifikációnak kialakulására nincs lehetőség és az így nyert áru kevésbbé higroszkópos és így előnyösebb tulajdonságú az eddig gyártottnál.

Terveinkre vonatkozóan örömének adott kifejezést, amikor látta, hogy bővítéseinknél, a lehetőséghez képest, a magyar technikát kívánjuk alkalmazni.

A pár órára tervezett látogatás úgyszólván az egész napot kitöltötte. Minden üzemünket megnézte és különösen sokat foglalkozott a veszprémi Nehézvegyipari Kutató Intézetnek dikalciumfoszfát üzemével, ahol részletekbemenő tanácsokat adott az osztály vezetőjének, annál is inkább, mert ezen kutatási területen Volfkovics elvtárs szintén évekig dolgozott.

Gyárlátogatás után vendégeink elmondták javaslataikat, észrevételeiket, kifogásaikat gyárunkat illetően, megválaszolták az egyes műszakiak által feltett kérdéseket.

Igen szívélyesek voltak a szovjet elvtársak és a legmesszebbmenő segítőkészséget tapasztaltuk látogatásukkor, amely megerősítette bennünk azt a tudatot, hogy az út, amelyen járunk gyárunk fejlesztésében, helyes.

Keresztes Mátyás

*

A péntek délelőtti kongresszusi ülés után Volfkovics szovjet akadémikus elvtárs meglátogatta üzemünket, a Budapesti Kénsavgyárat.

Látogatása során a szuperfoszfát és a szuperfoszfát granuláló üzemmel foglalkozott behatóbban, a többi üzemrészeket csak futólag nézte meg. A szakaszosan működő szuperfoszfát-üzemünknél azt a javaslatot tette, hogy vizsgáljuk meg annak a lehetőségét, hogy szakaszos termelés mellett nem lehetne-e megoldani a bekeverés, tehát magának a feltárásnak a folyamatosságát. Ezzel ugyanis jobb anyagkihasználást és lényegesen magasabb fluor-kitermelést érhetünk el. Megnézte a szuperfoszfát-raktárunkban tároló anyagot és megállapította, hogy az igen jó minőségű. A granuláló berendezésünk meglátogatásával kapcsolatban értékes tanácsokat adott az 1952-ben tervezendő új üzemmel kapcsolatosan, valamint felhívta a figyelmünket annak a kitisztázására, hogy a semlegesítésnél ammóniákos, vagy kalciumkarbonátos módszert alkalmazunk-e. Javaslata az, hogy inkább az ammóniákkal történő semlegesítést vezessük be. A további megbeszélések során igen értékes tanácsokkal látott el bennünket, úgy a dikalciumfoszfát sósavas feltárására vonatkozólag, mint pedig a fluor-sók különböző felhasználhatóságával kapcsolatban.

Ezen közlések alapján a megfelelő kísérleteket rövidesen folyamatba fogjuk tenni.

Végezetül annyit szeretnénk megjegyezni, hogy igen hasznos és értékes volt Volfkovics akadémikus elvtárs üzemünkben tett látogatása, mert rajta keresztül közelebb kerültünk a szovjet emberekhez, közelebb kerültünk ahhoz a magas műszaki elméleti és gyakorlati tudáshoz, ahhoz a segíteni akaráshoz, amelyet a szocialista termelésben igazi elvtársi segítséget nyújtó szovjet elvtársaktól már eddig is tapasztaltunk.

Bács László

Magyar Kémikusok Egyesülete Debreceni Csoportjának működése.

A vidéki városok közül legkésőbb Debrecenben alakult meg a Kémikusok Egyesületének helyi csoportja. Az előkészítő munkák, a megalakulásra 1951. márciusában megkezdődtek. Ekkor felmértük, hogy milyen lehetőségeket nyujt ennek az egyesületnek a munkássága a Debreceni Tudományegyetem, valamint a középiskolák és az itteni iparban dolgozó kémikusok számára.

Alakuló nagygyűlésünket 1951. június 7-én tartottuk. Ezen ünnepélyes alkalommal elsőnek dr. Bognár Rezső Kossuth-díjas akadémikus a Szovjetunióban járt magyar kulturális küldöttség tagja tartott beszámolót szovjetunióbeli élményeiről. Különösen kiemelte azon látogatásait, amelyek a kémikusok szempontjából bírtak nagy fontossággal. Elmondta például, hogy milyen hihetetlen élményt jelentett a küldöttség számára, hogy a cárizmus alatt elmaradott Örményország milyen magas fokra jutott a kulturális fejlődésben, az ottani egyetemek milyen lehetőséget nyujtanak a kémiai kutatások szempontjából. A nagy tetszéssel fogadott beszámoló után, dr. Lengyel Sándor műegyetemi int. tanár, a Magyar Kémikusok Egyesületének elnöke, tartott előadást „Kémiai tudományos kutatásunk problémái, a Pártkongresszus tényében" címmel. Tolmácsolta a Kémikusok Egyesületének üdvözletét a helyi csoport megalakulása alkalmával és vázolta a feladatokat, amelyek a csoport előtt állanak. Utána megválasztottuk a helyi csoport elnökségét, ahova többek között a következők jutottak: dr. Bognár Rezső Kossuth-díjas akadémikus, dr. Földvári Aladár Kossuth-díjas professzor, Vályi Nagy Tibor, a Gyógyszertani Intézet igazgatója, dr. Imre Lajos és dr. Fényes Imre egyetemi tanárok, Horváth Gyula, a Debreceni Gyógyszergyár igazgatója.

Az előadáson kb. 200-an vettek részt. Nagyszámmal jelentek meg az egyetem kémiai, valamint orvostudományi intézeteinek dolgozói, a középiskolák kémia tanárai és az ipari üzemek vegyészei. A sajtó is komoly mértékben foglalkozott a megalakulással. Igy pl. a „Néplap", a Magyar Dolgozók Pártja Hajdu-Bihar megyei pártbizottságának lapja, nagy cikket szentelt ennek az eseménynek.

A nyári hónapokat szervezési munkával töltöttük, tagságunk létszáma rohamosan nőtt ebben az időben. Tagjaink nagyszámban vettek részt a kémikus kongresszuson, sőt elértük azt, hogy az egyetemen lévő IV. éves vegyészhallgatók egyik csoportja kollektív látogatást szervezett ezen kongresszus alkalmával Budapesten.

1951. november 30-án Egyesületünk előadást tartott, amelynek keretében Fodor Gábor Kossuth-díjas akadémikus, a szegedi egyetem rektora tartott beszámolót. A beszámoló címe a „Szegedi egyetem Szerveskémia Intézetében folyó kutatómunka eredményei" volt. Az előadás megkezdése előtt, a Kémikusok Egyesülete részéről Imre Lajos professzor üdvözölte Fodor Gábort, valamint az intézetéből az előadáson szintén megjelent tanszemélyzetet.

Fodor Gábor előadásában ismertette az intézetében folyó kutatási irányzatokat. Különösen nagy érdeklődés kisérte a szerveskémia szerkezet-elmélettel összefüggő kérdéseket. Ezzel kapcsolatban az előadás után több kerdés is fölmerült. Az előadásnak, annak ellenére, hogy háromszor előzőleg meghirdetett időpontban elmaradt, több mint 80 résztvevője volt. A résztvevők között a Természettudományi Kar tanszemélyzetén és professzorain kivül nagyszámban foglaltak helyet az orvoskar tanszemélyzete, ipari vegyészek, valamint a középiskolák kémiai tanárai. Az előadás igen jó hangulatban folyt le és annak végeztével a szegedi vendégekkel az itteni Szerveskémiai Intézet és Fizikokémiai Intézet dolgozói hosszabb beszélgetést folytattak. Az a vélemény alakult ki, hogy ez az előadás komoly lépés volt egy egészséges egyesületi élet beindítása terén.

Az ezutáni időben tervezett klub-esték az Akadémiai Nagyhét, valamint az előtte megtartott vegyészkongreszus miatt, elmaradtak. Ezen a téren az 1952-es évben komoly mulasztást kell bepótolni. A vezetőség novemberben megtartott ülése hozott ezen a téren konkrét határozatokat (Bognár Rezső kis előadása; a Gyógyszertani Intézet beszámolója tudományos munkásságáról, fizikusokkal tartandó közös klub-est stb.) ezen határozatok azonban, az előbb említett okoknál fogva eltolódtak az 1952-es évre.

A MTESZ-szel való kapcsolat nem mondható éppen rossznak. Ennek helyi szerve nemrégen alakult meg, azóta rendszeresen, havi megbeszéléseket tart, amelyen a rokonegyesületnek egy-egy képviselője szokott megjelenni. Hibának rójuk fel, hogy nem kapunk elvi irányítást ezen alkalmakkor. Lényegesen jobb a kapcsolat a Magyar Kémikusok Egyesülete Központjával, noha itt is mutatkoznak hiányosságok. A legsúlyosabbnak tartjuk a Magyar Kémikusok Lapja, és a Magyar Kémiai Folyóirat rendszertelen megküldését. Még súlyosabb a helyzet a Kémiai Szemle szétküldésénél.

Ami a helyi csoport vezetőségének, közelebbről szólva titkárságának munkáját illeti, az eddigi eredmények mellett, komoly hiányosságok is mutatkoztak. Nem vettük eléggé komolyan az egyesület munkáját és az egyes előadások mellett nem súlypontoztuk a klubesték megtartását, ami azért is súlyos hiba, mert a klubesték keretén belül akartunk komoly mértékben rátérni a Szovjet tudományos eredmények ismertetésére és azok megfelelő értékelésére. Nem vontunk be dolgozókat a vezetőség munkájába, amibe pedig lehetőség nyílott volna.

Az eddigi munkánkat kiértékelve a következő év, tehát 1952. év első felének folyamán legdöntőbb feladatainkat a következőkben látjuk:

1. Rendszeresebb és gyakoribb egyesületi élet kialakulása.
2. A Szovjet tudományos eredmények, valamint a hazai eredmények szélesebbkörű ismertetése.
3. Ujabb tagok bevonása, fiatal kutatók nagyobb szerepeltetése, az egyes szervekkel, különösen pedig a Kémikusok Lapjával való kapcsolat intenzívebbé tétele.

Ugy gondoljuk, hogy ezek a feladatok, ha első pillanatra nehezeknek is látszanak, megoldhatók és megoldásukkal valóban elősegítjük a helyi csoport működésén túl, kémiai értelmiségünk szakmai és politikai fejlődését egyaránt.

Dr. Gál Dezső

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (608) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelent: 1300 példányban.

Felhívjuk

olvasóink figyelmét az alábbi szakkönyvre:

BENEDEK PÁL DR.:

A kémiai technológiai számítások fizikokémiai alapjai. I. rész. Anyag- és energiamérlegek

Ft. 20.—

A kémiai technológia tudománya az elmúlt negyedszázad alatt jelentős változásokon ment keresztül. Nemcsak tárgyköre bővült, de a fizikai kémia alkalmazása új utakat nyitott e tudományban. Ötéves tervünk általános követelése, a műszaki színvonal fejlesztése, megköveteli a fizikai kémia egyre fokozódó felhasználását vegyészeti iparunkban. Ezt a fontos célt szolgálja e könyv, mely a fizikai kémiát a gyakorlat szemszögéből megkívánt kémiai technológiai számítások céljainak megfelelően tárgyalja. A könyv első kötete azokat az ismereteket tárgyalja, amelyek az anyag- és energiamérlegek számításához szükségesek, mind a vegyi folyamatok, mind pedig a vegyipari műveletek és az összes gyártásfolyamatok szempontjából.

★

Beszerezhető a

Nehézipari Könyvesboltban

((Budapest, Lenin-krt. 7.)

valamint az összes állami könyvesboltokban.

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

Budapest, V., Alkotmány-u. 16.

A KERÁMIAI- ÉS ÜVEGIPAR, AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR

számára állandóan szállítunk legkülönbözőbb fajtájú

MÁZAKAT ÉS FRIKETTEKET (RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET, FESTŐANYAGOKAT ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.



CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok behozatali és kiviteli r.-t.

Praha II. Panská 9.

CSEHSZLOVÁKIA

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége szovjet könyv- és folyóiratolvasótermében (Szalay-u. 4. sz.) található kémiai tárgyú szakkönyvek jegyzéke:

Alekszejevszkij E. V. és mások: Kvantitatív analízis. (Főiskolai tankönyv vegyészek számára.) III. kiadás. Kolicsesztvennij analiz. L.—M. 1948. Goszhimizdat, 512 p. 81. ábra.

Amelin A. G.: Kontakt-kénsav gyártás. (Alsófokú tankönyv.) Proizvodsztvo szernoj kiszlotü kontaktnüm metodom. M.—L. 1950 Goszhimizdat, 256 p. 69 ábra.

Andrejev. K. P.: A hidrolízissel dolgozó, valamint a szulfitszeszipar rektifikáló készülékei. Blagorektifikacionnüe apparatü gidroliznogo i szul'fitno, szpirtovogo proizvodsztva. M.—L. 1950. Goszleszbumizdat, 60 p. 20 ábra.

Arhangolov M. N.: Egészségügyi-higiéniai vizsgálatok (kémiai módszerek és mikroanalízis.) Szanitarno-gigienicseszkie isszledovanija. (Himicseszkie metodü i mikroanaliz.) M. 1950. Detgiz, 151. p. 20. ábra.

Balozin Sz. A.: Fizikai-kémiai és kolloid-kémiai gyakorlatok, vezérfonala. (Főiskolák orvosi és pedagógiai fakultása számára.) Rukovodsztvo k prakticseszkim zanjatijam po fizicseszkoj i kolloidnoj himii. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 168 p. 53 ábra.

Butlerov A. M.: Válogatott munkák a szerves kémia köréből. Izbrannüe rabotü po organicseszkoj himii. M. 1951. Izd. AN. 688. p.

Buharin V. V.: Zsírok vegyi lebontása és glicerin előállítása. Raszcsseplenie zsirov i polucsenie glicerina. M. 1950. Piscsepromizdat, 70 p. 24. ábra.

Verhovszkij V. M.: Szervetlen kémia. I. rész. (középiskolai tk.) Neorganicseszkaja himija. M. 1943. Ucspedgiz, 108. p. 76 ábra.

Verhovszkij V N.: Szervetlen kémia. I. rész (Tankönyv a középiskolák 7. oszt. számára.) Neorganicseszkaja himija. M.—L. 1946. Ucspedgiz, 95 p. 74 ábra.
Szervetlen kémia. II. rész. (A középiskolák 9—10. osztálya számára.) Neorganicseszkaja himija. M—L. 1946. Ucspedgiz, 259 p. 179 ábra.

Vinner A. V.: Az olajfesték nyersanyagai. Materialü maszlanoj zsivopiszi. M. 1950. Iszkussztvo. 522 p.

Vinogradova Je. N.: A hidrogenion-koncentráció meghatározásának módszerei. (Főiskolai tankönyv.) Metodü opredelenija koncentracii vodorodnüh ionov. M. 1950. Izd. Moszk. Univ. 120 p. 32 ábra.

Volfkovics Sz. I.: A modern kémia útjai. Puti szovremennoj himii M.-L. 1950. 56 p. 20 ábra. Izd. AN.

..... Az anilin festékek kémiája. (Az 1947. dec. 8—11 meg tartott VIII. anilin kémiai ankét munkái.) Voproszü anilinokraszocsnoj himii. M.—L. 1950. Izd. AN. 181 p. 3 ábra.

Vorozscov N. N.: Az intermedierek és a festékek szintézisének alapelemei. (Főiskolai tankönyv.) Osznovü szinteza promezsutocsnüh produktov i kraszitelej. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 913 p.

Voszkreszenszkij P. I.: A laboratóriumi munkák technikája (IV. bővített kiadás). Technika laboratornüh rabot. M.—L. 1947. Goszhimizdat, 312 p. 270 ábra.

Gamaleja N. F.: Bibliografia. M. L. 1947. Izd. AN. 42 p.

Gladkov A. Z.: Elektromos szigetelőlakk előállítása. Proizvodsztvo elektroizoliacionnüh lakov. M.—L. 1951. Goszenergoizdat, 169 p. 31 ábra.

Glazunov G. I.: A gumi általános technológiája. (Középfokú tankönyv.) Obscsaja technologija rezinü. M.—L. 1949. Goszhimizdat, 224 p. 6 ábra.

Glinak N. L.: Általános kémiai példatár. (Főiskolai tankönyv nem vegyészek számára.) Zadacs i uprazsnenija po obscsej himii. M.—L. 1950. Goszhimidzat, 224 p. 6 ábra.

Gojhrah I. M.: Szintetikus folyékony üzemanyagok kémiája és technológiája. (Középfokú tankönyv.) Himija i technologija iszkussztvennogo zsidkogo topliva M.—L. 1950. Gosztehizdat, 468 p. 164 ábra.

Granonickij M. I.: A farmakologia tankönyve orvosi főiskolák számára. Ucsebnik farmakologii dlja medvuzov. M.—L. 1938. Narkomzdran. 472 p. 49 ábra.

Granovszkij Ja. V. és mások: Hydrolizissel dolgozó ipar és a szulfit-szeszgyártás szervezése. Planirovanie gidreliznovo i szul'fitno-szpirtovogo proizvodsztva. M.—L. 1950. Goszleszbumizdat, 144 p.

Dubinin M. M.: Bibliografia. M.—L. 1950. Izd. AN. 31 p.

Egorov A. P. és mások: Ásványi anyagok technológiája. (Középfokú tankönyv II. kiadás.) Kursz technologij mineral'nüh vescsesztv. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 534 p. 178 ábra.

Egorov N. N. és mások: Kamra-gázok és más fűtőgázok kéntelenítése. Ocsisztka ot szerü kokszoval'nogo i drugih gorjucsih gazov. M. 1950. Metallurgizdat, 239 p. 84 ábra.

Eusztrop'ev K. Sz. és **Toropov N. A.:** Szilikátkémia és a szilikátok fizikai kémiája. (Főiskolai tankönyv.) Himija kremnija i fizicseszkaja himija szilikatov. M. 1950. Promsztrojizdat, 364 p. 279 ábra.

Eszin O. A. és **Gel'd P. V.:** Kohászati hőfolyamatok fiziko kémiája. Fizicseszkaja himija pirometallurgicseszkih processzov. I. rész. Sz.—M. 1950. Metallurgizdat, 510 p. 173 ábra.

Zelinszkij N. D.: Életrajz. M.—L. 1950. Izd. AN. 84 p. 1 kép.

Zelinszkij N. D. és **Boncar L. Sz.:** Magasabb zsírsavak és összefüggésük a tuberkulozis bacilusokkal. Vüszsie zsirnüe kiszlotü i ih otnoszenie k tuberkuleznüm bacillam. M. 1951. MOIP. 84 p.

Zil'berg I. G.: Szervetlen kémia. (Tankönyv egészségügyi középkáderek számára.) Neorganicseszkaja himija. M. 1950. Medgiz, 332 p. 31 ábra.

Ivancova M. A. és **Levcsenko V. V.:** Kémiai gyakorlatok az iskolában kevés reagenssel. (Vezérfonal középiskolások számára.) Prakticseszkie rabotü po himii v skole sz malümi kolicseesztvami reaktivov. M. 1949. Ucspedgiz, 136 p. 171 ábra.

..... A Szovjetunió Tudományos Akadémiája fizikai-kémiai analízissel foglalkozó osztályának közleményei. XX. köt. Izvesztija szektora fiziko-himicseszkogo analiza M.—L. 1950. Izd. AN. 288 p. 200 ábra.

Iszacsenko B. L.: Válogatott munkái. Izbrannüe trudü. II. köt. M.—L. 1951. Izd. AN. 430 p. 50 ábra.

Kapusztinszkij A. F.: Szemelvények a szervetlen és fizikai-kémia történetéből Oroszországban. Ocserki po isztorii neorganicseszkoj i fizicseszkoj himii v Rosszii. M.—L. 1949. Izd. AN. 166 p. 15 ábra.

Kapcov N. A.: Elektromos jelenségek gázoknál és vakuumban. Elektricseszkie javlenija v gazah i vakuume. M.—L. Gosztehizdat, 836 p. 335 ábra.

Karapetyanc M. H.: Kémiai termodinamikai példatár és feladatok. Primerü i zadacsi po himicseszkoj termodinamike. (Tankönyv kémiai főiskolák számára.) M.—L. 1950. Goszhimizdat, 324 p. 61 ábra.

Karger M. I. és **Kroneberg P. M.:** Kémia. (Orvosi középfokú iskolák részére.) Himija. M. 1950. Detgiz, 254. 97 ábra.

Kaszatkin A. G.: A kémiai technológia alapvető folyamatai és felszerelése. (Főiskolai tankönyv.) Osznovnüe processzi i apparatü himicseszkoj technologii. M.—L. 1950. Goszhimizdat. 792 p. 540 ábra.

Kiprianov A. I.: Elektron elmélet a szerves kémiában. II. kiadás. Elektronnaja teorija v organicseszkoj himii. K. Izd. AN. 1949. 171 p. 8 ábra.

Kirillin V. A. és **Sejdlin A. E.:** A gyakorlati termodinamika alapja. (Főiskolai tankönyv.) Osznovü ekszperimental'noj termodinamiki. M.—L. 1950. Goszenergoizdat, 312 p. 156 ábra, 1 tábl.

Kozlov P. V.: A cellulozeeszter-hártyák fizikai kémiája. Fiziko-himija efirocelljuloznüh plenok. M. 1948. Goszkinoizdat, 479 p. 213 ábra.

Kraszovszkij N. P.: Analitikai kémia. Kvantitatív analízis. II. kiadás. (Gyógyszerész főiskolák számára.) Analiticseszkaja himija. Kolicsesztvennüj analiz. M. 1950. Madgiz, 344 p. 71 ábra.

Kulberg L. M.: Organikus reagensek az analitikai kémiában. Organicseszkie reaktivü v analiticseszkoj himii. M.—L. 1950. Gosztehizdat, 672 p. 328 ábra.

Lazarev P. P.: Művei II. köt. Szocsinenija. M.—L. 1950. Izd. AN. 628 p. 200 ábra.

Ljeb L.: Gázokban végbemenő elektromos kisülések elemi folyamatai. Osznovnüe processzü elektricseszkih razrjadov v gazah. M.—L. 1950. Gosztehizdat. 672 p. 328 ábra.

Levin A. N. és **Bezhodenüj N. F.:** Műanyag gyárak felszerelései. Oborudovanie zavodov v plasztic seszkih massz. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 267 p. 136 ábra.

Lomonoszov M. V.: Fizikai és kémiai munkák. 1738—1746. év. I. köt. Trudü po fizike i himii. 1738—1746 gg. M.—L. 1950. Izd. AN. 618 p. 10 ábra.

Folyt. köv.

Dupla!
Uue
KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

Magyar Kémikusok Lapja

E674 N/4

4

MKL. VII. ÉVFOLYAM 4. SZÁM 97—128 OLDAL BUDAPEST, 1952. ÁPRILIS

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

Balla Béla: Hazai fluor-gazdálkodásunk időszerű kérdései 97
Aixinger István: Ásványolajtermékek korszerű krakkolása 108
A második vegyipari Gazda-anket 115
Lengyel Béla, Schneer Anna és *Csákvári Béla:* Ipari vizek előkészítésének mészszükségletéről 117
Bátori Márta és *Ambrus Győző:* Saválló fenolalapu műanyag alkalmazása a vegyiparban 122
Pályázati felhivások 128

Содержание:

Б. Балла: Современные вопросы отечественной экономии фтора 97
И. Айксингер: Современный крекинг нефтепродуктов 108
Второй съезд по движению „Газда" в химической промышленности 115
Б. Лендьел, А. Шнер и Б. Чаквари: О расходе извести при подготовке промышленных вод 117
М. Батори и Дь. Амбруш: Применение кислотно-упорных пластмасс на основе фенола в химической промышленности. 122
Вызовы на конкурсах 128

Inhalt:

Béla Balla: Die zeitgemässen Fragen der einheimischen Fluorwirtschaft . . 97
Stefan Aixinger: Die moderne Krackung der Erdölprodukte 108
Das zweite Gazda-Anket in der chemischen Industrie 115
Béla Lengyel, Anna Schneer und *Béla Csákvári:* Über den Kalkbedarf der Vorbereitung von Industriewässern 117
Marta Bátori und *Viktor Ambrus:* Über die Verwendung von säurefesten Phenolkunststoffen in der chemischen Industrie 122
Bewerbe-Aufrufe 128

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágositás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

VII. évfolyam, 4. szám. 1952. április 5.

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

Hazai fluór-gazdálkodásunk időszerű kérdései

IRTA: BALLA BÉLA*

I.

Bár a fluórt elemi formában 1886 óta, vegyületeiben kb. 200 esztendeje ismerik, hosszú időn keresztül csak tudományos szempontból játszott szerepet (1). Talán éppen ezért meglepő az az ugrásszerű fejlődés, melyet az utolsó évtizedben a fluór-kémia felmutatott. Szeretném ezt a fejlődést néhány kiragadott példával megvilágítani.

Első helyen említem, hogy a második világháború éveiben laboratóriumi, félüzemi méretből ipari eljárássá fejlődött az elemi fluór előállítása (2). A termelés egy részét ClF_3-má dolgozzák fel, mely alacsonyabb forrpontja miatt könnyebben kezelhető, szállítható és használható fel a fluór bevitelére, fluorozásra, mint az elemi fluór, másik részét organikus fluór-vegyületek előállítására alkalmazzák. Fontos szerepet játszott a fluór az atomenergia-kutatásoknál is, ahol az uránhexafluorid előállítására használták, amely vegyület alkalmasnak mutatkozott a 235 és 238-as uránizotópok gázdiffúzió útján való szétválasztására. (3).

Az elemi fluór mellett sok szervetlen fluór-vegyületet is befogadott az ipari gyakorlat. Így a kénhexafluoridot, amelyet kiváló elektromos szigetelő tulajdonsága és nitrogénéhez hasonló kémiai passzivitása miatt gázalakú dielektrikumként alkalmaznak. Legújabban kerültek kereskedelmi forgalomba a fluorofoszfor-savak, melyeket izomerizáció- és alkilezési folyamatoknál katalizátorként használ az ásványolajipar. Megemlítem, hogy a hidrogénfluorid, a szervetlen fluórvegyületek gyártásának alapanyaga, is talált hasonló felhasználási területre: katalizátorként viselkedik alkilezésnél és kondenzálásnál, ezért egyre fontosabb szerepet visz nagy oktánszámú benzinek gyártásában.

A fluór növekvő jelentőségét még meggyőzőbben bizonyítja a szerves fluórvegyületek kémiájában mutatkozó nagyarányú fejlődés. A metán klór- és fluór-tartalmú származékait, főkép a diklór- difluórmetánt, Freon, Frigén, Arcton kereskedelmi nevek alatt hozzák forgalomba és alkalmazzák egyre növekvő volumenben mint kiváló hűtőfolyadékokat (4,5). A fluór-, illetve fluór- és klórtartalmú telítetlen alifás vegyületek polimerizációjával egész sor műanyagot nyertek, melyek vegyszerekkel, oldószerekkel szemben tanúsított ellenállóképessége rendkívül nagy. Legfontosabb közülük a teflon (6), mely a tetrafluóretilén polimerizátuma, valamint a fluorotén, mely a trifluór-monoklór-etilén polimére. A fluórtartalmú szerves vegyületek száma egyre növekszik. A vonatkozó szakirodalom fluórozott alifás és aromás szénhidrogénszármazékok, alkoholok, éterek, savak és heterociklusos vegyületek stb. előállításáról tájékoztat (7). Nem kívánom ezt a témát kimeríteni, csak érdekesség gyanánt említem, hogy az I. G. a második világháború alatt ipari méretben gyártotta a difluór- difenil-triklór-etánt, a DDT vagy Gesarol fluór-analogonját, megkerülvén ezáltal az eredeti Geigy-szabadalmat (5).

A fejlődés másik irányát az új termékek előállítása mellett a már régebben is gyártott fluór-vegyületek termelésének mennyiségi emelkedése jelzi. Így értesülünk a szakirodalomból, hogy 1944-ben csupán Németország hidrogénfluorid termelése 20 000 tonna 100%-os HF volt. Ugyancsak Németországban a legyártott kriolit mennyisége évi 19 000 t, az alumíniumfluorid-termelés nagyságrendje közel 10 000 t évente (2). Nagyságrendi tájékoztatásul szolgáljon, hogy Németország elemi fluór-termelése a háborús években 600 t, Frigén-termelése 200 t, difluor- difenil- triklór-etán gyártási kapacitása ugyancsak 600 t volt évente (2, 5).

Magyarországon ipari méretekben fluór-vegyületeket az egyetlen nátriumszilikofluorid kivételével mindeddig nem gyártottak. Ennek oka részben az a tény, hogy a folypát, a fluórvegyületek gyártásának alapanyaga, hazánkban nem fordul elő. A másik ok kétségkívül vegyészeti iparunk elmaradottságában keresendő. Ötéves tervünk távlatában vizsgálva a kérdést, meg kell állapítanunk, hogy a rajtunk kívülálló okokból keletkezett lemaradást ezen a téren is fel kell számolnunk. Jelen előadás célja felmérni a szükségleteket, megállapítani a lehetőségeket és ezek alapján kijelölni a közvetlen feladatokat.

II.

Hazánkban legnagyobb fluórfogyasztó gyanánt kétségtelenül az alumíniumipar jelentkezik. Az alumíniumipar két fluór-vegyületet alkalmaz nagy mennyiségben. Az egyik a kriolit, a másik az alumíniumfluorid.

A kriolit, mint ismeretes a NaF-AlF_3-rendszer egyik vegyülete $3\,NaF\,.\,AlF_3$ képlettel. Megolvasztott

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém.

állapotban a timföld oldószereként alkalmazzák az alumínium elektrolitikus előállításánál. Az elektrolizáló kád — méreteitől függően — 2,5—5 t kriolit-olvadékot tartalmaz. A timföld elektrolízisének folyamata elvileg nem jár kriolit-veszteséggel, mégis az elektrolízis során az olvadék mennyisége észrevehetően csökken. A veszteségek egyik része fizikai okokkal magyarázható: az olvadék párolgása, porlódás, az olvadék beszivárgása a kád szénbélésébe, legfőképpen pedig a salakozás — amely művelet az anód szénanyagának morzsolódásából származó szénpornak az eltávolítását jelenti — tetemes veszteségeket okoznak. Tekintettel arra, hogy az olvadék felszínéről lekanalazott szénsalak 60—70% kriolitot tartalmaz, mennyisége pedig 1 to termelt alumíniumra 40—70 kg, a salakozás a kriolit-fogyasztás egyik legfőbb tényezőjének tekinthető. A kriolit-olvadék veszteségeinek másik része kémiai okok következménye. Az olvadékba került nyersanyagok szennyezései az alábbi reakciókat eredményezik:

$$2\,Na_3AlF_6 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 6\,NaF + 6\,HF \quad (1)$$
$$2\,Na_3AlF_6 + 3\,Na_2O = Al_2O_3 + 12\,NaF \quad (2)$$
$$4\,Na_3AlF_6 + 3\,SiO_2 = 2\,Al_2O_3 + 12\,NaF + 3\,SiF_4 \quad (3)$$

Azon túl, hogy a leírt folyamatok részben (*1.* és *3.* egyenletek) az olvadék mennyiségének a csökkenését is eredményezik a képződő HF, illetőleg SiF_4 elillanása révén, kivétel nélkül a kriolit összetételének a megbomlására vezetnek felszaporítván a szabad nátriumfluorid-tartalmat, ami az olvadék pH-jának megnövekedésével is kontrollálható. Ugyanezen hatása van az anódeffektusnak is. Ilyenkor a 30—40 Voltra megnövekedett kapocsfeszültség mellett az elektroliten áthaladó áram — az olvadék timföldtartalma kifogyván — a kriolit alumíniumfluorid-tartalmát elektrolizálja. A kriolit összetételével kifejezett 3 NaF : 1 AlF_3 arány megbomlása a nátriumfluorid javára erősen lerontja az elektrolízis áramhatásfokát és így növeli az alumíniumtermelés fajlagos elektromos energia fogyasztását. A Na-ionok bekapcsolódnak az áramvezetésbe. Alumínium mellett a katódon fém nátrium is keletkezik (8, 9, 10), mely azonban magas tenziója következtében csak kis mértékben oldódik az alumíniumban, zöme azonnal elgőzölög és az olvadék felületén a levegő, vagy az anódtérben a leváló oxigén hatására nátriumoxiddá alakul vissza és képez a *2.* egyenlet értelmében ismét nátriumfluoridot.

Az ellentétes folyamat, az alumíniumfluorid felszaporodása, csak az újonnan beindított kádak üzemében tapasztalható, amikor a friss szénbélés szelektív módon inkább az olvadék nátriumfluorid-tartalmát szívja magába az olvadék pH-jának csökkenését eredményezvén.

Az elmondottakból az alábbi következtetések vonhatók le:

1. Szükséges az elektrolizáló kád olvadékjának időről-időre való pótlása.

2. A pótlás nem történhet csupán kriolittal, hanem az olvadék összetételének figyelembevételével kriolittal, alumíniumfluoriddal és a kád üzembeindítását követő kezdeti periódusban — az előbbi kettővel összehasonlítva elhanyagolható mennyiségű — nátriumfluoriddal.

Több évre visszamenőleg megvizsgálva alumíniumkohóink nyersanyag-mérlegét megállapítható, hogy a kriolit utánpótlás mértéke 45—55 kg/t alumínium, az alumíniumfluorid-szükséglet pedig 25—35 kg/t alumínium, vagyis a magyar alumíniumipar jelenlegi kapacitásával a kádak egyszeri beolvasztásának kriolit-szükségletén túl évi 1000 t kriolitot és 600 t alumíniumfluoridot használ fel. Az ötéves terv végére a szükséglet évi 1500 t kriolitra és 900 t alumíniumfluoridra emelkedik, ami értékben több mint 11,000.000.— Ft-ot képvisel, még ha a kriolitnak szerintünk kissé alacsonyra kalkulált belföldi árával számolunk is.

A magyar alumíniumipar kriolit- és alumíniumfluorid-szükségletét eddig teljes egészében külföldről, import révén fedezte. Fenti mennyiségi és ár adatok tehát feltétlenül indokolják, hogy a veszprémi Nehézvegyipari Kutató Intézet szervetlen kémiai osztályán az alumíniumgyártás szóbanforgó két fontos alapanyagának hazai előállítására a lehetőségeket beható vizsgálat tárgyává tettük. Munkánk egyik legfontosabb irányelvének tekintettük, hogy a kérdés megoldása a szűkös magyar nyersanyag-adottságok figyelembevételével történjék. Ennek érdekében el kellett tekintenünk azon módszerektől, melyek a kriolit és alumíniumfluorid előállítására általánosan elterjedtek. Megfontolásaink és eddigi kísérleti eredményeink ismertetése előtt szeretném ezen eljárások rövid összefoglalását adni.

III. Kriolit-előállítási módszerek

Körülbelül 1925-ig a világ alumíniumipara egyetlen forrásból fedezte kriolit-szükségletét: a Grönland nyugati partján, Ivigtutban található természetes kriolit-telepből, melyet 1800-ban fedeztek fel és azóta is az egyetlen számottevő természetes előfordulás. A bányászott nyerstermék csak 80% kriolitot tartalmaz, kvarccal, vaspáttal, ólomszulfiddal, szfalerittel, kalkopirittel, folypáttal szennyezett. Emiatt az ásványt dúsítani kell: kézzel történő válogatást aprítás, szérelés, szárítás majd mágneses szeparáció követ. Ez a bonyolult ércelőkészítési sorozat párosulva Grönland mostoha éghajlatával — amely az év 7 hónapjában teszi csupán a kitermelést lehetővé — indokolja az ásványi kriolit aránylag magas árát és ezen keresztül mindazon törekvéseket, melyek a kriolit mesterséges, szintetikus előállítására irányulnak.

Ezen kísérletek egy része, egyelőre még csak laboratóriumi méretben, már az elmúlt században sikerrel járt. Az első szintetikus kriolit előállítása nátriumbifluorid és alumíniumhidroxid reakciójából Berzelius nevéhez fűződik (1824). Az alumíniumgyártás egyik úttörője, Deville (1861), nátriumfluorid és alumíniumfluorid összeolvasztása révén állított elő kriolitot (11). Ezen és ezekhez hasonló kezdeti próbálkozások után egyre nagyobb számban jelennek meg a vegyület előállítására közlemények, szabadalmak, melyek mindinkább számot tartanak már az ipari megvalósításra is.

Ezen eljárások alapanyaguk és a feldolgozásuk módjai szerint 5 fő csoportba sorolhatók:

1. Na_2SiF_6-ból kiinduló eljárások.

2. A folypát savas feltárásával nyert HF-ból, illetőleg az ebből előállított fluoridokból kiinduló eljárások.

3. Fluórbórsavas módszerek.

4. A CaF_2 lúgos feltárásán alapuló eljárások.

5. Módszerek a CaF_2 egyéb feltárásával.

1. Na_2SiF_6 kriolittá való feldolgozása.

A szintetikus kriolit gyártási módszerei közül ez a csoport a legrégebbi. Lényege a szuperfoszfát-gyártás melléktermékeként általában meglehetősen rossz hatásfokkal termelt nátriumszilikofluorid lúgos meg-

a) a kicsapódó sziliciumdioxiddal együtt (12),

b) vagy annak eltávolítása után (13) a kriolit, vagy alumíniumfluorid-dús kriolit leválasztása.

a) esetben a rakciók:

$$2\ Na_2SiF_6 + Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2\ Na_3AlF_6 + CO_2 + 2\ SiO_2 \quad (4),$$ vagy

$$3\ Na_2SiF_6 + 2\ Al_2O_3 = 2\ Al_2F_6 . 6\ NaF + 3\ SiO_2 \quad (5)$$

A folyamat úgy vihető, hogy a kovasav kolloidként jelentkezik és így a kriolit-csapadéktól elválasztható.

b) esetben a nátriumszilikofluorid 70° C-on történő megbontását:

$$Na_2SiF_6 + 4\ Na_2CO_3 + 10\ H_2O = 6\ NaF + SiO_2 + 4\ NaHCO_3 + 8\ H_2O \quad (6)$$ a kovasav leszűrése, majd a kriolit leválasztása követi: $$6\ NaF + 4\ NaHCO_3 + NaAlO_2 = Na_3AlF_6 + 4\ Na_2CO_3 + 2\ H_2O \quad (7)$$

A módszerek kellő nagyságrendű nyersanyagforrás hiánya és valószínűleg a kriolit ki nem elégítő minősége miatt nem mentek át a gyakorlatba.

2. Kriolit előállítása HF, vagy ebből nyert fémfluoridok felhasználásával.

A módszereknek ezen csoportja az alkalmazott nyersanyagok és reakciók szerint több típusra bontható:

a) Nátriumfluorid és vízoldható alumíniumsó reakciója kriolitot és megfelelő nátriumsót eredményez:

$$6\ NaF + Al\ (X)_3 = Na_3AlF_6 + 3\ Na\ (X) \quad (8)$$

A vonatkozó eljárások egy része tiszta alumíniumsóval dolgozik (14), másik része agyag, vagy alumíniumhulladék savas kezeléséből származó technikai oldatokat alkalmaz (15). Használható természetesen alumíniumsó gyanánt alumíniumfluorid híg oldata is (16).

b) Kriolit nyerhető alumíniumfluorid, valamely nátriumsó és hidrogénfluorid együttes reakciójából: $$AlF_3 + 3\ Na\ (X) + 3\ HF = Na_3AlF_6 + 3\ HX \quad (9)$$ A kiinduló anyag lehet bauxit (17), vagy kaolin (18) fölös hidrogénfluoriddal történő kezeléséből származó alumíniumfluorid oldat.

Néhány eljárás (19) lényegében fenti elvet ammóniával, vagy ammonkarbonáttal történő egyidejű semlegesítés mellett alkalmazza:

$$AlF_3 + 3\ Na\ (X) + 3\ NH_3 + 3\ HF = Na_3AlF_6 + 3\ NH_4\ (X) \quad (10)$$

c) Alumínium és nátriumsók hidrogénfluoriddal történő kezelése kriolitot eredményez:

$$Al\ (X)_3 + 3\ Na\ (Y) + 6\ HF = Na_3AlF_6 + 3\ H\ (X) + 3\ H\ (Y) \quad (11)$$

Tiszta alumíniumsók (20) helyett alkalmazhatók agyag, vagy alumíniumhulladék savas kezeléséből származó oldatok (21). A vörösiszap sósavas kezelése megfelelő körülmények közt közös oldatban eredményezi az alumínium- és nátriumkloridot a kriolit lecsapásához megfelelő tisztaságban (22). Az eljárások egyrésze nátriumsó gyanánt nátriumkromátot használ (23).

d) A savas eljárások leginkább bevált formája nátriumaluminát és hidrogénfluorid rekcióját alkalmazza kriolit előállítására (24):

$$Na_3AlO_3 + 6\ HF = Na_3AlF_6 + 3\ H_2O \quad (12)$$
$$NaAlO_2 + 6\ HF + 2\ NaOH = Na_3AlF_6 + 4\ H_2O \quad (13)$$

Az ipari megvalósítás során a következő munkamenet alakult ki:

Ólombélésű fűthető és hűthető acél keverőtartályokba 40—50%-os hidrogénfluorid oldatot folyatnak, melyhez száraz timföldhidrátot adagolnak. A betáplálás ütemével, valamint fűtés, később hűtés segítségével 85—90° C hőmérsékletet tartanak. Miután a timföldhidrát teljesen feloldódott,

$$Al(OH)_3 + 6\ HF = H_3AlF_6 + 3\ H_2O \quad (14)$$

a fenolftalein átcsapási színéig 40—50%-os nátronlúggal, vagy szódaoldattal keverés közben lesemlegesítik az oldatot:

$$H_3AlF_6 + 3\ NaOH = Na_3AlF_6 + 3\ H_2O \quad (15)$$

Az oldás és semlegesítés folyamata együttesen kb. 8 órát vesz igénybe. Ezután a tartályt lezárják és tartalmát préslevegővel lapos fenekű zárt keverőtartályba fuvatják, ahonnan gumizott forgódob szűrőre kerül. A szűrőről eltávolított, 40—50% nedvességet tartalmazó pasztát forgó csőkemencében 600—700° C-on kalcinálják. Az elszívott gáz fluortartalmát szódás permetező toronyban nyerik vissza (10, 25, 26).

A hidrogénfluorid előállítására a közismert technológiát alkalmazzák. Folypátot külső fűtésű kovácsoltvas forgódobos kemencében kénsavval megbontanak, majd a gázokat mélyhűtéssel kondenzálják, vagy koksszal töltött tornyokban vízzel mossák (10, 27). A mélyhűtéses eljárásnál a folypát kovasavtartalmából származó hidrogénszilikofluorid nagy része nem kondenzálódik és így bizonyos mértékig a két sav egymástól elkülönítve nyerhető. A gázok vizes kondenzálásánál azonban szükséges a hidrogénfluorid tisztítása, amit a szilikofluoridnak káliumszilikofluorid, vagy nátriumszilikofluorid formájában történő leválasztásával és a csapadék eltávolításával érnek el (10, 26, 28).

e) Fenti módszerek csak kis kovasavtartalmú folypátok felhasználása esetén alkalmazhatók, ezért megkövetelik a folypát flotációs tisztítását. Tekintettel ennek aránylag magas költségeire, igen nagy jelentőségűnek kell minősítenünk az ammóniás módszereket, melyek tömény hidrogénszilikofluorid, vagy magas hidrogénszilikofluorid tartalmú hidrogénfluorid oldatokat első lépésben ammóniával kezelnek:

$$HF + NH_3 = NH_4F \quad (16)$$
$$H_2SiF_6 + 6\ NH_3 + 2\ H_2O = 6\ NH_4F + SiO_2 \quad (17)$$

A kivált kovasav a képződött ammonfluorid oldatától szűréssel eltávolítható és az ammonfluorid nátriumalumináttal kriolittá alakítható:

$$6\ NH_4F + Na_3AlO_3 = Na_3AlF_6 + 6\ NH_3 + 3\ H_2O \quad (18)$$

A lúg hatására felszabaduló ammónia körfolyamatban tartható. A Szovjetunióban A. A. Csizsik dolgozta ki az eljárást (26), Németországban a Badische Anilin und Sodafabrik oppaui gyártelepe dolgozik a módszer szerint (25, 2), melyet az USA-ban 1937-ben szabadalmaztattak (29).

3. Kriolit előállítása fluórbórsavas módszerrel.

A fluórbórsavas eljárások a kriolitgyártás legmodernebb irányát képviselik. Kiinduló anyaguk szennyezett, flotálatlan folypát, melyet bórsav jelenlétében kénsavval fluórbórsavvá tárnak fel (30):

$$2\ CaF_2 + 2\ H_2SO_4 + H_3BO_3 + H_2O = HBF_4 + 2\ CaSO_4 . 2\ H_2O \quad (19)$$

A folypát szennyezései nem táródnak fel és a gipsszel együtt leszűrhetők. A fluórbórsavat tartalmazó szűredéket nátriumaluminátal reagáltatják, mire kriolit és bórsav keletkezik (31):

$$3\ HBF_4 + 2\ Na_3AlO_3 + 3\ H_2O = 2\ Na_3AlF_6 + 3\ H_3BO_3 \quad (20)$$

A kriolit szüredéke a kiinduló bórsavat elvileg veszteség nélkül tartalmazza és így körfolyamatban alkalmazható a folypát ismételt feltárására.

Az eljárások egy része (32) nátriumaluminát helyett fölös fluórbórsav jelenlétében nátriumsót és timföldhidrátot alkalmaz a lecsapásra és így a chiolit és kriolit közé eső összetételű nátriumfluorid-alumíniumfluorid keverékek nyerhetők:

$$x\ HBF_4 + 5\ HBF_4 + 2\ (Al_2O_3 . 3\ H_2O) + 4\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O = 4(AlF_3 . 2\ NaF) + 5\ H_3BO_3 + 4\ H_2SO_4 + x\ HBF_4 \quad (21)$$

4. Kriolit előállítása folypát lúgos feltárásával.

A kriolit-gyártás ezen csoportjába tartozó módszerek ugyancsak tisztátlanabb folypátot alkalmaznak kiinduló anyagukul, melyet alkáliákkal tárnak fel.

a) A legrégebbi közülük káliumszulfát és szén keverékével izzítja a folypátot (33) és az izzított termék kilúgzásával káliumfluorid oldatot nyer:

$$CaF_2 + K_2SO_4 + 4\ C = CaS + 2\ KF + 4\ CO \quad (22)$$

A káliumfluorid-oldatot nátrium-sóval nátriumfluoriddá konvertálják, amely aluminiumsóval kriolittá alakítható:

$$2\ KF + Na_2SO_4 = NaF + K_2SO_4 \quad (23)$$
$$12\ NaF + Al_2(SO_4)_3 = 2\ Na_3AlF_6 + 3\ Na_2SO_4 \quad (24)$$

b) Feltárható a folypát 170° C körüli hőmérsékleten szódával is (34):

$$CaF_2 + Na_2CO_3 = 2\ NaF + CaCO_3 \quad (25)$$

Az oldatból oly módon nyerhető kriolit, hogy a szóda körfolyamatban marad:

$$6\ NaF + NaAlO_2 + 4\ CO_2 + 2\ H_2O = Na_3AlF_6 + 4\ NaHCO_3 \quad (26)$$

c) A Szovjetunióban 1935. körül beható részletességgel Szazsin és Kokszanov dolgoztak ki egy lúgos kriolit-gyártási módszert (10, 26), melynek lényege a folypát 850° C körüli hőmérsékleten szódával és aktív kovasavval történő zsugorítása:

$$CaF_2 + Na_2CO_3 + SiO_2 = 2\ NaF + CaSiO_3 + CO_2 \quad (27)$$

A zsugorított terméket őrlik, vízzel kilúgozzák, majd szénsav bevezetése közben nátriumaluminátal reagáltatják:

$$6\ NaF + NaAlO_2 + 2\ CO_2 = Na_3AlF_6 + 2\ Na_2CO_3 \quad (28)$$

Lényegileg hasonló módszer szerint jár jár el egy 1949-es svájci szabadalom is (35).

5. A CaF_2 egyéb feltárásán alapuló módszerek.

A feltárás során a nyersanyagot különféle alumínium-sók oldatával kezelik, mire a fluor-tartalom komplex vegyületként oldódik:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2\ CaF_2 = Al_2F_4SO_4 + 2\ CaSO_4 \quad (29)$$
$$3\ CaF_2 + 4\ AlCl_3 = 2\ (AlF_3 . AlCl_3) + 3\ CaCl_2 \quad (30)$$

Az eljárások egy része folypátot alkalmaz kiinduló anyagául (36, 37), másik része kalciumfluorid-tartalmú baritot, melynek CaF_2-től való megtisztítása a barit-felhasználás szempontjából is lényeges (38).

A komplex fluór-vegyületet tartalmazó oldat kriolittá való feldolgozásának több lehetősége van:

a) Lecsapás nátriumfluoriddal:

$$AlF_3 . AlCl_3 + 5\ NaF = 2\ NaAlF_4 + NaCl \quad (31)$$

b) Lecsapás mésszel és a keletkezett bázikus aluminium-fluorid termikus megbontásával hidrogénfluorid előállítása, ennek kriolittá való feldolgozása az ismert módszerek valamelyikével:

$$2\ (AlF_3 . AlCl_3) + 3\ Ca(OH)_2 = 2\ Al_2F_3(OH)_3 + 3\ CaCl_2 \quad (32)$$
$$Al_2F_3(OH)_3 = Al_2O_3 + 3\ HF \quad (33)$$

c) Mésszel való lecsapás után a bázikus alumíniumfluorid reakciója hidrogénfluoriddal és nátronlúggal:

$$Al_2F_3(OH)_3 + 9\ HF + 6\ NaOH = 2\ Na_3AlF_6 + 9\ H_2O \quad (34)$$

d) A bázikus alumíniumfluorid kezelése ammonfluoriddal és nátriumsóval:

$$Al_2F_3(OH)_3 + 9\ NH_4F + 3\ Na_2SO_4 = 2\ Na_3AlF_6 + 3\ (NH_4)_2SO_4 + 3\ NH_3 + 3\ H_2O \quad (35)$$

IV. Alumíniumfluorid-előállítási módszerek.

Az alumíniumfluoridot $AlF_3 . H_2O$ összetétellel fluellit néven tartják nyilván az ásványtanban. Az előfordulások gyakorlati felhasználás szempontjából teljesen érdektelenek. Ez a körülmény indokolja, hogy a 19. században előállítása az aluminium redukciójával kapcsolatos kutatómunka során, sokkal inkább előtérben állott, mint a bőségesen fellelhető kriolité. A kialakult elgondolások legnagyobb része azonban nem ment át a későbbi ipari gyakorlatba (11).

Az alumíniumfluorid előállítási módszerei öt csoportba sorolhatók:

1. Hidrogénfluoridos oldáson alapuló módszerek.
2. Gázalakú hirdogénfluoridból kiinduló eljárások.
3. Alumíniumfluorid előállítása ammonfluorid felhasználásával.
4. Fluórbórsavas-eljárások.
5. Egyéb módszerek alumíniumfluorid előállítására.

1. Hidrogénfluoridos oldáson alapuló módszerek.

Ezen eljárásoknak közös művelete, valamilyen alumíniumtartalmú alapanyag hidrogénfluorid oldatban történő feloldása:

$$Al(OH)_3 + 3\,HF = AlF_3 + 3\,H_2O \qquad (36)$$

Az alumíniumtartalmú nyersanyag rendszerint timföldhidrát, de bizonyos feltételek betartásával technikailag tiszta alumíniumfluorid-oldatok nyerhetők kaolinból is (39).

Az alumíniumfluorid oldat további feldolgozását illetően több módszer követhető:

a) Ha a timföldhidrát oldására tömény, 40—50%-os hidrogénfluorid oldatot alkalmaznak, az ólom-, gumi-, vagy szénbélésű oldótartályokból leeresztheto forró, koncentrált alumíniumfluorid oldatot savalló téglákkal burkolt kristályosító edényekben lehülni hagyják, ahol az szilárd tömeggé dermed $AlF_3 . 3\,H_2O$ összetétellel. Az összeállt tömeget légkalapácsokkal szétdarabolják és állótokos kalcináló kemencében 600° C-on kiizzítják (25).

Reaktor gyanánt nikkel bevonatú acél forgódob is alkalmazható. A beadagolt timföldhidrát és koncentrált hidrogénfluorid oldat reakciójának lejátszódása után, mikor a sűrű szirup dermedni kezd, a dobot megindítják. Ezáltal a hidratált alumíniumfluorid granulátum formájában nyerhető. A granulált terméket külső tüzelésű forgódobos kemencében kalcinálják (25). Hasonló megoldást javasol az oldat egyidejű bepárlásával egy régebbi I. G. szabadalom is (40).

b) Az eljárások másik csoportja a timföldhidrát feloldására hígabb 10—20%-os hidrogénfluorid oldatot alkalmaz. A nyert híg oldatból az alumíniumfluorid kikristályosítása rendszerint 90° C körül és oltókristály beadagolása mellett történik (10, 26, 41). Alacsony hőmérsékleten folytatott kristályosítással (42) bizonyos körülmények közt vízoldható alumínium-fluorid-hidrát nyerhető, mely kriolit-gyártásra előnyösebben alkalmazható.

2. Alumíniumfluorid előállítása gázalakú hidrogénfluorid felhasználásával.

Vízmentes alumíniumfluorid keletkezik hidrogénfluoridot tartalmazó gázok és timföldhidrát magasabb hőmérsékleten lefolyó reakciójából (43). Az optimumként javasolt hőmérséklet a különböző szabadalmakban 200—700° C közt változik.

3. Ammonfluoridos eljárások.

Az eljárás lényegét az a megfigyelés képezi, hogy az alumíniumfluorid és ammonfluorid kettős-sója 450—600° C közti hőmérsékleten termikusan megbontható, miközben az ammonfluorid belőle szublimál:

$$AlF_3 . n\,NH_4F = AlF_3 + n\,NH_4F \qquad (37)$$

Célszerű a folyamatot alumíniumhidroxid jelenlétében lejátszatni, amely szintén alumíniumfluoriddá alakul (44): $AlF_3 . n\,NH_4F + {}^1/_3\,n\,Al(OH)_3 = (1 + {}^1/_3 n)\,AlF_3 + n\,NH_3 + n\,H_2O$ (38)

Az alumíniumfluorid-ammonfluorid kettőssó, mely 3 : 1 NH_3 : Al arány mellett az ammon-kriolit nevet viseli, előállítható *nedves eljárással,* pl. hidrogénfluorid-fölösleget tartalmazó alumíniumfluorid oldat ammóniás, vagy ammonkarbonátos kezelésével, mire a kettőssó az oldatból kicsapódik (45). Kiindulhatunk közvetlenül timföldhidrátból is, melyet 6—8 órán át forró ammonfluorid oldatban keverünk (26):

$$2\,NH_4F = NH_4 . HF_2 + NH_3 \qquad (39)$$

$$3\,NH_4 . HF_2 + Al(OH)_3 = (NH_4)_3AlF_6 + 3\,H_2O \qquad (40)$$

A forralás közben felszabaduló ammónia ammonfluorid előállítására hasznosítható. Az ammonkriolit nagy szemcséjű, könnyen szűrhető csapadék.

Az ammonfluoridos módszer ú. n. *száraz megoldásai* az alumíniumfluorid-ammonfluorid kettőssó előállítására a timföldhidrátot szilárd, savanyú ammonfluoriddal reagáltatják 100—200° C-on, mire a *40* alatti reakció szilárd fázisban megy végbe. A hőmérsékletet 540—600° C-ra emelve a *37* alatti reakció játszódik le (46).

4. Alumíniumfluorid előállítása fluórbórsavas módszerrel.

A közös kiinduló anyag a fluórbórsav, mely a *19* egyenlet értelmében folypátból kénsav és bórsav keverékével állítható elő. Az eljárások egy része a fluorbórsavat 75—80° C-on timföldhidráttal közömbösíti és az oldatból a kristályos alumíniumfluoridot oltókristály beadagolása után 19—30 órás kikeveréssel nyeri (47):

$$3\,HBF_4 + 4\,Al(OH)_3 + n\,H_2O = 4\,(AlF_3 . 3\,H_2O) + 3\,H_3BO_3 + (n-9)\,H_2O \qquad (41)$$

A bórsavas szűredék újabb folypát-adagok feltárására használható.

Az eljárások másik része a fluórbórsavba adagolt timföldhidrát feloldódása után az oldatot ammóniával, ammonkarbonáttal, vagy bikarbonáttal kezeli (48):

$$HBF_4 + Al(OH)_3 + NH_4OH = AlF_3 . NH_4F + H_3BO_3 + H_2O \qquad (42)$$

Az alumíniumfluorid-ammonfluorid kettőssó csapadékba jut és szűrése, szárítása után a *37*, *38* egyenletek értelmében alakítható alumíniumfluoriddá. Mind a bórsavat, mind az ammóniát körfolyamatban tartják.

5. Alumíniumfluorid előállítása egyéb módszerekkel.

Az eljárások egy része régebbi keletű. Főkép alumíniumsók és fluoridok cserebomlását alkalmazza alumíniumfluorid előállítására (49). A hasonló elven alapuló újabb eljárások közül említésre méltó egy francia szabadalom, mely salétromsavas közegben ammonfluorid és alumíniumnitrát reakciójával nyer alumíniumfluoridot a szabad sav és az alacsonyabb

hőmérséklet alkalmazásával kerülvén el az ammoniumkriolit kiválását (50).

A folypát alumíniumóval történő feltárásából származó komplex vegyület is alumíniumfluoriddá alakítható oldatban autoklávban, vagy bepárlás után szilárd állapotban 200° C körüli hőmérsékleten (37):

$$3\,Al_2F_4SO_4 = 4\,AlF_3 + Al_2(SO_4)_3$$

V.

Áttekintve az összefoglalt eljárásokat, megállapíthatjuk, hogy közvetlenül, vagy közvetve azok fluorbázisa kivétel nélkül a folypát. Magyarországon folypát-lelőhelyek nem ismeretesek. Folypátot importálni nem célunk, de szóba kerülhetne esetleg a különféle célokra importált baritnak flotálatlan, dúsítatlan formában való behozatala és alumínium-komplex formájában a fluórszennyezés kinyerése (38). Hazai fluórszükségleteinknek azonban csak tört része volna ily módon fedezhető, másrészt pedig véleményem szerint a barit vonalán a hazai előfordulások teljes számbavétele és lehetőleg az import kiküszöbölése az elsődleges feladat. Amennyiben hazai baritjaink felhasználása érdekében szükséges azok dúsítása, természetesen alkalmazható szóbanforgó eljárás is, ha gazdaságossága beigazolódik. Szem előtt tartva azonban egyre fejlődő alumínium-iparunk perspektíváit, már eleve leszögezhetjük, hogy ez a megoldás sem adja meg a lehetőségét annak, hogy kriolit és alumíniumfluoridiparunkat folypát-bázisra építsük.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet szervetlen kémiai osztályán lefolytatott műtrágya kísérleteink adták meg az impulzust arra, hogy foszfát műtrágyaiparunkat fluór-ellátásunk szempontjából közelebbi vizsgálat tárgyává tegyük.

Reynolds és munkatársai (51) termofoszfát kísérleteik során egész sor különböző eredetű nyersfoszfát összetételét határozták meg. A közölt analiziseket áttekintve megállapítható, hogy az afrikai foszfátok fluór-tartalma 2—4%, a különböző amerikai foszfátoké 3.2—3.7%, a sziget-foszfátoké 1.0—3.2% közt ingadozik.

Arra a kérdésre, hogy a nyers foszfátok milyen vegyület formájában tartalmazzák a fluórt, Hendricks és Bredig (52) röntgen vizsgálataira utalok, melyek egyöntetűleg beigazolták, hogy a nyersfoszfátok domináns módon apatit-struktúrájúak. Nemcsak a primér, a magmatikus eredetű, eddig is apatitnak nyilvántartott Kola és észt foszfátok, melyek tiszta fluórapatitok, hanem a szekundér képződésű, általában foszforitnak nevezett nyersfoszfátok is, melyek karbonátfluór, illetve hidroxilfluór keverék-apatitok, az amerikaiak erősebb fluór, az afrikaiak inkább karbonát karakterrel. A nyers-foszfátok fluortartalma tehát főkép fluor-apatit formájában van jelen.

Arányba állítva a nyers-foszfátok fluór-tartalmát a P_2O_5-tartalommal megáliapítható, hogy a nyers foszfátok egy része az apatitba beépült fluóron túl tartalmaz még fluór-felesleget is, főkép CaF_2 formájában.

Hazánkban jelenleg a nyers-foszfátok foszfát-műtrágyává való feldolgozásának egyetlen módja a szuperfoszfát-gyártás. A feltárás során a nyers-foszfátok fluór-tartalma primér mint a hidrogénfluorid szabadul fel, mely reakcióba lépve a nyers-foszfátok kovasavtartalmával sziliciumtetrafluoriddá alakul. A sziliciumfluorid a 44. és 45. reakció alapján a hidrogénszilikofluoriddal egyensúlyi állapotot tart fenn:

$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_2SiO_3 \qquad (44)$$

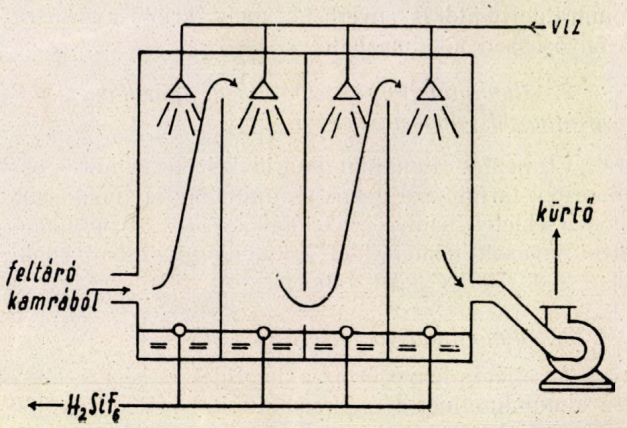
$$SiF_4 + 2\,HF = H_2SiF_6 \qquad (45)$$

A feltárás során képződött hidrogénfluorid és hidrogénszilikofluorid nagy része megkötődik a szuperfoszfátban: részben kémiailag, fémfluoridok, szilikofluoridok képződése révén, részben fizikailag a hidrogénszilikofluoridnak a feltárási folyamatban keletkező kolloidokban történő oldódása által. A szuperfoszfátban sók formájában visszamaradó fluór mennyiségét a kiinduló nyers-foszfát alkálioxid és R_2O_3 tartalma határozza meg. A fizikailag oldódó hidrogénszilikofluorid mennyisége főképpen a szuperfoszfát-massza hőmérsékletétől függ. A massza lehülésének megakadályozására feltétlenül szükséges a kamra gyors megtöltése, jó tömítése a hamis levegő beáramlása következtében beálló lehülés megakadályozására. A. M. Dubroviczkij és A. I. Seresevszij (53), kihangsúlyozzák a feltárásra alkalmazott kénsav hőmérsékletének döntő szerepét a fluór felszabadítása szempontjából. Ha a kénsav kezdeti hőmérséklete magas (45—60° C), úgy a fluór-tartalmú gázok felszabadulása hirtelen, közvetlenül a kamrába történő leeresztés után következik be. Hidegebb kénsav alkalmazása esetén a fluór felszabadulása hosszabb időt vesz igénybe és a gázok tetemes része okkludálódik a megmerevedő masszában. Befolyásolja még a szuperfoszfátban megkötődő fluór mennyiségét a kénsav mennyisége, koncentrációja. Általában a szuperfoszfát-gyártás során a nyers-foszfát kezdeti fluór-tartalmának 55—65%-a marad a szuperfoszfátban és csak 40—45%-a jut az elszivatott gázokba.

A gázok fluór-tartalmának kinyerése vizes mosással történik. A gyakorlatban bevált különböző mosóberendezéseknek (53, 54, 55) három fő típusa ismeretes:

1. Permetező torony.
2. Forgó lapátos elnyelő kamra,
3. Kestner-féle atomizátor.

1. A permetező tornyok fából, saválló téglával bélelve cementből, vagy gumizott vasból készülnek. Oly módon kapcsolódnak egymáshoz, hogy bennük a gáz,

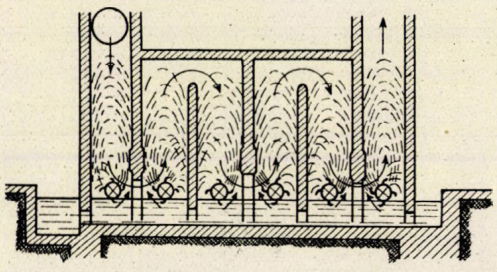


1. ábra.

melyet az utolsó torony után beépített nagy teljesítményű ventillátor szív át a rendszeren, váltakozva felülről lefelé és alulról fölfelé halad.

A tornyok tetejéről Körting-porlasztók ködszerűen elosztott állapotban permetezik lefelé a mosóvizet, mely mint híg hidrogénszilikofluorid oldat a tornyok aljáról túlfolyással távolítható el. A tornyok lehetnek kör vagy téglalap keresztmetszetűek, magasságuk 8—10 m. A rendszer térfogata minden to/óra gyártott szuperfoszfát után 0.5 m^3 körüli érték. (1. ábra.)

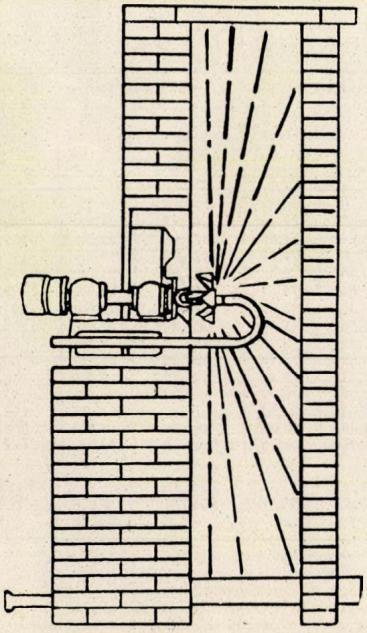
2. A forgó lapátos elnyeletők függőleges válaszfalakkal egymással közlekedő rekeszekre osztott kamrák. Minden egyes rekeszben nagy fordulatszámú lapátkerekek forognak. A lapátok a kamra alján elhelyezkedő szilikofluorid oldatba merülnek és így azt forgás közben finom ködd porlasztják. A vizet a kamra egyik végén adagolják be és a gázokkal ellenáramban vezetve a másik oldalán távolítják el folyamatosan. A tengely fel-le süllyeszthető és így a porporlasztás mértéke szabályozható. (2. ábra.)



2. ábra.

3. A Kestner-féle atomizátor a mosóvíz porlasztását olyan módon végzi, hogy egy gyorsforgású szivattyútárcsa közepébe folyamatosan vizet vezet, amit a tárcsa finom köd formájában szór szét. (3. ábra.)

A gázok mosása a 44 egyenlet értelmében híg hidrogénszilikofluorid oldatot eredményez, amelyben a reakció során keletkezett kovasav finom bolyhos csapadék formájában jelentkezik. Az oldatot, amennyiben annak töménysége 8—10% H_2SiF_6, kavicsszűrőkön történő szűrés után az üzemek világszerte nátriumszilikofluorid készítésére használják fel, melyet mint növényvédőszert, mint a saválló kittek alapanyagát, vagy mint zománcgyártási segédanyagot értékesítenek. Bár a nátriumszilikofluorid is értékes nyersanyag, Magyarországon az alumíniumipar speciális helyzete megköveteli, hogy a szuperfoszfátgyártás melléktermékeként keletkező hidrogénszilikofluorid túlnyomó részét kriolittá és alumíniumfluoriddá dolgozzuk fel, hogy a szuperfoszfát-gyártás során felszabaduló fluórt hazai kriolit- és alumíniumfluorid-iparunk nyersanyag-bázisává építsük ki.



3. ábra.

Ezen elgondolásunkra illetékeseink figyelmét felhívtuk. Hazai adatok hiányában a nátriumszilikofluorid-kitermelésre vonatkozó irodalmi adatokkal mutattunk rá arra a körülményre, hogy fejlődő műtrágyaiparunk az alumínium-ipar hasonló mértékben felfokozódó kriolit- és alumíniumfluorid-szükségleteit teljes egészében fedezheti, ha a fluór-abszorpció technológiáját feljavítjuk, illetőleg, ahol szükséges, az elavult berendezések helyén újat építünk.

VI.

Ezen kijelentéseinket azóta teljes mértékben igazolták azok a vizsgálatok, melyeket intézetünk szervetlen kémiai osztálya* ez év júliusától a peremartoni szuperfoszfát üzemben folytatott le a fluór-kitermelés megállapítása, illetőleg felfokozása céljából. Vizsgálatainkat, melyek a hazai fluór-mérleg felállítására megbízható alapul szolgálnak, az alábbiakban ismertetem. Az eredmények kiértékelésével egyidejűleg rámutatok a berendezés és technológia néhány hiányosságára is azzal a megjegyzéssel, hogy ezen észrevételek nemcsak a peremartoni üzemre vonatkoznak, hanem többékevésbbé hasznosíthatók lesznek új üzemeink megtervezésénél éppenúgy, mint a régiek olyan irányú átszervezésénél, hogy a fluór a szuperfoszfát-gyártásnál ne mint kellemetlen hulladékanyag jelentkezzék, melynek egészségvédelmi okokból csupán az eltávolítása szükséges, hanem mint értékes melléktermék, melynek minél tökéletesebb kitermelése elsőrangú nemzetgazdasági fontossággal bír.

A peremartoni üzem Anglo-Continental rendszerrel dolgozik. A szuperfoszfát-kamrából a felszabaduló gázokat ventilátor négy egymáshoz épített, téglából készült, saválló téglával bélelt permetező-tornyon szívja keresztül. A gázok sziliciumtetrafluorid és hidrogénszilikofluorid-tartalmának elnyeletésére a tornyok tetején elhelyezett Körting-porlasztók vizet permeteznek lefelé.

Az üzem fluór-mérlegének megállapítására huzamosabb időn keresztül mértük a beadagolt nyers-foszfát súlyát és meghatároztuk fluor- valamint P_2O_5-tartalmát. A kikerülő nedves szuperfoszfátból ismét F- és P_2O_5 meghatározást végeztünk, ez utóbbit annak érdekében, hogy mérési lehetőség hiányában a nyers-foszfát súlyából és P_2O_5-tartalmából, valamint a szuperfoszfát P_2O_5-tartalmából a szuperfoszfát súlya meg-

* A vizsglatok megszervezése és lefolytatása Tancsa András kutatóvegyész érdeme.

állapítható legyen. Részletes vizsgálat tárgyává tettük az abszorpciós berendezést, ahol tornyonként mértük a beadagolt mosóvíz térfogatát, meghatároztuk az elfolyó híg, hidrogénszilikofluorid-oldatok fluórtartalmát. Ezen adatok tornyonkénti ismeretében az abszorbeált fluór mennyisége megbízható pontossággal meghatározható volt. Vizsgálataink eredményeit az I. és II. táblázatokban foglaltuk össze.

Az abszorbciós rendszerbe kerülő gáz fluór-koncentrációja 11 meghatározás átlagképpen 12.5 g/m³-nek, az eltávozó gázoké 12 mérés átlagából 0.35 g/m³-nek adódott.

I. TÁBLÁZAT

I. A FLUOR-ABSZORBCIÓS BERENDEZÉS VIZSGÁLATA

Dátum	Mosóvíz mennyisége tornyonként l.					A távozó mosóvíz F-tartalma g/l.					A mosóvízben kinyert F kg-ja és %-os megoszlása				
	Tornyok:					Tornyok:				Átlag	Tornyok:				%-os megoszlás össz.
	I.	II.	III.	IV.	Össz.	I.	II.	III.	IV.		I.	II.	III.	IV.	
VII. 5.	5,437	3,148	4,443	2,957	15,985	50,56	39,24	8,33	5,49	28,23	274,80 60,87%	123,50 27,35%	37,00 8,19%	16,23 3,59%	451,53 100%
VII. 6.	6,050	2,739	4,700	3,596	17,085	61,80	35,60	11,20	5,36	31,79	373,80 68,82%	97,50 17,95%	52,60 9,68%	19,27 3,55%	543,17 100%
VII. 9.	5,565	3,004	5,473	3,337	17,419	63,80	42,50	12,40	5,82	32,73	355,00 62,27%	127,60 22,38%	67,80 11,89%	19,65 3,46%	570,05 100%
VII. 10.	4,808	2,820	2,795	2,862	13,285	64,50	41,30	12,20	4,77	35,71	310,10 65,37%	116,50 24,56%	34,10 7,19%	13,65 2,88%	474,35 100%
VII. 11.	5,142	3,014	4,148	2,128	14,432	63,50	44,10	11,20	5,68	35,89	326,50 65,04%	132,90 25,66%	46,40 8,96%	12,10 2,34%	517,90 100%
VII. 12.	4,227	2,634	3,472	2,608	12,941	76,80	55,00	16,20	6,43	41,39	324,60 59,82%	145,00 26,72%	56,24 10,37%	16,76 3,09%	542,60 100%
VII. 13.	4,598	2,772	3,692	2,794	13,856	75,70	54,32	15,56	6,93	41,34	345,60 60,33%	150,50 26,27%	57,40 10,02%	19,36 3,38%	572,86 100%
VII. 16.	5,480	2,925	4,566	3,410	16,381	66,80	45,60	10,90	4,94	34,57	366,20 64,67%	133,40 23,57%	49,75 8,79%	16,84 2,97%	566,29 100%
VII. 17.	5,540	2,945	4,481	3,477	16,443	63,15	39,24	8,95	4,18	31,62	349,80 67,28%	115,50 22,21%	40,10 7,72%	14,53 2,79%	519,93 100%
VII. 18.	6,149	3,355	4,822	3,710	18,036	59,48	33,85	7,08	2,73	29,03	365,74 69,86%	113,56 21,69%	34,14 6,52%	10,12 1,93%	523,56 100%
VII. 19.	6.380	3,475	5,296	4,075	19,226	53,65	27,34	5,58	2,18	24,74	342,29 71,95%	95,01 19,97%	29,55 6,21%	8,88 1,87%	475,73 100%
VII. 20.	6,101	3,310	4,944	3,940	18,295	61,50	29,50	6,43	2,30	28,09	375,21 73,00%	97,65 19,00%	32,04 6,23%	9,06 1,77%	513,96 100%
VII. 23.	5,871	3,278	4,623	3,490	17,262	58,40	36,10	8,51	2,82	29,57	342,87 67,16%	118,34 23,19%	39,34 7,70%	9,84 1,93%	510,39 100%
VII. 25.	7,350	3,995	5,337	4,098	20,780	44,10	22,40	5,37	2,19	21,72	324,14 71,83%	89,49 19,83%	28,66 6,35%	8,97 1,99%	451,26 100%
VII. 26.	6,845	4,387	4,601	3,888	19,721	48,70	22,48	6,04	1,98	23,70	333,35 71,30%	98,62 21,10%	27,79 5,95%	7,69 1,65%	467,45 100%
Össz.:	85,543	47,801	67,393	50,410	251,147	—	—	—	—	—	5110,00	1755,17	632,91	202,95	7701,03
Átlag:	5,702	3,187	4,493	3,361	16,743	59,74	36,71	9,39	4,03	30,66	340,67	117,01	42,19	13,53	513,40
%-os megoszlás	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66,36%	22,79%	8,22%	2,63%	100.00

MEGJEGYZÉS: A közölt adatok 1 feltárásra (1 kamra töltésre) vonatkoznak.

II. TÁBLÁZAT

A SZUPERFOSZFÁT-ÜZEM FLUOR MÉRLEGE

Dátum	A nyersfoszfát			A szuperfoszfát			A nyersfoszfáttal bevitt F kg	A szuperfoszf. maradt		A gázmosóban kinyert		Veszteség	
	P_2O_5 %	F %	Súlya kg	P_2O_5 %	F %	Súlya kg		F kg	F % a bevitt F=100 %	F kg	F % a bevitt F=100 %	F kg	F % a bevitt F=100 %
VII. 5.	34,22	3,73	65 500	18,77	1,45	117 567	2 405,85	1 704,73	70,86	451,53	18,77	249,59	10,37
VII. 6.	33,42	4,00	64 500	18,14	1,61	118 824	2 580.00	1 913,07	74,15	543,17	21,05	123,76	4,80
VII. 9.	33,71	3,11	66 000	18,48	1,45	126 264	2 560,80	1 830,84	71,50	570,05	22,26	159,91	6,24
VII. 10.	35,40	3,80	64 500	18,24	1,46	125 156	2 451,00	1 827,28	74,55	474,35	19,35	149,37	6,10
VII. 11.	35,43	3,69	66 000	18,84	1,42	124 098	2 435,40	1 762,20	72,36	517,90	21,26	155,30	6,38
VII. 12.	35,98	3,58	66 000	18,30	1,35	129 751	2 362,80	1 751,64	74,14	542,60	22,96	68,56	2,90
VII. 13.	34,73	3,84	69 000	19.02	1,41	125 912	2 649,60	1 775,37	67,01	572,86	21,62	301,37	11,37
VII. 16.	33,64	3,08	64 500	18,92	1,60	114 649	2 567,10	1 834,38	71,46	566,29	22,06	166,43	6,48
VII. 17.	33,47	3,92	60 000	18,04	1,56	111 230	2 352.00	1 735,20	73,78	519,93	22,10	96,87	4,12
VII. 18.	33,22	3,97	60 000	19,11	1,72	104 267	2 382,00	1 793,39	75,29	523,56	21,98	65,05	2,73
VII. 19.	35,16	3,95	61 500	19,86	1,64	108 862	2 429,26	1 785,34	73,49	475,73	19,58	168,19	6,92
VII. 20.	35,43	3,97	61 500	19,66	1,68	110 846	2 441,56	1 862,22	76,27	513,96	21,05	65,38	2,68
VII. 23.	34,24	3,81	63 000	18,45	1,46	116 920	2 400,31	1 707,03	71,12	510,39	21,26	182,89	7,62
VII. 25.	33,88	4,11	63 000	19,08	1,64	111 863	2 580,30	1 834,56	70,85	451,26	17,43	303,48	11,72
VII. 26.	33,87	3,88	63 000	18,38	1,57	115 968	2 444,40	1 820,70	74,49	467,45	19,12	156,25	6,39
Összesen:	—	—	957 000	—	—	1 762 177	37 051,35	26 937,05	—	7 701,03	—	2 412,40	—
Átlag:	34,40	3,87	63 800	18,67	1,53	117 479	2 470,10	1 795,87	72,70	513,40	20,78	160,83	6,52
A hidrogénszilikofluorid oldat szűrésekor elvész:										93,30	3,78		
Hasznosítható:										420,10	17,00		

Kg nyersfoszfát /kg nedves szuperfoszfát = 0,543
Hasznosítható F = 3,58 kg/to szuperfoszfát.
Hasznosítható F = 6,58 kg/to nyersfoszfát.

Megjegyzés: A közölt adatok 1 feltárásra (= 1 kamra-töltésre) vonatkoznak.
A beadagolt nyersfoszfát súlyának felvétele az üzem mérése alapján történt.
A kamrából kikapart nedves szuperfoszfát súlyát mérési lehetőség hiányában a nyers foszfát súlya, valamint a nyersfoszfát és nedves szuperfoszfát össz. P_2O_5 tartalma alapján határoztuk meg.

Mint az eredmények mutatják, az üzem mérlege szovjet adatokkal (53) összehasonlítva kedvezőtlen.

1. Igen magas a kamrából kikerülő szuperfoszfát fluórtartalma.

a) A magyarázat főkép a feltárás vontatott menetében keresendő. A kamra megtöltésének időtartama igen hosszúra nyúlik, mivel a nyers-foszfát elevátor csak 5—6 perc alatt szállítja fel a bekeverő körtéhez a szükséges 1500 kg-os nyersfoszfát adagokat. Üzemi tapasztalat, hogy Kola-flotátumra az elevátor teljesítménye összehasonlíthatatlanul magasabb, mint a laza, kis litersúlyú afrikai foszfátokra, melyek feltárása vizsgálataink időtartama alatt éppen folyt. Szükséges azért, hogy az üzem a beérkező nyers-foszfátok rendszeres tárolásáról, majd szisztematikus keveréséről gondoskodjék, hogy a raktárból előkerülő anyagok minőségétől függően az eddigiekben mutatkozó csúcsok, vagy mélypontok helyett egy standardizált anyag beadagolásával a feltárások sebessége egyenletesen kedvező legyen.

b) Kiküszöbölendők a rendszer szemmel látható tömítetlenségei is, melyek a hamis levegő beáramlása révén a kamrába került massza gyors lehülésére vezetnek. Ezen tömítetlenségek jutnak kifejezésre a mosóberendezésbe kerülő gázok alacsony koncentrációjában, mely 50—55%-a csupán a szokásosnak (53).

c) Az üzem a feltárásra egy régebbi idő óta kikristályosodott receptúra értelmében 44 C°-os és 52 Bé° koncentrációjú kénsavat alkalmaz. Bár közismert, hogy a megengedettnél melegebb és töményebb kénsav a szuperfoszfát strukturáját lerontja*, véleményem szerint az alkalmazott körülmények nem képviselik a megengedhető felső határt. Dubovickij és Seresevszkij munkájából ismerve a két tényező fontos szerepét a fluór felszabadításában, feltétlenül megállapítandó, hogy a sav hőmérséklete és koncentrációja milyen mértékig fokozható a szuperfoszfát fizikai tulajdonságainak leromlása nélkül.

2. Magának az abszorbciós berendezésnek a hatásfoka kielégítő. Az eltávozó gáz fluór-tartalma a megengedett határ alatt ingadozik (53).

Az abszorpciós hatásfok további fokozásának egyik egyszerű lehetősége gyanánt javasoljuk, hogy az üzem a kamra megtöltése után ne szüntesse be közvetlenül az I. és II. toronyban a víz permetezését. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a kamra megtöltésének befejezte után az elfolyó hidrogénszilikofluorid koncentrációja csak lassan csökken:

Perc	Az oldat koncentrációja gF/l	
	I. torony	II. torony
0	68,41	40,61
10	35,56	18,12
20	18,56	12,44
30	15,28	11,79

Mérve közben a beadagolt mosóvíz mennyiségét, több vizsgálat alapján megállapítottuk, hogy a mosóberendezésből kikerülő egyesített oldatéhoz hasonló koncentrációban (27,7 gF/l) a kamra töltésének befejezte után egy-egy feltárás alkalmával még 50—60 kg fluór kinyerhető, ami által a fluór-kitermelés az eddigi 20,78%-ról 22,8%-ra volna fokozható.

3. Nem megfelelő céljainkra a nyert hidrogénszilikofluorid-oldat koncentrációja. A berendezésben kinyert fluór tornyonkénti megoszlása arra vall, hogy a mosóvíz mennyisége erősen lecsökkenthető. Az oldat töménységének fokozására az irodalom több lehetőséget tárgyal (56), melyek azonban a berendezés lényegi átalakítását tennék szükségessé. Véleményem szerint azonban komoly eredményekre vezetne már az ellenáram bevezetése is oly módon, hogy vizes mosás csak a IV. toronyban történne, az itt képződő híg szilikofluorid oldat kerülne a III. majd ezután a II. és I. toronyban beadagolásra. Ezáltal 10—15%-os töménység volna elérhető a jelenlegi 3% helyett.

4. Modernizálni kell a hidrogénszilikofluorid-oldatban lebegő kovasav-iszap eltávolításának, leszűrésének körülményeit is. Jelenleg a szűrés kavicsszűrőkön folyik, atmoszférikus nyomáson. Eltekintve attól, hogy a szűrés tökéletlen, hiszen a leszűrt folyadék elvezetésére szolgáló csöveket is olykor eltömi a kiülepedett kovasav, komoly fluór-veszteségek jelentkeznek a kovasav-iszapban, melynek szárazanyag-tartalma csupán 6—8%, míg a visszamaradó 92—94% nem más, mint a mosóberendezésből kikerülő egyesített szilikofluorid-oldat 30—31 g/l F-tartalommal. Ez a kovasav-iszap a szűrőről közvetlenül a hányóra kerül. Annak a feltételezésével, hogy a mosóberendezésből távozó oldat fluór-tartalma teljes egészében H_2SiF_6 formájában van jelen számítással is ellenőrizhető az a tény, hogy a mosás révén kinyert fluórmennyiség 18,2%-a a kovasav-iszappal elvész. Ezáltal további felhasználás céljaira a nyers-foszfáttal bevitt fluór-tartalomnak az abszorbeált 20,78%-a helyett csupán 17,00%-a áll ténylegesen rendelkezésre. Komoly javulást ígér ezen a vonalon az iszap kicentrifugálása, amelynek megvalósítása Peremartonban folyamatban van, vagy a kovasav eltávolításának nyomás alatt működő nagy teljesítményű homokszűrőkkel való megoldása. Bár a nyert kovasav-iszap egy tört részének gumi-ipari töltőanyaggá — fehér korommá — történő feldogozása véleményünk szerint kívánatos, célszerű egyrészt a fluór-veszteségek hathatós lecsökkentése, másrészt a szuperfoszfát minőségének javítása céljából (57) a kovasav-iszap legnagyobb részét a feltárás folyamatába visszavezetni, amire Peremartonban ugyancsak történt kezdeményezés.

5. Szükséges mindezeken kívül, hogy a fluórkinyerés állandó analítikai ellenőrzés alatt álljon a nyers-foszfát és szuperfoszfát, a hidrogénszilikofluorid-oldatok és a kovasav-iszap mennyiségének és fluórtartalmának rendszeres felvétele és regisztrálása révén.

VII.

Véleményem szerint semmiképp nem vall tulzó optimizmusra az a becslés, mely szerint a felsorolt hiányosságok kiküszöbölésével a kriolit- és alumíniumfluoridgyártás céljaira kinyert fluór mennyisége el fogja érni a beadagolt nyers-foszfát fluór-tartalmának 25%-át. Ez az a hatásfok, mellyel átlagosan a

* A feltárandó nyers-foszfát szemcsék felületén gyorsan kialakul egy tömör kalciumszulfát-réteg, mely a feltárást lelassítja, a kötési időt megnöveli, megnehezítvén a folyékony fázis diffúzióját a szemcsék közepébe.

szovjet szuperfoszfát-üzemek nátriumszilikofluoridot termelnek, beleértve a szilikofluorid lecsapásának 90%-os kihozatalát is (53). De alatta marad ez a kitermelés annak az értéknek, melyet Dubovickij és Seresevszkij optimálisan elérhetőnek tart (42,8%). 25%-os fluór-kitermeléssel számolva, a feltárásra kerülő nyers-foszfátok átlagos F tartalmát 3,2%-nak felvéve az alumíniumipar szükségleteit, valamint a kriolit- és alumíniumfluoridgyártás rendelkezésére álló nyersanyagok évi mennyiségeit a jelenlegi állapotra és az ötéves terv végére a III. táblázatban hasonlítom össze egymással.

III. táblázat

A.) Az aluminium-ipar fluór-szükséglete jelenleg és az ötéves terv végén.

	Jelenleg		1954-ben	
	to/év	toF/év	to/év	toF/év
Kriolit	1000	530	1500	795
AlF_3	600	360	900	540
Összesen	—	890	—	1335

Megjegyzés: A stöchiometrikus összetétel helyett a kriolit és alumíniumfluorid szabványokban előírt F tartalmát vettem alapul.

B. A szuperfoszfát-gyártás során kinyerhető fluór mennyisége jelenleg és az ötéves terv végén

	Jelenleg		1954-ben	
	to/év F	Ennek 90%-a	to/év F	Ennek 90%-a
Bpesti Kénsavgyár	464	417	464	417
Peremarton	232	209	232	209
Szolnok	—	—	835	752
Összesen:	696	626	1.531	1.378

A III. táblázatból kitűnik, hogy szuperfoszfátiparunk jelenlegi méretezésében a magyar alumíniumipar szükségleteit 70.3%-ban, 1954-ben pedig mindkét iparág megnövekedett kapacitását szem előtt tartva, 103%-ban fogja fedezni.

A fluor nyersanyagbázis további kiszélesítését jelentené, ha foszfát-műtrágya-iparunk bővülése nem szuperfoszfát, hanem dikalciumfoszfát gyártásával történne. A dikalciumfoszfátnak salétromsavas módszerrel történő előállítása során a nyersfoszfát fluórtartalmának 90—95%-a hidrogénszilikofluorid formájában a salétromsavas oldatba kerül, ahonnan nátrium-só beadagolásával mint nátriumszilikofluorid lecsapható és az oldatból szűréssel eltávolítható. A Nehézvegyipari Kutató Intézetben lefolytatott ezirányú kísérleteinket a Kongresszus egy másik előadásán részletesen ismertetjük. Most csupán azt a tényt szeretném kihangsúlyozni, hogy a módszer gazdaságosságának optimumát meghatározó Na-mennyiséggel végezve a leválasztást a nyersfoszfát fluór-tartalmának kb. 70—75%-a kinyerhető Na_2SiF_6 formájában szemben azzal a 40%-kal, mely a szuperfoszfát-gyártás során az elméleti kitermelést jelenti, illetőleg azzal a 25%-kal, amelyet elérendő célul tűztünk ki az előzőek során magunk elé. Hogy konkrét számadatokkal is megvilágítsam ezt a lényegi különbséget a két módszer közt, megemlítem, hogy a Budapesti Kénsavgyárral azonos nyers-foszfát mennyiséget feldolgozó salétromsavas dikalciumfoszfát-üzem egymagában évi 1.300.— to F kitermelését tenné lehetővé és ezzel (számításba véve a kriolit- és alumíniumfluorid-gyártás 90%-os kihozatalát) egymaga ellátná az 1954. évi kriolit és alumíniumfluorid szükséglet 88%-át, szemben azzal a 31%-kal, ami a Budapesti Kénsavgyár kitermelésével fedezhető lesz.

VIII.

Előadásom utolsó pontjaként szeretném ismertetni előkísérletekkel alátámasztott elgondolásaimat a foszfátműtrágyagyártás során keletkező hidrogénszilikofluorid kriolittá és alumíniumfluoriddá történő feldolgozására.

Kriolit előállítása a szuperfoszfát-gyártás során kitermelt híg hidrogénszilikofluorid oldatból Magyarországon — bár kis kapacitással, de üzemszerű körülmények között — máris folyik. A módszert a peremartoni üzem vegyész-kollektívája dolgozta ki. A fluór-abszorpciós berendezésből származó híg hidrogénszilikofluorid oldatot szűrés után 0,7%-osra higítják. A híg oldatba szódát és timföldhidrát lúgos oldása révén nyert nátriumaluminátot adagolnak. A pH és a higítás gondos beszabályozásával kovasavmentes kriolit-csapadék keletkezik, a kovasav ugyanis oldatba megy. A reakció:

$$H_2SiF_6 + Na_3AlO_3 + Na_2CO_3 = Na_3AlF_6 + Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (46)$$

Kriolit- és alumíniumfluorid-gyártásunk helyes irányban történő kifejlesztése érdekében rá kell mutatnunk az eljárás néhány hibájára:

1. Óriási higítással kénytelen dolgozni, hogy a kovasav oldatban maradjon.

2. Az összes beadagolt (részben nátriumaluminát, részben szóda formájában bevitt) Na_2O-mennyiségnek 40%-a kárbavész, mivel a kriolit nátriumszilikáttartalmú szüredékének feldolgozására annak nagy higítása miatt nincsen mód. Ezáltal évi 1.500.— to kriolit gyártásánál 758 to szóda — 1,26 millió Ft — vész feleslegesen kárba.

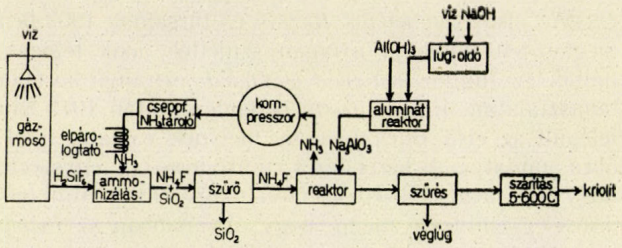
3. A fluór-kihasználás a nagy higítás következtében alacsony.

4. A kriolit kovasav-tartalma is gyakran túllépi a megengedett határt.

Azt hiszem, a felsorolt hátrányok után nem lehet kétséges, hogy ezt a módszert csak mint első — elismerést érdemlő — kezdeményezést kezelhetjük azzal az elhatározással, hogy a magyar kriolit-gyártás kifejlesztése érdekében más, gazdaságosabb eljárást dolgozzunk ki.

Célul azon eljárásnak, híg hidrogénszilikofluoridoldatokra történő kikísérletezését tűztük ki, mely koncentrált hidrogénfluorid-, hidrogénszilikofluorid-oldat kovasav-tartalmának eltávolítására a *16* és *17* egyenletek értelmében a kiinduló savkeveréket ammóniával kezeli. Eddigi vizsgálataink értelmében a keletkezett ammonfluorid-oldat fluor-tartalmának kriolit formájában történő lecsapása (*18* egyenlet) 90% feletti hatásfokkal oldható meg. Az ammónia felszabadulásának mértékét illetően kísérleti adataink még nincsenek.

Mindenesetre találtunk megoldást arra az eshetőségre is, ha az oldat nagy higítása miatt az ammónia gázalakban történő visszanyerése nem érné el a megkívánt mértéket. Az eljárás vázlatos menetét a 4. ábrán szemléltetjük.



4. ábra.

Lényegesen nehezebb feladat előtt állunk az alumínium-fluorid hidrogénszilikofluoridból kiinduló előállítását illetően, hiszen a nagyipari gyártás kizárólag hidrogénfluorid és timföldhidrát reakciója alapján történik. Hazai nyersanyag-viszonyainkat szem előtt tartva ismét az ammonfluoridon keresztül történő előállítás alkalmazása látszik célszerűnek (*37*, *38* egyenletek), bár előkísérleteink alapján igen komoly reményt fűzünk egy még Sainte Claire Deville által kivizsgált reakcióhoz, melyet tudomásom szerint az ipar sehol sem alkalmaz még. (58).

Összefoglalás

Rohamosan fejlődő alumínium-iparunk egyre fokozódó mértékben teszi szükségessé a kriolit és alumíniumfluorid hazai előállításának megoldását.

Ezzel kapcsolatban az előadás összefoglalja és rendszerezi a kriolit és alumíniumfluorid gyártási módszereit, megállapítván, hogy a különböző eljárások közös nyersanyaga közvetve, vagy közvetlenül a folypát, melynek előfordulása Magyarországon ismeretlen.

Kriolit- és alumíniumfluorid-gyártásunk nyersanyagbázisaként a foszfát műtrágyagyártás során felszabaduló fluórvegyületeket kell tekintenünk. Ezzel kapcsolatban ismerteti az előadás a fluor-tartalmú gázok felszabadulásának és kinyerésének körülményeit a szuperfoszfát-gyártás során.

A fluór-kitermelés mértékének, feljavításának vizsgálatára a Nehézvegyipari Kutató Intézet a peremartoni szuperfoszfát-üzemben vizsgálatokat végzett, melyek rávilágítottak egész sor szükséges intézkedésre és egyúttal megbízható alapul szolgáltak hazai fluór-mérlegünk felállítására. Megállapítást nyert, hogy a szuperfoszfát-gyártás gázaiból a fluór-tartalom kinyerésének csupán kis mértékű kezdeti feljavításával az alumínium-ipar jelenlegi szükségletei 70,3%-ban fedezhetők, míg az ötéves terv végére felfokozódó szükségleteket az ugyancsak felfejlődő műtrágya-ipar teljes egészében fedezni tudja.

A fluór-bázis további kiszélesítése a dikalciumfoszfát-gyártás bevezetésével érhető el, melynek során a nyers foszfátok F-tartalma 70—75%-os hatásfokkal nyerhető ki.

Végül ismerteti az előadás a hidrogénszilikofluorid formájában rendelkezésre álló nyersanyag kriolittá, illetve alumíniumfluoriddá való feldolgozására vonatkozó elgondolásokat, melyeket előkísérletek támasztanak alá.

IRODALOM.

1. Angew.-Chem. 50, 859 (1937).
2. Winnacker: Chemische Technologie I. (1950).
3. La Nature 77, 89, (1949).
4. Chem. Ind. 1, 7, (1949).
5. BIOS Miscelaneous Report No. 14.
6. Le Nature 75, 86, (1947).
7. Ind. Eng. Chem. 1947 márc.
8. Z. Elektrochem. 48, 8, (1942).
9. Chim. et Ind. 22, 501, (1940).
10. Bjeljajev: Könnyűfémek kohászata.
11. Oscar Kausch: Fluss-säure, Kieselfluss-säure und deren Metallsalze (1936).
12. DRP 289,064, DRP 293,944,
13. DRP 307,525,
14. DRP 35,212, DRP 563,873, DRP 460,902, Sv. P. 146,538.
15. DRP 560,541, DRP 453,971,
16. F. P. 653,584,
17. DRP 569,848, Am. P. 2,021.601,
18. DRP 348,274,
19. DRP 459, 253, Am. P. 1,475.155, Am. P. 1,475.156, Am. P. 1,475.157, Am P. 1,475.158, Am. P. 1,511.561.
20. Sv. P. 107, 615, Sv. P. 108.103, DRP 460.902.
21. DRP 443,007, DRP 453,408, DRP 461,136, DRP 560,541, DRP 480,902, DRP 479,400,
22. DRP 709,653,
23. DRP 557,722, Am. P. 1,898.506,
24. DRP 320,690, Am P. 2,058.075, Am. P. 1,873.727,
25. BIOS. Final Report No. 1.595,
26. Pozin: Technologija mineralnüh solej (1949).
27 BIOS Final Report No. 852.
28. F. P. 653.584.
29. Am. P. 2,075.370.
30. Sv. P. 214,601, Sv. P. 250.893,
31. Sv. P. 4219.139, Sv. P. 221.592. Am. P. 2,182.509.
32 Sv. P. 243.095, Am. P. 2,182.510,
33. DRP 205.209, F. P. 396.703, Am. P. 969.391,
34. Am. P. 2,196.077,
35. Sv. P. 254.797,
36. Am. P. 1,872.716,
37. Am. P. 2,258.412,
38. F. Vogel: Wirtschaftliche Verwertung einiger bergmännischer und hüttenmännischer Abfallprodukte (1950).
Chemische Technik 2, 8, 266, (1950).
39. DRP 492, 412, Am. P. 1,036.453.
40. DRP 529.602,
41. Am. P. 1,797.994,
42. Sv. P. 254.234, F. P. 957.316, DRP 557.796.
43. F. P. 730.427, Sv. P. 148.101, Sv. P. 167.800, Sv. P. 176.917, Am. P. 1,851 475, Am. P. 1,937.885,
44. Sv. P. 242.832,
45. Sv. P. 179.081,
46. Sv. P. 179.082,
47. Sv. P. 250,895, Sv. P. 250.896.
48. Sv. P. 245.363, Sv. P. 245.666, Sv. P. 245.667,
49. DRP. 370.079, DRP 487.419, Am. P. 1,480.928,
50. F. P. 905.158,
51. Ind. Eng. Chem. 27, 205, (1935).
52. Ind. Eng. Chem. 23, 1.413, (1931), Ztschr. Elektrochem. 39, 959, (1933).
53. A. M. Dubovickij, A. I. Serecsevszkij: Tehnologija mineralnüh udobrenij (1947).
54. Parrisch, Ogilvie: Calcium superphosphate and compound fertilisers.
55. Jacob: Die Chemie der Düngenmittel (1949).
56. Holl P. 21,366, Am. P. 1,720.965, Am. P. 1,938.533, Am. P. 2,141.773.
57. DRP 724.343.
58. Ann. Chim. Phys: 3, 61, (1861).

Ásványolajtermékek korszerű krakkolása

AIXINGER ISTVÁN

Az ásványolajipar születését a mult évszázad közepétől számítjuk, és azzal egy új iparág indult gyors fejlődésnek. Már abban az időben, amikor még nem lehetett tudni, hogy a petróleum a lámpában füstölni, vagy robbanni fog-e, már is addig nem látott befolyást gyakorolt a gazdasági életre. Az ásványolajtermelés és feldolgozás fejlődésnek rohamtempója később sem lanyhult el és azóta is mint a gazdasági életre, mint a politikára sok esetben döntő hatással volt, amint azt napjainkban is megfigyelhetjük.

Az ásványolajtermelés utolsó 13 évének fejlődését mindennél jobban mutatják az alábbi termelési számok:

		1937. évben	*1952. évben*
Kőszéntermelés	millió tonnában	1215	1400
Barnaszén	„ „	270	370
Nyersolaj	„ „	260	523
Nyers acél	„ „	120	150
Réz	„ „	2,26	2,45
Alumínium	„ „	0,49	1,35
Nikkel	„ „	0,12	0,15
Cement	„ „	75	120
Gyapot	„ (bála)	27	37
Műselyem	„ tonnában	0.83	1.59

A számokból látjuk, hogy csak az alumínium-termelés felfutása múlja százalékosan felül az elmúlt 13 évben a nyersolajét, azonban az alumínium ekkor vált általánosan használt szerkezeti anyaggá.

A nyersolaj mint nagy kalóriatartalmú energiahordozó futott be szédületes fejlődést, majd az utóbbi években mint szerves vegyipari nyersanyag foglal el kulcspozíciót. Az ásványolajipar fejlődésének azt az új irányát a krakk-eljárások tökéletesedése tette lehetővé.

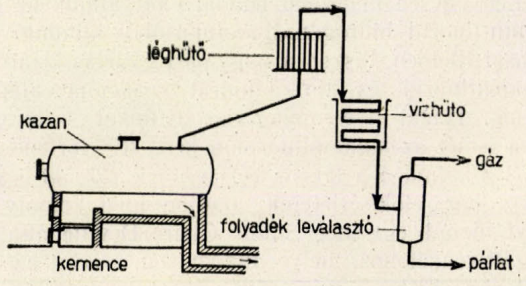
A krakk-reakciók jóformán a nyersolajfeldolgozás megindulása óta ismeretesek. *Berthelot* a szénhidrogéneknek hőhatására történő bomlásával már 1866-ban foglalkozott.

Alexejev 1885-ben javaslatot tett petróleumnak pakurából hőbontással való előállítására. *Suhov* pedig már 1891-ben kidolgozott eljárást az ipari hőbontás megvalósítására, mely alkalommal részletesen rámutatott a krakkolás nagy jelentőségére.

A krakkolás ipari kifejlesztésére azonban csak évszázadunk elején került sor, amikor az akkori ásványolajpiac alapjaiban rendült meg, mert a gázgyártás fejlődésével a petróleum elvesztette hegemóniáját a világítás terén, viszont a belsőégésű motorok feltalálásával az addig melléktermékként előállított benzinben rohamosan növekedő kereslet jelentkezett. Nyilvánvaló volt, hogy a nyersolajból az 1913-ban átlagosan kitermelt 13% primer benzin hamarosan elégtelen lesz ezeknek a szükségleteknek kielégítésére, ezért megindult a kutatómunka — az ásványolajiparban ez alkalommal először — ennek a nyersanyagproblémának a megoldására.

A krakkolás ipari fejlődése

Az első eredmények *Burton* és társainak 1909-ben megkezdett munkája nyomán születtek, akik felhasználták az angliai *Redwood* és *Dewar* ezirányú korábbi tapasztalatait. Egy félüzemi berendezés után 1913-ban felépült az első Burton-kazán, melynek vázlatát az 1. ábra mutatja. A berendezés működése oly egyszerű, hogy azt nem szükséges külön magyarázni. Mint érdekesség említésre méltó, hogy ugyanabban az évben még 240 licenciát adtak hasonló kazánok, illetve kazánbatteriák létesítésére.



1. ábra. Burton hőbontó kazán.

A Burton-kazánt ilyen formában mégis csak rövid ideig használták és helyébe a *Burton—Clark* módosítás lépett. Mindkét üzem szakaszosan működött, egy-egy üzemperiódus 60—74 órát tartott, utána tisztítás következett. Azonban már így is sikerült desztillációs maradékból 35% krakkolt benzint előállítani és ezzel gyakorlatilag megoldódott a belsőégésű motorok üzemanyagellátásának kérdése.

Ezek az eljárások csekély nyomáson kizárólag hő alkalmazásával bontották a szénhidrogéneket, amikor a nagy molekulák kisebbekre hasadtak szét, melyek jelentékeny része telítetlen volt. A primer bomlási folyamatot azonban további szekunder-reakciók követték és kémiailag aktív telítetlen vegyületek a hő és nyomás hatására polimerizálódtak és nagy fajsúlyú fűtőolaj, illetve koksz keletkezett. A krakkolás végterméke tehát C_1—C_4, illetve C_5 szénatomú gázok mellett benzin, petróleum, illetve gázolaj volt, hidrogénszegény fűtőolaj, vagy koksz egyidejű képződése mellett. A hidrogénben általában dúsabb könnyű termékekkel egyidejűleg szükségszerűen a krakkolás mértékétől és a nyersanyag minőségétől függően mindig keletkezik hidrogénszegény fűtőolaj, vagy koksz.

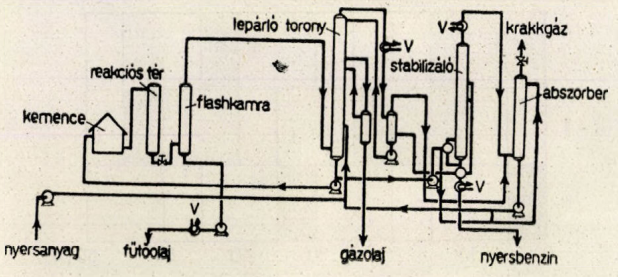
A krakkolási reakciók lefolyása katalizátorokkal elősegíthető. *McAfee* 2—10% alumíniumklorid alkalmazásával ipari méretekben 1915-ben krakkolt benzint állított elő. 1918-ban *Zelinszki*, a ma is élő kiváló szovjet akadémikus, végzett hasonló kísérleteket, azonban az alumíniumkloridos krakkolás, bár a katalizátor mennyiségét sikerült 1% alá csökkenteni, a vízmentes alumíniumklorid magas ára miatt nem terjedt el és a termikus eljárások rövidesen teljesen kiszorították az iparból. 15 évnek kellett eltelnie, amíg más típusú

katalizátorok alkalmazásával a katalizises hőbontás versenyképes lett és páratlan iramban nagyiparrá fejlődött.

Termikus krakkolás.

A termikus krakkolás az első ipari próbálkozások után nagy lépésekben fejlődött tovább, aminek eredményeképpen az 1920-as évek elején *Cross* és *Dubbs* által létesített berendezések már 26 napon keresztül voltak folyamatosan üzemben tarthatók. Ilyen hosszú üzem alatt azonban a lerakódó koksz a meleg készülékeket, és így elsősorban a kemence csöveit, annyira eltömte, hogy az üzemet le kellett állítani, és teljesen szétszedni, hogy a kokszot eltávolíthassák. Természetesen a berendezés működésének gazdaságossága szempontjából döntő, hogy milyen hosszú produktív üzemperiódus, „run", után következik az improduktív tisztítási folyamat. Ezért ezeknek a berendezéseknek a továbbfejlesztésénél az volt a főcél, miképpen lehetséges a koksz lerakódás mennyiségét csökkenteni, illetve a lerakódást irányítani. E célból különböző konstrukciós megoldások születtek:

A Cross- és Dubbs-típusú üzemek kemencéjéből kilépő 490—505° C krakkolt anyagot egy reakciós kamrán vezették keresztül, melynek az volt a célja, hogy a bomlási és polimerizálási folyamatok, tehát a kokszképződés is, lehetőleg ott menjen végbe (2. sz. ábra).



2. ábra. Dubbs rendszerű krakkoló berendezés.

A reakciós kamrából távozó krakkolt anyagból pedig az ú. n. flash kamrában eltávolították a nagy fajsúlyú polimerizációs termékeket, mert a tapasztalat azt mutatta, hogy ha ezek a termékek visszakerülnek a kemencébe, ott a forró csőfalon kokszsá alakulnak át és rásülnek a cső falára.

Ezenkívül a krakkolást mind magasabb nyomáson végezték, mert a nyomás emelkedésével a krakkolás részben folyadékfázisban játszódott le, amikor kisebb volt a gázképződés és azzal együtt a kokszkiválás is. A modern üzemeknél a reakciókamra nyomása a krakkolás mértékétől és a nyersanyag minőségétől függően 10 és 20 atm. között mozog. A nyomásnélküli, gőzfázisú krakkolást ma csak kivételes esetekben, főképpen párlatok feldolgozására használják, azonban a gőzfázisú krakkolási kapacitás nem éri el a termikus folyadékfázisú krakkolási kapacitás 3%-át sem.

20 év kemény munkájának eredménye, hogy ma megfelelő kemencék és üzemi körülmények alkalmazásával a kokszképződés irányíthatóvá vált, aminek legjobb bizonyítéka, hogy épülnek olyan ipari berendezések, melyekben folyamatosan 27% koksz is termelhető, mely kokszmennyiség két, váltakozva üzemben lévő kamrában rakódik le. A legnagyobb ilyen típusú berendezésben naponta 400 tonna koksz termelődik, melyeknek eltávolítása a kamrákból, továbbá szállítása, nem csekély, de műszakilag ma már tökéletesen megoldott feladat.

A kokszkamrás eljárás mellett a *Winkler-Koch*-cég az ú. n. csöves reakciókamra berendezés továbbfejlesztését tűzte ki célul, mely gyártási módszert az utóbbi években a szovjet ipar tökéletesített. A *Nyefteprojekt* által kidolgozott eljárásnál a krakk-kemence sugárzóterében krakkolási hőfokra hevített olaj ugyanennek a kemencének konvekciós zónájában elhelyezett csöveken halad keresztül és azután, általában egy nyomáscsökkentő szelep után, a flash-kamrába kerül. Ennél az eljárásnál a reakciókamra szerepét a kemence konvekciós terébe beépített csövek látják el.

Mindezeknél az eljárásoknál azonban az üzemperiódus hosszát a kemencecsövek elkokszosodása szabja meg. Felvetődött tehát a gondolat, miképpen lehet kiküszöbölni ezt a hátrányt. A kérdést nagyiparilag először a Szovjetunióban sikerült megoldani és *Dubrovai Károly* nevéhez fűződő eljárás lényege abban áll, hogy a krakkolandó anyagot kemencében csupán 480° C-ig hevítik — amikor gyakorlatilag krakkolás még nem indul meg és koksz sem képződik. Ezután a forró anyagot egy samottal kibélelt reakciókamrába vezetik, ahová annyi levegőt fújnak be, mely a krakkolandó anyag egy részét elégeti és az így keletkező égésmeleg az anyag többi részét krakkolási hőfokra hevíti. Ez esetben kokszképződés nincsen, mely az üzem menetét idővel gátolná. Természetesen a keletkező égési termékek a krakk-gázokkal együtt távoznak, ami gyakorlati szempontból nem jelent hátrányt. A napi 100 tonna kapacitású üzemek 55—65 súly% benzint termelnek gázolajból, a reaktor hőfoka 520—550° C és nyomás nélkül működik. A nyersbenzinből erős finomítással igen jó minőségű, 80 oktánszámú benzint állítanak elő.

Az eljárással kapcsolatban végül büszkén említhetjük meg, hogy *Dubrovai Károly* pozsonyi születésű magyar ember, aki 1918-ban került a Szovjetunióba és ma az egyik legkiválóbb szovjet ásványolajtechnikus.

Az 1930-as években *pirolitikus termofor krakkolás* néven egy más elv alapján működő eljárás is született, melynél a 480° C-ra hevített krakkolandó anyagot ugyancsak egy reakciókamrába vezették, melybe folyamatosan 700—900° C-ra felhevített agyaggolyócskákat adagoltak be. A forró agyaggolyók az olajterméket krakkolási hőfokra melegítették, miközben a kiváló koksz a golyók felületére sült rá. A reakciókamra aljáról ugyancsak folyamatosan leengedték a lehült golyókat, melyeket egy vödrös elevátor a reakciókamra felett elhelyezett regeneráló edénybe szállított, ahol levegőbefúvással leégették a golyócskák felületére rásült kokszot, miáltal azok újra felhevültek és folytatták útjukat a reaktorba. A golyók felületére ráégett koksz az üzemmenetet nem befolyásolja. A golyók mennyiségével, esetleg generátorgázzal történő erősebb felhevítéssével, tetszés szerint lehet a krakkolás hőfokát beállítani, aminek következtében az üzem bármilyen nyersanyag feldolgozására alkalmassá válik.

Ennek az eljárásnak egy egészen új változata van most kifejlődőben petrolkoksz gyártásra. Az eljárás lé-

nyege, hogy agyaggolyócskák helyett *kokszdarabok cirkulálnak.* A 430—460° C-ra felhevített kokszrészecskékre a reaktorban mindig újabb és újabb vékony kokszréteg sül rá. Természetesen a kokszrészecskék felhevítése nem levegőbefúvásos égetéssel, hanem indirekt hevítéssel történik. Ha pedig a kokszrészecskék egy bizonyos nagyságot elértek, akkor eltávolítják azokat a körfolyamatból. Az eljárással termelt petrolkoksz minősége kitűnő, a koksz nagy szilárdságú, illékony- és hamutartalma csekély. Az eljárás további érdekessége, hogy a krakkolt anyag összetétele alig változik. Kísérleti üzem egyéves működése alatt különböző magas aszfalt-tartalmú ásványolaj- és szénlepárlási maradékokat dolgoztak fel jó eredménnyel, és így a folyamatos petrolkokszgyártás kérdése nagyjában megoldottnak tekinthető.

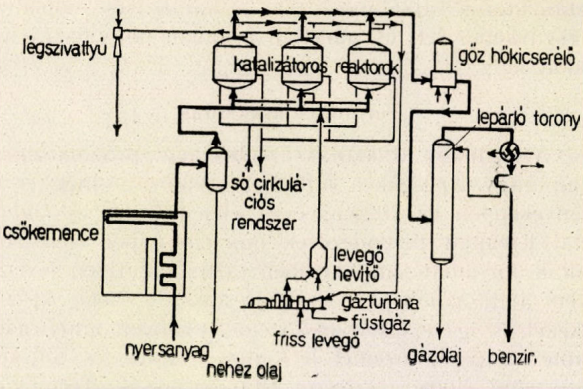
Lepárlási maradékok feldolgozásán kívül épülnek termikus krakkberendezések *reformálás* céljaira is, melyek nehézbenzin vagy könnyű petróleumot dolgoznak fel 60—70%-os hozammal, magas oktánszámú motorbenzinné. Ezeknél a berendezéseknél sincsen reakciós-kamra, ellenben a kemence úgy van megszerkesztve, hogy a kb. 500° C-ra felhevített anyag a kemence további csövein oly lassan halad keresztül és hevül fel 530—540° C-ra, hogy a hőbomlási folyamatok lejátszódhassanak. A reformálás 40—60 atm. kemencenyomáson történik.

A termikus krakkeljárások fejlesztésével az 1930-as évek folyamán sikerült a benzinmotorok üzemanyag-ellátását biztosítani, mint az Obrjadcsikov adatai alapján a nyersolajra számított benzinhozamnak a krakkolás bevezetésével való emelkedéséből kitűnik: *a benzinhozam 1919-ben 25,2%-ra, 1929-ben 39,3%-ra és 1939-ben 44,9%-ra emelkedett.* Ezzel egyidejűleg azonban a telítetlen tartalmú krakkbenzinek hátrányai is mindjobban megmutatkoztak: a krakkolt benzinek gyantásodtak, az ólomérzékenységük gyenge volt, bár ólomtetraetil hozzáadása nélkül az oktánszámuk néhány ponttal magasabb volt, mint a primer-benzineké.

Katalizátoros krakkolás.

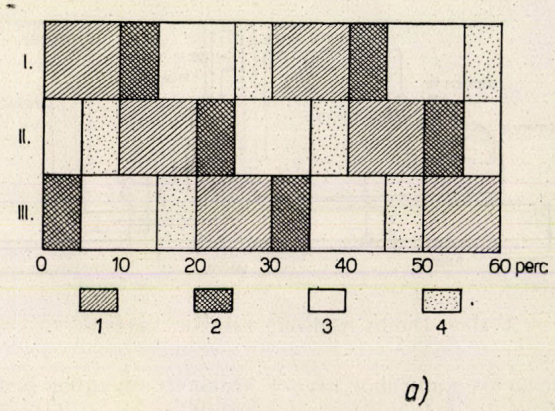
A fenti hátrányoknak a kiküszöbölésére az alumíniumkloridos krakkolás sikertelensége ellenére tovább folyt a kutatómunka, megfelelő új katalizátor megteremtésére. *Thiele és Cordes 1923-ban* szabadalmaztatta a hidroszilikát-tartalmú katalizátorokat, azonban ezek az anyagok a felületükre rásülő koksz következtében néhány perces üzem után hatástalanokká váltak és ezért iparilag nem voltak felhasználhatók. A katalizátoros krakkolás fejlődésének új lehetőségét a zseniális francia *Houdry* vetette meg 1936-ban, amikor az alumínium-hidroszilikát katalizátorra rásült kokszot 10—15 perces levegőbefuvatással leégette, ami által a katalizátor viszanyerte eredeti aktivitását és így már ipari célokra használhatóvá vált.

Houdry nevéről elkeresztelt első, ú. n. *állókatalizátoros üzem* 1937-ben kezdte meg működését. A berendezés munkamenetét a 3. ábrán láthatjuk. Houdry három, vagy négy katalizátorral töltött reakciós edényt használt, melyekbe szemcsés alumíniumszilikátot töltött. A reakciós hőfokra hevített gázolajat bevezette az első kamrába, ahol 10—15 perc alatt az anyag minőségétől és a munkamódszertől függően a



3. ábra. Houdry rendszerű krakkoló berendezés.

katalizátorra kb. 1% koksz sült rá, aminek következtében az elvesztette aktivitását. Ekkor következett a második kamra, majd miután annak a katalizátora is kimerült, a harmadik kamrára váltották a termelést. Időközben az első kamrát kigőzölték, majd oxigénszegény levegő befúvatásával leégették a katalizátorról a kokszot és újbóli gőzöléssel a kamrát üzemképes állapotba helyezték úgy, hogy mire a harmadik kamra katalizátora kimerült, a termelést újra az első kamrára lehetett átváltani. A kamrákban lejátszódó munkafolyamatok sorrendjét a 4. ábra mutatja.



a)

4. ábra. A Houdry krakkolás munkamenete 1—krakkolás; 2—gőzölés; 3—regenerálás; 4—gőzölés. I—II—III. reaktor.

A Houdry-eljárással gyártott benzin minőségileg lényegesen jobb volt, mint a termikus krakkolással gyártott hasonló termékek, mert az adszorptiv katalizátorok hatására azok felületén lejátszódó reakciók eredményeképpen a benzin telítetlen, főképpen diolefin-tartalma csekély volt, ezzel szemben megnövekedett az izoparafinok mennyisége. Egyidejűleg a katalizátor kéntelenítette is a feldolgozásra kerülő nyersanyagot. Ezen folyamatok eredményeképpen a katalitikusan krakkolt benzin nem gyantásodott, oktánszáma ólomtetraetil nélkül elérte a 78-at és az ólomérzékenysége is kifogástalannak volt mondható.

Természetesen a benzinhozamra és a benzin minőségére nagy hatással van a katalizátor minősége. A kezdetben használt természetes eredetű bentonit-típusú derítőföldek mellett Hans *Tropsch* munkája nyomán a mesterséges katalizátorok is mindjobban elterjedtek. A természetes és mesterséges katalizátorok tulajdon-

ságait összehasonlítva kitűnik, hogy a természetes katalizátorok olcsóbbak, de valamivel nagyobb a kokszlerakódás és a termelt benzin oktánszáma 0,5—2 egységgel kisebb, mint a szintetikus katalizátorok használatánál, igaz, hogy a benzinhozam valamivel nagyobb. Érdekes, hogy ezenkívül a szintetikus katalizátorokkal előállított benzinek átlag forráspontja néhány ° C-szal alacsonyabb és az ólomérzékenységük is valamivel jobb, mint a természetes katalizátorokkal előállított benziné. A Houdry-eljárással általában kb. 45% benzint, 45% gázolajat és 1—4% kokszot termelnek, a hiányzó rész gáztermelés. A termelt kokszot természetesen helyszínen le kell égetni a katalizátorról és az így keletkező hőmennyiséget helyszínen kell értékesíteni.

Az eredeti Houdry-berendezést azonban alig 10 éven át alkalmazták, mivel a gyors fejlődés az első üzem megindulása után néhány évvel máris nagy lépésekkel tökéletesítette a katalizátoros krakkolást. A Houdry-rendszer hátránya az volt, hogy három-négy reaktor kellett egy-egy berendezéshez, a reaktorok tehát csak 33—25%-ban voltak kihasználva, azokat állandóan termelésre, majd regenerálásra kellett átváltani és bár ez a 15 percenként történő átkapcsolás mesterien volt műszerelve és automatizálva, az eljárás nem volt folyamatos és a kamraváltás mindenkor a berendezés könnyen sebezhető pontja maradt, ezért rátértek a katalizátor cirkuláltatására. Előtt azonban ezeket az eljárásokat ismertetném, meg kell említeni, hogy hasonló elvű berendezések, azonban más katalizátorokkal, főképpen reformálásra, ma is sok helyütt üzemben vannak és éppen az utóbbi hónapokban a szakirodalom rohamos elterjedésükről ad hírt.

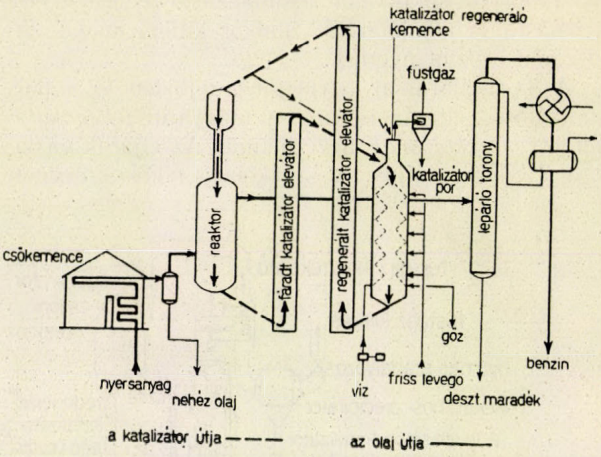
A *Cycloversion*-eljárás ugyancsak állókatalizátoros, azonban kemény bauxit-katalizátort használ és könnyű gázolaj, illetve petróleum reformálása esetében 10—36 óránként kell a katalizátort regenerálni. Az eljárás — bár egyszerű — nem elterjedt, mivel a termelt benzin oktánszáma alacsonyabb, mint a más katalitikus eljárásokkal termelt benziné, ezért ma főképpen csak kéntelenítésre használják.

A legutóbbi években egy platina-tartalmú katalizátort használó eljárás terjed rohamosan, amelyet a szakirodalom *platforming* néven ismer és 45—55 oktánszámú benzineknek 79—83 oktánszámú, igen jó motorikus tulajdonságú, üzemanyaggá való átalakítására szolgál.

A platforming-eljárásnál a katalizátor heteken keresztül regenerálás nélkül üzemben tartható, mivel a naftének dehidrogéneződéséből keletkező hidrogén az elkokszosodást meggátolja. Ennél az eljárásnál a súlypont az aromatizáló és izomerizáló folyamatokon van, ezért lehetséges hosszú ideig regenerálás nélkül használni a katalizátort.

A fix ágyas és cirkuláló katalizátoros eljárások között átmenetet képez az ú. n. *szuszpenzoid*-eljárás, melynél néhány százalék katalizátort adagolnak a krakkolandó olajhoz és úgy vezetik keresztül a csőkemencén, majd a lepárló torony fenéktermékéből dobszűrők segítségével folyamatosan kiszűrik az elhasznált katalizátort, azt regenerálják és újból felhasználják.

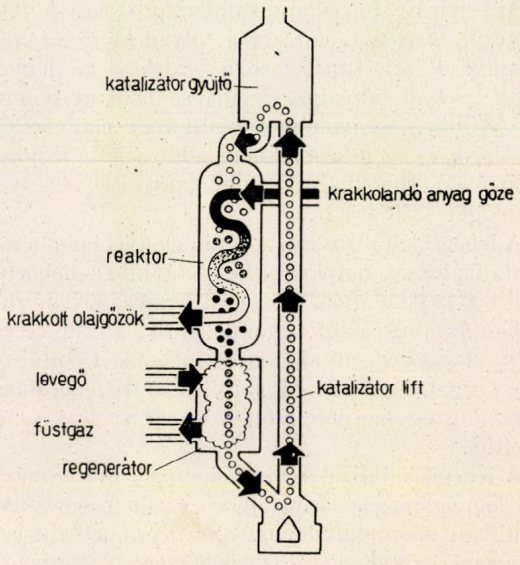
Az első tökéletesen folyamatos katalizátoros krakkoló eljárást *TCC* néven ismerjük, mely a *thermofor catalytic cracking* elnevezés rövidítése. Ez az eljárás a már ismertetett pirolitikus termofor krakkolási eljárástól abban különbözik, hogy nem agyaggolyókkal, hanem katalizátorszemcsékkel hevítik fel a krakkolandó anyagot. Az eljárás elvi vázlatát az 5. ábrán láthatjuk.



5. ábra. TCC hőbontó krakk berendezés.

Az 1940-es évek elején épült első üzemekben a katalizátornak magasba emelését vödrös elevátor végezte, később azonban rátértek a katalizátor-szemcséknek gőz- és legutóbb levegőárammal való szállítására. Az utóbbi eljárások lehetővé tették nagymennyiségű katalizátor arányalag könnyű mozgatását és ezáltal az eljárás lényegesen hajlékonyabbá vált. Az elmúlt évben üzembe került első ú. n. *levegőliftes* berendezés napi 2,000 tonna alapanyag feldolgozására épült, amikor óránként a nyersanyag minőségétől függően 100—500 tonna katalizátort kell levegőárammal 80 méter magasba emelni. Ha meggondoljuk, magában ez nem csekély műszaki feladat. (6. ábra.)

A TCC-eljárás már tökéletesen folyamatos, azonban ezeknél az eljárásoknál a katalizátor keménysége rendkívül fontos körülmény, mivel puha katalizátorok hamar elporlanak és ezáltal a legkülönbözőbb üzem-



6. ábra. Levegő liftes TCC krakkoló berendezés.

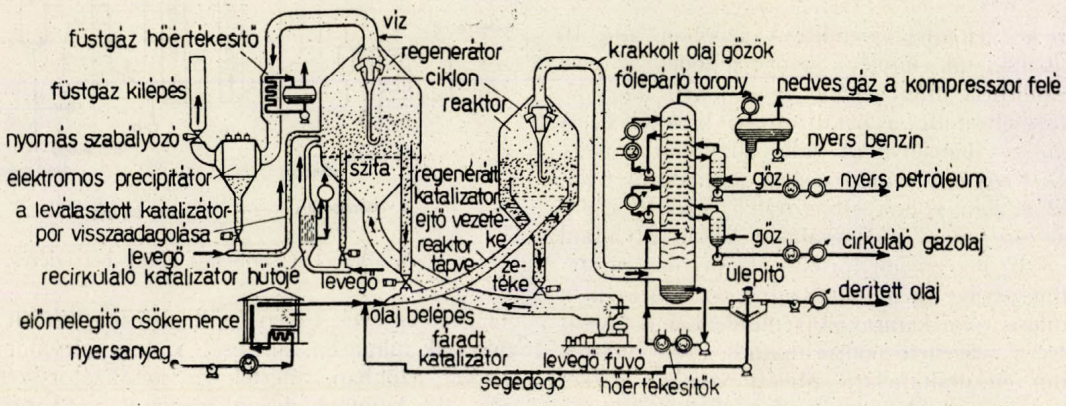
zavarokat okozák. Ennek elkerülésére a katalizátormennyiségnek egy kis részét egy porfogó berendezésen vezetik keresztül. Természetesen a katalizátor elporlása nemcsak az üzemzavar, hanem az üzemgazdaságosság szempontjából is fontos körülmény.

A TCC-eljárás-t 20 mol% krómoxid és 80 mol% alumíniumoxid-katalizátor alkalmazásával benzin reformálásra is alkalmazzák, amikor kitűnő magas oktánszámú benzint nyernek.

A TCC-eljárással egyidejűleg fejlődött ki a porkatalizátoros eljárás is, melyet magyarul *lebegőkatalizátoros krakkolásnak* nevezhetünk. Az eljárás vázlatát a 7. ábrán látjuk. A krakkolási hőfokra hevített

A katalizátoros krakkolás páratlan gyors fejlődését az alábbi néhány szám teszi érzékelhetővé. *A Burton-eljárás óránként 1,5% krakkolt benzint termel. Egy modern, lebegő katalizátoros berendezés 10—15 mp alatt 50% benzint állít elő gázolajból, miközben óránként 2000 t katalizátort mozgat meg. Az 1 óra alatt előállított benzin mennyisége 500 Burton-kazán termelését teszi ki. Ez 35 év munkájának az eredménye.* Igaz, hogy egy modern katalizátoros krakkoló berendezés 1000-szer annyiba kerül, mint egy Bourton-kazán!

Az eddig ismertetett eljárásoknál katalizátor jelenlétében, vagy csupán hő hatására a nyersolajban előforduló kisebb-nagyobb molekulák szétbomlottak és



7. ábra. Levegő katalizátoros krakkolás vázlata

anyag gőzei találkoznak a porkatalizátorral és azzal együtt jutnak a reaktorba, ahol krakkolódnak, és ekkor a porszemcsékre vékony kokszréteg sül rá, aminek következtében azok aktivitásukat elveszítve, de megnagyobbodva a reaktor aljára ülepednek le. Innen levegőárammal a regenerátoredénybe szállítják a katalizátorport, ahol leégetik a porszemcsékről a kokszot. A regenerátor belseje izzó kemencéhez hasonlít, mivel minden porszemcse lángolva izzik, miközben a koksz elég, majd kihülve leszáll a regenerátor aljára, hogy onnan a friss krakkolandó anyaggal együtt visszakerüljön a reaktorba.

Az eljárást folyékony katalizátoros krakkolásnak is nevezik, mert a finom por a folyadékhoz hasonlóan viselkedik. Ezzel kapcsolatban érdekes megjegyezni, hogy a porított anyagok kiégetése nem új gondolat, mert 1879-ben szabadalmat nyujtottak már be ércek pörkölésére és ez a szabadalom adta a katalizátor ilymódon való kiégetésének gondolatát az ásványolajtechnológia számára is.

A lebegő katalizátoros eljárás előnye, hogy a finom porkatalizátornak nagyobb a felülete, intenzívebben keverhető a krakkolandó anyaggal, ennek következtében a hőbontási reakció időtartama is 10—15 mp-re csökken, mert csak ilyen időn át érintkezik a katalizátor az anyaggal. A porszerű katalizátor regenerálása is műszakilag egyszerűbb, mint azt a TCC-eljárásnál ismertettük.

A lebegő katalizátorral működő krakkberendezések ma a legnagyobb ásványolajipari üzemegységek. A közelmultban megindult legnagyobb ilyen jellegű berendezés napi 10,000 m³, azaz kb 8000 t nyersanyag feldolgozására alkalmas.

szükségszerűen — mint azt korábban kifejtettük — mindig keletkezett koksz, mely mint a termikus, mint a katalikus eljárásoknál az üzemvitelben sorozatos nehézséget okoz. Kézenfekvő tehát a gondolat, hogy a koksz keletkezését a hidrogénhiány pótlásával gátolni lehet, illetve teljesen ki lehet küszöbölni.

Ennek a gondolatnak az ipari előfutára a *poliform*-eljárás, mely C_2—C_4 gázokat adagolt a reformálandó termékhez és ezzel sikerült a kokszképződést csökkenteni és vele egyidejűleg a benzin minőségében is javulást ért el. Az eljárás katalizátor nélkül dolgozott.

A kokszosodás azonban hidrogén jelenlétében még sokkal tökéletesebben kiküszöbölhető. A *Hydroforming* katalitikus reformáló eljárásnál a cirkuláló gázokat hidrogén beadagolással 51—79% hidrogéntartalomig dúsítják. A magas hőmérsékleten működő eljárás aromás szénhidrogénekben gazdag benzint termel, melyet az elmúlt évtizedben toluol és annak rokontermékei előállítására használtak fel. Az eljárás munkamenete hasonlít a Houdry-rendszerű krakkoláshoz, azonban egy-egy reaktor 8—16 órán keresztül tartható üzemben. Azután azonban feltétlenül regenerálni kell a katalizátort, mert egyrészt a lerakódott koksz, másrészt a katalizátor kismérvű redukálódása a katalizátor aktivitását lerontja.

Destruktív hidrogénezés.

A krakkolási folyamatok elvégezhetők azonban tiszta hidrogénatmoszférában is, mely eljárást *destruktív hidrogénezésnek* nevezünk.

A destruktív hidrogénezés általában oly hőfokhatárok között játszódik le, mint a termikus krakkolás,

azonban hidrogén, mégpedig nagynyomású hidrogénatmoszférában. A destruktív hidrogénezés történhet csupán hő és nyomás hatására, vagy pedig a hidrogén felvételét katalizátorokkal segítjük elő. Katalizátorként általában krakk és hidrogénező katalizátorok kombinációja használható fel, mint pl. természetes adszorberek, alumíniumhidrosszilikátok, mint a krakolás elősegítői, hidrogénező katalizátorként pedig molibdén, wolfram, vanádium, vas, kobald, nikkel stb. fémek oxidjai, sói alkalmazhatók. A krakkoló katalizátor általában túlnyomó mennyiségben van jelen, mivel együttal mint katalizátor-hordozó is szerepel.

A katalizátor megválasztása természetesen függ attól is, hogy a destruktív hidrogénezés folyadék-, vagy gőzfázisban játszódik-e le, milyen nyersanyagot dolgozunk fel, stb. De messze vezetne, ha a destruktív hidrogénezés ismertetésébe mélyebben be kívánnánk hatolni.

A destruktív hidrogénezés általában a következő ipari célok elérésére használható fel:

Aszfalttartalmú desztillációs és krakkmaradékoknak benzinné, ill. gázolajjá való átalakítására.

Gázolajból maximális hozammal benzin előállítására.

Gyenge minőségű kenőolajok megjavítására, amikor a hidrogénezés következtében az aromás részek telítődnek és a gyűrűk felszakadásával parafin-szénhidrogének keletkeznek, melyek a kenőolaj minőségét lényegesen javítják.

Végül nagy kéntartalmú termékek feldolgozására, ill. kéntelenítésére, mivel a hidrogén az alapanyagban lévő kén-, azonkívül oxigén- és nitrogén-vegyületekből kénhidrogént, ill. vizet vagy ammóniát termel, mely anyagok azután könnyen eltávolíthatók.

Hidrogénezéssel például 0,983 fajsúlyú krakkolt fűtőolajból 98,9 tf. % benzint és gázolajat sikerült előállítani, mely benzinnek a kéntartalma 0,019% volt a kiindulási anyag 0,7%-os kéntartalmával szemben. Gázolajnak benzinné való átalakításánál a lehetőségek még kedvezőbbek és a katalizátor, munkamenet és egyéb üzemi körülményektől függően 110 tf.%-os hozam is elérhető 10—15% gáztermék képződése mellett.

Gazdasági kérdések.

Nagyjában a felsorolt ipari eljárások azok, melyek segítségével nagy szénhidrogénmolekulák benzinné bonthatók szét. Természetesen felvetődik a kérdés, hogy ezen eljárások közül melyik a legtökéletesebb és mi lesz a fejlődés jövő iránya. A termikus és katalitikus krakkolás közötti verseny miképpen végződik majd, vagy pedig a termikus eljárások már ma is korszerűtlennek tekintendők-e? Ezekre a kérdésekre szeretnénk röviden választ adni:

A termikus és katalitikus krakkolás hozamait vizsgálva azt találjuk, hogy katalitikus eljárással több benzint lehet előállítani, azonban a keletkezett kokszot helyszínen a regeneráló berendezésben kell elégetni és annak hőtartalma csak helyszínen értékesíthető. Ez kétségtelenül hátrány a termikus eljárással szemben, ahol lehetőség nyílik petrolkokszgyártására, mely a műszéniparnak egyik keresett nyersanyaga.

A kokszképződés mellett a gázképződésben is mutatkozik különbség a két eljárásnál. A katalízises bomlásnál kevesebb C_1 és C_2 termék keletkezik, mely gázok nagyrésze általában csak fűtésre használható fel, míg a C_3 és C_4 gázok, különösen azok izovegyületei, a szintétikus benzingyártás és az organikus vegyipar mindinkább keresett alapanyagai. A katalizátoros krakkolás fejlődésének rúgóját azonban kétségtelenül a benzin jobb minőségében kell keresni. A katalitikus eljárásokkal előállított benzin oktánszáma, ólomérzékenysége, gyantásodási hajlama lényegesen jobb, mint a telítetlenekben dús krakkbenzinekké. Az oktánszám kérdésének különösen nagy figyelmet kell szentelni, mert a termelt benzin egy-két oktánszámos különbsége csak a drága ólomtetraetil nagyobb mennyiségű bekeverésével ellensúlyozható.

Katalízises eljárásokkal azonban nem lehet fűtőolajat gyártani, továbbá a katalitikus krakkolás egyelőre csak párlatok feldolgozására alkalmas, mert az aszfalttartalmú pakurákból a katalizátorra lerakódó koksz azt azonnal inaktiválja, ezért a katalitikus berendezések általában vagy propánnal aszfaltmentesített nehézolajokat, vagy a termikus — főképpen kokszoló — krakkberendezésekkel gyártott gázolajat dolgoznak fel.

A katalitikus berendezések nyomás nélkül működnek, vagy pedig egészen csekély nyomáson, ezért ezeknek a készülékei, vezetékei jóval nagyobb átmérőjűek, mint a termikus krakkolóké. Az eljárás is lényegesen bonyolultabb, mint a termikus krakkolás.

Végül a katalitikus krakkolásnak előnyéül említhetjük fel, hogy jóformán éveken keresztül folyamatosan üzembentartható. A termikus berendezéseknél egy-egy üzemperiódus 20—40 nap között változik, 100 üzemnap fölé viszont ritkán emelkedik és a Pétfürdőn elért 134 napos üzemperiódus közel világrekordnak számít. Ezzel szemben a katalitikus krakkolóberendezések leghosszabb üzemideje 785 nap, tehát több, mint 2 év és ezt az időtartamot a közeljövőben még jobban túlszárnyalják.

Összehasonlítva tehát a két eljárást, megállapíthatjuk, hogy az egyik a másikat nem helyettesíti, hanem kiegészíti. Ma még világviszonylatban a termikus krakkolási kapacitás kb. kétszerese a rohamosan fejlődő katalitikus kapacitásnak, azonban valószínűleg a jövőben is a termikus és a katalitikus krakkolási kapacitás között az 1 : 1 arány fog kialakulni.

A hidrogénezési eljárásokat vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a termikus krakkolással összehasonlítva kb. kétszeres mennyiségű benzin állítható elő ugyanabból a nyersanyagból. Igaz, hogy ezzel szemben a benzin oktánszáma lényegesen, mégpedig legalább 4—5 oktánszámmal alacsonyabb, mint a termikus krakkolt benziné. Katalitikus krakkolással összehasonlítva a hidrogénezést, a hozamban a különbség nemigy nagy, viszont a benzin minőségében még nagyobb differencia mutatkozik.

Az eljárások beruházási és üzemköltségeinél kitűnik, hogy egy napi kb. 1000 to kapacitású Dubbs-rendszerű termikus krakkberendezés komplett finomító- és redesztilláló üzemekkel, tartályparkkal stb., de erőtelep nélkül kb. 100 millió forintba kerül. Ezzel szemben egy hasonló nagyságú mozgókatalizátoros berendezés 150 millió forint nagyságrendű. Ugyancsak ilyen kapacitású hidrogénező berendezés ennél 20—50%-kal drágább.

Az üzemköltségeket vizsgálva, a katalitikus krakkolás általában 25%-kal drágább, mint a termikus hőbontás.

A krakkolás hazai lehetőségei.

Befejezésül vizsgáljuk meg a krakkolás hazai lehetőségeit:

Hazánkban 1940 júniusában indult meg egy kis Dubbs-rendszerű termikus krakkoló berendezés, mely a bükkszéki és lispelovászi nyersolaj keverékének feldolgozására épült. A zalai mezők termelésének rohamos emelkedésével ez a berendezés nem töltötte be azt a feladatot, melyre épült. Az utóbbi években az ország benzintermelése nyersolajra számítva azonban százalékosan csökkenő tendenciát mutat, részben mert a rendkívül benzingazdag zalai olajmezők lemű velésével, azok benzintartalma természetesen csökken, részint azért is, mert az új feltárások mind benzinszegényebbek. A hazai nyersolaj minőségének változásából adódó benzinhiányt krakkolással kell pótolni, mert arra más lehetőség nincsen. Felvetődik tehát a kérdés, hogy melyik az az eljárás, ill. berendezés, mely a fenti feladatok megoldására hazánkban a legalkalmasabb.

A felelet — úgy hiszem — könnyű.

Először egy nagykapacitású termikus berendezést kell létesíteni, mely petrolkoksz előállítására is alkalmas. A nyersolajok benzin- és fehéráru-szegénysége természetszerűen magával hozza a nehezebb párlatokban való bőséget, ezek az aszfaltdús anyagok pedig csak termikus úton krakkolhatók. Kétségtelen, hogy az így előállított benzin minősége nem a legkitűnőbb, azonban a motorbenzin minőségi követelményeit tökéletesen kielégíti. Anyaggazdálkodási szempontból fontos továbbá, hogy a termikus krakkoláskor nagymennyiségű gázolaj is keletkezik, továbbá petrolkoksz is előállítható. A gázolaj a mezőgazdaság gépesítésével mindenkor keresett cikk lesz, a petrolkoksz pedig az alumíniumipar elektródagyártásának egyik legfontosabb alapanyaga. A krakkgázok a kémiai ipar alapanyagaiként lesznek kitűnően felhasználhatók. E körülmények teljes mértékben indokolják a termikus krakkberendezés létesítését első ütemként.

Második lépésként a termikus berendezést katalitikus krakkolóval vagy hidrogénező üzemmel volna célszerű kiegészíteni. A katalitikus krakk-berendezés lehetőséget nyujt a minőségi benzinnek előállítására, továbbá a katalitikus üzemből kikerülő cirkulációs olajok a termikus berendezésben volnának végtermékké feldolgozhatók. Az üzemek ilyen kombinációja tehát a legkülönbözőbb termékek előállítására nyujt módot. A hidrogénezés idővel ugyancsak bekapcsolandó ebbe a technológiai folyamatba, mert segítségével érhető el nehéz anyagokból kiindulva a maximális fehéráru-hozam. A hidrogénezésnek különösen fontos szerep juthat a nagy kéntartalmú nyersolaj-előfordulások feldolgozásánál, amikor a kénhidrogénből nem csekély mennyiségben elemi kén is kitermelhető volna.

Visszatekintve az elmúlt évekre, megállapíthatjuk, hogy a hároméves terv befejezéséig az ásványolajipar főfeladata a háborúban teljesen elpusztult ipar újjáépítése volt. Az ötéves terv első éveinek célkitűzését a kenőolaj-kérdések megoldása képezi és ezen a vonalon a legsürgősebb teendők folyamatban vannak. Kétségtelen, hogy még a jelen ötéves terv folyamán a legnagyobb lendülettel neki kell kezdeni az üzemanyagkérdés gyökeres megoldásához, mert nem szabad elfelejtenünk, hogy a korszerű repülőbenzinnek 90%-ban szintétikus termékekből állanak és a motorbenzinekben is csak 40%-ra tehető a nyersolajban előforduló anyagok mennyisége; ez a magyarázata annak, hogy egy korszerű repülőbenzin literje ma kétszerannyi hasznosítható energiát képvisel, mint az 1916-os minőség. A minőségi üzemanyaggyártás teljes kiépítése már a jövő ötéves terv feladata, de ennek első lépéseként egy nagykapacitású termikus krakküzem létesítése minden szempontból mielőbb — tehát a folyó ötéves tervben — célszerűnek és szükségesnek látszik.

Pályázati felhívás

A Mezőgazdasági Ipari Tudományos Egyesület
2.000.— Ft
és a Kőbányai Sör- és Malátagyár további
2.000 Ft
összesen: 4.000 Ft, azaz Négyezer forint

pályadíjat tűz ki az import sörszuroknak hazai nyersanyagokból való előállítására, mely sörszuroknak a felhasználásánál egyenértékű minőségűnek kell lenni a külföldivel.

A pályázat első díja 3.000 Ft az esetben, ha a feltételeknek megfelelő sörszurok teljes egészében hazai anyagokból készül.

Második díja 1000 Ft az esetben, ha a feltételeknek megfelelő sörszurok csupán egyes alkotórésze készül hazai nyersanyagból.

Követelmények: A sörszuroknak

a) teljesen íz- és szagmentesnek kell lenni és ne legyen káros befolyása a vele bélelt hordókban tárolt vagy szállított sörre,

b) a meglévő szurkológépi berendezésekkel lehessen bepermetezni, illetve eltávolítani a tároló és szállító söröshordókból. Az eltávolított sörszurkot ismételten regenerálni lehessen,

c) a tároló- és szállítóhordók belsejét egyenletesen, légmentesen befedje,

d) a hordók tárolása és szállítása alatt a hőmérséklet ingadozásainak (lehülés, felmelegedés) úgy álljon ellen, hogy ne repedezzen, ne pattogjon le és ne folyjon szét a hordók bélelésére felhasznált szurok,

e) a pályázat határideje 1952. március 31., mely napig a pályázatokat „Sörszurok" jeligén a Kőbányai Sör- és Malátagyár, Budapest, X., Maglódi-út 17. címre kell beküldeni,

f) a pályázaton résztvett és díjazott, majd gyakorlatilag megvalósított és így felhasznált sörszuroknál a gazdaságosság után, az újítókra vonatkozó rendelkezéseknek megfelelően, a pályázó újítási díjazásban is részesül,

g) a díjak odaítéléséről, a beküldött és kikisérletezett minták alapján az Élelmezési Minisztérium, Mezőgazdasági Ipari Tudományos Intézet és a Kőbányai Sör- és Malátagyár megbízott szakértői döntenek 1952. augusztus 31-ig.

h) esetleges felvilágosításokért a Kőbányai Sör- és Malátagyár műszaki gyártásvezetőségéhez fordulhatnak a pályázók.

Budapest, 1952. február 9.

Mezőgazdasági Ipari Tudományos Egyesület és Kőbányai Sör- és Malátagyár

A második vegyipari Gazda-ankét

Február 9-én tartotta második Gazda-mozgalmi ankétját a vegyipar. Az ankéton megjelentek a vegyipar és az összes iparágak vegyészettel foglalkozó szakemberei, sztahanovistái és legjobb újítói.

Az ankétot Tihanyi Alajos Bánya- és energiaügyi miniszterhelyettes nyitotta meg, aki rámutatott arra, hogy az elért Gazda-mozgalmi eredmények bizonyítják legjobban a vegyipari dolgozók lelkes törekvését, amit a hulladékanyagok és melléktermékek hasznosítása terén végzett jó munkával a szocializmus építésének sikeréért kifejtenek.

Vadas Imre elvtárs, az Országos Tervhivatal Bánya- és energiaügyi főosztályának h. vezetője beszámolt a Chinoinban tartott Gazda-mozgalmi ankét óta elért eredményekről, de rávilágított egyben a hiányosságokra és azok kiküszöbölésének lehetőségeire is.

Borsodi Lóránd, az Országos Tervhivatal osztályvezetője ismertette a vegyipari Gazda-mozgalom további feladatait és célkitűzéseinek gyakorlati megoldását.

Mint az előző ankét óta elmult 6 hónap eredményei bizonyítják, üzemeink és dolgozóink nagyrésze az elmult hónapokban az anyagtakarékosság kérdését a tervteljesítés egyik alapvető elemének tekintették. Ma már ugyanis senki előtt sem kétséges, hogy az anyagtakarékossági mozgalom és a tervek közötti szoros és szervezett kapcsolat az eddigi és a jövőbeni eredmények sarkalatos pontja. Sok olyan hulladékunk van még, amely még nincs rendszeresen felmérve és osztályozva, felhasználásukra még nem történtek szervezett intézkedések. Ha a jövőben biztosítani tudjuk azt, hogy a hulladékok hasznosítása, a melléktermékek továbbfeldolgozása az üzemi tervek szerves része legyen, nagy lépésekkel haladunk majd előre. Ezt a célt szolgálta az országos hulladék-kataszter felállítása. Ezen a hulladék-kataszteren belül megtalálhatók az üzemekben keletkező hulladékok mennyiségi és minőségi adatai, a felhasználás jelenlegi módszerei és a felhasználásra javasolt gazdaságosabb módszer is. A hulladék-kataszter tudományos összeállítása az iparban dolgozó sztahanovisták, újítók és mérnökök részére komoly tájékoztatót fog nyujtani új, megváltozott feladatok elvégzéséhez is.

A vegyipar közismerten anyagigényes ipar. Ha az 1952. évi tervek mellett az önköltségcsökkentési tervet teljesíteni, illetve túlteljesíteni akarjuk, akkor ebben a munkában legfőbb súlyt az anyagtakarékosságra, a jól szervezett Gazda-mozgalomra kell helyeznünk, amelynek legfőbb célja, — mint Gazda Géza elvtárs maga mondotta, — hogy ne legyen szükség Gazda-mozgalomra. Önköltségcsökkentés tekintetében első helyen az Albertfalvai Vegyigyár áll, amely egyedül a Gazda-mozgalom segítségével 3,5 százalékos önköltségcsökkentést mutathat ki.

Kívánatos, hogy a műszaki vezetők, sztahanovisták, újítók tervszerűen, módszeresen vizsgálják meg a hulladékokat, a leghasznosabb anyagfelhasználás céljából és azok feldolgozására jól érthető, helyesen meghatározott újítási feladattervet készítsenek. Ezeket a feladatterveket a vállalatok kölcsönösen ismertessék egymással. A gyakorlatban beváló új eljárásokat a vállalatok építsék be műszaki fejlesztési tervükbe. Ilyen újítási feladattervek több, kisebb jelentőségű, helyi probléma megoldására is szorítkozhatnak, de jelentkezhetnek országos jelentőségű feladatokban is.

Borsodi elvtárs több lehetőséget említett meg a feladattervek kidolgozásával kapcsolatban. Pl. a Hungária Vegyiművek arról ismert, hogy saját hulladékát üzemi vakságból nem igen veszi észre. Most újítási feladattervként tűzheti ki a használt grafitelektródák hasznosítását, továbbá a hidrogén, a sósav helyes felhasználását. Feladatterv lehet továbbá a papíriparban a papíriszap hasznosítása, az erjedési ipar fenéklúgjainak felhasználása, stb. Ezekhez a feladattervekhez a Kémikusok Egyesületének biztosítania kell a megfelelő szovjet irodalmat, amely az élenjáró technika ismertetésével hívja fel a figyelmet a feladatok megoldására.

Jó és eredményes munka folyt már eddig a Magyar-Szovjet Olajfeldolgozó Vállalatnál, ahol az eddig használatlan nyersolajiszapot feldolgozták és ebből majdnem 300.000 forint értékű motorhajtó anyagot gyártottak. Értékes termékeket állított elő ugyanebből az iszapból a Péti Ásványolajipari Vállalat is. Ugyancsak ennél a vállalatnál a régebben szennyvízcsatornába engedett lúgot is hasznosították vízlágyításra.

Az első vegyipari ankéton szóbakerült, hogy a peremartoni szuperfoszfátgyártásnál helytelen technológiai folyamat miatt az értékes fluor nagyrésze kárbaveszett. Azóta ezt a hibát kijavították és az ezévi terv kriolit-termelés tekintetében jelentős emelkedést mutat.

Az import-anyagok hazai gyártása tekintetében igen alaposan kivették részüket a Gazda-mozgalom munkájából a gyógyszeripari vállalatok is. A Chinoin-gyárban, — a Gyógyszeripari Kutatóintézettel együttműködve — új eljárást dolgoztak ki többek között az Ultraseptyl gyártására és ezzel biztosították, hogy az eddig nehezen beszerezhető külföldi nyersanyag helyett, rendelkezésre álló, sőt részben hulladékanyagból történjék a gyártás. A penicillin-gyártás melléktermékeként keletkező micéliumból ergosterint állít elő a gyógyszeripar.

A Növényolaj- és Szappangyár dolgozói is számos ötletes megoldással kapcsolódtak be a Gazda-mozgalomba, melyek üzemükben különösen a nyugati országokból behozott segédanyagok helyettesítésére vonatkoznak. Igy a Tutogén haboltó gyártása, amely néhány hónapi kísérletezés eredményeképpen született meg, félmillió forint devizamegtakarítást eredményez.

Azonban — a sok eredmény mellett — számos hiba is mutatkozik. Sokszor a vezető szervek segítsége hiányában nem tudnak komoly újításokat, kitűnő új technikai eljárásokat megvalósítani. Ilyen például az oxigén komprimálása, amelyet azért nem tudtak máig sem megvalósítani, mert nem kaptak rá pénzügyi keretet. Igy állunk a fenol kinyerésével is, amelynek hazai előállítása jelentős megtakarítást eredményezne.

Vegyiparunk Gazda-mozgalmában igen nagy eredményeket hozott létre a szovjet szakirodalom tanulmányozása. Ennek alapján indult meg például üzemeinkben az évtizedek óta felgyült kénsavgyártási iszap hasznosítása a benne lévő szelén és ólomsók kivonásával.

Az Ipari Robbanóanyaggyár a kénsavgyártás-

nál keletkezett iszap szeléntartalmát kivonja, a fémszelént fotocellák gyártásánál használja fel. Ugyancsak a kénsavgyártásnál összegyülő, magas ólomszulfát-tartalmú ólomiszap ólomsókká történő felhasználása is folyamatban van. Az üzem az eddig számbavett hulladékanyagok és melléktermékek feldolgozásával és értékesítésével évi 1,343.000 forintos megtakarítást ér el.

A szovjet szakirodalom és a Magyarországon járt szovjet szakemberek felhívták a figyelmet arra, hogy egyes üzemek helytelenül kezelik a nyersanyagul szolgáló hulladékokat. A Magyar Ruggyantaárugyárban két szovjet szakértő több hónapon keresztül nyujtott segítséget a gumihulladék és regenerát felhasználására vonatkozóan. Ennek a tapasztalatcserének létrejöttéig a regenerátból jobbminőségű készterméket nálunk nem tudtak gyártani. A szovjet szakértők megtanították az üzem dolgozóit a regenerát felhasználására. A Ruggyantagyár dolgozói ezen tapasztalat alapján 5 vagon használaton kívüli nyersgumikeverék felhasználását vállalták, amelynek értéke meghaladja a 750.000 forintot.

Fontos feladat a Gazda-mozgalmi eredmények kikibővítése terén az egyes üzemek és a különböző iparágak közötti kooperáció megteremtése. Ez az együttműködés komoly eredményeket hozott létre sok helyen, de — mint egyes hozzászólás megmutatta — még mindig nem történik szervezetten, ami sok anyag felesleges elpazarlására, vagy tárolási nehézségekre vezet. Hogy csak néhány eredményes példát említsünk: a Szolnoki Papírgyár a Chinoinnak 1,600.000 liternyi kénsav- sósav-keverékét használja fel timsó helyett. A Diósgyőri Papírgyár len-kender kártolási hulladékok feldolgozására vállalkozott. Az Eternit Művek a Fűzfői Papírgyár használt és értéktelennek tekintett bronz-szitáit alkalmazza. A fatelítő-ipar a vágóhidi használt sót dolgozza fel. A porcelánszigetelő gyártás pedig a Pécsi Gázművek hulladék masszájával helyettesíti az eddig használt ólmot.

Azonban még most sem használjuk ki a rendelkezésünkre álló lehetőségeket. A Növényolaj és Szappangyárban például körülbelül 100 tonna kénsavat képviselő ipari savak által szennyezett hulladéksav fekszik el, amelynek üzemen belüli elhelyezése, vagy eltávolítása sok problémát okoz. A gyár ezt az elfekvő hulladékanyagot felajánlotta a Rákosi Műveknek, ahol a vaspácolásra igen jól fel tudnák használni. Azonban az egész elakadt a szállítási kérdésnél és a hulladéksav a Dunába folyik. A Hungária Vegyészeti gyárban probléma a levegőbeszálló hidrogén elvezetése, ugyanakkor az Albertfalvai Vegyigyárban nem tudják honnan biztosítsanak hidrogént az olaj keményítéséhez.

Az ankét eredményeként kell elkönyvelnünk többek között azt is, hogy számos elfekvő, felhasználatlan hulladékanyag talált gazdára. Igy például a Ruggyantagyár a Hungária Vegyiművek udvarán elfekvő hulladékanyagot fogja a közeljövőben hasznosítani.

Tapasztalatcserére is bő alklaom nyílott az ankéton. A Növényolajgyár egyik fő melléktermékeként olajiszap keletkezik, ami megrontja a fölötte lévő olajréteget; erjedés lép fel és szabad kénsav keletkezik. Nagyon fontos lenne, hogy minden egyes olajgyárunk felfogja a melléktermékként keletkező olajiszapot, mert ebből igen értékes anyag, lecitin nyerhető. Nagy hiba, hogy az olajgyárak közül eddig csupán a Rákospalotai Növényolajgyár használja fel az olajiszapot lecitin készítésére.

A rendelkezésre álló hulladékanyagok és melléktermékek hasznos feldolgozásának egyik alapfeltétele az üzemek és a kutatóintézetek szoros együttműködése. A kutatóintézetek nagy lendülettel nyultak hozzá az anyagtakarékosság kérdéseihez és egész sor probléma megoldásához segítették hozzá az üzemeket. A Szerves Vegyipari Kutató Intézet állandó kapcsolatot tart fenn az üzemekkel. Külön felelőst jelölt ki az üzemekkel való kapcsolat kiépítésére, aki kéthetenként beszámol az üzemekben felmerült problémákról. Eddig tíz eljárást dolgoztak ki a Gazda-mozgalom keretében. Többi között egyik újításuk az indanthren-festék gyártásánál eddig veszendőbe menő hulladékok hasznosítása, ami 800.000 forint megtakarítást eredményez. A formaldehid lúgos kondenzációjánál keletkező anyalúgot, ami eddig mint felhasználatlan melléktermék értéktelen volt, oxálsavvá alakítják át. Ugyancsak példamutató az üzemekkel való kapcsolat kiépítése szempontjából a Nehézvegyipari Kutató Intézet, amely megszervezte a Kutatóintézeten belül a Gazda-mozgalom vitelét, ezen felül pedig nyolc üzem Gazda-mozgalmával vette fel a kapcsolatot, közöttük a Rákosi Művekkel, a budapesti MÁVAG-gal, a Diósgyőri Vasgyárral és vegyipari üzemekkel.

Az ankéton számos javaslat hangzott el a Gazda-mozgalomban még fennálló hibák kiküszöbölésére. A Szerves Vegyipari Kutató Intézet véleménye szerint igen fontos az, hogy a jövőben megfelelő módon premizáljanak minden üzemi mérnököt, aki anyagtakarékossági vonalon új anyagot, vagy új eljárást vezet be, függetlenül attól, hogy ki az eljárás szerzője. A vállalati igazgatók feladata, hogy elhárítsák ezt az akadályt. Az Egyesült Gyógyszer és Tápszergyár az Albertfalvai Vegyigyárral együtt a kísérletek lefolytatására szükséges munkabéralap kérdésének rendezését kérte. Gulyás József, az Albertfalvai Vegyigyár üzemvezető mérnöke és újítási megbizottja azt javasolta, hogy a Gazda-mozgalmi javaslatokat építsük bele az operatív tervekbe, — javasolta továbbá az üzemi újítási feladattervek egyeztetését. Elsőrangú fontosságúnak azt tartja, hogy végre legyen gazdája a Gazda-mozgalomnak!

Garai Imre elvtárs, az Országos Találmányi Hivatal h. vezetője felhívta az ankét résztvevőit, hogy amikor nehézség, vagy vitás kérdés adódik, azzal forduljanak a Találmányi Hivatalhoz. Ettől függetlenül azonban kívánatos, hogy a műszaki vezetők, újítók, sztahanovisták tervszerűen, módszeresen vizsgálják a hulladékok leghasznosabb feldolgozási módját és a hulladékok felhasználására jól érthető, helyesen meghatározott újítási feladatterveket készítsenek. Egyben bejelentette, hogy az Országos Találmányi Hivatal a Kémikusok Egyesületével pályázatot hirdet 50.000 forint pályadíj biztosításával a vegyiparon belüli anyagtakarékossági, hulladékhasznosítási és importcsökkentési munkákra, valamint olyan technológiai eljárásokra, amelyekkel a hulladékok mennyisége nagymértékben csökkenthető és általános bevezetésre kerülhet. A pályázatra beérkezett és jutalmazott pályaműveket az Országos Tervhivatal, illetve az illetékes minisztériumok beépítik a vállalatok műszaki fejlesztési tervébe.

Bozóthi Márta

Ipari vizek előkészítésének mészszükségletéről*)

LENGYEL BÉLA, SCHNEER ANNA és CSÁKVÁRI BÉLA**

Ismeretes, hogy ipari vizek, különösen kazántápvizek meszes-szódás lágyításakor a szükséges mész mennyiségét a

$$\text{mész} = 10\ (K + Mg + c)\quad CaO\ mg/l \quad (1)$$

képlet fejezi ki, ahol K a karbonát keménységét, Mg a magnézia-keménységet és a c a szabad szénsavat jelenti német keménységi fokokban.[1]

A meszes kezeléskor a következő kémiai reakciók lefolyására nyílik alkalom:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (2)$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O + MgCO_3 \quad (3)$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + Mg(OH)_2 \quad (4)$$

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O \quad (5)$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4 \quad (6)$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2 \quad (7)$$

A mészszükséglet kifejező (1) egyenlet feltételezi a fenti reakciók teljes lejátszódását.

Ismeretes azonban az is, hogy a (4), (6) és (7) reakciók csak kis mértékben és a körülményektől függő módon mennek végbe, minek folytán az (1) egyenlet általában magas CaO értéket ad. A helyes mészmennyiség megállapítása szempontjából fontos tehát a víz jellegét meghatározó tényezők abszolut értékén kívül azok aránya is.

E tényezők a következők:

Karbonát keménység (K) n°-ban.
Összes keménység (Ö) n°-ban,
kalciumsók okozta keménység (Ca) n°-ban,
magnéziumsók okozta keménység (Mg) n°ban,
nemkarbonát-keménység (N = Ö — K) n°ban,
szaban szénsavtartalom (c) n°-ban,

illetve a Ca : Mg, Mg : N, K : Ö, valamint a dekarbonizálás utáni p : m arány és a dekarbonizált víz maradék karbonátkeménysége (MK).

Mint ismeretes, p az oldat 100 ml-ére fenolftalein indikátor mellett fogyott 0,1 n sósav ml-einek számát, m pedig a metilnarancs indikátor mellett fogyott 0,1 n sósav ml-einek számát adja meg. Megfelelően dekarbonizált vízben 2p = m és ekkor 2,8 m = MK.

Az (1) képlet korrigálására a fentiek figyelembevételével több kísérlet történt. Nyilvánvaló, hogy (1) ideális határesetnek tekinthető, amely a mészszükséglet maximális felső értékét adja meg.

Az irodalom három esetet különböztet meg:

1. Mg < N, a víz $Mg(HCO_3)_2$-t nem tartalmaz. Ebben az esetben a magnéziumsók a tapasztalat szerint nem fogyasztanak $Ca(OH)_2$-t feltéve, hogy nem történt mésztúladagolás. Ekkor az irodalom a

$$\text{mész} = 10\ (K + c)\quad CaO\ mg/l \quad (8)$$

formulát ajánlja, amely az Mg-ből származó tagot nem veszi figyelembe.[2]

2. Mg > N, ekkor a víz $Mg(HCO_3)_2$-t is tartalmaz, amely a $Ca(OH)_2$-dal a (3) egyenlet szerint reakcióba lép ugyan, de a $MgCO_3$ egyrésze oldatban marad és ilyenkor a dekarbonizálás nem tökéletes, bár a (4) szerinti folyamat is részben végbemehet. Ez esetben a mészszükséglet *Leick* szerint

$$\text{mész} = 10(K + Mg - N + c) + 20\quad CaO\ mg/l \quad (9)[3]$$

vagy *Klein* szerint

$$\text{mész} = 10(K + Mg + c)\quad CaO\ mg/l \quad (1)[4]$$

Ebben az esetben tehát *Leick* úgy jár el, hogy csak a $Mg(HCO_3)_2$-ra eső többletfogyasztást veszi figyelembe és a Mg-keménység fennmaradó része által okozott fogyásra annak abszolut értékétől függetlenül 20 mg/l-ben megadott korrekciót alkalmaz. *Klein* viszont az (1) formulát tartja megfelelőbbnek.

3. Ha Mg = N, a mészszükséglet

$$\text{mész} = 10(K + c) + 20\quad CaO\ mg/l \quad (10)[3]$$

vagy

$$\text{mész} = 10\ (K + 0{,}5\ Mg + c)$$

Itt tehát *Leick* az esetnek megfelelő és (9)-cel analóg formulát használ, míg *Klein* a magnézia-keménységgel kapcsolatos reakciók tökéletlen lefolyását azzal veszi figyelembe, hogy Mg-nek csak felét számítja.

A fenti tapasztalati úton létrejött képletek nem alkalmasak arra, hogy a magnéziumsóknak a meszes lágyítás folyamatában viselt szerepét tisztázzák. A helyzetről kellő áttekintést csak akkor várhatunk, ha megfelelő összetételű modelleken vizsgáljuk az összetétel és a lágyítás körülményeinek a befolyását a magnéziumvegyületek kiválásának mértékére. A következőkben ilyen irányban végzett vizsgálataink eredményéről számolunk be.

A valóságos viszonyokat az eddigieknél még jobban megközelítő formulához úgy reméltünk eljutni, hogy (1) vagy (9)-ben a magnézia-keménységre vonatkozó tagot egynél kisebb X faktorral korrigáljuk és az X faktor értékét, illetve Mg-től való függését kísérletileg állapítjuk meg akként, hogy a modellvízben meghatározzuk az optimális mészmennyiséget és ebből, valamint a víz elemzési adataiból kiszámítjuk X-et.

Az e meggondolásból következő formulák

$$\text{mész} = 10(K + MgX + c)\quad CaO\ mg/l \quad (12)$$

vagy

$$\text{mész} = 10[K + (Mg - N)X + c]\quad CaO\ mg/l \quad (13)$$

ha Mg > N.

E formulák használhatóságát a kísérletileg megállapított X faktor értéke, illetve az összetételtől függő viselkedése van hivatva eldönteni.

---

* Az Erőmű Tervező Iroda kutatási megbízása alapján készült dolgozat.

** Budapesti Eötvös Lóránd Tudományegyetem Általános Kémiai Intézete.

Mindezek figyelembevételével meg kellett tehát vizsgálnunk modellkísérletekkel egyrészt elkülönítve az egyes keménység-okozó alkotórészek viselkedését $Ca(OH)_2$-vel szemben, másrészt az összes lehetséges esetek kombinációjának megfelelő vízmintákkal kellett lágyítási próbákat végeznünk.*

E célból az alábbi oldatokat készítettük:

$CaSO_4$, illetve $CaCl_2$ oldat
(Ö = Ca = N, K = O, Mg = O, Mg < N)
$Ca(HCO_3)_2$ oldat
(Ö = K, N = O, Mg = O),
$MgSO_4$, illetve $MgCl_2$ oldat
(Ö = Mg = N, K = O)
$Mg(HCO_3)_2$ oldat
(Ö = Mg = K, N = O, Mg > N)

valamint olyan összetételű oldatokat, melyekre nézve

Ca > Mg;	Mg > N;	K < Ö
Ca > Mg;	Mg < N;	K < Ö
Ca < Mg;	Mg > N;	K < Ö
Ca < Mg;	Mg < N;	K < Ö

olyan oldatokat, melyben K > Ö, nem készítettünk, mivel vizsgálataink szikes vizekre nem terjedtek ki.

A szükséges kalciumklorid és magnéziumszulfát-oldatokat megfelelő tisztaságú, szilárd sókból bemérve és kiforralt desztillált vízzel meghatározott térfogatra oldva készítettük el. A kálciumhidrogénkarbonát és magnéziumhidrogénkarbonát oldatokat a megfelelő karbonátok alakjában mértük be, desztillált vízzel elegyítve széndioxidgáz átbuborékoltatásával vittük oldatba. Oldódása után a fölös széndioxidot levegő átbuborékoltatásával távolítottuk el, majd desztillált vízzel meghatározott térfogatra egészítettük ki.

Minden egyes oldatban a vízelemzésnél szokásos módon meghatároztuk a K, Ö, Ca, Mg és c értékeket az oldat 100—100 ml-ében. K-t metilnarancs indikátor mellett 0,1 n HCl-el; Ö-t 0,1 káliumpalmitáttal, (melyet báriumklorid oldatra állítottunk be); Ca-t oxalát alakjában leválasztva permanganometriásan, c-t Na_2CO_3 oldattal fenolftalein indikátor mellett titrálva határoztuk meg, Mg-t (Ö-Ca)-ból számítottuk. Ellenőrzésképpen Mg-t néhány esetben a kalcium leválasztása után direkt is meghatároztuk az oldatban. A kapott eredmény jól egyezett a számított értékekkel.

Hogy a keresett formula érvényességi területét lehetőleg kiterjesszük, olyan nagy Mg-tartalmú mintákat is vizsgáltunk, melyek a gyakorlatilag tekintetbejövő tápvizeknél nem fordulnak elő.

Miután a víz állandóit az oldat egy részletén meghatároztuk, más lemért mennyiségű oldatrészletekhez (150—200 ml-hez) különböző mennyiségű, ismert CaO tartalmú telített mészvizet adagoltunk. A vízmintákat csiszoltdugós üvegbe zárva 1/4 órán át ráztuk, félórán át ülepedni hagytuk, majd redős papiron 100 ml-t kiszűrtünk az oldatból és meghatároztuk p és m értékét. Azt a mennyiséget vettük optimálisnak, mellyel a kezelés után 2p = m eredményt kaptunk; általában MK értéke 4 körül mozgott. Amennyiben 2p = m feltétel egyik mintánál sem teljesült, a kapott eredmények alapján az előbb alkalmazottnál több, illetve kevesebb mészvízzel megismételtük a folyamatokat. A mészfogyasztást ezután mg CaO/l lágyítandó víz értékre számítottuk át.

A lágyított víz elemzéséhez tartozik még a p, m és a MK-n kívül az Ö is. Ez azonban főleg szikes, általában alkálisókat tartalmazó vizeknél, vagy szódamész lágyítás esetében bír fontossággal. A mi kísérleti körülményeink között MK = Ö a dekarbonizált vízben, amit néhány esetben végzett ellenőrző meghatározásaink igazoltak is.

Mérési eredményeinket az I. táblázat foglalja össze.

A táblázatból X értékeit szemügyre véve láthatjuk, hogy — mint várható is volt — a tiszta kalciumklorid oldat CaO-t nem fogyaszt, tehát az oldat N-jének Ca-ra eső része nem befolyásolja az adagolandó mész mennyiségét (l. 1. sz. vízminta). Tiszta $Ca(HCO_3)_2$-tartalmú oldatok mészfogyasztása a (2) egyenlet értelmében stöchiometriai arányban megy végbe (l. 25., 30., 35. sz. vízminta). Tiszta $MgSO_4$-oldat (l. 40., 41/a., 42. és 43. sz. vízminta) mészfogyasztása a magnéziumkoncentráció függvénye, mégpedig a Mg csökkenésével csökken, Mg = 2 alatt nem mérhető. Azonban még Mg = 20 esetében is jóval kisebb az érték, mint az (1) formulából számított.

A $MgSO_4$-oldatok $Ca(OH)_2$ fogyasztása arra utal, hogy a Mg > N esetén N-t nem lehet teljesen számításon kívül hagyni, ezért a (13) egyenlettől nem várhatunk kielégítő eredményt. Ennélfogva a kérdés megoldását a (12) egyenlet alapulvételével kerestük.

A kísérletileg megállapított X értékek áttekintése egyben igazolja azt, az irodalomban is található megjegyzést, hogy a Mg < 2 esetben Mg-t nem kell figyelembe venni.

A tiszta $Mg(HCO_3)_2$-oldatokon végzett lágyítási kísérletek eredményét a 2., 4., 7., 10. és 15. sz. vízmintán szemlélhetjük. Itt a $Ca(OH)_2$ hatására előbb a (3) egyenlet, majd a (4) egyenlet szerinti folyamatoknak kell végbemenni. A (3) egyenlet szerint OH^- hatására a HCO_3^- valóban át is alakul CO_3^{--}-tá, tehát számított mennyiségű CaO-t fogyaszt. Azonban a keletkezett $MgCO_3$ vízben aránylag jól oldódik és oldékonyságát a természetes vizekben jelenlévő idegen sók is befolyásolják. Igy a második lépésben az oldatban maradt $MgCO_3$, mint oldott Mg-só lép reakcióba a $Ca(OH)_2$-dal. A $Mg(OH)_2$ oldékonysága a karbonáténál kisebb.

Azonban, mint a $MgSO_4$ esetében már láttuk, a magnéziumsók leválása magnéziumhidroxid alakjában nem megy teljesen végbe, de ez a stöchiometriainál kisebb mértékű fogyasztás Mg-vel nő. Ezzel magyarázható, hogy a $Mg(HCO_3)_2$-oldatok lágyításkor kevesebb CaO-t fogyasztanak, mint amennyi az (1) képletből kiszámítható, és — mint a $MgSO_4$ esetében — a Mg tartalom csökkenésével az adagolandó mészmennyiség is csökken.

A közölt eredmények tehát igazolják azt is, hogy a dekarbonizálandó vizek rendellenes mészfogyasztását ezek Mg-je okozza.

Az 1. táblázatban összefoglalt X értékekből következik, hogy ez a korrekciós faktor a víz magnézium-

* A kísérleti munka elvégzésében *Arányi* Katalin volt segítségünkre.

I. táblázat.

Sorszám	K	Ö	N	Ca	Mg	c	MK	opt.	H	X
	német keménységi fokokban							mg CaO/liter		
$CaCl_2$ oldat										
1	0	16,0	16,0	16,0	0	0	—	0	—	—
$Ca(HCO_3)_2$ oldatok										
25	5,4	5,6	0	5,6	0	0,3	3,2	57	57	—
30	12,4	12,3	0	12,4	0	0,7	2,8	132	131	—
35	3,6	3,7	0	3,8	0	0,2	3,0	38	38	—
$MgSO_4$ oldatok										
40	0,4	19,9	19,5	0	19,9	0	1,6	92	203	0,44
41/a	0,3	10,1	9,8	0	10,1	0	1,7	29	104	0,25
42	0,4	4,9	4,5	0	4,9	0	1,8	11,5	53	0,15
43	0,3	2,6	2,3	0	2,6	0	0,8	5,7	29	0,10
44	0,3	1,4	1,1	0	1,4	0	0,6	3,0	17	0,0
$Mg(HCO_3)_2$ oldatok										
2	13,5	13,0	0	0	13,0	5,4	4,9	253	319	0,49
4	39,8	39,0	0	0	39,0	0	3,4	759	788	0,92
7	5,3	3,9	0	0	3,9	2,4	5,1	86	116	0,23
10	22,1	21,5	0	0	21,5	8,7	7,4	414	523	0,49
15	20,6	19,5	0	0	19,6	0,6	4,0	350	408	0,70

K karbonát keménység n°-ban
Ö összes keménység n°-ban
N nemkarbonát keménység n°-ban
Ca kalcium keménység n°-ban
Mg magnézium keménység n°-ban
c szabad szénsav n°-ban
MK maradék karbonát keménység n°ban
opt. a kísérletek alapján kapott optimális kalciumoxid mennyiség mg/l
H a 10 (K + Mg + c) alapján számított kalciumoxid mennyiség mg/l
X optimális kalciumoxid mennyiség = 10 (K + MgX + c) egyenlet alapján számított X (magnéziafaktor) értékek.

tartalmától függ. A függvény alakjának megvizsgálása végett X-t Mg-val szemben grafikusan ábrázoltuk. Az 1. ábra abszcisszájára Mg-t, ordinátájára pedig X-et vittük fel. Az eredmény az, hogy X mindkét típusú magnéziumsó esetében az Mg lineáris függvénye. A $MgSO_4$-oldat pontjai a kihúzott, az $Mg(HCO_3)_2$-oldat pontjai pedig a vonalkázott egyenessel egyenlíthetők ki, melyek párhuzamos lefutásúak és iránytangensük 0,02. A $Mg(HCO_3)_2$ görbéje az ordinátán a $HCO\overline{3}$ tartalom miatt magasabbról indul.

Ezután olyan modellvizeket készítettünk, melyekben a változókat az 1/8. oldalon megadott módon variáltuk. A vizsgált vízmodellek elemzési és lágyítási adatait a II. táblázatban foglaltuk össze. Az adatok legalább három párhuzamos meghatározás eredményei. A lágyítási próbák adatai közül csak az optimálisnak talált CaO mennyiségét közöljük, melyet a már említett módon kísérletileg kétoldalról megközelítve határoztunk meg.

A kísérletileg talált optimális CaO mg/l értékekből a (12) képlet X értékeit az előbbiekkel azonos módon kiszámítva, azok aránylag tág határok között változnak, ami tekintettel a modellvizek nagymértékben különböző mennyiségi és minőségi összetételére, nem meglepő. Avégből, hogy a különböző vizek mészszükséglete egyetlen formulával legyen kiszámítható, a kísérleti tapasztalatokból kiindulva X számára olyan értéket kerestünk, amelynek segítségével a felállítandó képlet a tényleges mészszükségletet legjobb megközelítéssel fejezi ki.

A tiszta magnéziumsó-oldatokból adódó eredmény (1. ábra) arra utal, hogy X értékében a Mg-től való függésnek is érvényesülnie kell. Mivel a Mg folytán fellépő mészfogyasztó tényezők a tiszta magnéziumsó oldatokban és a modellvizekben is nagyjából azonosnak tekinthetők, X Mg-től való függésének figyelembevétele céljából az 1. ábrából leolvasható, 0,02 Mg korrekciós tagot alkalmaztuk. X Mg-től független részéül a 0,3-at választva, az $X = 0{,}3 + 0{,}02$ Mg kifejezéshez jutottunk, aminek alapján a mészfogyasztás kiszámítására a

$$10\,[K + Mg(0{,}3 + 0{,}02Mg) + c] \qquad (14)$$

egyenlet adódik.

(14)-et csak $Mg > 2$ esetben szükséges alkalmazni, amikor aránylag nagy Mg értékek mellett is — miként az a II. táblázat adataiból megállapítható — eddig el nem ért mértékű közelítést ad. A képlet ezenfelül $Mg > N$, $Mg = N$ és $Mg < N$ esetben egyaránt használható.

A (14) képlet ellenőrzése végett ennek segítségével kiszámítottuk a szükséges CaO mennyiséget és

II. Táblázat.

Sorszám	K	Ö	N	Ca	Mg	c	MK	Ca : Mg	Mg : N	K : Ö	X	H	L	K	Opt. szám	Opt. tal.	%-os elt.
	német keménységi fokokban											mg CaO/liter víz, ill. g CaO/m³ víz					
8	5,3	6,4	1,1	2,4	4,0	2,4	4,4	1 : 2	4 : 1	≅ 1	—	117	126	117	92	75	22,6
9	5,0	10,9	5,9	7,6	3,3	2,1	2,2	2 : 1	1 : 2	1 : 2	0,03	104	71	71	83	72	15,2
11	22,7	34,4	11,7	13,2	21,2	6,1	3,0	< 1	2 : 1	1 : 2	0,54	500	403	500	441	402	8,8
12	22,5	48,1	25,6	32,9	15,2	6,2	1,7	2 : 1	1 : 2	1 : 2	0,68	439	287	287	379	391	— 3,0
16	20,2	27,7	7,5	11,4	16,3	0,5	2,1	< 1	2 : 1	< 1	0,84	370	315	370	309	345	— 10,4
17	16,3	49,7	33,4	33,2	16,5	0,6	1,3	2 : 1	1 : 2	1 : 3	0,78	334	169	169	273	299	— 8,0
21	9,4	14,0	4,6	5,2	8,8	0,3	2,7	< 1	2 : 1	< 1	0,85	185	159	185	139	172	— 19,1
22	9,7	32,5	22,8	23,9	8,6	0,3	1,5	3 : 1	1 : 3	1 : 3	0,70	186	100	100	141	161	— 12,4
26	5,6	22,0	16,4	5,6	16,4	0,3	2,8	1 : 3	1 : 1	1 : 4	0,34	223	79	141	162	115	40,8
31	12,5	24,3	11,8	12,4	11,9	0,7	2,5	≅ 1	1 : 1	1 : 2	0,52	251	152	138	196	195	0,5
38	17,1	18,0	0,9	4,3	13,7	0,1	4,2	1 : 3	≫ 1	≅ 1	0,75	309	320	309	251	276	— 9,0
39	16,2	15,4	—	2,9	12,5	0,2	4,2	1 : 4	≫ 1	≅ 1	0,64	289	309	289	233	245	— 4,9
vízvez,	9,4	10,7	1,3	7,7	3,0	1,5	5,3	2 : 1	2 : 1	< 1	0,56	139	146	139	120	126	— 4,7
Inota I.	17,3	17,4	0,1	9,3	8,1	0,6	6,2	1 : 1	≫ 1	≅ 1	0,48	260	279	260	216	218	— 0,9
Inota II.	17,7	17,9	0,2	10,5	7,4	0,2	7,8	3 : 2	6 : 1	≅ 1	0,23	253	271	253	212	196	8,1
Inota III	15,5	15,7	0,2	8,6	7,1	0,5	6,2	1 : 1	≪ 1	≅ 1	0,46	231	249	231	191	193	— 1,0
Komló	20,2	21,8	1,6	17,2	4,6	0,2	5,0	3 : 1	3 : 1	≅ 1	0,19	250	254	250	222	213	4,2
Boldva	11,9	12,9	1,0	11,5	1,4	2,0	4,2	10 : 1	> 1	≅ 1	—	153	139	139	(143)	138	(3,6)
Sajó	8,8	11,6	2,8	9,6	2,0	2,0	5,9	3 : 1	< 1	< 1	0,60	128	108	108	115	120	— 4,1

K karbonát keménység
Ö összes keménység
N nemkarbonát keménység
Ca kalcium keménység
Mg magnézium keménység
c szabad szénsav
MK maradék karbonát keménység
Ca : Mg kalcium és magnézium keménység viszonya
Mg : N magnézium és nemkarbonát keménység viszonya
K : Ö karbonát és összes keménység viszonya
X optimális talált kalciumoxid mennyiség = = 10(K + MgX + c) egyenlet alapján számított X (magnézia faktor) értékek

H a 10(K + Mg + c) alapján számított kalciumoxid mennyiség
L Leick által ajánlott formulák alapján számított kalciumoxid mennyiség
K Klein által ajánlott formulák alapján számított kalciumoxid mennyiség
Opt. szám a 10[K + Mg (0,3 + 0,02Mg) + c] alapján számított kalciumoxid mennyiség
Opt. tal. a kísérletek alapján kapott optimális kalciumoxid fogyás
%-os elt. az opt. számított CaO %-os eltérése az opt. talált CaO-hoz viszonyítva.

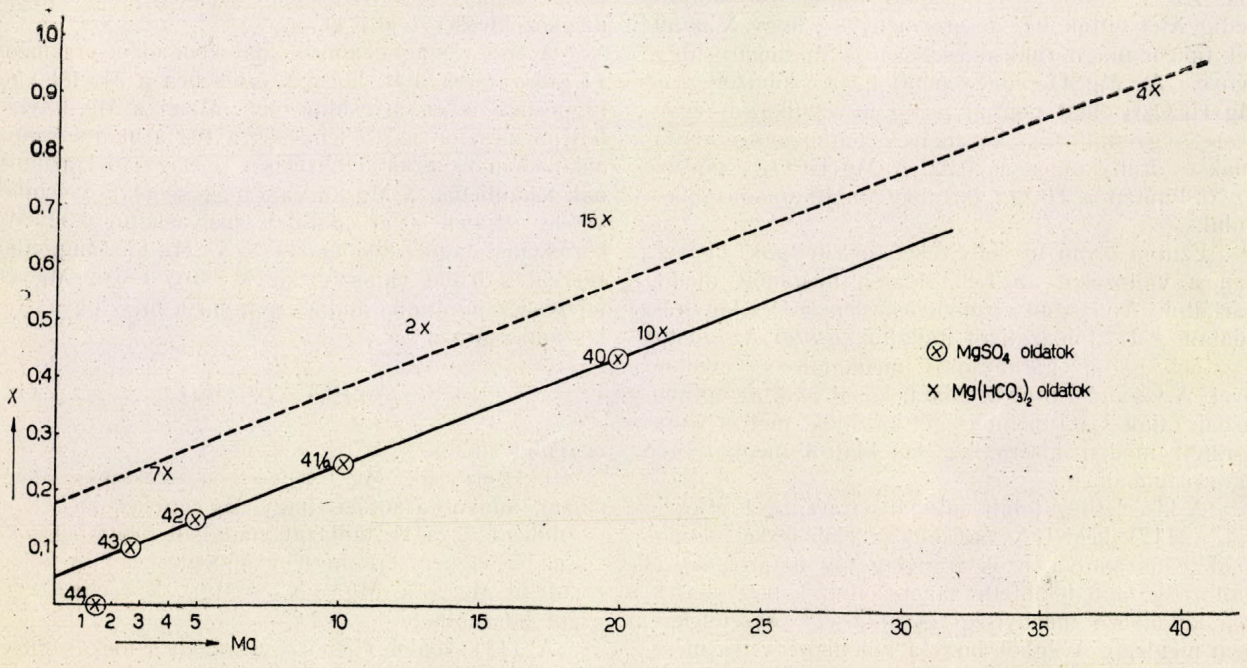
összehasonlítottuk a kísérletileg optimálisnak talált értékekkel. Ekkor a következőket tapasztalhatjuk.

Az eltérések mértéke:

31., 12., 39. sz. vízminták, valamint a vízvezetéki, Inotai I. és III., Komló, Sajó, Boldva vizek ± 5%

11., 16., 17., 38. sz. vízminta, valamint

Inota II. víz	± 10 %
22. sz. vízminta	— 12,4%
9. sz. vízminta	15,2%
21. sz. vízminta	— 19,1%
8. sz. vízminta	22,6%
26. sz. vízminta	40,8%



1. ábra.

A 8. és 9. sz. vízminta elemzési adataiból kitűnik, hogy itt K ≅ 5, tehát tulajdonképpen már gyakorlatilag dekarbonizált vízzel állunk szemben, melynek további dekarbonizálásával a meghatározás hibája nagyobb mértékben játszik szerepet, mint a természetben előforduló jóval nagyobb karbonátkeménységű vizeknél.

A 26. sz. víz 41%-kal kevesebb CaO-t fogyaszt a számítottnál. Itt K = Ca = 5,6, N = Mg = 16,4. Előbbi elég alacsony, utóbbi pedig magas érték. Indokolt tehát, hogy egy ilyen összetételű víz viselkedése az Mg mészfogyasztása szempontjából a tiszta magnéziumszulfát oldathoz hasonló legyen, ahol az 1. ábra szerint az X faktor állandó tagja mindössze 0,045.

A néhány szélső és csak a modellvizekre korlátozódó esettől eltekintve megállapítható, hogy valamennyi vizsgált természetes és számos modellvíz mészszükségletét a (14) képlet ± 10%-ra helyesen adja meg.

Mg < 2 esetben, mint erre utaltunk, a (14) képletet nem szükséges alkalmazni. Ily vizeknél — természetesen — a korábbi szerzők által javasolt (8) képlet felel meg a tényleges viszonyoknak. A (14) formula általános használhatóságát azonban bizonyítja, hogy még ezen a területen sem ad meg nem engedhető mértékű eltérést, amit a II. táblázatban a Boldva vízre kiszámított (zárójelbe tett) érték szemléltet.

Hasonlítsuk össze a gyakorlatilag talált, valamint az ajánlott (14) képlettel számított mészszükségletet az (1) formula továbbá a *Leick* és *Klein* által megadott (9), (1), (10) és (11) képletekből a víz elemzési adatai alapján számított értékekkel. Az (1) formula szerint számított mészadagolás természetesen mindenegyes esetben magasabb értéket ad az optimálisnak talált értéknél és egyedül a 21. sz. víznél közelíti meg jobban felülről az optimális adagolandó mész mennyiségét, mint a saját képletünkkel számított érték.

A *Leick*, valamint *Klein* képletéből számított adagolandó mészmennyiség értéke Mg < N típusú modellvizeknél (8), mint ez várható is, csak abban az esetben ad jó eredményeket, ha Mg nem sokkal nagyobb kettőnél (lásd 9. sz. víz). Ha Mg jelentős érték (5—16 n°), akkor a Mg-t egyáltalán tekintetbe sem vevő képlet természetesen alacsonyabb értéket ad a gyakorlatilag találtnál (lásd 12., 17., 22. sz. víz).

Mg = N esetében a *Leick* (10) képletéből számított értékek helyességét az dönti el, hogy a globálisan hozzáadott 20 mg/l CaO hogyan viszonylik az aktuális Mg-hez (lásd 26., 31. sz. víz). Ugyanekkor *Klein* (11) képlete sem ad megfelelő eredményt.

Legszembetűnőbb az összehasonlítás Mg > N esetben. Ekkor a (9) és (1) képlet alapján számított értékek a legtöbb esetben lényegesen magasabbak mind az optimális, mind a saját képletünkkel számított értékeknél. Ugyanis hazai vizeink legtöbbjénél Mg > N, azonban N értéke különösen karszti vizeknél igen kicsi és a (9) képlet szerint levont N helyett adagolandó globális 20 mg/l CaO mennyiség oly sok, hogy az így kapott adagolandó mész mennyisége még a (1) formulából számított egyébként is magas értéket is túlszárnyalja (lásd pl. a 38., 39. sz. és a vízvezetéki víz adatait). Az egybevetés azt eredményezi tehát, hogy a hazai vizeinkre (Inota, Boldva, Sajó, Komló) a (9) képlet nem alkalmazható, ellenben a viszonyoknak inkább megfelel az általunk ajánlott (14) formula.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a (14) formula laboratóriumi kísérleteken alapul, melyek nem valósíthatják meg az üzemi viszonyokat, ezért a képlet gyakorlati alkalmazhatóságát üzemi kísérletek vannak hivatva eldönteni.

Összefoglalás.

I. Az ipari vizek dekarbonizálásakor fellépő mészszükséglet tanulmányozása végett lágyítási kísérleteket végeztünk modellvizeken, melyeknek mészfogyasztó tényezőit, különös tekintettel a magnéziumvegyületekre, tervszerűen változtattuk. A dekarbonizáláshoz szükséges mészmennyiséget mindenkor kísérletileg határoztuk meg.

II. $MgSO_4$- és $Mg(HCO_3)_2$-oldatokon végzett kísérleteinkben megállapítottuk az összefüggést a magnéziumsók-okozta rendellenes mészfogyasztás és az oldat magnézia-keménysége között.

III. Az I. és II. alatti vizsgálatokból leszűrt tapasztalatok eredményeként a mészszükségletet általánosan kifejező alábbi összefüggéshez jutottunk:

$$10[K + Mg(0{,}3 + 0{,}02Mg) + c]$$

IV. A fenti egyenlet használhatóságának eldöntésére az ezen egyenlet alapján számított mészszükségletet a modell- és a természetes vizeken végzett dekarbonizálási kísérletekből adódó mészfogyasztással és az irodalomból ismert képletekből számított mészszükséglettel vetettük egybe. Az egybevetés eredményeként megállapítható, hogy a javasolt képlet a karbonátmentesítéshez szükséges mész mennyiségét az eddigi képleteknél általánosabb érvénnyel és jobb közelítéssel adja meg.

Irodalom:

[1] L. pl. *Öri:* Tápvízelőkészítés erőművek üzemében. 44. (1949).
[2] Das Permutit Taschenbuch, 28.
Leick, Vom Wasser XVII., 123, (1949).
Klein: Die Aufbereitung der Industrie und Gebrauchswässer Vulkán-Verlag, Essen, 107, (1949)
[3] *Leick,* loc. cit.
[4] *Klein,* loc. cit.

Az energiagazdálkodási tudományos egyesület szénanalízis munkabizottságának közleménye:

Felhívjuk a szénvizsgálattal foglalkozó Kartársak figyelmét Bajler Lajosnak, a Rákosi Mátyás Művek dolgozójának igen jelentős újítására, aki a kalorimetrálásnál használt platina- vagy kvarctégelyek helyett acéltégelyeket alkalmaz, amelyeket az R. M.-gyár rozsdamentes acéljának hulladékanyagából készít.

Az acéltégelyeket több szénvizsgáló laboratórium kipróbálta és bevezette. Egyes helyeken már több mint egy éve használják a tégelyt és még mindig kifogástalan állapotban van.

Ezúton is felkérjük mindazokat, akik fenti tégelyekkel kapcsolatban gyakorlati tapasztalatokkal rendelkeznek, hogy észrevételeiket az Energiagazdálkodási Tudományos Egyesület titkársága útján a *Szénanalizis Munkabizottsággal* közöljék.

dr. László Pál

Saválló fenolalapú műanyag alkalmazása a vegyiparban

Dr. BÁTORI MÁRTA és AMBRUS GYŐZŐ

A vegyipar értékes szerkezeti és bevonóanyagai a fenolból, illetve fenolhomologokból formaldehyddel lúgos közegben előállított saválló műanyagok. Ezek külföldön „Haweg", illetve „Keebusch" néven ismeretesek és főleg saválló vegyipari tartányok, készülékek, csövek, csapok stb. készítésére használják. A Haweg-berendezéseket speciális sósavval kimosott aszbeszt és fenol-műgyanta keverékéből sajtolják. Ez a keverék kibakelizálás után nemcsak erős, szívós, tartós, hanem egyúttal kiválóan korrózióálló is. A kémiai ellenállás itt nemcsak felületi tulajdonság, hanem az anyag egész tömegében ellenálló. A gondosan egységesített keveréket formában, melegen sajtolják. A szokásos préselési eljárásokkal szemben a présformák nagyon olcsó, könnyed konstrukciók és az alkalmazott nyomás is aránylag kicsi. Így lehetővé válik nagy, pl. 3 m átmérőjű és 3,6 m magas tartály előállítása egy darabból, minden varrat nélkül. Ez az olcsó és könnyű sajtolhatóság az egyik főoka annak, hogy a Haweg-készülékek a kémiai, textil-, petróleum- és kohászati iparban igen elterjedtek és sokszor bonyolult szokatlan alakú berendezési tárgyakat készítenek belőle. A Haweg nem bélelő, vagy bevonóanyag, hanem fizikai szilárdsága révén önálló szerkezeti anyag. A présporoktól eltérően a Haweg nem kerül, mint nyersanyag a piacra, hanem csak alakra sajtolt, kikeményített kész berendezési darabokként kapható. A Haweg különböző fajtái gyakorlatilag kiválóan ellenállnak savaknak, lúgoknak, klórnak, sok oldószernek és más kémikáliáknak, érzéketlenek a gyors hőfokváltozással szemben és tartósan használhatók még 130 C fok mellett is.

A Haweg különböző fajtái:

Haweg 41, vagy Keebusch A. — Ez a szokásos és leggyakrabban használt Haweg-féleség, mely fenol-formaldehyd-gyantát és savval kezelt azbesztrostokat tartalmaz. Szívós, erős, ütés és rázkódásnak kiválóan ellenálló, hőhatással szemben érzéketlen anyag, mely 130 C fokon tartósan használható. Legtöbb savnak, sónak, egészen híg lúgoknak, sok oldószernek ellenáll, de oxidálóanyagok és erős lúgok esetén nem használható. Miután az anyag rossz hővezető, a belőle gyártott készülékeket általában nem kell szigetelni. Jó elektromos szigetelőképessége folytán elektrolitikus berendezések készítéséhez is használható.

A Haweg 60, vagy Keebusch H. — furfurol — alkoholos gyantából savval mosott aszbeszt vázanyaggal készül, és fizikai, hőtechnikai, valamint elektromos tulajdonságaiban a Haweg 41-hez hasonló, ezért a berendezések megtervezésénél azonos meggondolások érvényesek mind a két anyagra. A Haweg 60, a Haweg 41-től eltérőleg még meleg tömény lúgoknak is ellenáll, sok oldószer, így klórozott aromás vegyületeknél is alkalmazható és emellett savakkal és sókkal szembeni ellenállása is kiváló.

Haweg 43, vagy Keebusch G. — Fenol-gyanta alapon grafittöltéssel készülő műanyag, melyet elsősorban hidrogénfluorid és rokon vegyületeivel kapcsolatban használják. Ütődésnek rosszabbul áll ellen, mint a Haweg 41. Jobb hővezető, mint a Haweg 41, rossz elektromos szigetelő. Ez is használható 130 C fokig. Csövek kivételével a Haweg 43-ból készült berendezések falvastagságát cca 50%-kal nagyobbra kell tervezni, mint a Haweg 41-nél. Ebből már legfeljebb csak 1,5 m méretű tartályok készíthetők. Fenti összehasonlítás alapján általában inkább a Haweg 41-et használják és a Haweg 43-at csak hidrogén fluorid esetén alkalmazzák.

A Haweg 63, vagy Keebusch — hasonló a Haweg 43-hoz, de itt furfurol alkoholos gyantát használnak grafittöltéssel és ezáltal a furfurolos gyanta lúgellenállását a grafit hidrogén fluoriddal szembeni ellenállásával egyesíti. Fizikai tulajdonságai a Haweg 43-hoz hasonlóak.

A különböző Haweg-féleségek fizikai tulajdonságaira vonatkozó adatokat az 1. táblázatban ismertetjük.

Tervezésnél ezeket a „rövididejű" kísérletekkel kapott értékeket bizonyos csökkentéssel lehet csak figyelembevenni. Másrészt a műanyagok terhelés alatt maradandó alakváltozást szenvednek, amit „hidegfolyásnak" nevezünk. Végül a műanyagoknál mindig megvan az a hajlandóság, hogy magasabb hőfokon a szilárdságuk csökken, ami Haweg-féleségeknél 130 C foknál 10—20%-ot tesz ki.

A 2. táblázatban közöljük a leírt négy Haweg-féleség kémiai ellenállásának kiértékelését. Mindegyik Haweg-féleség ellenáll az ásványi savaknak még forráspontjukon is, kivéve az oxidáló savakat pl. tömény salétromsav. A táblázat természetesen csak tájékoztató jellegű és ajánlatos az anyag viselkedését egy mintadarabbal kísérletileg megállapítani olyan körülmények között, ahogyan azt majd használni akarjuk, ügyelve arra, hogy koncentráció, tisztaság és hőfok szempontjából azonos feltételek mellett végezzük a kísérletet. Semilyen Haweg-féleség nem használható erős salétromsav, krómsav, koncentrált kénsav, nátriumhipoklorit, anilin, piridin, bróm és jód esetén.

1. táblázat — Fizikai tulajdonságok.

Tulajdonságok	Haweg 41	Haweg 43	Haweg 60	Haweg 63
Fajsúly	1,7	1,7	1,7	1,7
Húzószilárdság kg/cm²	335,5	175	280	157,5
Nyomószilárdság kg/cm²	805	420	770	385
Hajlítószilárdság kg/cm²	552	385	490	350
Nyirószilárdság kg/cm²	210	175	245	210
Elasztikussági modulusz	1,000,000	850,000	1000000	850,000
Kiterjedési együttható m/hossz m:	=	0,000033	—	—

2. táblázat.

Kémiai ellenállás.

Kémikáliák	Kiváló	Jó
Aceton	—	60
Jégecet	60	41
Ecetsavanhidrid	—	60
Benzilalkohol	—	60
Butilalkohol	—	60
Etilalkohol	—	60
Furfurol	—	60
Isoamylalkohol	—	60
Isyopropilalkohol	—	60
Metilalkohol	60	41
Aluminiumchlorid	41—60	—
Aluminiumszulfát	41—60	—
Ammoníumchlorid	41—60	—
Ammoníumhidroxid	—	—
Ammoniumszulfát	41—60	—
Sósavas anilin	41—60	—
Benzol	60	41
Monochlorbenzol	60	—
Orthodichlórbenzol	60	—
1, 2, 4 trichlórbenzol	60	—
Bórsav	41—60	—
Kalciumchlorid	41—60	—
Széntetrachlorid	41—60	—
Klórgáz (száraz és nedves)	41—60	—
Klóros víz	41—60	—
Citromsav	41—60	—
Rézszulfát	41—60	—
Cuprichlorid	41—60	—
Dibuthylphtalát	41—60	—
Dietilether	60	41
Ethylacetát	60	—
Ethylendichlorid	41—60	—
Ferri sók	41—60	—
Ferro sók	41—60	—
Benzin	41—60	—
Brómhidrogén	41—60	—
Sósav	41—60	—
Hidrogénfluorid	43—63	—
Sziliciumhidrogénfluorid	43—63	—
Kénhidrogén	41—60	—
Tejsav	41—60	—
Ólomacetát	41—60	—
2%-os salétromsav	—	41—60
Oxálsav	41—60	—
Paraffin	41—60	—
Foszforsav	41	60
Nátriumbiszulfát	41—60	—
Nátriumchlorid	41—60	—
Nátriumhydroxid	60	—
Nátriumszulfát	41—60	—
Sós tengervíz	41—60	—
Káliumbiszulfát	41—60	—
Nátriumbikarbonát	41—60	—
Nátriumcarbonát	60	—
Káliumhidroxid	60	—
Káliumszulfát	41—60	—
Nátriumszulfit	41—60	—
Nátriumthioszulfát	41—60	—
Kénsav 50%-ig	41—60	—
Kénessav	41—60	—
Csersav	41—60	—
Borkősav	41—60	—
Onchlorid	41—60	—
Trinátriumphosphát	41—60	—
Toluol	60	41
Ecet	41—60	—
Xylol	60	41
Zinkklorid	41—60	—
Zinkszulfát	41—60	—

A Haweg 41 nem használható acetonnal, ecetsavanhidriddel, etilacetáttal és lúgos vegyületekkel kapcsolatban.

Haweg 41 és Haweg 60 nem használható fluorhidrogénnel szemben, mert ez az azbesztet kémiailag megtámadja.

A Haweg-féleségek kémiai ellenállásának laboratóriumi vizsgálata különleges feladatot jelent. Nem használható egymagában a fémek korroziójánál használatos súlycsökkenés megállapítás, mert a megtámadott Haweg-minta sokszor duzzadás melletti súlynövekedést mutat. Hasonló okokból nincs sok értelme a méretváltozások megfigyelésének. Adams és Lebach kidolgoztak olyan vizsgálati eljárást, mely a célnak aránylag legjobban felel meg. Ők négy szempontból figyelik a megtámadott mintát, illetve oldatot. Ez a négy tényező: 1. A minta külső megjelenése. 2. A minta súlyának változása. 3. A minta térfogatának változása. 4. Az oldat elszíneződése, felhősödése, üledékképződése stb.

A vizsgálathoz 9/9/18 mm méretű Haweg-darabot háromtizedes pontossággal lemérünk és meghatározzuk Joly-mérlegen a fajsúlyát, 19 mm átmérőjű kémcsőbe helyezzük a csővéget kapillárisra kihúzva vacuummal annyi hatóoldatot szivatunk bele, hogy végül az oldat a darabot kb. 8 mm-rel elfödje. Ezután a csövet az anyaggal együtt a vizsgálati hőfokra melegítjük termosztátban és ezen a hőfokon a kapillárist beforrasztjuk. A mintát 25, 50, illetve 100 fokos melegítőszekrénybe tesszük és hét napig ezen a hőfokon tartjuk. Vizsgálat után a csövet kivéve először a túlnyomás megszüntetésére a hegyét letörjük, majd az oldatot figyeljük meg színváltozás, üledékképződés stb. szempontjából. A mintát az oldatból kivéve lemossuk, szárazra töröljük és mérőedényben azonnal lemérjük, végül meghatározzuk a minta fajsúlyát. Az eredményeket számokban adjuk meg: 1. A súlyváltozást megadjuk az eredeti súly százalékában.

2. Az oldat változására alkalmazott számjelzések a 3. táblázat szerint alakulnak. Súlyváltozás az eredeti súly százalékában.

3. táblázat.

Az oldat változásának számítása

	%
Tiszta, vízfehér, változatlan	100
Tiszta nyomokban sárga	98
Tiszta, kissé sárga	95
Tiszta, mérsékelt sárga	90
Tiszta, erősen sárga	80
Tiszta. kissé pirosas, vagy barna	70
Tiszta mérsékelt piros, vagy barna	60
Tiszta, erősen piros, vagy barna	40
oly erősen színezve, hogy opálszerű	10
fekete, vagy kormos színezésű	0
üledék, vagy zavarosság nélküli	100
zavaros, vagy nyomokban üledéktartalmú	90
zavaros, vagy kissé üledéktartalmú	80
zavaros, vagy mérsékelten üledéktartalmú	40
zavaros, vagy erősen üledéktartalmú	0

3. A harmadik tényező a térfogatváltozás, amit az eredeti súly, eredeti fajsúly, illetve a változott súly és változott fajsúly megállapításával számítás útján kapunk és az eredeti térfogat százalékában adunk meg. 4. Talán leglényegesebb a minta külső kinézése változásának megfigyelése a vegyi behatás után. Az ezzel kapcsolatos számértékekre felvilágosítást nyujt a 4. táblázat.

4. táblázat

A minta külső megváltozásának számszerű kiértékelése

Tömegváltozása az eredeti tömeg százalékában	%
Nem látható változás	100
színváltozás, azonban más látható változás nélkül	100
„nedves foltok" láthatók, egy, kettő	95
nedves foltok láthatók kismértékben	90
felületi bevonás látszik:	
klór alkalmazása után, sárga	100
ha nyálkás és gyantás, oldószer jelenlétében	0
ha porladó erős vegyszerek jelenlétében	0
repedések a felszínen egy, kettő	90
repedések a felszínen, mérsékelten	70
hólyagok látszanak, egy, kettő	0
hólyagok látszanak, mérsékelt mértékben	70
hólyagok látszanak, sok	0
a minta láthatólag duzzadt, más jel nélkül	80
látható duzzadás, repedések, nyálkás, vagy kimart üreges	0
a minta kissé ki van marva	70
erős marási nyomok	0
felszini fehérség (gyanta távollétét jelezve) kismértékű	60—30
felszíni fehérség, bizonyos mélységig, lágy és eltávolítható	30—0
szenes megjelenési alak, (charrod appearience) különösen, ha lágy és pikkelyes	0

A fenti négy számítás középértékét véve a Haweg alkalmasságának megítélésére az 5. táblázat adatait kapjuk.

5. táblázat. — a Haweg alkalmasságának megítélése a négy számszerű kiértékelés egybevetésével.

75 alatt — nem megfelelő —
nem használható a különleges anyagoktól megkívánt körülmények között (a vizsgálati hőfokon, vagy attól kissé eltérő hőfokon.)

75—81 — gyenge —
a Haweg a legtöbb célra sikerrel használható, ide tartoznak a duzzadó minták, vagy színezett oldatok, melyek egyike sem jelent komoly veszélyt. A legalacsonyabb 75 szám határértékű.

81—90 — jó —
általánosan használható legtöbb célra teljesen megfelelő.

91—100 — kiváló —
általánosan használható minden célra és melyet a vizsgálati hőmérséklet területén egyik vegyszer sem gyengít.

Megnevezés	%	Hőm. °C	Súly	Külön eredmények			Átlag érték	Ált. érték	Gyakorlati tapasztalat
				tömeg	külső	oldat			
Sósav									
Haweg 41	35	25	97	92	100	90	94.8	K	rendkívül jó
Haweg 41	20	25	99	92	100	90	95.3	K	,,
Haweg 41	20	50	99	97	100	90	96·5	K	,,
Haweg 41	20	100	100	94.5	100	90	96.2	K	,,
Haweg 60	35	25	99	97	100	95	96.5	K	,,
Haweg 60	20	25	100	98	100	80	94·5	K	,,
Haweg 60	20	50	100	95	100	90	96.3	K	,,
Haweg 60	20	100	100	84	100	96	96.2	K	,,
Kénsav									
Haweg 41	50	25	99	88	100	100	96.8	K	,,
Haweg 41	50	50	99	98	100	100	99.3	K	,,
Haweg 41	50	100	99	92	100	100	97.8	K	,,
Haweg 60	50	25	100	100	100	98	99.8	K	,,
Haweg 60	50	50	100	97	100	95	98.2	K	,,
Haweg 60	50	100	99	93	100	64	89.9	J	,,
Ecetsav									
Haweg 41	100	25	88	32	100	98	79.5	Gy	Ismert erős duzzadási
Haweg 41	100	50	85	41	100	100	86.5	J	hajl. határért, 100 C°
Haweg 41	100	100	92	75	100	95	90.5	J	
Haweg 60	100	25	100	84	100	90	93.5	K	
Hawen 60	100	50	99	82	100	90	92.8	K	megfelelő
Haweg 60	100	100	100	98	100	x	99.3	K	,,
Nátriumhidroxid									
Haweg 41	5	25	x	x	0	x	0	B	egyáltalában nem
Haweg 41	5	50	x	x	0	x	0	B	kielégítő
Haweg 41	5	100	x	x	0	x	0	B	
Haweg 60	20	25	100	87	100	x	95.7	K	rendkívül jó
Haweg 60	20	50	99	96	100	x	98.3	K	,,
Haweg 60	20	100	83	50	100	x	77.7	Gy	,,
Salétromsav									
Haweg 41	5	25	100	60	100	100	90.0	J	Bár rendszerint nem
Haweg 41	5	50	99	68	100	90	96.7	Gy	ajánlható, Haweg 41
Haweg 41	5	100	100	90	70	90	67.2	Gy	hidegen jól használható.

Általános érték jelzései: K kiváló, J jó, Gy gyenge, B gyengébb.

Végül a 6. táblázatban közöljük fenti számítások alapján egyes Haweg-féleségek kiértékelését néhány vegyianyag esetében és az ezzel kapcsolatos gyakorlati tapasztalatokat.

6. táblázat. — Gyakorlati tapasztalattal ellenőrzött kísérleti eredmények.

Haweg-féleségek kémiai ellenállását és annak meghatározását itt kissé részletesen tárgyaltuk, azért, hogy a hamarosan nálunk is ipari méretekben előállítandó saválló műanyag felhasználási lehetőségeiről már e helyen is némi támpontokat nyujtsunk.

A Haweg-féleségek alkalmazási területe igen sokoldalú. A kémiai iparban tartányok, üstök, elnyelető és frakcionáló tornyok, szívók-, szűrők, csövek és csőszerelvények, szelepek, füstvezetékek, kristályosító edények, bepárlók, szivattyúk, és ventillátorrészek, elektrolízishez szolgáló cellák, ülepítő keverők stb. készülnek belőlük. A textilipar csévék, festőkádak, szelepek, tartányok, csövek és csőszelvények stb. alakjában használja fel őket. A fémipar Haweg tisztító és maratő tartányokat, galvanizáló berendezéseket használ. A petróleum-ipar nyomás alatti edények, szivattyúk és savas benzin szállításához szükséges speciális részek anyagaként használja a Haweg-et, melyből szokatlan és bonyolult alakú tárgyak is készíthetők.

A Haweg tervezésénél a legfontosabb követelmények abból származnak, hogy a Haweg nem fém, hanem sajtolt műanyag. Ezért a berendezéseket olyan egyszerűre kell tervezni, amennyire csak a kívánt felhasználás azt megengedi abból a szempontból, hogy a sajtolási műveletet lehetőleg leegyszerűsítsük. Amennyiben nagy méretpontosságot kívánunk ezt a Haweg zsugorodása miatt rendszerint csak utólagos megmunkálással lehet biztosítani. A falvastagság rendszerint 6—50 mm között változik. Szemléltetésképpen a csövek méretezéséről közöljük a 7. táblázatot.

Nagyobb hengeres tartányoknál, *elnyeletőoszlopoknál* stb. a Haweg-berendezést fémszalag erősítővel látják el, vagy fadongák és fémabroncsok kombinációját alkalmazzák, míg a négyszögletes tartányokat acél, vagy más külső bordázattal látják el, esetleg a kiemelkedő Haweg-részekbe ágyaznak be fémbetéteket és az összekötő bordázathoz ezeket kapcsolják hozzá. Három méternél nagyobb méretű berendezéseket kisebb darabokból állítják össze. Ezen részek megfelelő peremeibe fém kötőelemeket lehet elhelyezni és a darabokat — megfelelő tömítést használva — összecsa-

7. táblázat.

Haveg csövek méretezése.

Névleges	Cső			T — darab és ív
Átmérő	∅	Falvastagság	Legnagyobb hossz	Szárhossz
NA	a	s	L_1	L_2
20	40	10	2000	120
25	45	10	2000	125
32	52	10	2000	130
40	65	12,5	2000	140
50	80	15	2000	150
65	95	15	2000	165
80	110	15	2000	180
100	130	15	2000	200
125	160	17,5	2000	225
150	190	20	2000	230
200	240	20	2000	300
250	290	20	2000	350
300	340	20	2000	400
350	350	20	2000	450
390	430	20	2000	500

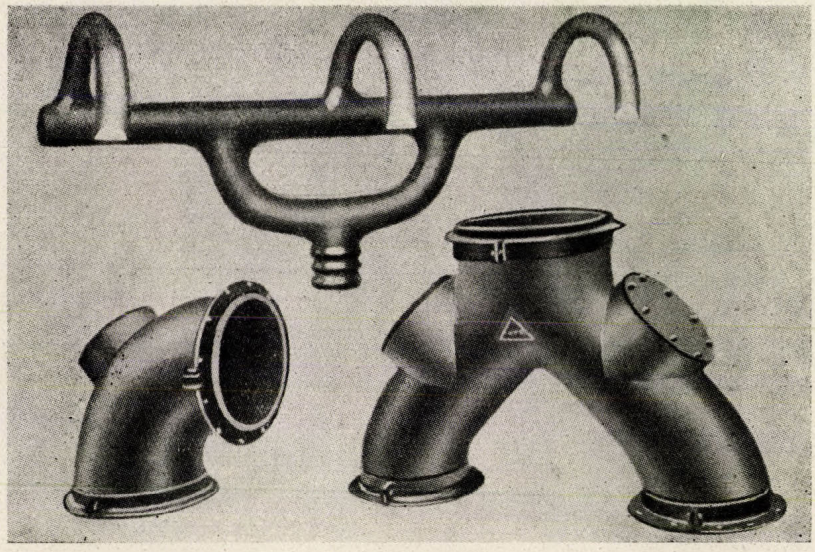
T—daraboknál $L_2 = L_1$ l ha a NA-k azonosak,

Szűkitett elágazásnál a szárhossz: $L_2 = \frac{NA + NAl}{2} + 100$

Igénybevehetőség: NA 30-ig 6 a tü.
NA 150-ig 3 „
NA 250-ig 2 „
NA 350-ig 1 „

Fenti értékek 100 C°-ig érvényesek, ezen felül 20%-kal kissebbek.

Gázok szállítása esetén is 20%-al kisebb értékek engedhetők meg.



1. ábra.

varozzák. A Haweg-tartányokat rendszerint sima alapra állítják fel, melyen az egész fenék felfekszik.

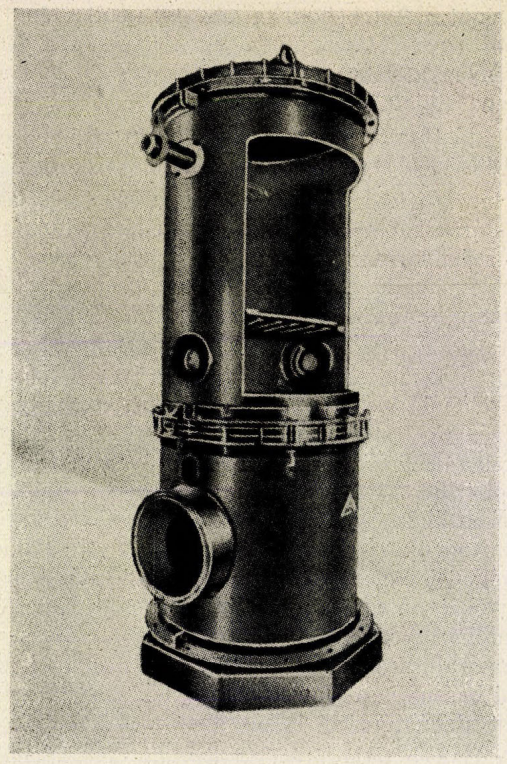
A Haweg-tárgyak megmunkálása a fémekhez asonlóan történik, általában nagyobb sebességgel, mint a fémeknél.

Az 1., 2. és 3. ábrán be kívánunk mutatni néhány Haweg berendezési tárgyat fenti szerkesztési, felújítási, méretezési elvek megvalósításának bemutatására.

A Haweg-anyag mellett fontos szerepet játszik a Hawegitt, az a folyékony fenolgyantából több- kevesebb töltanyaggal — rendszerint kvarcliszttel készült ragasztóanyag, mely savas edzővel hidegen köt meg. Ez nemcsak a Haweg-részek összeragasztásánál és kijavításánál játszik szerepet hanem, mint fugázóanyag habarcsként alkalmazható Haweg-csempékkel történő bélelés stb. esetén. Ha olyan tárgyakat kívánunk Hawegittel bevonni, melyeket a sav — mint edző — megtámad, úgy előzetesen valami védőréteggel kell a tárgyat bevonni.

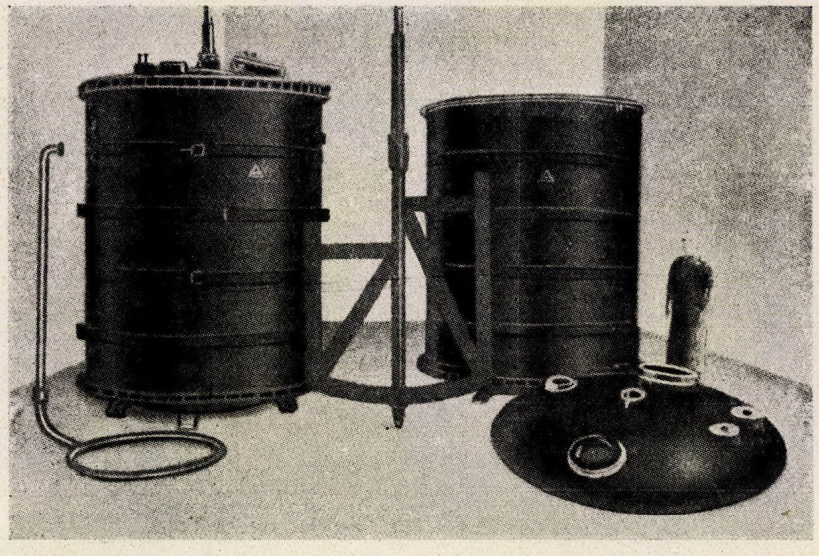
A Haweg-tárgyakat még fokozottabb védelem elérésére lakkal vonják be.

A hazai vegyipar szükségleteinek kielégítésére a Találmányi Hivatal és az Anyagtakarékosság Gazdasági Iroda megbízásából a Kőbányai Műanyaggyárban kísérleteket végeztünk saválló fenolalapú műanyag hazai előállítására. Elsősorban az azbeszttöltésű Haweg 41 típusnak megfelelő anyaghoz szükséges fenol-formaldehyd műgyanta kidolgozásához kezdtünk. A kísérletek eredményhez vezettek és sikerült lúgos kondenzációval olyan folyékony fenol-formaldehyd műgyantát előállítanunk, mely azbeszttel keverve kézzel formázás, után-állítható bilincses szerszámban formázás, enyhe sajtolás és ezeket követő kibakelizálással megfelelő szilárdságú saválló lapok és csövek készítéséhez vezetett. Az alkalmazott csőkészítési eljárások bemutatására közöljük a következő mikroszkópiai felvételeket, melyeknél a 4. felvétel egy külföldi azbesztszövet feltekerésével készült rétegzett Haweg-cső, az 5. felvétel egy külföldi sajtolt-cső a 6. és a 7. az ipari kísérletünkhöz használt nagyméretű cső metszeti képeit mutatja.

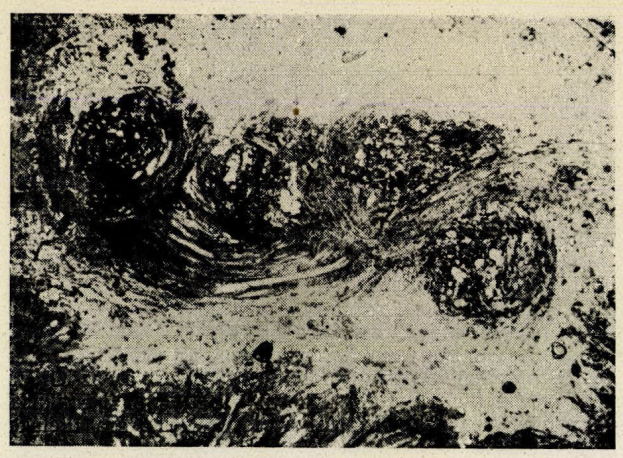


2. ábra.

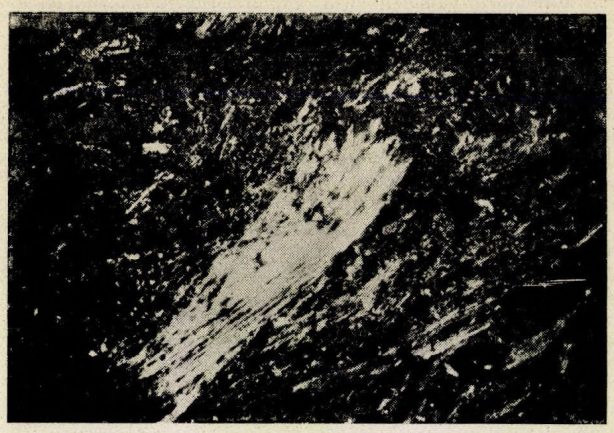
Kísérleteink végül nagyobb darabok gyártásához vezettek és különböző ipari méretű formázási kísérlet után egyik 1 m hosszú csődarabot 25%-os forró sósavas fürdőben gőzbevezetőként beépítve értékes és biztató eredményeket értünk el. Egyidejűleg voltak kísérleteink kitt és bevonólakk előállítására és a különböző gyárakban végzett kísérleteink igen megnyugtató eredménnyel jártak. Emellett nap-nap után adunk ki mintákat az üzemeknek s ezek kipróbálása folyamatban van. Az általunk készített mintadarabok könnyen esztergálhatók, vagy másféleképp megmunkálhatók és az általunk készített kittanyaggal ragasztva



3. ábra.



4. ábra. 1 : 20 nagyításban Nicollal készült felvétel külföldi eredetű tekercselt csőről.



6. ábra. 1 : 20 nagyításban Nicollal készült felvétel saját kísérleti darabról.

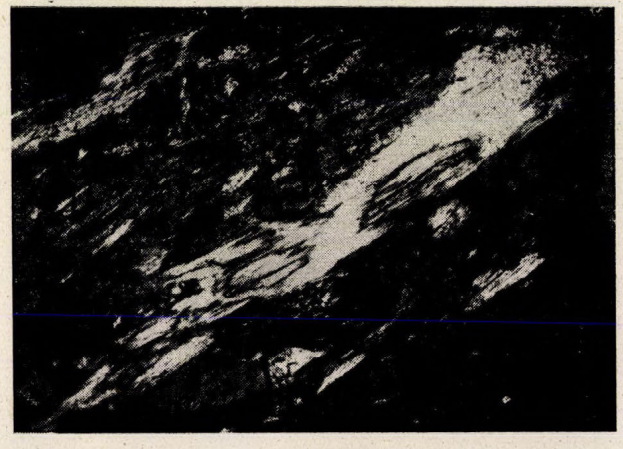
jó kötést értünk el. Ipari kísérleteket folytattunk ezen kittnek önálló bevonóanyagként való felhasználására és külön fogással biztosítottuk a kémiailag hatástalan töltőanyaggal kevert, hidegen kötő folyékony fenolgyantában a katalizáló anyag egyenletes elosztását. Kísérleteinket kiterjesztettük a grafittöltésű saválló anyagokra. Végül kísérleteket folytattunk üvegszövet, üvegpaplan, üveggyapot alkalmazására és nagy szilárdságú anyagokat kaptunk. Az általunk előállított anyaggal végzett korroziós kísérletből kitűnt, hogy a savállóanyag híg savaknak még melegen is jól ellenáll, viszont az irodalmi adatokkal egybehangzóan töményebb oxidáló savaknak és lúgoknak nem áll ellen.

Kísérleteink folyamán készítettünk olyan hazai nyersanyagból saválló 160 C fokig kikeményíthető lakkot, mely nyersanyag egyébirányú felhasználása eddig nem sikerült teljes mértékben. A saválló lakk nemcsak az elkészült tartányok, stb. védőbevonataként használható, de kilátás van arra, hogy önálló korrozióálló bevonatként fogjuk felhasználni pl. alumíniumhoz való jó tapadása, rugalmassága és az aránylag alacsony hőfokon történő beégetése folytán.

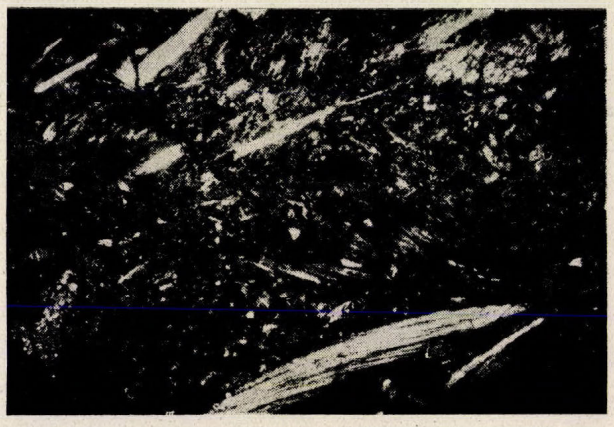
Az anyag előállításával kapcsolatban kísérleteink lezárultak. A formázási kísérleteink azonban tovább folynak. Célunk olyan technológia kialakítása, melylyel minél nagyobb-méretű 1 db-ból álló tartányt, készüléket tudjunk elkészíteni. Erre vonatkozó kísérleteinkkel egyidejűleg ipari kormányzatunk mihamarabb biztosítani fogja meglévő és új vegyiüzemeinknek ilyen saválló anyagból előállított készülékekkel, tartányokkal, csövekkel való ellátását hazai forrásból, ami egyben ezen új anyag és iparág nagy fejlődését fogja lehetővé tenni.

Beszámolónkkal kapcsolatban ezúton is köszönetet mondunk a Tervhivatal keretében működő Anyagtakarékossági Gazdasági Irodának, amely a kísérletek költségein túlmenőleg a kísérleti berendezések, anyagok megszerzése, külső gyári kísérletek megszervezése stb. terén nyujtott nagyvonalú, gyors intézkedéseivel, az aránylag rövid idő alatt elvégzett kísérletek eredményességét nagyban elősegítő támogatást.

Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozunk a Műszéntermelő Vállalat dolgozóinak, akik minden esetben lelkes, segíteni-akaró munkájukkal nagyban elősegítették kísérleteink eddigi eredményeit.



5. ábra. 1 : 20 nagyításban Nicollal készült felvétel külföldi eredetű sajtolt csőről.



7. ábra. 1 : 20 nagyításban Nicollal készült felvétel saját kísérleti darabról.

Vinilklorid-vinilidénklorid kopolimerek felhasználási technikája

A kétféle diklóretilénből a szimmetrikus, 1,2-diklórszármazék nem polimerizációképes, az 1,1-diklór vegyület, a vinilidénklorid polimerizálható. Vinilkloriddal minden arányban egybepolimerizál. A 30—80% vinilidénklorid tartalmú kopolimerek lágyulási pontja alacsony, 30% alatti és 80% feletti összetételek értékes tulajdonságokkal rendelkeznek. Szerves oldószerekben jobban oldódnak, mint a PVC, és alacsonyabb hőfokon dolgozhatók fel. Hanglemezek céljára kitűnő, a hangspirálist sokkal sűrűbben lehet rajta vezetni, mint a sellaklemezeken, így az általában 5 perces hanglemezre 25 perces felvétel lehetséges. A Tefi-rendszerű végtelen hang-film céljára alkalmas, mert a lejátszással kapcsolatos hajlítgatási igénybevételt jól bírja. Elektromos szigetelőnek jó, a szokásos PVC alkalmazási területeken előnyösen használható. Lakk céljára vizes emulzióban használják, a lágyítót is emulgált állapotban viszik be.

Feldolgozástechnológiai szempontból előnyös a kopolimer, mert a PVC plasztifikálásához szükséges hőfok alatt dolgozható fel igen jó képlékenység és hegeszthetőség mellett. Az extruderes feldolgozás során a 80—90% vinilidénklorid, 10—20% vinilklorid és 2% akrilnitril kopolimerizációjával készült PC-120, ill. Saran-fonalak állíthatók elő. A fonalak a kinyomófejből vizes fürdőbe kerülnek, majd a molekulákat nyújtással rendezik. A nyújtott fonalak felcsévélésére szinkron-orsóberendezést alkalmaznak, mely a fonal egyenletes sebességgel történő csévélése szerint szabályozza az egyre növekvő átmérőjű orsó fogási sebességét.

A PVC-hez alkalmazott stabilizátorok nem megfelelőek; itt nem a sósav megkötése a fontos. Jól bevált a dialfafenil-etiléter, mely 5—8%-ban nemcsak stabilizál, hanem elsőrangú lágyítója is a kopolimernek. A szövedékeket termofixálásnak vetik alá: a fonal nyújtása után a rendezett molekulák nagy belső feszültségekkel sorakoznak a szálban. Ezért hőkezeléssel ezeket a feszültségeket feloldják. Ilyenkor a fonal némi rövidülést szenved, de ezt követően a termofixálás hőfokáig teljesen hőálló és szép, tömött, fényes külsőt kap.

Mikes János

Gazda-mozgalmi pályázat

A II. Vegyipari Gazda-ankét a vegyipari hulladékok és melléktermékek felhasználásának újabb problémáit hozta felszínre. Az új célkitűzések és feladatok gyorsabb megoldása érdekében az Országos Találmányi Hivatal és a Magyar Kémikusok Egyesülete pályázatot hirdet — 50.000 Ft összegű pályadíj biztosításával:

a vegyiparon belüli anyagtakarékossági, hulladékhasznosítási és importcsökkentési munkákra, valamint olyan technológiai eljárásokra, amelyekkel a hulladékanyagok mennyisége nagymértékben csökkenthető és általános bevezetésre kerülhet.

A pályázaton csak olyan javaslatok vehetnek részt, amelyek újításként mindezideig sem benyujtva, sem bevezetve nincsenek és amelyeknek megvalósítását eddig tervbe nem vették.

A pályázatokat jeligés, lezárt borítékban „Vegyipari Gazda-mozgalom" felírással az Országos Találmányi Hivatal szervezési osztályához kell beküldeni (Nádor-u. 7. II. em. 21). A pályázati borítékban elhelyezett külön lezárt borítékban a pályázó közölje nevét és címét.

A pályázat benyujtási határideje: 1952. augusztus 1.

A kiértékelés eredményének kihirdetése: 1952. szeptember 1.

A beérkező pályázatokat szakértő bizottság fogja felbontani, áttanulmányozni, valamint felülbírálni. A bírálóbizottság tagjai: az Országos Tervhivatal Anyag- és Áruforgalmi Főosztálya, az Országos Tervhivatal Vegyipari Főosztálya, a Bánya- és Energiaügyi Minisztérium Szerves, Szervetlen és Ásványolajipari Főosztálya, az Országos Találmányi Hivatal szakértői, a Magyar Kémikusok Egyesülete és az egyes pályázatok elbírálására illetékes kutatóintézetek képviselői.

Pályázati díjak a következők:

I. díj	1 db	15.000 Ft
II. díj	2 db	8.000 Ft
III. díj	3 db	5.000 Ft
IV. díj	4 db	1.000 Ft

A pályázatok eredményességének figyelembevételével fenntartjuk a jogot, hogy egyes pályadíjakat megosszunk, vagy a többi terhére felemeljük. Elfogadott, gyakorlati megvalósításra került és díjazott pályázatok találmányi, illetve újítási jellegére a vonatkozó törvényes rendelkezések az irányadók.

A *Kohó- és Gépipari Minisztérium* rendeletére a Fémipari Kutató Intézet, a Nehézvegyipari Kutató Intézet Korróziós Osztálya, a Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszéke, a Rákosi Mátyás Művek és más nagyszámú szakemberekből megalakult

a Korrozióvédelmi és Fémfelülkezelési Tanácsadó Szolgálat

Budapest, V., Guszev-u. 11. (Alumínium Tanműhely) Telefon: 180-085, 181-479

A Tanácsadó Szolgálat *díjmentesen* nyujt felvilágosítást üzemeinknek a korrozió elleni védekezés és a fémfelülkezelés területén:

rozsdásodás megakadályozása, alumínium és színesfémek korróziója elleni védekezés, színesfémek pótlása, fémbevonatok, galvanizálás, rozsdamentesítő festés, minium helyettesítése, könnyűfémek festése, foszfátozás és pótlás, egyéb felületi kezelések és kikészítések stb. kérdésében.

A Tanácsadó Szolgálat a Korróziós Figyelő Szolgálattal együtt szovjet és cseh példa nyomán feltérképezi az ország korróziós állapotát: a kutatási eredmények széleskörű bevezetése és a korrozió elleni küzdelem megszervezése céljából.

A kutatás és az ipar szocilista együttműködésével küzdjünk az évi 450 millió forint korróziós kárunk csökkentéséért!

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (608) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelent: 1300 példányban.

Pályázati felhívás

A Műszaki Fejlesztési Hivatal 30.000 Ft-os pályázatot hirdet hazai anyagokból gyártható, a jelenleginél 100%-kal nagyobb teljesítőképességű szárazelemek gyártására.

Pályázati feltételek a következők:

1. Az MNOSZ 95., 96., 97., 98. számú szabványokban meghatározott szárazelemek teljesítménye 100%-kal emelkedjék, azaz a térfogategységre eső teljesítmény a jelenlegi szabványértékeknek a kétszerese legyen.
2. Hazai anyagokból való előállítása, importcikk mennyisége a legminimálisabb legyen.
3. Kidolgozandó a nagyteljesítményű szárazelem gyártási eljárása és részletes leírása (a felhasznált nyersanyag, alkatrészek mennyisége, esetleges keverékek összetétele, gyártásműveletének sorrendje, stb.).
4. Kidolgozandó a szabvány szerinti, de nagyteljesítményű elemtípus teljes előkalkulációja.
5. Az 1—4. pont alapján elkészített nagyteljesítményű elemtípus mintáját három azonos példányban kell benyujtani.

A pályázat benyujtási határideje: 1952. augusztus 30.

A pályázatokat jeligés, lezárt borítékban „szárazelem pályázat" felírással, a mintapéldányokat szintén jeligével ellátva — úgy csomagolva, hogy tárolás és kezelés közben tartalmuk meg ne sérülhessen — kell a Műszaki Fejlesztési Hivatalhoz (Bp., V., Nádor-u. 7.) benyujtani. A pályázati borítékban elhelyezett külön lezárt borítékban kell a pályázónak a nevét és címét közölni.

A beérkező pályamunkákat szakértő bizottság fogja felbontani és áttanulmányozni, valamint az élettartam stb. vizsgálatok elvégzése alapján elbírálni. A bizottság az Országos Tervhivatal, Műszaki Egyetem, Posta Kísérleti Állomás, Távközlési Kutató Intézet, Akkumulátor Vállalat szakértőiből fog állani.

Pályázati díjak a következők:

I. díj	15.000.— Ft
II. díj	10.000.— Ft
III. díj	5.000.— Ft

Eredménytelen pályázatok esetén a pályadíjak nem kerülnek kiosztásra. A pályázatok eredményességének figyelembevételével fenntartjuk a jogot, hogy egyes pályadíjakat megosszunk, vagy a többi terhére felemeljünk. Elfogadott gyakorlati megvalósításra került és díjazott pályázatok találmányi, illetve újítási jeligére a vonatkozó törvényes rendelkezések az irányadók.

Budapest, 1952. január 14.

Műszaki Fejlesztési Hivatal

A borító 4. oldalán közölt kémiai szakkönyvek jegyzékének folytatása:

Fridman, R. Ja.: Az illatszerek technológiája.
Tehnologija parfjumerii. M. 1949. Piscsepromizdat, 468 p. 65 ábr.

Snajdman L. O.: A szintetikus aszkorbinsav gyártása. (Vitamin C.)
Proizvodsztvo szinteticseszkoj aszkorbinovoj kiszlotü. (Vitamin C.) M. 1948. Piscsepromizdat, 228 p. 57 ábr.

Smuk A. A.: A dohány és a mahorka kémiája. (Főiskolai tankönyv.)
Himija tabaka i mahorki. M. 1948 Piscsepromizdat, 577 p. 46 ábr.

Smuk A. A. és mások: A nikotin és citromsav előállítása mahorka nyersanyagból.
Proizvodsztvo nikotina i limonoj kiszlotü iz mahorocsnoj szürja. M. 1948. Piscsepromizdat, 284 p. 53 ábr.

Srajner R. és Fjuszon R.: Szerves vegyületek qualitativ analízise.
Szisztematicseszkij kacsesztvennüj analiz organicseszkih szoodinonij. M. 1950. Izd. Inosztr. 370 p.

Jampolszkij A. M.: Fémek oxidálása és foszfatálása.
Okszidirovanie i foszfatirovanie metallov. M.—L. 1950. Masgiz, 85 p. 17 ábr.

A KERÁMIAI- ÉS ÜVEGIPAR,

AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR

számára állandóan szállítunk

legkülönbözőbb fajtájú

MÁZAKAT ÉS FRIKETTEKET

(RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET,

FESTŐANYAGOKAT

ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.

CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok behozatali és kiviteli r.-t.

Praha II. Panská 9.

CSEHSZLOVÁKIA

Ára: 5·— Ft

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége szovjet könyv- és folyóiratolvasótermében (Szalay-u. 4. sz.) található kémiai tárgyú szakkönyvek jegyzéke:

Makarov Sz. Z. és **Itkina L. Sz.:** Ipari módszerek a mirabilit (glaubersó) víztelenítésére.
Promüsslennie metodü obezvozsivanija mirabilita.
M.—L. 1946. Izd. AN. 143 p. 79 ábra.

Malin és mások: A kénsav technológiája. (Főiskolai tankönyv.)
Technologija szernoj kiszlotü. M.—L. 1950. Goszhimizdat. 570 p. 254 ábra.

Adatok a hazai kémia történetéhez.
Materiali po isztorii otecsesztvennoj himii.
M.—L. 1950. Izd. AN. 269 p. 20 ábra.

Mendelejev D. I.: Újabb adatok a periodikus rendszer felfedezésének történetéhez.
Novüe materiali po isztorii otkrütija periodicseszkogo zakona. M.—L. 1950. Izd. AN. 145 p. 1 ábra.

Mendelejev D. I.: Művei: XVI. L.—M. 1951. Izd. AN. 480 p.

Mendelejev D. I.: Művei. XVIII. L.—M. 1950. Izd. AN. 640 p.

Mendelejev D. I.: Művei. XIX. M.—L. 1950. Izd. AN. 955 p.

Mendelejev D. I.: Művei. XX. L.—M. 1950. Izd. AN. 591 p.

Mendelejev D. I.: Művei. XXII. L.—M. 1950. Izd. AN. 866 p. 31 ábra.

Mlodzejevszkij A. B.: Termodinamika. (Főiskolai segédkönyv.)
Termodinamika. M. 1948. Ucspedgiz, 183 p. 31 ábra.

608 II. 21. 18 nonp. (10) Szűcs Zoltán

Muszakin A. P.: Kvantitatív analízis példatár. (Főiskolai tankönyv.)
Zadacsnik po kolicseszt'vennomu analizu.
Goszhimizdat. L.—M. 1350. 280 p.

Nazarenko V. A. és **Poluektov N. Sz.:** Ásványok félmikrokémiai analízise.
Polumikrohimicseszkij analíz mineralov i rud.
M.—L. 1950. Goszhimizdat, 190 p. 42 ábra.

Nyekraszov V. V.: A kis szerveskémiai gyakorlatok vezérfonala. (Főiskolai tankönyv.)
Rukovodsztvo k malomu praktikumu po organicseszkoj himii. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 276 p. 11 ábra.
A Szovjetunió Tud. Akadémiájának kémiai intézeteinek és laboratóriumainak tudományos kutató munkái az 1941—1943. évben.
Naucsno isszledovatel'szkie rabotü himicseszkih insztitutov i laboratorij Akademi N. SzSzSzR. M.—L. 1945. Izd. AN. 360 p.

Ormont B F.: Szervetlen anyagok strukturája.
Sztrukturü neorganicseszkih vescsesztv. M.—L. 1950. Gosztehizdat. 968 p. 683 ábra.

Osztrovszkij A. I.: A kenyérgyártás kémiai-technikai ellenőrzése. Tehno himicseszkij kontrol hlebopekarnogo proizvodsztva. M. 1949. Piscsepromizdat, 322 p. 67 ábra.

Ofer V. A.: Kenő és letisztító anyagok és regenerációjuk
Szmazocsnüe materialü i ih regenerácija. M. 1950. 148 p. 56 ábra.

Piotrovszkij K. B.: Lebegyev akadémikus az ipari kaucsukszintézis megalapítója.
Akademik Sz. V. Lebegyev osznovopolozsnik promüsiennogo szinteza, kaucsuka. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 48 p.

Povarin I. G.: Spiritusz bútorlakkok hazai fa-lepárlási nyersanyagokból.
Szpirtovüe mebel'nüe lakki iz otecsesztvennogo leszohimicseszkogo szürja. M. 1949. Koiz, 160 p. 25 ábra.

Poloszin V. A.: Általános kémiai előadási kísérletek.
Lekcionnüe opütü po obscsej himii. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 304 p. 167 ábra.
Falepárlási nyersanyagból készült tömegcikkek.
Proizvodsztvo produktov sirokogo potreblenija na osznove leszohimicseszkogo szürja. M. 1949. Koiz, 27 p. 1 ábra.

Prjanisnyikov N. D.: Szerves kémiai gyakorlat. II. kiadás. (Főiskolai tankönyv.)
Praktikum po organicseszkoj himii. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 245 p. 50 ábra.

Szmirnov A. Sz.: Gázszállítás és tárolás. (Főiskolai tankönyv.)
Transzport i hranenie gaza. M.—L. 1950. Gosztopiehizdat, 329 p. 138 ábra.

Boginszkij Sz. Z.: Adszorpcio és katalizis heterogén felületeken.
Adszorpcija i kataliz na neodnorodnoj poverhnoszti. M. 1950.

Szuszlov B. N.: Porszem és a molekulák között. (A kolloidokról.)
Mezsdu pülinkami i molekulami. M.—L. 1950. Gosztehizdat. 56 p. 21 ábra.

Szavinov V. G.: Karotin és származékainak előállítása.
Karotin (provitamin a) i polucsenie ego preparatov. K. 1948. Izd. AN. 232 p. 4 ábra.
Összegyüjtött munkák III. kötet.
gépek és készülékek.
Szbornik trudov. M.—L. 1951. Goszleszbumizdat, 155 p. 10 ábra.

Szkotnyikov V. A.: Folyadékok palackba öntésére szolgáló gépek és készülékek.
Masinü i priszposzoblenija dlja rozliva zsidkosztej v butülki. M. 1950. Piscsepromizdat. 51 p. 23 ábra.
Szerves magnéziumvegyületek kézikönyve. I. kötet I. rész. II. kötet. 2—5. rész. III. kötet.
Szpravocsnyik po magnijorganicseszkim szoedinenijam. M.—L. 1950. 711 p. Izd. AN.

Szokolov A. V.: A foszfor agrokémiája.
Agrohimija foszfora. M.—L. 1950. Izd. AN. 151 p.

Tananajev N. A: Egyes ionok meghatározása. (Kvalitatív reakciók és szervetlen vegyületek analízise egyes ionok meghatározásával.)
Drobnüj analiz. M.—L. 1950. Goszhimizdat, 248 p. 1 ábra, 2 táblázat.

Tovbin I. M.: Szintetikus mosószerek gyártása.
Proizvodsztvo szinteticseszkih mojuscsih szredsztv. M. 1949. Piscsepromizdat. 108 p. 35 ábra.

Topcsijev A. V.: Szénhidrogének és más szerves vegyületek nitrálása
Nitrovanija uglevodorov i drugih organicseszkih szoedinenija. M.—L. 1949. Izd. AN. 252 p.

Turubiner I. K. és **Ippic M. D.:** A sűrűségmérés technikája.
Tehnika izmerenija plotnoszti. M. 1949. Mashgiz. 128 p. 39 ábra.
Hármas rendszer fizikai-kémiai tulajdonságai.
Fiziko-himicseszkie szvojsztva trojnoj szisztomi. M.—L. 1949. Izd. AN. 220 p. 100 ábra.

Florinszkij A. V.: Tökéletesített laboratóriumi felszerelés.
Uszoversensztvovannaja laboratornaja apparatura.
M. 1950. Szelhozgiz, 44 p. 33 ábra.

Hvala A.: Vegyi segédanyagok a textiliparban.
Himicseszkie vszpomogatelnüe vescseszty promüslennoszti.
M.—L. 1948. Gizlegprom. 494 p. 131 ábra.

Satestejn A. I.: Savak és bázisok elmélete. (Történelme és jelen állása.)
Teorija kiszlot i osznovanij. M.—L. 1949. Goszhimizdat. 315 p. 33 ábra.

Epstejn A. M.: Alumíniumgyárak elektrolízist kezelő munkása. (Alapfokú tankönyv.)
Elektroliznik aljuminievüh zavodov. Sz. M. 1950. Metallurgizdat. 190 p. 29 ábra.

Alekszejev V. N.: Kémiai analízis. (Tankönyv nem vegyészeti technikumok számára.)
Kursz analiticseszkoj himii. M.—L. 1951. Goszhimizdat. 406 p. 39 ábra.

Benedetti—Pihler A.: Szervetlen mikroanalízis.
Tehnika neorganicseszkogo mikroanaliza. M. 1951. Izd. Inosztr. 295 p. 87 ábra.

Babko A. K. és **Pilipenko A. T.:** Kolorimetriás analízis.
Kolorimetricseszkij analiz. M.—L. 1951. Goszhimizdat. 408 p. 97 ábra.

Vojnovszkij A. B.: Guttapercha.
Guttapercsa. M.—L. 1951. Goszhimizdat. 151 p.

Vorobjev és mások: Fizika-kémiai praktikum. (Főiskolai tankönyv.)
Praktikum po fizicseszkoj himii. M.—L. 1950. Goszhimizdat. 306 p. 166 ábra.

Butt Jl. M. és mások: Szilikát technológia. (Tankönyv technikusok számára.)
Obscsaja tehnologija szilikatov. M. 1950. Promsztrojizdat. 593 p. 223. ábr.
Nagy molekulájú vegyületek. 11. füzet.
Vüszokomolekuljarnüe szoedinenija. M. 1951. Goszhimizdat. 86 p.

Gerszen Ju. Ju.: Szemelvények a szódagyártás történetéből.
Ocserki isztorii proizvodsztva szodi M.—L. 1951. Goszhimizdat. 224 p. 36 ábr.
Hidrokémiai anyagok.
Gidrohimicseszkie materüali. Tom. XIX. M. 1951. Izd. A. N. 145 p. 21 ábr.

Izmalinszkij V. A.: Gyakorlatok a szerves kémia terén. (Főiskolai tankönyv.)
Uprazsnenija po kurszu organicseszkoj himii.
M.—L. 1949. Goszhimizdat. 492 p.

Kuljberg L. M. és mások: Csepp analízis.
Kapelnij analiz. M.—L. 1951. Gosztehizdat. 684 p.

Pik I. S.: Préselt és apró munkára felhasználható műanyagok. (Kézikönyv))
Presszovocsnüe i podelocsnüe plasztícseszkie materialü. M.—L. 1951. Goszhimizdat. 214 p. 11 ábr.
Vegyifolyamatok és módszerek a szerves vegyületek tanulmányozására.
Reakcii i metodü isszledovanija organicseszkih szoedinenij. M.—L. 1951. Goszhimizdat. 310 p. 12 ábr.

Rozengart M. I: A laboratóriumi lepárlás és a rektifikálás technikája.
Tehnika laboratornoj peregonki i rektifikacii. M.—L. 1951. Goszhimizdat. 149 p. 84 ábr.
A szintetikus benzin.
Szintez motornogo topliva. M. 1951. Izd. Inosztr. 262 p. 100 ábr.

Sztefenszon M.: Baktériumok metabolizmusa.
Metabolizm bakterij. M. 1951. Izd. Inosztr. 448 p. 69 ábr.

Szuszlov G. K.: Elméleti mechanika. (Főiskolai tankönyv.)
Teoreticseszkaja mehanika. M.—L. 1946. Ogiz, 654 p.

Horszil L.: Azeotrop keverékek táblázatai.
Tablicü azeotropnüh szmeszej. M. 1951. Izd. Inosztr. 291 p.

Magyar Kémikusok Lapja

5

MKL. VII. ÉVFOLYAM 5. SZÁM 129—161 OLDAL. BUDAPEST, 1952. MÁJUS

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. *Valkó Endre:* Mit várunk a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségének közgyűlésétől? 129
2. Hozzászólások dr. Polinszky Károly: Tudományos kutatás és vegyészképzés vegyiparunk szolgálatában a veszprémi tapasztalatok alapján című előadáshoz 130
3. *Bordás Sándor:* Foglalkozási eredetű mérgezések és azok elhárítása 136
4. *Fodor Gábor:* A kortizon kémiája 143
5. *Krámli András:* Adatok a D_3 vitamin kérdéséhez 148
6. *Tuzson Pál:* Növényi szteroidok 150
7. *Borsodi Lóránt:* Fémek ragasztása műgyantákkal 154
8. *Szarvas Pál:* A „Szervetlen Kémiai Praktikum" jelentősége vegyészképzésünkben 158
9. Könyvismertetés 159
10. Műszaki szemle 159

Содержание:

1. Э. Валько: Что мы ожидаем от съезда Союза Обществ Технических Наук и Эстествований 129
2. Примечания к докладу К. Полинского 130
3. Ш. Бордаш: Отравления профессионального исхождения и их устранение 136
4. Г. Фодор: Химия кортизона 143
5. А. Крамли: Данные к вопросу витамина $Д_3$ 148
6. П. Тужон: Растительные стероиды 150
7. Л. Боршоды: Клеивание металлов пластмассами 154
8. П. Сарваш: Значение книги „Практикум по неорганической химии" в образовании наших химиков 158
9. Библиография 159
10. Технический обзор 159

Inhalt:

1. *Andreas Valkó:* Was von der Generalversammlung des Bundes der Technischen und Naturwissenschaftlichen Vereins erwartet wird 129
2. Äusserungen zu dem Vortrag von Dr. Karl Polinszky 130
3. *Alexander Bordás:* Berufsvergiftungen und ihre Abwehr. 143
4. *Gabriel Fodor:* Die Chemie des Cortisons 148
5. *Andreas Kramli:* Mitteilungen zur Frage des D_3-Vitamins 150
6. *Paul Tuzson:* Pflanzen-Steroide 154
7. *Roland Borsodi:* Das Kleben von Metallen mit Kunstharzen 158
8. *Paul Szarvas:* Die Bedeutung des anorganisch-chemischen Praktikums in der Chemiker-Ausbildung 158
9. Buchbesprechungen 159
10. Technische Rundschau 159

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.

Megjelenik havonta.

Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.

Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

VII. évfolyam, 5. szám. 1952. május 5.

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

Mit várunk a MTESz közgyűlésétől?*

VALKÓ ENDRE

Tudományos egyesületeinknek az utóbbi években végbement ugrásszerű fejlődése nem egyszerű mennyiségi növekedés. Jelentőségét nem lehet csupán például azzal lemérni, hogy az egyesületekben állandóan dolgozó aktív tagok száma, alig több, mint egy év alatt, kereken kétszeresére emelkedett.

Egyesületeink fejlődése: minőségi változás, amelyet leginkább azzal jellemezhetünk, hogy a tudományos egyesületekben végzett társadalmi munka igazi *mozgalommá* vált, a műszaki értelmiség, a tudományos munkások, a fizikai dolgozók legjobbjainak egyre szélesedő mozgalmává.

Ennek a mozgalomnak egyik alapja a szakmának az a szeretete, amely annyira jellemző műszaki embereinkre, tudományos dolgozóinkra. De egyedül a szakma szeretetével nem tudnók megmagyarázni azt, hogy míg felszabadulásunk előtt az akkori egyesületeket csupán néhányszáz szakember szűk köre ismerte, ma sokezerre rúg az egyesületek életében aktívan részvevők száma. Másik alapja, előfeltétele ennek a mozgalomnak az, hogy műszaki értelmiségünk, tudományos értelmiségünk zömében ma már szilárdan ott áll munkásosztályunk oldalán, szakembereink magukénak érzik népi demokráciánk célkitűzéseit, népgazdaságunk fejlődésének, műszaki-tudományos színvonalunk emelésének ügyét.

Ez a mozgalom azonban nem magától bontakozott ki, hanem Pártunk és kormányunk állandó támogatásával, az Egyesületek vezetőinek kitartó szervező munkája, az egyesületek legjobb tagjainak lelkes odaadása, áldozatkészsége révén.

Milyen típusú emberek azok, akik részt vesznek ebben a mozgalomban?

Olyan emberek, akik valóságos szenvedéllyel foglalkoznak szakmai problémákkal, lelkesedéssel tanulmányozzák a Szovjetunió tudományos eredményeit, akik egy-egy érdekes előadás után még órákig folytatják az izgalmas vitát. De ugyanakkor olyan emberek ezek, akik tudatában vannak annak, hogy mindez nem csupán az ő ismereteiket gyarapítja, egyéni fejlődésüket segíti, hanem országunk, egész dolgozó népünk ügyét szolgálja. Így fonódik össze az egyesületi munkában, szakembereink legjobbjainál a technika, a tudomány szeretetével a népnek, a hazának a szeretete.

A példák bőséges tömegét sorolhatnók fel az egyesületek életéből, annak bemutatására, hogy a különböző területeken működő mérnökök, technikusok, asztalosok, szakmunkások és mérnök-tanárok társadalmi összefogása mint lendíti előre technikai fejlődésünket, mint tágítja széles rétegeknek szakmai, sőt politikai látókörét.

Az Energiagazdálkodási Tudományos Egyesületben mintegy 60 munkabizottság dolgozik rendszeresen. Ezeknek egyike kidolgozta nagy vonalakban tízéves villamosítási tervünk alapvető kérdéseit. A Gépipari Tudományos Egyesület emlékezetes ankétja, amelyen Nyikityin professzor, a nálunk járt szovjet tudós által átadott tapasztalatokat és szakmai tanácsait vitatták meg szakembereink, valósággal forradalmi hatású volt hegesztési technikánk fejlődésében. Hasonló fellendülést indított el a Bányászati és Kohászati Egyesület előadássorozata a ciklikus munkaszervezésről. Egyesületeink kezdeményezésének és kitartó munkájának eredménye, hogy a Mérnöki Továbbképző Intézet a mult évben ismét megindulhatott.

Műszaki értelmiségünk szenvedélyes érdeklődése a technika kérdéseivel szemben, egyre növekvő öntudata, a népi demokrácia iránti szeretete egyben hatalmas tartaléka fejlődésünknek.

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége közgyűlésének feladata: mérlegre tenni, hogyan gazdálkodtunk ezzel a tartalékkal. Megvizsgálni, hogyan szolgálták a tudományos egyesületek népi demokráciánk erősödését. Alapos bírálat alá venni az egyesületek kétéves munkáját és gondos elemzés után kitűzni a jövő feladatait. Ezeket a feladatokat rohamosan fejlődő népgazdaságunk, iparunk legfontosabb problémái kell, hogy megszabják. Megszabják feladatainkat nemcsak az egyesületi tematika megválasztásában, a konkrét műszaki tudományos munkában, de megszabják a propaganda és legfőképpen a szervezés terén is.

Feladataink kitűzésénél nem szabad csupán eredményeinkből, sikereinkből kiindulnunk. Ha valóban kritikailag kívánjuk értékelni munkánkat, a kirívó hiányosságokat is kell látnunk, azokat az egyesületi teendőket, amelyeket eddig nem, vagy csak részben végeztünk el.

És nem tárgyalhatjuk egyesületeink problémáit elszakítva népgazdaságunk kérdéseitől. Ellenkezőleg! Éppen ötéves népgazdasági tervünk legfontosabb kérdéseiből, döntő problémáiból kell kiindulnunk, hogy ki tudjuk jelölni műszaki dolgozóink, tudományos szakembereink feladatait, és ezen belül egyesületeink soron levő teendőit.

Egy ilyen kérdés, amelyet közgyűlésünk minden bizonnyal meg fog vitatni, az, hogy mit kell tennünk azért, hogy a tudomány eredményeinek, az élenjáró

* A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége június 7-én és 8-án tartja III. Közgyűlését.

szovjet technika legújabb módszereinek, az elméletileg kidolgozott, a laboratóriumokban kipróbált, sőt egyes üzemekben már bevált új eljárásoknak a gyakorlatban, a termelésben való elterjesztését meg tudjuk gyorsítani. Miért nem halad nagyobb ütemben a gyorsvágás bevezetése akkor, amikor rendelkezésünkre áll ezen a téren a Szovjetunió gazdag tudományos anyaga, mikor köztünk jártak a Szovjetunió kiváló szakemberei és nem hiányoznak ennek a forradalmi új módszernek magyar úttörői sem?

Vagy miért nem használják fel üzemeink még mindig a magas szilárdságú magnéziummal modifikált gömbszemcsés grafitú öntést, holott kutatóintézeteink már évek óta kidolgozták ezt az eljárást, amely a Szovjetunión kívül már például a lengyel népi demokráciában is elterjedt és bevált?

Joggal vetődik fel a kérdés, nem lenne-e feladata tudományos egyesületeinknek úgy irányítani a műszakiak „közvéleményét", olyan légkört teremteni üzemi műszaki értelmiségünk körében, hogy műszaki vezetőink restelkedjenek, ha üzemükben elmaradott termelési módszerekkel dolgoznak? Megtettek-e egyesületeink mindent azért, hogy mérnökeink, technikusaink munkájának elválaszthatatlan része legyen a szovjet szakirodalom állandó tanulmányozása? Milyen munkát végeztek az egyesületek a Sztahanovmozgalom eredményeinek tudományos elemzése és elterjesztése terén? Mit tettek a beruházások terén elérendő megtakarításokért? Minderre választ kell adnia a közgyűlésnek.

Emlékezetes, hogy a MTESZ legutolsó, két évvel ezelőtt megtartott közgyűlése milyen nagy jelentőségű volt egyesületeink további fejlődése szempontjából. Az akkori közgyűlés vitája, Vas Zoltán elvtárs ott elhangzott beszéde nyomán döntően megjavult az egyesületi munka tervszerűsége, úgy, hogy ma már elmondhatjuk, hogy az egyesületek előadásai, munkabizottságai úgyszólván kizárólag a népgazdasági terv, a műszaki fejlesztési terv teljesítése szempontjából lényeges kérdésekkel foglalkoznak.

Hasonló fordulatot várunk a MTESz június 1-én és 8-án megtartandó közgyűlésétől is. Ahogyan a két év előtti közgyűlés szorosabbra fűzte a kapcsolatot az egyesületi munka és a népgazdasági terv között, éppen úgy kell ezévi közgyűlésünknek szorosabbra fűznie az egyesületek és az üzemi termelő munka, az egyesületek és az üzemi műszaki értelmiség kapcsolatát.

Ennek a szoros kapcsolatnak a megteremtése és egyben egyesületeink igazán hatékony közreműködése műszaki fejlődésünk kulcskérdéseinek megoldásában nem képzelhető el másként, mint igazi egyesületi élet kifejlődésével, magukban az üzemekben, elsősorban természetesen a nagyüzemekben. A Szovjetunió tudományos példája világosan utal erre.

Nem lehet kétséges, hogy ezévi közgyűlésünk műszaki értelmiségünk legszélesebb rétegeit fogja mozgósítani az előttünk álló feladatokra, hozzá fog járulni tudományos egyesületeink megerősítéséhez és új, még nagyobb lendületet fog adni egyesületi munkánknak.

Hozzászólások dr. Polinszky Károly: Tudományos kutatás és vegyészképzés vegyiparunk szolgálatában a veszprémi tapasztalatok alapján c. előadásához*

Sz. Volfkovics szovjet akadémikus.

Azok a kérdések, amelyeket az előadó kifejtett, a szovjet emberhez is rendkívül közel állanak. A problémák egy része a Szovjetunióban már több éve megoldódott, másik részük megoldása most van folyamatban. Az előadó által felsoroltakat még egy nagyjelentőségű kérdéssel kívánom kiegészíteni, ez pedig a kollektív komplex tudományos kutatás problémája. Ahhoz, hogy a felmerülő tudományos problémákat gyorsan és eredményesen tudjuk megoldani, kollektív tudományos kutatómunkára van szükség. Egy régi orosz közmondás azt mondja, hogy egy ember egymagában nem tud a harcmezőn csatát vívni. Ez igaz, mert kollektív munkával minden vonalon nagyobb eredményt lehet elérni. A tudományos kutatómunka kollektivizálását nemcsak mechanikus szempontból értem, hanem adott esetben különböző szakmák együttműködését is, például szükség esetén vegyészek és gépészek, vagy vegyészek és geológusok, orvosok stb. együttműködését.

A kutató munka új, kollektív formájának egyik iránya a Szovjetunióban a tudomány és az ipar szoros együttműködése, amikor is az ipar és a tudomány emberei kollektív, közös feladatokat tűznek ki célul, és ezeknek megoldását kollektív munkával igyekeznek elérni. Ez a kollektív tudományos munka többszörösen meggyorsítja az eredmények elérését, és az októberi forradalom után sok tudósunkban támadt aggályt, hogy a kollektív tudományos munka korlátozni fogja az egyéni kezdeményezését, sikerült teljesen eloszlatni. Kiderült, hogy éppen ellenkezőleg, a kollektív munka még nagyobb lehetőségeket teremt egyéni kezdeményezések kifejtésére. Ugyanúgy, mint ahogy a modern haditudományban valamennyi fegyvernem együttműködése hozza meg a gyors győzelmet, a tudományban is az egyes tudományágak szoros együttműködése biztosítja a sikert.

A kollektív munkát természetesen megfelelő munkamegosztással és a munkaerő határozott speciálizálásával kell végezni. Nem olyan emberek nagy tömegére van szükségünk, akik minden szakmában jártasak, hanem olyanokra, akiknek alapos általános elméleti képzettség mellett egy meghatározott szakmában komoly képzettségük és tudásuk van. A Szovjetunióban igen nagy a különbség az egyetemet végzett és a műszaki főiskolákon kiképzett vegyészek között. Az egyetemek tudományos kutatómunkásokat s előadó tanárokat nevelnek, míg a műszaki vegyé-

* Megjelent a Magyar Kémikusok Lapja f. évi 1. számában.

szeti főiskolákról üzemi és tervező mérnökök kerülnek ki. Ezért az egyetemeken csak egy kémiai technológiával foglalkozó tárgyat hallgatnak. Ehhez két hónapos üzemi gyakorlat járul, hogy megismerjék a gyártás folyamatának elvét anélkül, hogy a részletekkel és minden egyes fázissal foglalkoznának. A műszaki főiskolákon már több különböző tárgyat tanulnak, és ezek keretében már a tervezési és az üzemgazdasági kérdéseket is figyelembe veszik. Az üzemi gyakorlat tartama 9—10 hónap, 2—3 részletben; célja a gyártástechnika elsajátítása.

Az egyetemeken a szigorlati dolgozatoknak igen nagy jelentőséget tulajdonítanak, témájuk általában kutató jellegű. Ezzel szemben a technikai főiskolákon a dolgozatok nagyrészt tervezési kérdésekkel foglalkoznak. Természetesen a Szovjetunióban is előfordul, hogy egyetemet végzett vegyész az iparban helyezkedik el, vagy megfordítva. Mindkét típusú iskolában nagy súlyt helyeznek a termékeny, önálló munkára és az erre való nevelésre. Különös figyelmet szentelnek annak, hogy az alkotó munkában bizonyos merészségre szoktassák a hallgatókat, hogy a jól megtanult és bevezetett eljárásokat is önálló szemszögből lássák.

A szakmaválasztással kapcsolatban, amelyre az előadó is kitért, hangsúlyozom a propaganda elsőrendű fontosságát. Szükséges, hogy bizonyos szakmában megfelelő számú specialistát neveljünk. E téren a Szovjetunióban ugyanazok a módszerek, mint Magyarországon, de a propaganda szélesebb körű. Ennek egyik eszköze előadások tartása és egyes témákkal foglalkozó könyvek kiadása, hogy azok révén a hallgatók megismerjék az egyes iparágak perspektiváit, és azt, hogy mit lehet az illető iparágon belül elérni. A másik eszköz az, hogy a felsőbb osztályok tanulói még a középiskolában, a tanév vége felé olyan előadásokat hallgatnak, amelyekben az egyes iparágakat és szakmákat ismertetik. A szovjet egyetemeken minden évben megrendezik például az ú. n. „nyitott kapuk napját": bizonyos napokon, különösen vasárnap, minden egyetemre szabad belépésük van a középiskolák 9—10. osztályú tanulóinak. Ilyenkor tájékozódhatnak arról, hogy mi várja majd őket a főiskolán. Egyes főiskolákon az egyetemi tanév megkezdésekor, az első évfolyam első előadásain, az előadók ismertetik az egyes iparágakban felmerült problémákat, az iparág fontosságát és jelentőségét a népgazdaság számára, továbbá az illető iparág tudományos fejlődési lehetőségét. Ezáltal tisztán és világosan feltárul a hallgatók előtt, hogy miért van ebben az iparágban bizonyos számú specialistára szükség, és milyen jellegű problémák várják őket.

Egy társadalom sem becsülte meg annyira a tudományt és egynek sem volt annyira szüksége a tudományra, mint a szocialista társadalomnak és a kommunizmus építésének. Éppen ezért a szovjet állam óriási segítséget nyujt a tudomány különféle ágainak, és ezek között különösen a vegyészeti tudományágaknak, mert felismerte a vegyészet jelentőségét az általános haladás szempontjából.

Polinszky elvtárs előadása kellő mértékben kiemelte ennek a kérdésnek a jelentőségét és fontosságát: valóban olyan nagyfontosságúnak kell kezelni ezt a kérdést, amint azt az előadó kifejtette.

Dr. G. Rienecker, egyetemi tanár (Rostock, Német Demokratikus Köztársaság):

Nagy érdeklődéssel hallgattam az értékes előadást, és elmondhatom, hogy ezen a téren hasonló problémáink vannak Németországban is. Mi sem vettük teljesen át a régi idők tradicióit, hanem sokat tanácskozunk és tervezünk, hogy eldöntsük, mi lenne a legjobb kiképzési mód. Véleményünk szerint a német ipar mai helyzetében minél szélesebb általános képzettséget kell a hallgatónak adni, mert nem tudhatjuk előre, hogy a gyakorlatban mire lesz szüksége.

Németországban a hallgatóknak tanulmányaik befejeztével tudományos dolgozatot, szigorlati munkát kell készíteniök. Ez az utolsó tanulmányi év legfontosabb munkája. Ennek az az előnye, hogy aki egyszer bebizonyította, hogy egy tudományos problémát önállóan meg tud oldani, az a gyakorlatban is képes lesz önálló munkát végezni.

Nálunk ma aránylag kevés a vegyész, és a gyors utánpótlás érdekében a kiképzés csak négy évig tart. Szeretnénk, ha tanulmányai végén mindenki doktorálna is, ez azonban a tervünk sürgető feladatai miatt most nem lehetséges. Reméljük, hogy az ötéves terv befejezése után ez is megvalósul.

Véleményünk szerint az a részletes technikai kiképzés, amely Magyarországon a felsőbb évfolyamok szakosításának következménye, Németországban nem nagyon fontos. Lényegesebb, hogy vegyészeink alapos általános tudással rendelkezzenek, a speciális szakképzettséget a gyakorlatban szerzik majd meg. Ez természetesen csak a német vegyipar adottságaira érvényes. Más szerkezetű iparnak más utakat kell keresnie.

Csodálattal töltenek el az új veszprémi egyetemről hallottak és a bemutatott képek.

Meggyőződésem, hogy az egyetem és az ipar közötti kapcsolaton kívül igen fontos a nemzetek közötti kapcsolat is, mert így egyik tanulhat a másiktól. Én ebből az oktatás és a kutatómunka szervezésére vonatkozó előadásból nagyon sokat tanultam. Igyekezzünk minél jobban kiépíteni a népi demokráciák közötti kapcsolatot, hogy egymástól tanulva, egymást segítve építhessük a szocializmust.

A. Zmaczynski egyetemi tanár, a gliwicei műszaki főiskola általános kémiai intézetének igazgatója (Varsó).

Tisztelt Kongresszus! Mielőtt hozzászólnék Polinszky elvtárs igen értékes előadásához, üdvözölni szeretném a Kongresszust a Lengyel Technikus és Mérnök Egyesület nevében.

Ruminski elvtárs, a lengyelországi Műszaki Egyesületek Szervezetének elnöke, aki vegyész, és mint a vegyipar minisztere jól ismeri az Önök problémáit, megkért, hogy adjam át a Kongresszusnak az egész lengyel műszaki élet legmelegebb jókívánságait, és eredményes munkát kíván a tanácskozásaikhoz.

Nagy érdeklődéssel hallgattam Polinszky elvtárs előadását. Valamennyi téma, amellyel foglalkozott, igen közelről érinti a lengyel tudományos képzést is, mert ezek a problémák nálunk is időszerűek. Az eddigi kongresszusi munkából és a beszélgetésekből, amelyeket a résztvevőkkel folytattam, arra a következtetésre jutok, hogy az irányvonalak kiválasztása,

az elmélet és a gyakorlat kapcsolata, a tudományos munka megszervezése, a káderek nevelése a legfontosabb problémák, amelyeknek rendszeres megoldása hasonló a mi problémáink megoldásához. Ez természetes is, mivel azonos célok megvalósításáért harcolunk, a mi feladatunk is a szocializmus alapjainak lerakása, és mindketten a marxi-lenini-sztálini tanok elsajátítására törekszünk. Azok az útmutatások, amelyek a Szovjetunió tapasztalatai révén birtokunkba jutnak, egy úton vezetnek bennünket.

Néhány észrevételt szeretnék fűzni az elhangzott kérdésekhez, természetesen a lengyel népi demokráciában adódott tapasztalatokra támaszkodva.

1949-ben és 1950-ben a tudományos oktatás terén nagyvonalú átszervezést hajtottunk végre. A feladat nem volt könnyű, mert nagyon sok kapitalista maradvány akadályozta a munkát, de mégis, a Párt vezetésével és segítségével, tudósaink és műszaki vezetőink helyesen ismerték fel feladatukat, és segítettek munkánk elvégzésében. Az eredményeinket az ez év első felében megtartott Lengyel Tudományos Kongresszuson ismertettük. A feladat nehezén túl vagyunk, de még mindig sok a megoldandó probléma.

Annyira ma már mindenesetre eljutottunk, hogy csak kevés olyan tudományos káderünk van, akik nem értették meg, hogy a tudományos munkában is szükség van a tervezésre. A többség előtt ez már nyilvánvaló, és ennek köszönhető, hogy a tudományos intézetek tematikája alapvetően megváltozott és a nép érdekét szolgálja.

A tudományos kutatók ma már tudják, hogy a tervszerű kutatás nem jelenti azt, hogy el akarják őket vonni a kutatástól. Ellenkezőleg, a tudomány és a gyakorlat összekapcsolása számos érdekes elméleti kérdés megoldására vezetett.

Legfontosabb feladatunk kádereink átnevelése a szocialista építő munkára. Ez hosszadalmas, nehéz munka. Megoldására nevelő munkán kívül a tömegek materialista világszemléletére is szükség van.

Vegyipari kutató intézeteinkben már kifejezésre jut a Szovjetunió tapasztalatainak átvétele, ami kollektív munkára szoktat, és szorosan összekapcsol bennünket az iparral. Minden egyes témát, amelyel a kutatók foglalkozni kívánnak, kiválasztása után az ú. n. Technikai Tanács bírál el. Ott a legkiválóbb kutatók ítélik meg a kiválasztott programm helyességét és időszerűségét. Csak a tanács döntése után kezdődhet meg vagy folytatódhat a munka. Természetes, hogy a kutató intézetek vezetik a munkát, a tervező intézetek közreműködésével, egészen a gyártásig. A kutatást csak akkor tekinthetjük befejezettnek, amikor a kutató vagy tervező átadja a gyártástechnológiát, az analitikai módszereket, továbbá az egészségügyi és a munkabiztonsági előírásokat.

Jó eredménnyel járnak a termelési értekezletek is. A termelési értekezleten nem a tudományos kérdéseket tárgyalják meg, hanem az osztályvezető a következő tervfeladatokról, a munkaerőkérdésekről és anyagi lehetőségekről, a fontossági sorrendről tájékoztatja a munkatársakat, és mindezekhez a kérdésekhez hozzászól valamennyi munkatárs. Ilyenkor értékelik ki az elmult időszak eredményeit is, ami a hibák feltárására és jövőbeli kiküszöbölésére vezet. Ezenkívül felajánlások hangzanak el, ami elősegíti a szocialista munkaverseny kifejlődését. Ezek a problémák nemcsak az ipart és a kutatóintézeteket foglalkoztatják, hanem a mérnökegyesületek is egyre jobban bekapcsolódnak a megoldásukba.

Meggyőződésem, hogy becsületes munkával, a Szovjetunió tapasztalataival, műszaki értelmiségünk és technikusaink segítségével komoly eredményeket fogunk elérni, és a többi népi demokráciával együttműködve idő előtt és sikeresen teljesíthetjük a lengyel hatéves tervet és a magyar ötéves tervet is. Ezek a tervek a béke és a haladás ügyét szolgálják, tehát győzni fognak.

R. Ripan, a Kolozsvári Egyetem rektora:

A Román Tudományos Akadémia és a Mérnök Szakszervezet nevében köszöntöm a Kongresszust. A Kongresszus, amelynek számos részvevője van, és amelynek élén a világ leghaladóbb tudományát képviselő szovjet elvtársak dolgoznak velünk együtt, nagy előhaladást jelent a világ népeinek békeharcában. A román népi köztársaságban a dolgozó nép, élén a Párttal, megteremtette a kutatás anyagi és szellemi feltételeit, és ezzel olyan lehetőséget biztosított, amellyel a nép érdekét és a béke ügyét szolgálja.

A mi legújabb kutatásaink alapján új tartalmat kapott a munka, és megismertük a marxizmus-leninizmus alapjait. A kémiai tudományokban és az országunkban folyó kutatások során mindig országunk gyakorlati törvényeit vesszük figyelembe, amelyekben a szocializmus építésének törvényei tükröződnek, és amelyek az állami szervekben nyernek legteljesebb kifejezést.

A román nép életében a történelem során először létesítettek olyan kapcsolatot, amely valóban élő kötelék a tudomány emberei, a tudományos kutatók, illetve az üzemek újítói, dolgozói között. Mind a vegyészek, mind az ipar dolgozói állandóan a Szovjetunió gazdag tapasztalataiból merítenek, és annak nyomán haladnak.

Nagyon jól tudjuk és világossá vált előttünk, hogy a marxista tudományok tanulmányozását mindig szem előtt kell tartanunk. Éppen ezért fokozott figyelemmel kísérjük a Szovjet Tudományos Akadémia keretén belül folyó tudományos életet, pl. a legutóbbi időkben a rezonancia elméletével kapcsolatos vitákat.

Polinszky elvtárs rendkívül értékes előadásában megtaláltam a legtöbb román problémát. Nálunk is ugyanazok a nehézségek merültek fel, mint amelyekről az előadó beszélt, és éppen ezért ez a kongresszus számomra, mint — azt hiszem — mindenki számára, jó iskola, amelyben megtanulhatjuk a mindenütt felmerülő nehézségek kiküszöbölésének módját. Hazaérve mindenütt el fogom mondani az itt hallottakat, hogy mi is tovább tanuljunk és a tapasztalatokat hasznunkra fordítsuk.

Le kell szögezni, hogy a kongresszus megtartásával egy időben az egész világon folyik a békéért való harc. Ezen a kongresszuson, amelyen a román népet képviselem, a román és a magyar nép barátságát még jobban megalapozzuk, hogy együtt vegyünk részt a békeharcban. Meggyőződésünk, hogy ennek a harcnak győzedelmeskednie kell, mert élén a dicsőséges szovjet hadsereg, annak élén pedig Sztálin elvtárs áll.

Dr. K. Frankisek kutatóintézeti igazgató (Ustá nad Labem, Csehszlovákia):

Néhány szóval szeretném ismertetni a tudományos kutatás szervezésének módját a demokratikus Csehszlovákiában. 1945-ben, miután a dicsőséges szovjet hadsereg felszabadította hazánkat, a tudományos kutatás igen nehéz helyzetben volt, mivel a hatesztendős fasiszta uralom mindent lerombolt. Az egyetemek bezárása hat év alatt igen nagy hiányt okozott műszaki káderekben, azonkívül a gyárak részben nem működtek, részben elpusztultak, illetve a berendezések teljesen el voltak hanyagolva. Ezenfelül még küzdeni kellett a fennmaradt reakciós törekvések ellen. A kutatásban és az újjáépítésben a harc nem volt olyan intenzív, mint a politikai és gazdasági vonalon való megerősödésért és kiszélesítésért folyó küzdelem. Ezért a kutatás gyakran elszakadt az ipartól és teljesen elszigetelt kérdésekkel foglalkozott, ahelyett, hogy elsősorban közvetlenül a nehéziparral, másodsorban a kémiai alapanyagok iparával foglalkozott volna.

Csak 1948-ban, amikor hozzákezdtünk a szocializmus gyorsított ütemben való építéséhez, indult meg az út kiépítése a sikeres kutatás felé, amely ma hivatása magaslatán áll.

Elsősorban megalapítottuk a kutatási és műszaki fejlesztési központot. E legfelsőbb szerv feladata a szervezési munkák és az egyes iparágak kérdéseinek koordinálása. Ezenkívül kormányunk 7 alapvető kutatóintézetet alapított, amelyek a leglényegesebb kutatási kérdésekkel foglalkoznak.

Csehszlovákiában többféle típusú kutatómunka folyik. Elsősorban a főiskolák mellett folyik kutatás, ezenkívül vannak központi kutatóintézeteink, amelyek alapvető kérdésekkel foglalkoznak és gyártási kutató intézetek, amelyek közvetlen kapcsolatban állnak a gyártási problémákkal. A nagyüzemek mellett speciális kutatóintézetek működnek a helyi gyári problémák megoldására. Így pl. a vegyipari minisztérium körébe 7 kutatóintézet tartozik, és az egész országban kb. ezer ember foglalkozik kémiai kutatással. A kutatási tervek készítésénél célszerűnek látszott két osztályba sorolni a kutatási feladatokat, éspedig alapvetően fontos és másodsorban fontos feladatokra. Ezáltal meg tudjuk akadályozni a munkaerők szétforgácsolódását.

Munkánk során általában azt tapasztaltuk, hogy ott érjük el a legjobb eredményeket, ahol intenzív kollektív munkát végzünk, és eredményesen alkalmazzuk az önkritika és a kritika fegyverét.

Az ipari kutatóintézetek eddigi munkája során kiderült, hogy azt célszerű szűk területre specializálni. Ez azzal az előnnyel is jár, hogy gyorsan növekednek a specializált káderek.

Mivel Magyarországon a csehszlovákiaiakhoz hasonló problémák adódnak, célszerű lenne, ha módunk lenne a fejlődés menetét az elkövetkező időben összehasonlítani. Remélem, hogy ilyen összehasonlításra gyakrabban nyílik majd alkalom, ami mindkét ország számára eredményeket fog hozni.

Blikle Tibor egyetemi hallgató (Veszprém):

Az egyetemek valamely szakára felvételre jelentkezők eddig általában nem nagyon voltak tisztában azzal, hogy tulajdonképpen mit is fognak tanulni és sokszor sajátmaguknak sem tudtak volna választ adni, miért választották éppen ezt a szakot. A középiskolákban rendszerint nem végeztek erre vonatkozó felvilágosító munkát, és az egyetemen sokszor sok időbe telt, amíg egyesek rádöbbentek, hogy tulajdonképpen nem ide akartak jönni, nem ezt akarták tanulni. Jó volna, ha már a középiskolák utolsó két osztályában részletes felvilágosító munka folyna, hogy a középiskolások megismerjék, milyen pályák között választhatnak, hogy azokon belül milyen problémákat kell megoldaniok. Ezt ki lehetne terjeszteni a szakérettségi vonalára is, különösen azokra a káderekre nézve, akik szeretnének továbbtanulni, és akik alkalmasak is erre.

Az egyetemeken általában, mint a veszprémin is, található egy elég komoly réteg, amely korábban is foglalkozott már a szakmájával, mert erre a hivatásérzeten felül lehetősége is volt. Ez a réteg könnyen elsajátítja az anyagot és végeredményben pihen az előadások alatt, mivel érti a tárgyat; keveset tanul, és nincs meg a lehetősége, hogy az előadottakon kívül többet is tanuljon. Ezzel kapcsolatban komolyan meg kellene szervezni a hallgatók szakmai továbbfejlődésének lehetőségét. Különösen fontos lenne ez a harmad- és negyedéveseknek olymódon, hogy azoknak, akik előbbre vannak a fejlődésben, külön feladatokat adnának, hogy már az egyetemi évek alatt önálló problémák megoldására nevelnék legalább a hallgatók egy részét.

Kováts Gábor, a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet h. igazgatója:

Amikor a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet nevében megköszönöm Polinszky elvtárs előadását, fel kell hívnom a figyelmet arra, hogy menyire szükséges, hogy az elhangzottak ne csak a kongresszus előtt elhangzott szavak maradjanak, hanem tudomásul vegyék mindazok a vezető szervek is, amelyeknek befolyása az ipari kutatásban feltétlenül érezhető.

A kutatóintézetek legutóbbi átrendezése, amint Polinszky elvtárs is megállapította, elszigetelődésre vezet. Nincs kellő lehetőség az egyes kutatóintézetek munkája közötti kooperációra. A tapasztalatcsere és az együttműködés az egyes intézetekben dolgozó munkatársak között baráti vagy egyéb ismeretségen alapul, és csakis személyes természetű kapcsolatokra vezethető vissza.

Polinszky elvtárs felhívta a figyelmet arra, hogy az egyes iparági főosztályokba való besorolás a szakmai sovinizmus veszélyét hárította a kutatóintézetekre. Az egyes termelési vezető szervek, a távlati tervek megvalósításának rovására, napi és olyan problémákat igyekeztek megoldani, amelyek kis üzemi laboratóriumokban is megoldhatók. Ez nem helyes, hiszen a kutató intézetek napi rezsije akkora, hogy azt ezek a kisebb, egy-két hónapos kutatási témák nem bírják el. Anyagilag is indokolt és szorgalmazni kell, hogy azt a bizonyos laboratóriumi hálózatot minden iparágban minél előbb és tökéletesebben szervezzék meg.

Polinszky elvtárs részletesen foglalkozott a tudományos kutatás tervezésének kérdésével is. Említette

azt az idegenkedést, amit a kutatók a tervezéssel szemben tanusítottak, különösen az első időben, 1949-ben. Meg kell állapítani, hogy javul a kutatási munka tervezésének a módszere. A Nehézvegyipari Kutató Intézet 1952. évi kutatási terve igen körültekintő, alapos és tervszerű munkára vall. Ezeket a módszereket tapasztalatcsere útján vagy rendeleti úton kellene meghonosítani a többi intézetnél is, természetesen alkalmazva az intézet különleges viszonyaira, méreteire, kutatási profiljára és az intézet munkaterületére.

E téren feltétlenül számolnunk kell a tervezési bürokrácia veszélyével. Ez akkor fenyeget, ha a tervet, a papíron leszögezett keretszámokat, a kutatási témákat, e témák egyes fázisait, a határidőket mereven kezeljük, és a tervek legutolsó betűjéhez is ragaszkodunk. A kutatási munka természete rugalmasságot kíván. A megindított kutatás bizonyos időben olyan irányt vehet, amelyben tovább nem érdemes kutatni, vagy elérkezhet egy olyan ponthoz, ahol a kutatás elágazik, és új problémák adódnak, amelyeknek megoldása a régi szűk keretbe nem fér bele. Ilyen esetekben a terv módosításának, a létszámkeret növelésének, csökkentésének szükségessége, és az ezekkel járó adminisztrációs jellegű nehézségek a kutatási munkában zavarokat okozhatnak, hátránnyal járhatnak.

Polinszky elvtárs beszámolójában érintette a kísérleti üzemek kérdését is. Ebben a kérdésben nem értek vele egyet. Nem lehet általánosságban és mechanikusan leszögezni azt, hogy a kísérleti üzemet az után építhetjük fel, miután a laboratóriumban kis méretekben vagy lombikban a problémát teljesen megoldottuk. Minden ilyen kérdés felmerülése alkalmával feltétlenül meg kell vizsgálni, milyen jellegű folyamatról, milyen jellegű műveletről vagy vegyipari problémáról van szó. Vannak olyan kérdések, amelyeket semmi szín alatt sem tudnak laboratóriumi körülmények között megoldani vagy eldönteni, mert a gyártás szempontjait kell figyelembe venni, és ezeknek az iparág problémáiban döntő szerepük lehet. El tudok képzelni olyan kutatási feladatot, amelyet laboratóriumi előkísérletek nélkül közvetlenül lehet kísérleti üzembe átvinni, nem is szólva azokról az elemi problémákról, amikor a kutatás jellege inkább gépészeti kutatásokra tolódik át, amikor maga a készülék képezi a kutatás tárgyát. Itt van például a hiperszorpció kérdése. Ha a gépészeti problémákat, a szén továbbítását, a szén regenerálását nem oldjuk meg, akkor a kérdést sem oldottuk meg.

Fabuss Béla, a Budapesti Műszaki Egyetem adjunktusa:

Polinszky elvtárs említette az egyes tudományos és kutató intézetek együttműködésének és koordinációjának kérdését. Példaképpen megemlítette, hogy egyszerre tíz helyen kezdtek foglalkozni a desztillációval. Fel szeretném vetni azt a kérdést, hogy bizonyos esetekben helyes lenne, ha csak egy kutató intézet foglalkoznék az általános kémiai eljárásokkal, nem specializált kémiai problémákkal. Nem volna-e célszerű, ha nem tíz helyen foglalkoznának ezekkel a témákkal, és nem tíz helyen vennék igénybe a kádereket, hanem központi kutató intézet létesülne, amelynek ezekkel a különleges kémiai eljárásokkal való foglalkozás lenne a feladata, és ez a kutató intézet a többi kutató intézet rendelkezésére állna ilyen kérdésekben, kezdve az alapvető kémiai-fizikai mérésektől egészen a félüzemi kísérletekig.

Halász Aurél, a veszprémi Vegyipari Egyetem docense:

Engedjék meg, hogy bizonyos mértékben szakmai sovinizmusból a veszprémi műszaki egyetem gépészeti oktatásával foglalkozzam. Köszönetet kell itt mondanom az egyetem vezetőségének, elsősorban Polinszky elvtársnak, aki lehetővé tette, hogy a géptan tanszéknek az egyetem megindulását rövidesen követő felállítása révén kellő mértékben tudjuk biztosítani a nehézvegyipari mérnökök gépészeti kiképzését. Ez bizonyos feladatokat ró ránk. Polinszky elvtárs előadásában többször említette a géptan tanszék munkáját. Mi kellő önkritikával kívánunk élni, és meg kell jegyeznünk, hogy ez a munka közel sem olyan mértékű, mint amit az ipar követelhet. Ezért feladatul tűztük ki, hogy megszüntessük azt a bizonyos mértékig lehetetlen állapotot, amelyet a gépészeti tárgyak oktatásának öncélú beállítása teremtett. Véleményünk szerint az üzembe kerülő vegyészmérnököknek nagy szüksége van a gépészeti alapismeretekre. Ezzel úgy tudjuk kellőképpen ellátni, ha teljesen megszüntetjük a tárgyi oktatás öncélúságát. A vegyészeti oktatásnak össze kell kapcsolódnia az ipar követelményeivel. A vegyészoktatással való összekapcsolódást nem külön vegyipari-géptani tanszék felállításával gondoljuk megoldani, mert ezt nem látjuk szükségesnek, hanem egy-egy gépész oktatónak az egyetemen kialakított négy kerettanszék munkájába való bekapcsolásával kívánjuk a gépészeti szakoktatást biztosítani.

Szükségesnek tartjuk a gyakorlati oktatás megerősítését. Helyesen mutatott rá Polinszky elvtárs, hogy az enciklopédikus jellegű oktatást az oktatás színvonala érdekében meg kell szüntetni. A géptannak erős alaptárgynak kell lennie. Gépészeti vonatkozásban is feltétlenül szükséges gyakorlati órákon, később üzemi, kísérleti, laboratóriumi keretekben az erős gyakorlati képzés.

A hallgatók gyakorlati képzésére bevezettük, mivel a tanszemélyzet nem rendelkezik ipari gyakorlattal, hogy félévenként legalább 10 napot kötelesek üzemben tölteni.

Vannak bizonyos szervezési nehézségek, de ez 1—2 éven belül feltétlenül megszűnik. Azokat a feladatokat, amelyeket a kormányzat és az ipar a vegyészmérnök képzés terén gépészeti vonatkozásban elénk tűz, haladéktalanul meg kell oldanunk, és meg vagyok róla győződve, hogy az ehhez szükséges segítségre és támogatásra az egyetem, az ipar és a kerettanszékek vezetői részéről biztosan számíthatunk.

A gépészmérnök oktatás keretében van ugyan a gépészmérnöki karnak vegyipari gépész tagozata a vegyipari gépészek képzésére, de annak anyaga és profilja nincs meghatározva. Kérem a vegyipar vezetőit, segítsenek ezt a kérdést megoldani. Nemrég, a legutóbbi felsőoktatási értekezleten, úgy próbálták a kérdést megfogalmazni, hogy a gépész szakmában

olyan vegyészmérnökökre van szükség, akik okleveles gépészmérnökök is. Erre nincs lehetőség, de ha vegyiparunk vezető szakemberei kellő útmutatást kapnak, akkor a gépészeti oktatásban jelentősen előrehaladunk.

Polinszky Károly válasza a hozzászólásokra:

Tisztelt Kongresszus!

Nem óhajtok minden hozzászólásra külön válaszolni annál kevésbbé, mivel a felszólalók döntő többsége az előadásomban vázolt anyagot egészítette ki konkrét észrevételekkel és javaslatokkal.

Elsősorban megköszönöm Volfkovics akadémikus elvtársnak, hogy rámutatott az előadásból kimaradt és a kutató munkát valóban döntő mértékben előmozdító, sőt talán egyedül eredményes módszerre, a kollektív munka módszerére. Meg kell állapítanom, hogy ezzel itthon is próbálkoztunk, de valójában keveset tettünk annak érdekében, hogy kutató csoportjaink minden tekintetben jól működjenek. Ez valóban olyan láncszem, amelyet sikerrel kell beiktatnunk.

A másik probléma, amit Volfkovics akadémikus elvtárs felvetett, az egyetemen részt vevő hallgatóság önálló munkára való nevelése. Sajnos, meg kell állapítani, hogy ezen a téren ma igen rosszul állunk. Hallgatóinkat az elmúlt 2—3 év alatt annyit támogattuk, hogy most őszinte önkritikával meg kell állapítanunk, hogy mesterségesen elszoktattuk őket az önálló tanulástól. Rossz szervezési formákkal próbálkoztunk. Itt van például mindjárt a tanulókörök rossz emléke. Ezekkel, valamint a túlságos sok támogatással, mankóadással azt értük el, hogy hallgatóink nem szeretnek önállóan tanulni, és a folyamatos egyéni tanulás bevezetése most olyan kérdés, amelyet sürgősen és erélyes kézzel kell megoldanunk.

Ismételten megköszönöm Volfkovics akadémikus elvtárs értékes hozzászólását és értékes szempontjait, és igérem, hogy a még tapasztalható hiányosságok felszámolásával igyekezni fogunk munkánkat ezen a téren is tökéletesbíteni.

Különös örömömre szolgált a lengyel, a csehszlovák és a román népi demokratikus köztársaságok, továbbá a demokratikus német köztársaság kiküldöttének hozzászólása. Értékes tapasztalatok kerültek felszínre, és bizonyos mértékben véleménykülönbségek mutatkoztak, amelyeknek valószínű okát abban látom, hogy országainkban különböző a vegyi kutatás és fejlettség színvonala. Sajnos, az idő előrehaladottságára való tekintettel nincs módom vitába bocsátkozni. De ez is azt bizonyítja, mint az egyébként a mostani vegyészkongresszus kiindulási pontja is volt, hogy módot kell találni a tudományos és ipari kutatás, valamint a felsőoktatás vezetői és az abban részt vevő tudományos munkatársai ilyen irányú tapasztalatainak nemzetközi viszonylatban való kicserélése érdekében, hogy ezeket a lehetőségeket tervszerűen kiépítsük, amint ezt hozzászólásában a cseh elvtárs is felvetette. Meggyőződésem, hogy a jó munka alapja a különböző tudományos intézmények, egyetemi tanszékek szoros együttműködése és kapcsolata. És amint ez szükséges egy országon belül, úgy szükséges és hasznos a népi demokratikus országainkban is. A Szovjetunió segítségével állandóan fejlődhetünk és gazdagíthatjuk tudásunkat, de nem várhatunk mindenben a Szovjetunió támogatására, nekünk is kell keresnünk a megoldásokat, és igyekeznünk kell szerzett tapasztalatainkat továbbadni és kicserélni.

Engedjék meg, hogy a magyar elvtársak hozzászólásával kapcsolatban néhány kérdésre röviden válaszoljak.

Kováts Gáborral nem kívánok vitába szállni. A kísérleti üzemekről nyilvánított véleményemet nem mechanikusan kell alkalmazni. Ebben egyetértek a felszólalóval. De hogy előbb rendszeres kísérleteket kell elvégezni, azt bizonyítja az Ásványolaj Kísérleti Intézet példája, ahol már meg volt a műhely és a nagy beruházás, mielőtt még a kísérleti munkák eljutottak volna abba az állapotba, amely ezt megokolta volna. Természetesen egyetértek a felszólalóval abban, hogy a kísérleti üzemeknek vannak különleges feladatai, például a technológia, a gépészeti berendezés kikísérletezése terén. Egyetértek abban is, hogy vannak dolgok, amelyeket nem lehet laboratóriumi munkával megállapítani, mert az nem nyujt elég támpontot. Ezeket természetesen kísérleti üzemekben kell tisztázni.

Fabuss hozzászólásához csatlakozom, hogy helyes volna az egyes kutató intézetek együttműködése és koordinálása, és szükséges lenne a hasonló munkákon dolgozók közös intézetbe való tömörítése. 5 éves tervünkben megvalósításra is kerül a kémiai kutató intézet felállítása, és ez lesz az a tudományos kutató intézet, amely a Tudományos Akadémia felügyelete alatt fog működni, és hivatva lesz ilyen kérdéseket megoldani.

A mai ülésről leszűrhetjük azt a tanulságot, hogy ilyen értelmű vitalehetőségekre hazánkban is gyakrabban lenne szükség. Utánagondolva az elmúlt 3 évnek, megállapíthatjuk, hogy a múlt évi akadémiai nagyhéten kívül ezekről és hasonló kérdésekről nem beszéltek. Tehát véleményem szerint értékes megállapításként kijelenthetjük, hogy ha az ipari tudományos kutatás és a felsőoktatás kérdését meg akarjuk oldani, akkor kívánatos, hogy minél több széleskörű, magasszínvonalú vitára nyíljék alkalom.

Köszönöm mégegyszer az értékes hozzászólásokat, és remélem, hogy mindenki tudásban gazdagodva hagyja el a helyiséget.

Felhívás olvasóinkhoz!

1952. január hó 1-től kezdve a Tervgazdasági könyvkiadó — erre vonatkozó rendelet értelmében — a Műszaki Lapszemléket nem tudja díjmentesen szétküldeni.

A Magyar Kémikusok Egyesülete és a Műszaki Dokumentációs Központ és Központi Technológiai Könyvtár közös szerkesztésében megjelenő Kémiai Szemle a Magyarországon kapható 11 szovjet, 3 csehszlovák és 1 román vegyészeti folyóirat cikkeinek referátumát tartalmazza. Előfizetési ára egész évre 20 forint.

A Vegyészet, Bőr-, Gumi-, Műanyagipar című lapszemle a Kémiai Szemlében nem referált egyéb külföldi vegyészeti folyóiratok cikkeinek ismertetését közli. Előfizetési ára egész évre 15 forint.

Meg vagyunk győződve arról, hogy a fenti — igen olcsón megállapított — árak nem fogják gátolni olvasóinkat abban, hogy továbbra is tanulmányozzák a munkájukhoz feltétlenül szükséges műszaki irodalom kivonatait.

A Lapszemlék megrendelhetők: Tervgazdasági Könyvkiadó, Budapest, V., Szent István-tér 4. szám, az előfizetési ár egyidejű, postautalványon való beküldése mellett.

Magyar Kémikusok Egyesülete

Foglalkozási eredetű mérgezések és azok elhárítása

BORDÁS SÁNDOR

Az előírástól eltérő, kellő óvintézkedés biztosítása nélkül folytatott munka esetén a dolgozókat különböző jellegű, kisebb-nagyobb jelentőségű egészségkárosodás érheti. Az ártalmak egyik főcsoportját az egyszeri fizikai behatásra hirtelen és váratlanul keletkező, a testi épséget befolyásoló *balesetek* alkotják, míg a másik főcsoportot a különböző fizikai, vegyi és fertőző kóroki tényezők hatására kibontakozó *foglalkozási betegségek* képviselik.

A vegyi ártalmak hatására kifejlődő *foglalkozási mérgezések* jelentősége kétségetkizáróan nagy. A kémiai kutatás kiváló eredményei, valamint a bekövetkező nagymértékű fejlődés a vegyiparban magával hozta az alkalmazott vegyi anyagok számának fokozódó növekedését és ezzel egyre újabb ártalmak lehetőségét. A rohamos fejlődés eredménye az, hogy míg a századforduló táján csupán 30—40 ipari méreg volt közismert, addig a 30-as évek táján közel 1000 és a legutóbbi időben pedig a kézikönyvek már 3000—4000 címszó alatt tárgyalják a gyakorlatilag számbavehető ipari mérgeket.

Tudományos szempontból azokat az anyagokat nevezhetjük *méregnek,* amelyek megfelelő mennyiségben, megfelelő idő alatt, alkalmas módon a szervezetbe hatolva kémiai, fizikokémiai vagy fizikai hatásukkal — kivéve a durva mechanikai hatást — a szervezet életfolyamatait megtámadják és ezzel az egészségi állapotot múlóan, tartósan vagy véglegesen megzavarják. Ebből a meghatározásból nyilvánvaló, hogy abszolut méreg, amely minden körülmények között feltétlenül mérgezést okozna, nincsen és nem is lehet, hiszen a mérgezés kifejlődéséhez számos tényező együttes előfordulása szükséges. A meghatározásból azonban az is következik, hogy nincsen olyan anyag sem, amely adott — kedvezőtlen, célszerütlen — körülmények között ne okozhatna ártalmat, pl. nagymennyiségű konyhasó fogyasztás, túlzásba vitt vízivás, helytelen gyógyszeralkalmazás.

A levont következtetések helyessége és nagy gyakorlati jelentősége a foglalkozási mérgezések területén mutatkozik meg különös súllyal. *Ipari méregnek* általában azokat a nyersanyagokat, mellék- és végtermékeket vagy hulladékokat szokás tekinteni, amelyek előállításuk, felhasználásuk és eltávolításuk során a velük dolgozók egészségét a fentebb vázolt feltételek mellett vegyi-reaktív módon veszélyeztetik. Az előbbi meggondolás alapján azonban nyilvánvaló, hogy az ipari vegyi anyagok általában nem tekinthetők eleve „méreg"-nek, jelenlétük a munkateremben, készülékekben nem jár feltétlenül mérgezéssel, hiszen alkalmas védőberendezések, kellő óvintézkedések segítségével az ártalom kifejlődésének lehetőségei elháríthatók és így kifejezetten mérgezőnek ismert anyaggal is minden jelentősebb egészségkárosodás nélkül végezhető a munka. Másrészt azonban figyelemmel kell lenni arra is, hogy helytelen felhasználási mód, hibás készülék, célszerütlen védőberendezés vagy gondatlan munka következtében veszélytelennek ismert anyag is mérgezés forrásává lehet.

A foglalkozási mérgezések keletkezésével és elhárításával foglalkozó tudomány, az *ipari toxikológia* meglehetősen újkeletű, fiatal tudományág, amelyet számos egyéni probléma jellemez és különböztet meg az orvosi, törvényszéki és egyéb lehetséges méregtantól. A különbség elsősorban a mérgezés előfeltételeinek sajátos voltában, a védekezés és elhárítás különleges lehetőségeiben, valamint abban nyilvánul meg, hogy a problémák döntő orvosi szemlélete mellett a kémiai és üzemtechnikai szempontok is elhanyagolhatatlanul fontosak.

A méreghatás előidézésében a vegyi anyagok *kémiai sajátságai* döntő szerepet játszanak. A nagy reakcióképességű vegyületek az iránttuk érzékeny sejteket súlyosan károsíthatják, pl. ásványi savak, maró lúgok sejtelhalást, arzénhidrogén vörösvértestszétesést okoznak. A specifikus hatású vegyi anyagok kényesebb biokémiai folyamatokat károsítanak, pl. paration a kolinészteráz, a szénmonoxid a hemoglobin működését gátolja. A vegyi szerkezet kisfokú strukturális változása lényegesen módosíthatja a méreghatást, pl. az o-trikrezilfoszfát súlyos ideg- és izomméreg, míg a m- és p-módosulat hatástalan. Paraffinsorozat vegyületeibe klór és bróm, a benzolsorozatba nitro és amino gyök bevitele a toxicitást fokozza és a méreghatást megváltoztatja.

A foglalkozási mérgezések kifejlődésében további fontos tényező a szóbanforgó vegyületek *fizikai tulajdonsága:* halmazállapot, diszperzitás foka, oldódási, párolgási viszonyok, stb. Az atmoszférikus nyomáson, szobahőmérsékleten légnemű anyagok nagy töménységet érhetnek el a dolgozók légterében. A gázok, gőzök molekulárisan diszperz rendszere, az aeroszólok 5 mikronnál kisebb szemcséi zavartalanul juthatnak a tüdő mélyébe. A vízben oldhatatlan vegyületek, mint pl. báriumszulfát, hatástalanok, ezzel szemben a vízben jól oldódó báriumsók heves mérgek. A zsíroldékony vegyületek elsősorban a szervezet lipoidfázisában, a vízoldékony anyagok pedig a szervezet vízfázisában szaporodnak fel és fejtik ki jellegzetes hatásukat.

A várható méreghatás megítélésében jelentős körülmény az, hogy a termelő munkában használatos vegyi anyagok általában *nem vegytiszta készítmények,* hanem szennyezve lehetnek toxikus társvegyületekkel, mellék- és bomlástermékekkel. Ezek a társanyagok adott esetben jelentősen fokozhatják a méreghatást, mint azt pl. a tetranitrotoluol, triklóretilén esetében feltételezik. Számos gyári készítmény, pl. oldószerkeverékek, a legkülönbözőbb összetételben, redőnév alatt kerülhet forgalomba és így nem biztosítható a szükséges tájékozódás az egészséget fenyegető veszélyről.

Üzemi körülmények között *a méreg behatolása* a dolgozó szervezetébe általában a külvilággal érint-

* Közlemény az Országos Munkaegészségügyi Intézetből. (Igazgató: dr. Timár Miklós.)

kező testfelszíneken: a bőrön, a külvilággal közvetlen összeköttetésben álló légutakon és szájon át történik. Fontossági sorrendben első helyen a *légutak* jelentőségét kell említeni. Tapasztalat szerint a foglalkozási eredetű mérgezések túlnyomó többségét a tüdőn keresztül felszívódott vegyi anyagok idézik elő. Ennek egyik oka az, hogy kedvezőtlen üzemi feltételek között igen sokféle anyag juthat gáz, gőz, köd, permet, füst vagy por formájában a levegőbe. A dolgozók a szennyezett levegőből átlagos munkateljesítményt figyelembe véve, napi 8 órai munka alatt mintegy 5—10 m^3-t lélegzenek be. Amennyiben a vegyi anyag molekulárisan diszperz vagy pedig aggregátumai 5 mikronnál kisebbek, akkor a szennyeződés a kiváló felszívódást biztosító, kb. 100 m^2 felületű alveolushámmal lép érintkezésbe, amelyen keresztül diffuzió, oldódás vagy aktív sejttevékenység révén a felszínen áthatol, majd pedig a vér- és nyirokáram segítségével a szervezetben szétoszlik.

A következő felszívódási kapú a dolgozó *bőre*. Munka közben a bőrszennyeződés légnemű, folyékony és szilárd halmazállapotú anyagokkal, részben közvetlenül, részben pedig a munkaruha, különböző eszközök és gépek közvetítésével változó mértékben jöhet létre. A következmény helyileg gyulladásban, elhalásban, szöveti túlburjánzásban vagy pedig a felszívódás után általános méreghatásban nyilvánulhat meg. Ez utóbbit illetően nagyjelentőségű az a körülmény, hogy csupán a zsírban oldódó vegyületek — nagyobbrészt folyadékok, ritkábban gázok és szilárd anyagok — szívódnak fel a bőrön keresztül, míg a vízoldékonyak számára az ép bőr általában átjárhatatlan.

A *szájon át* történő méregbehatolására az üzemi feltételek között rendszerint kevés a lehetőség. Figyelembe kell venni azonban azt, hogy a belélegzett levegővel az anyagok egy része a száj és garat nyálkahártyáján fennakadhat, a tüdőből pedig a csillószőrök kifelé irányuló mozgása, felköhögés következtében a szájba kerül, majd pedig a nyállal lenyelve, a gyomor-bélrendszerben szívódik fel. Ezenfelül az ajakról, bajuszról, szennyezett kézzel végzett táplálkozás, dohányzás esetén is mérgező anyagok juthatnak a szervezetbe.

Az üzemi munka folyamán általában *kevert méregfelszívódás* lehetőségével kell számolni, vagyis egyidőben, egymás mellett, változó mértékben szerepelhet az összes lehetőség. Részben ebből a körülményből származik, hogy a dolgozó szervezetébe bejutott vagy potenciálisan bejutható *méreg mennyiségi meghatározása* a legnagyobb nehézségekbe ütközik. További nehézséget jelent ebben a tekintetben az, hogy a sajátos viszonyok következtében mind a méregbehatás mértéke és az expozíció időtartama, mind pedig a mérgező anyagok váltakozása vagy éppen együttes előfordulása széles határok között ingadozhatik. Míg a kísérletes méregtan a toxicitás mértékét az eltűrhető mennyiség (dosis tolerata), illetve a mérgező adag (dosis toxica) meghatározásával általában kifogástalanul jellemezni tudja, addig a foglalkozási méregtan a veszélytelen munka körülhatárolására kénytelen a munkatér levegőjében *maximálisan megengedhető méregmennyiség* megadásával megelégedni. Ezek az értékek — melyeknek meghatározása a dolgozók gondos és rendszeres klinikai vizsgálata, egyidőben végzett üzemi levegőanalizisek vagy pedig alkalmas állatkísérletek alapján történik — általában azt jelentik, hogy adott méregtömönységű vagy annál kisebb mértékben szennyezett környezetben éveken át, napi 8 órán keresztül folytatott üzemi munka a dolgozók egészségét illetően teljességgel veszélytelennek tekinthető. Ebben a vonatkozásban azonban figyelembe kell venni a bőrön keresztül, esetleg a szennyezett ruha közvetítésével történő méregfelszívódás lehetőségét, illetve kettő vagy éppen több méreg együttes behatása esetén el kell tekinteni az egyes anyagokra külön-külön megadott határértékek mechanikus alkalmazásától és különös gonddal kell mérlegelni az egyidejű méreghatás következtében számításba vehető veszély fokozódását.

A felszívódott vegyi anyagok károsító hatása helyi vagy általános tünetekben nyilvánulhat meg. Számos vegyi anyag a bőrrel, illetve a szem- és légutak nyálkahártyájával érintkezve, jellegzetes *helyi hatást* idéz elő. A különböző savak és lúgok súlyos égést és marást okozhatnak a bőrön. Az égetett mész, a bikromátok pora jellegzetes fekélyt, az ásványi olajok és egyéb zsíradékok pedig faggyúmirigygyulladást, olajaknét, és komédót idézhetnek elő. Fapácolásra, vetőmagvak csávázására használatos szerves higanyvegyületek sajátos bőrgyulladás, más porok pedig dermatokoniózis néven ismert bőrelváltozás okozói lehetnek. A szem kötő- és szaruhártyáját a különböző savgázok, szerves oldószer gőzök, klórszilánok, porok és festékek károsítva, gyulladást, fekélyt és szaruhártyahomályt okozhatnak. A légutak területén a belélegzett porok idült gyulladást, az ingerlő gázok a legváltozatosabb légzőszervi ártalmakat idézhetik elő.

A különböző testfelszíneken áthatolt és a szervezetben a vér- és nyirok erek útján szétoszlott vegyi anyagok a megfelelő támadáspontokon *általános méreghatást* fejtenek ki. A vegyi anyagok egyik csoportját — pl. ólom, arzén, higany, fluor — *protoplazmamérgeknek* szokás nevezni. Hatásukra jellemző, hogy a szervezet minden sejtféleségét azonos módon és közel egyforma mértékben károsítják, a mérgezés klinikai megnyilvánulásában azonban egyes kóros elváltozások jellegzetes módon kiemelkednek, igazolván, hogy hatásuk ezeken a helyeken az általánosnál erőteljesebb és következményeiben súlyosabb. Az előbbi csoporttal ellentétes tulajdonsággal szokás felruházni az úgynevezett *elektív hatású mérgeket*. Ezen anyagok támadáspontjukat jellegzetes módon főleg bizonyos szervféleségen, szöveten, sejten vagy éppen enzimen találják meg, mint pl. a tüdőt károsító kristályos kovasav pora, a csontvelőt bántalmazó benzol, a vérsejtoldó arzénhidrogén, vagy a légzőfermentbénító cián. Bár az elektív hatás eredménye jellegzetes tünetek formájában mutatkozik meg, nem kétséges, hogy a körülírt károsodás a többi sejt- és szövetféleség, végül pedig a szervezet egészének következményes bántalmazására is vezet. A mérgezés kialakulásában tehát általában az egész szervezet részt vesz. A szervezet működését végső fokon a központi idegrendszer, annak is filogenetikailag legfejlettebb része, a nagyagykéreg szervezi egybe és az itt jelentkező károsodásnak tudható be, hogy a finom idegrendszeri mű-

ködészavarok oly gyakran észlelhetők a mérgezés korai bevezető szakaszában.

A méreghatás tartamát döntően az a körülmény szabja meg, hogy a vegyi anyag mennyi ideig marad hatékony állapotban a támadás helyén. Az anyagok egyrésze — pl. bódító gázok — könnyen távozik a szervezetből és így hatásuk rendszerint gyorslejáratú, egyben reverzibilis. Más anyagok — ólom, higany, rádium — viszont tartósan maradnak a behatás helyén és emiatt méreghatásuk elhúzódóvá, esetleg irreverzibilissé válik.

A károsító anyagok a szervezet biokémiai apparátusában számos esetben olymódon alakulnak át, melynek eredményeként hatékonyságuk csökken, a keletkezett termék kevésbbé mérgező tulajdonságú, mint az eredeti molekula volt. Így savakat és lúgokat a szervezet bizonyos határok között közömbösíteni képes. Máskor oxidáció játszik közre a *méregtelenítésben,* pl. benzol fenollá, anilin p-aminofenollá oxidálódik. Ismét máskor a redukció a méregtelenítés útja, mint azt p-nitrofenolnak p-aminofenollá történő átalakulásában látni. Bizonyos kémiai kötéseket a szervezet képes elbontani, pl. amino-csoportokat lehasítani. Igen fontos és gyakori útja a méregtelenítésnek a szintézis, pl. a fenol kénsavészteres, más vegyületek giukuronsavas detoxikálása. Szulfhidril-csoportot tartalmazó vegyületek: glutation, cisztein különböző fémek méregtelenítésében játszanak fontos szerepet.

A szó szoros értelmében vett méregtelenítésben a *kiválasztás* is igen nagy szerepet játszik. A mérgek eltávolítása elsősorban a *vesék* útján történik. A vizelettel távozó méreg mennyisége a vérben lévő koncentrációjától függ és azzal általában olyan szoros kapcsolatban van, hogy a vizelet vizsgálatával igen hasznos adatokat nyerhetünk a méregfelszívódás és veszélyeztetettség mértékéről. A szervezetbe behatolt gázok és gőzök jelentékeny mennyisége a *tüdőn* keresztül távozik. Egyes mérgek, különösen a fémek a *gyomor-bélrendszer* mirigyei útján is kiválasztásra kerülnek. A méregtelenítés szempontjából számításba vehető mennyiségű vegyi anyag a *bőrön, nyálkahártyákon* keresztül nem távozik a szervezetből. Arzén azonban sajátságos módon nagy mennyiségben szaporodhat fel a bőrképletekben, jód és bróm pedig a kiválasztás közben jellegzetes mirigygyulladás okozója lehet. Egyéb úton pl. *anyatejjel* vagy *placentával* kiválasztódó mérgek a csecsemő, illetve a méhmagzat károsodását idézhetik elő.

A foglalkozási eredetű mérgezéseket időtartamukat tekintve két nagy csoportba szokás osztani. A *heveny mérgezéseket* a gyors, egy-két perctől néhány napra terjedő kifejlődés, valamint a méreghatás és következményeinek rövid volta jellemzi. Leggyakrabban légnemű anyagok belégzése okozza, esetenként azonban bőrön át felszívódó folyadékok, mint pl. nikotin, anilin, sőt ritkábban gázok, pl. cián is előidézhetik. Ezzel szemben az *idült mérgezésben* mindennek az ellenkezője észlelhető. A mérgezés első tüneteinek megjelenése elhúzódó, hónapokra esetleg évekre terjedő, a méreghatás és annak összes következménye hasonlóképpen tartósan elnyúlik. Az eredmény hosszas munkaképtelenségben vagy a teljesítőképesség jelentős csökkenésében nyilvánul meg.

A mérgezés kialakulásában, jellegében és lefolyásában az előzőekben ismertetett körülményeken túlmenően a méregre reagáló *szervezet sajátságai,* általános tulajdonságai is — életkor, fejlettség, tápláltság, elszenvedett betegségek, stb. — fontos szerepet játszanak. A fiatalok és haladott korúak, a máj- és vesebetegek pl. általában rosszabbul tűrik a mérgeket. Idült légcsőhurutban, tüdőtágulásban szenvedők súlyosabban reagálnak az ingerlőgázokra. Alkoholistákon a triklóretilén, anilin méreghatása már kis adagokra megnyilvánulhat, illetve a mérgezés kibontakozását az alkoholfogyasztás elősegíti. Más esetekben meg azt tapasztalhatjuk, hogy egyes dolgozók bőre a terpentinnel vagy szerves higanyvegyületek bőrizgató hatásával szemben jelentősen ellenálló, illetve bizonyos esetekben számottevő méregmegszokás fejlődik ki pl. a légutakon klórgázzal, sósavgőzökkel szemben.

A vegyianyagok meglehetősen nagy száma amellett, hogy jellegzetes méreghatás kiváltására is alkalmas, adott körülmények között túlérzékenységi tünetekben megnyilvánuló ú. n. *allergiás elváltozásokat* is előidézhet. Ilyen esetekben a szervezetbe jutott méreg a fehérjékhez kötődik és a méreg-fehérje komplexum allergénként viselkedve specifikus ellenanyagtermelést indít meg. A túlérzékenység kialakulásához szükséges idő elteltével a szervezetbe ismét bejutó — gyakran igen kismennyiségű — vegyi anyag a jellemző méreghatástól teljesen eltérő, a túlérzékenységi állapotokra jellemző betegségi tüneteket: nehéz légzést, asztmát, csalánfoltos vagy egyéb bőrkiütést, illetve makacs bőrgyulladást idéz elő.

A számításba vehető nagyszámú vegyi anyag mérgező hatásának áttekintése elkerülhetetlenül alkalmas *rendszer* követését teszi szükségessé. A kézenfekvő *vegyi osztályozás* a szervetlen, szerves főcsoportok és a szokásos alcsoportok alapján, valamint az üzemi viszonyok között szereplő vegyi anyagok halmazállapotát és diszperzitását figyelembevevő *fizikai csoportosítás* tagadhatatlanul számos elméleti és gyakorlati előnnyel rendelkezik, de az annyira kívánatos élettani és kórtani szemlélet kialakulását érthetően nem segíti elő. Ezzel szemben a hatásmód és tartam szerint felépített és az üzemi gyakorlat szempontjait is figyelembe vevő *élettani csoportosítás* olyan jelentős előnnyel rendelkezik, amely a választás nehéz kérdésében döntéshez vezet. Az általában heveny, illetve idült mérgezést okozó vegyi anyagok főcsoportjainak, valamint a közelebbi hatásmód alapján alkotott alcsoportok elkülönítése jól alkalmazható, egységes áttekintést biztosít a hatás módját, a mérgezés keletkezését és az elhárítás lehetőségeit illetően.

Az alábbi ismertetés célja ilyen szemlélet kialakításának elősegítése. A tárgy természetéből és terjedelméből eredően nyilvánvaló, hogy az ismertetés nem törekedhetik teljességre, éppen ezért csupán a legjelentősebb és legaktuálisabb problémák felvetésére terjed.

Az iparban használatos vegyi anyagok jelentős része — kedvezőtlen üzemi viszonyok között — gyorsan kibontakozó, *heveny mérgezést* idézhet elő. Ebben a tekintetben elsősorban a különböző gázokat és gőzöket kell számításba venni. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezen anyagok egyike-másika — pl. a

szénhidrogének halogén származékai, benzol, stb. — adott esetben idült mérgezés okozója is lehet.

A heveny mérgezést előidéző anyagok első nagy csoportját a *fullasztógázok* alkotják. Hatásukra a sejtműködés zavartalan fenntartásához szükséges oxigénellátás, különböző mechanizmuson alapuló zavara következik be. Az *egyszerű fullasztók* — metán, etán, propán, acetilén, nitrogén, stb. — a levegővel elkeveredve az oxigén parciális nyomását oly mértékben csökkenthetik, hogy oxigénhiány következtében fulladás következik be. A többi gázokhoz viszonyítva gyakorlati jelentőségük kicsiny. A *vegyileg ható fullasztók* közé a szénoxid, a cián és kénhidrogén sorolható. Mindhárom anyag igen súlyos mérgezés okozója lehet. A *szénmonoxid* mintegy 300-szor erőteljesebben kötődik a vérfestékhez, mint az oxigén. Ilyen körülmények között a hemoglobin alkalmatlanná válik az oxigén szállítására és a szövetek nem kapván meg a működésükhöz nélkülözhetetlen oxigént, sejtfulladás következik be. A tünetek súlyossága attól függ, hogy a hemoglobin mekkora hányada alakult át működésképtelen CO-hemoglobinná. Ha a CO-hemoglobin mennyisége a vérben eléri a 30%-ot, már jelentős bágyadtság, izgatottság, részegséghez hasonló állapot fejlődik ki. Ha mennyisége az 50%-ot éri el, a nagyfokú izomgyengeség következtében — ép öntudat mellett — menekülési képtelenség és a mérgezés súlyosabbá válása következhet be. 0,5—1,0 vol% CO-tartalmú levegő belégzése azonnali összeeséssel és légzésbénulás következtében halállal járhat. A heveny mérgezés lezajlása után — különösen súlyos esetekben — az idegrendszeri sejtek károsodása jellegzetes utóbetegségekhez vezethet. Kismennyiségű, gyakran ismétlődő szénoxid hatására a mérgezés idült formában, változó idegrendszeri tünetekben is megnyilvánulhat. A szénoxiddal ellentétben a *cián* a nyálkahártya izgató hatása mellett a szöveti sejtek légzési fermentjeit bénítja és így a hemoglobin közvetítésével egyébként zavartalanul rendelkezésre álló oxigént a sejtek nem tudják felhasználni. A következmény a belégzett mennyiségtől függően a sejtműködés zavara, szöveti fulladás, aszfixia lesz. A *kénhidrogén* — kifejezett nyálkahártyaizgató hatása mellett — a sejtek légzési fermentjeinek vasát szulfiddá alakítva, az oxidációt a cianhoz hasonlóan bénítja és ezzel nagyjából azonos tünetekkel járó súlyos mérgezés okozója lehet.

Az *ingerlőgázok* meglehetősen nagy csoportját az jellemzi, hogy a behatás helyén a bőr, légutak és nyálkahártyák izgalmát, gyulladását okozzák. Hatásmódjuk elvben egyező, következményeiben azonban eltérő lehet. A vízben oldódók a felületen és rendszerint csupán a légutak kezdeti részén — orr, garat és légcső — károsítanak. A lipoidoldékonyak hatása ellenben mélyre terjed és a tüdőszövetet súlyosan bántalmazva, tüdőgyulladást, tüdővizenyőt okozhatnak. Nagyobb részük a behatás helyén nem szívódván fel, általános, szisztémás mérgezést nem okoz. A *légutak felső szakaszát izgatók* — kénsav, sósav, fluorsav, ammónia, formalin, stb. — töményen belélegezve azonnal heves köhögést, tüsszögést, fulladásérzést, a szembe jutva pedig könnyfolyást okoznak. A tünetek jelentősége nagy, mivel feltétlen menekvésre kényszerítenek és így a dolgozókat közvetve megvédik az esetleges súlyosabb nyálkahártyagyulladástól, fekélyképződéstől és a szem szaruhártyájának sérülésétől. Az átmeneti csoportot alkotó és a *légutak felső, alsó szakaszát ingerlő gázok* — kéndioxid, klór, bróm, jód, akrolein, kénhidrogén — szintén az irrespirábilis, hevesen izgató, fulladásérzést okozó menekülési kényszert kiváltó gázok csoportjába tartoznak. Hatásukat jellemzi, hogy kisebb töménységben csupán a légutak kezdeti szakaszát, nagy töménységben pedig a tüdőt is károsítják. Jelentőségük éppen ezért az előbbiekét meghaladja. A *tüdőt károsító gázok* csoportjába a jólismert foszgén, nitrózusgázok, foszfortri-, foszforpentaklorid és az újabban egyre nagyobb jelentőségűvé váló etilenoxid, dimetilszulfát, telítetlen ketonok klórszilánok, tartoznak. Sajátságos tulajdonságuk, hogy általában alattomosan, gyakran minden előzetes figyelmeztető tünet, védőreflex kiváltása nélkül hatolnak a tüdőbe és hatásuk később, esetleg órák mulva, hirtelenül a legsúlyosabb tünetekben, véres köpetben, tüdővizenyőben, szívgyengeségben nyilvánulhat meg. A csoport legjellegzetesebb tagjai a foszgén és a nitrózus gázok. Az etilenoxid tüdőhatás mellett felszívódva, mint protoplazma- és veseméreg, általános hatást is fejthet ki. A behatás helyén a dimetilszulfát metilálja, a ketenek pedig acilálják a szervezet anyagait. A klórszilánok helyi hatásuk mellett állítólag szintén alkalmasak általános méreghatás előidézésére.

Az akut mérgezést okozó *bódító gázokat* általában az jellemzi, hogy kiváló zsíroldékonyságuk következtében nagyobbrészt az idegrendszer lipoiddus sejtjeiben halmozódnak fel és fizikai jelenlétükkel, kiszorításos adszorpció révén elfoglalják a biokatalizátorok helyét a sejtek életfontos struktúrfelszínein. Az eredmény változó mértékű sejtműködéscsökkenésben, általában pedig a bódulat különböző tüneteiben nyilvánul meg. Ilyen hatású anyagok a hatáserősség csökkenő sorrendjében az acetilén-, etilénsorozat, éterek, paraffinsorozat szénhidrogénjei, egyes alifásalkoholok, ketonok és észterek. Bevezetőül általában részegséghez hasonló állapotot, az idegrendszer pszihés és motoros izgalmát, majd pedig eszméletvesztést és idegrendszeri bénulást okoznak. Gyakorlati jelentőségük meglehetősen kicsiny, mert a nagyfokú robbanási veszély elhárítására olyan műszaki intézkedések megvalósítása szükséges, amely a munkatér levegőjében megakadályozza a veszélyes töménység kialakulását. Zárt munkahelyeken, tartályokban azonban nagy töménységben lehetnek jelen és így elővigyázatlan munka esetén életveszélyesekké válhatnak.

A következő főcsoportba a *vegyes hatású gázok* sorolhatók. Ezen anyagok a behatás mértékétől és időtartamától függően, eltérő tünetekben megnyilvánuló heveny, illetve idült mérgezést egyaránt előidézhetnek. Heveny esetekben a jellemző bódító hatással karöltve az egész szervezet vagy egyes szervek, szövetek károsodása is jelentkezhet. Idült esetben — kis adagban, tartósan hatva — minden narkótikus tünet nélkül jellegzetes, körülírt szervekre lokalizálódó vagy általános mérgezést okoznak. Ilyen anyagok a mind kiterjedtebben használatos és éppen ezért nagy gyakorlati jelentőségű *halogénezett szénhidrogének* többsége: metilklorid, metilbromid, széntetraklorid, tetrakloretán, triklóretilén, stb. Heveny hatásukban, nagy töménységben belélegezve, általában bódulatot okoz-

nak, amelyhez a gyakori nyálkahártyaizgalom mellett főleg a máj, vese és idegrendszer kóros elváltozásai társulnak. Kis adagban, tartósan hatva azonban általános sejtméregnek bizonyulnak és narkótikus tünetek nélkül, bizonyos elektivitással a zsigeri szerveket, illetve az idegrendszert károsítják. Így pl. a tetraklóretán-mérgezésben a máj- és vesekárosodás mellett vérszegénység és változó idegrendszeri tünetek jelentkeznek, míg a triklóretilén-mérgezés túlnyomóan az agyidegek érzőágainak bénulásában nyilvánul meg. A főleg *idegrendszerre hatók* közül a szénkéneget és a metilalkoholt kell kiemelni. Egyszeri, nagymértékű behatásukat bódulat követi és ehhez vagy közvetlenül, vagy pedig ismételt behatásra jellemző idegrendszeri tünetek társulnak. A *szénkéneg* esetében, főleg az idült mérgezésben változatos idegbénulásos tüneteket látunk. *Metilalkohol* hatására azonban már közvetlenül a narkózishoz társulhatnak a jellemző látási zavarok. A látóidegelfajulás oka egyesek szerint a szervezetben lassan és tökéletlenül oxidálódó metilalkoholból keletkező formaldehid. A *vérképzőszervekre hatók* közé tartozik a benzol és homológjai. A *benzol* hatására kibontakozó heveny mérgezésben néhány ritka esetben már a narkózis tüneteihez csatlakozhat a vérképzés károsodása. A vér összes alakelemeinek számszerű megfogyatkozása, a jellegzetes vérszegénység, a csontvelő bántalma azonban általában az idült mérgezési esetekben észlelhető. A *toluol, xilol* bódító hatása a benzolhoz hasonlóan kifejezett ugyan, de a csontvelőt nem károsítják vagy az ilyen hatásuk jelentősen kisebb. A *vérre hatók csoportjába* a benzol nitro- és aminoszármazékai sorolhatók. Az egyes csoportokon belül a nitro- és aminoszármazékok kémiai tekintetben sok hasonlóságot mutatnak és ennek megfelelően mérgező hatásuk is közeláll egymáshoz. Ezen utóbbi tulajdonságukat a vegyületekhez csatlakozó gyökök esetenkint jelentékeny mértékben módosíthatják. Általánosságban ki kell emelni, hogy toxikológiai szempontból lényegesen eltérnek az alapvegyületek — benzol, toluol, xilol — hatásától. A vért károsító vegyületek azzal jellemezhetők, hogy akut esetben kifejlődő változó mélységű bódulat mellett a vérfesték zavara, oxigénszállításra alkalmatlan methemoglobinképződés, vérszegénység és a vörösvérsejtek sajátos pontozottsága fejlődhet ki. Ezen sajátos hatásukon kívül az általános mérgezés jeleként, főleg elhúzódó esetekben, a máj és idegrendszer károsodása is észlelhető. A csoport jellemző és legfontosabb képviselői az *anilin* és *nitrobenzol*. Ezzel szemben a *trinitrotoluol*, a TNT néven jólismert robbanószer, közvetlenül bőr és nyálkahártya izgató hatása mellett elsősorban a májat károsítja és vérszegénységet okoz, minden narkótikus hatás vagy kifejezett methemoglobinképződés nélkül. A *dinitrofenol* és *-krezol* pedig teljesen eltérő módon, mint veszedelmes anyagcseremérgek, a perifériás sejtoxidációt fokozva fejtik ki méreghatásukat. A *p-fenilendiamin származékok*, az ú. n. Ursol-festékek kisebb jelentőségű általános méreghatásuk mellett, mint szenzibilizátorok, allergiás alapon foglalkozási asztmát és ekcémát okoznak. Más származékok pedig, mint pl. *beta-naftilamin* és esetleg *benzidin* húgyhólyagrákot idézhetnek elő. A szóbanforgó csoport illékony vegyületei elsősorban főleg a légutakon keresztül szívódnak fel, a lipoidoldékonyak azonban az ép bőrön is áthatolnak, gyakran a szennyezett munkaruha közvetítésével és mérgező mennyiségben juthatnak a szervezetbe. Az alkoholfogyasztás sajátságos módon a tünetek súlyosbodását, illetve a lappangó mérgezés kibontakozását segítheti elő. A heveny mérgezést okozó vegyianyagok között külön csoportként említhető meg a *vegetatív idegrendszerre ható*, a légutakon, bőrön és a szájon át is egyaránt jól felszívódó nikotin és dietil-p-nitrofeniltiofoszfát (Parathion). A *nikotin* heves méreg, amely a vegetatív idegrendszeri sejtek csatlakozási helyeit, az ú. n. szinapszisokat kezdetben izgatva, majd pedig bénítva, egyénenkint is változó súlyos tüneteket idéz elő. A *Parathion* sajátos idegrendszeri hatását azáltal fejti ki, hogy a kolinergidegek működését biztosító acetilkolin bontását végző enzimet, a kolinészterázét kezdetben reverzibilisen, majd pedig irreverzibilisen bénítja. Ezen indirekt hatásra felszaporodó acetilkolin a mirigyműködés általános fokozódását, hányást, hasmenést, a szívműködés gyengülését, a vérnyomás csökkenését, valamint a harántcsikolt izmok működészavarát okozza és ezzel a nikotinmérgezéshez hasonló, de azzal ellentétben terápiásan — atropin adagolásával — kedvezően befolyásolható súlyos mérgezést okoz.

A foglalkozási eredetű mérgezések további nagy csoportját azok az anyagok alkotják, amelyek használatuk közben *idült mérgezés* előidézésére alkalmasak. Ilyen esetekben a vegyi anyag rendszerint huzamosan, hosszú időn át jut a szervezetbe és ennek megfelelően sajátos módon eloszolva, heveny mérgező hatásától eltérő módon károsít. A tünetek rendszerint lassan, elhúzódva jelentkeznek és bizonytalan kezdeti panaszok után nyilvánulnak meg a jellegzetes formában. Az idült mérgezés létrejöttében egyrészt a sajátos üzemi körülmények, másrészt azonban a szóbanforgó vegyi anyagok kémiai és fizikai sajátságai játszanak döntő szerepet. A rosszul oldódó, alig párolgó, nehezen felszívódó és gyenge méreghatású anyagok csak tartós és elővigyázatlan munka esetén és csak huzamos idő alatt érhetnek el mérgező töménységet a szervezetben.

Az idült mérgezést okozó anyagok első csoportjába az *általános hatású mérgek* sorolhatók. Ezek, mint protoplazmamérgek, általában az egész szervezetet, annak jóformán minden sejtjét kisebb-nagyobb mértékben károsítják. A foglalkozási mérgek tekintetében legfontosabb képviselőik az ólom, higany és arzén. Az *ólom* a szénoxid után a legrégibb időtől fogva ismert foglalkozási méreg. Ha figyelembe vesszük, hogy több, mint százra tehető azon iparágak száma, ahol az ólom rendszeres felhasználásra kerül, képet alkothatunk a lehetséges veszély nagyságáról. Az ólom elégtelen üzemhigiénés viszonyok között a legkülönbözőbb módon, mint fémólom, ötvözet, szervetlen és szerves vegyület, főleg a légutakon — por, füst, gőz alakjában — ritkábban pedig a szájon át juthat a szervezetbe. Kismennyiségű és a vérben a mai ismereteink szerint szekunderfoszfát formájában keringő ólom sorsa az, hogy részben hatástalan tercierfoszfát alakjában a csontokban lerakódik, részben pedig a bél és vese útján távozik a szervezetből. Ha a huzamos időn keresztül felszívódó ólom meghaladja

a napi 1—2 mg mennyiséget, akkor a deponálódás és kiválasztás nem tudja biztosítani a méregtelenítés egyensúlyát és a vérben egyre fokozódó mennyiségben keringő tercierfoszfátólom kifejti károsító hatását. A legkoraibb jelként koproporfirin III. megjelenését észleljük a vizeletben. A vörösvérsejtekben metilénkékkel jólfestődő ú. n. bazofilpunktáció jelenik meg, majd később vérszegénység bontakozik ki. A foghús szélén jellegzetes szegély képződhet, a belek görcsös összehúzódása következtében ólomkólika, a veseerek görcse miatt veseártalom és jellegzetes izom- és ízületi fájdalmak jelenhetnek meg. Súlyos esetben — a ma már alig észlelhető — idegbénulás és agyi elváltozások is előfordulhatnak. A mérgezés általában lassan bontakozik ki és az expozició megszűnte után vontatottan bár, de kielégítő mértékben javul. A fémólommal és szervetlen ólomsókkal szemben az illékony, zsírokban oldódó, a tüdőn és bőrön egyaránt jól felszívódó *ólomtetraetil* főleg az idegrendszert károsítva fejti ki heveny mérgező hatását.

Higanymérgezést fémhigany gőze, szervetlen, jól disszociálódó higanysók és szerves higanyvegyületek okozhatnak. Bármilyen eredetű is legyen azonban a szervezetbe került higany, a mérgezés mindenképpen súlyos és az egész szervezetre kiterjedő. A roszul oldódó fémhigany gőze a tüdőn keresztül meglepően jól felszívódik. A napi 0,1—0,2 mg mennyiséget meghaladó higany felvétele kezdetben a foghús és szájnyálkahártya gyulladását, bélhurutot és fehérjevizelést okoz. Az ártalom előrehaladásakor kibontakoznak a jellegzetes idegrendszeri tünetek, a nagyfokú ingerlékenység, a mindjobban fokozódó izomremegés és különböző idegek bénulása. Az egyébként makacs és súlyos következményű mérgezést szerencsére jól lehet befolyásolni a kemoterapeutikumként adagolt dimerkaptopropanollal. A gyógyszer két hatékony SH csoportja a fehérje-Hg kötésből leszakítja, illetve megköti a higanyt és ezáltal felszabadítja a bénult biokatalizátorok működését. A szerves higanyvegyületek egy részére jellemző az, hogy hatásukra az idült higanymérgezésben észlelhető idegrendszeri tünetek meglehetősen rövid idő alatt és súlyos formában jelentkezhetnek. A bőrrel érintkezve az égésre emlékeztető fájdalmas hólyagos bőrgyulladást okoznak. Az *arzén* oldódó vegyületei, mint a hajszálereket bénító, a fermentműködést gátló általános anyagcseremérgek fejtik ki idült mérgezést okozó hatásukat. A lassan kibontakozó mérgezésben gyakran látni az emésztőrendszer különböző működési zavarát. A nyálkahártyákon jellegzetes gyulladás eredményeként kötőhártyahurut, nátha, rekedtség és légcsőhurut fejlődik ki. A bőr helyenkint barnásan elszíneződik, szarurétege különösen a tenyéren és talpon megvastagodik és jó- vagy rosszindulatú szöveti túlburjánzás keletkezhetik. Az idegrendszer területén szellemi gyengeség, érzés- és mozgászavarok, ideggyulladások következményeit látjuk. A csontvelő ártalmaként vérszegénység keletkezhet, de a szív, máj és vese kóros elfajulása is létrejöhet. A higanyhoz hasonlóan az arzénmérgezés is jól befolyásolható dimerkaptopropanol adagolásával. Az *arzénhidrogén* igen heves hatású, akut mérgezést előidéző gáz, amely ipari körülmények között rendszerint váratlanul szennyezi a levegőt. Hatására a vörösvérsejtek szétesnek, amit sárgaság és a vesecsatornácskák eltömeszelődése, súlyos vizeletelválasztási zavar követ.

Az idült károsodást okozó vegyianyagok következő főcsoportját a *helyi hatású mérgek* alkotják. Ezek hatása vagy elsődleges izgató tulajdonságukon alapul, vagy a károsodás allergiás úton fejlődik ki. A különböző krómsók pora és oldata a behatás helyén, pl. a kéz bőrén, az orrsövényen mélyreható, renyhe fekélyt okozhat, illetve a légutakon légcsőhurutot idézhet elő. A *kőolaj és szén lepárlási termékei* a bőrt tartósan és ismételten szennyezve, a szőrtüszők gyulladását és általános bőrgyulladást idéznek elő. A bennök lévő fotoszenzibilizáló vegyületek már enyhe napfény-hatásra súlyos bőrgyulladást válthatnak ki és a karcinogén szennyeződések — benzpirén, metilkolantrén — pedig évtizedes érintkezés után szemölcsképződéshez, a bőr rákos elfajulásához vezethetnek. A viaszpótszerként használatos és újabban mindjobban elterjedő *klórozott naftalinszármazékok* — tetra-, penta- és hexaklórnaftalin — a szőrtüszők jellegzetes gyulladását, ú. n. klóraknét és emellett a bőr fényérzékenységét okozzák. A magasabb hőmérsékleten megolvasztott készítmények gőzének belélegzése és felszívódása pedig általános mérgezés eredményeként májártalmat is előidézhet. A *nikkel és krómsók*, szerves oldószerek közül főleg a *terpentin* és a szőrmefestésben kiterjedten használatos *Ursol-festékek* gyakran okoznak túlérzékenységen alapuló, idült, viszkető, makacsan kiújuló bőrgyulladást, foglalkozási ekcémát. Az esetek egy részében a szervezet időközben szerzett védettsége következtében — mint azt elsősorban a terpentin esetén látjuk — az elváltozások elmaradnak, máskor azonban tartósan fennmaradnak és az anyaggal történő legkisebb érintkezésre ismételten kiújulnak.

Az alább ismertetendő csoportban azok a vegyianyagok szerepelnek, amelyek idült mérgezést okozó hatásában bizonyos szervek, vagy szervrendszerek területén jelentkező elváltozások határozott formában emelkednek ki az általános mérgezési képből. A *mozgásszervekre ható mérgek* csoportjában említhető meg az alumíniumgyártásban szereplő *kriolit* mérgező hatása. A nagymennyiségben belélegzett és a tüdőn keresztül felszívódó méreg a csontokban kálciumfluorid felszaporodásához és ezen keresztül kezdeti csontmegvastagodáshoz, majd pedig elvékonyodáshoz, a csontok törékennyé válásához vezethet. A PVC lágyításra kiterjedten használt *trikrezilfoszfát* mérgezési képében a legjellemzőbb tünet a mozgatóidegek velőshüvelyének foltos eltünése és a harántcsikolt izmok súlyos elfajulása. A bőrön, tüdőn és emésztőrendszeren egyaránt jól felszívódó vegyület heveny mérgezésben néhány napig tartó hasmenéses tüneteket idéz elő, majd pedig 1—2 hetes tünetmentes időszak után megjelennek az izombénulás tünetei. A mozgászavar, illetve izombénulás a láb ujjain kezdődik, majd a lábfej, lábszár és ritkán a comb izomzatára is kiterjed. A felső végtag hasonló jellegű bénulása csupán később és általában kissé enyhébben jelentkezik. A tüneteket az egyedül mérgező orto-módosulat idézi elő, míg a meta- és para-módosulat veszélytelen. A lassan javuló, a felső- és alsóvégtagra kiterjedő izombénulás gyakran évekig tartó munkaképtelenséget okoz. A *vesére ható mérgek* csoportjában szokás megemlíteni a

glikolokat. Az utóbbi időben mind nagyobb jelentőségűvé váló különböző glikolszármazékokat általában az jellemzi, hogy a szervezetben oxálsavvá oxidálódva csökkentik a vér kálciumtartalmát, a vesében kicsapódó oxálsavaskálcium, valamint az elhalt és levált vesehámsejtek pedig a húgycsatornácskákat eltömeszelve a veseműködés súlyos zavarához vezetnek. Üzemi feltételek mellett a tüdőn és bőrön át történő felszívódásukat illetően általában kevés veszélyt jelentenek, de glicerinnel összecserélve, szájon át bevéve súlyos mérgezés okozói lehetnek. Az *idegrendszeri mérgek* csoportjában ismertethetők az utóbbi időben mind kiterjedtebben használatos kontaktmérgek, a DDT, HCH és egyéb hasonló jellegű vegyületek. A rovarokra kifejtett erőteljes mérgező hatásukkal szemben emlősállatokon és emberen gyakorlatilag alig mérgezők és így ipari, mezőgazdasági alkalmazásuk alig jár veszéllyel. Kedvezőtlen körülmények között azonban, pl. emulziós készítmények aeroszól formájában történő tartós belégzése, vagy éppen ilyen készítmények lenyelése mérgezéshez vezethet. A *DDT* emberen idegrendszeri és májméregnek bizonyult. Kis adagban a szervezetbe jutva, hosszú idő alatt felhalmozódik és általános gyengeséget, testsúlycsökkenést, ideges tüneteket, izomremegést, esetleg görcsöket is előidézhet. Ezen felül hallás- és látászavart, májártalmat, valamint a fehérvérsejtek megfogyását is okozhatja. A *hexaklórciklohexán* gamma-izomereje a DDT-hez hasonló hatású, de annál kissé mérgezőbb tulajdonságú.

A fenti átfogó ismertetés rávilágított arra, hogy a dolgozók egészségét munkájuk közben milyen számos, enyhébb-súlyosabb hatású mérgező anyag veszélyezteti. Figyelemmel azonban arra, hogy a mérgezés, jelen esetben a foglalkozási mérgezés kifejlődésének alapvető feltétele a méregnek a szervezettel történő érintkezése, illetve behatolása, nyilvánvaló, hogy a *dolgozók egészségvédelmének* döntő lehetősége a mérgező anyaggal való érintkezés, a méregbehatolás megakadályozása, illetve szükséges mértékű csökkentése, vagy ha ez valamilyen okból nem volt megvalósítható, olyan intézkedések foganatosítása, amely a súlyosabb fejlemények kialakulását megakadályozzák.

Ebben a vonatkozásban a korszerű megelőzés első és legfontosabb követelménye a *műszaki egészségvédelem* biztosítása. A védelemnek ez a módja megbízható, állandó és a dolgozók aktív közreműködését nem vagy csak alig igényli. A legelső tennivaló ezen a téren a *mérgező vegyi anyagok kikapcsolása* a termelésből. Minden lehetséges esetben mérlegelés tárgyává kell tenni, feltétlenül szükség van-e a használatos vegyianyagra, nincs-e mód annak veszélytelen pótlására. Az ilyen meggondolások eredménye volt a sárgafoszfor kikapcsolása a gyufagyártásból, a mérgező higanynitrát egyéb pácolóanyaggal való pótlása a kalapiparban. A mérgező ólomfestékek helyettesítése egyéb veszélytelen anyagokkal jelentős mértékben csökkenti az ólommérgezés lehetőségét. Hasonló eredménnyel járt az ólomtartalmú mázak helyettesítése frittelt mázzal. Benzol helyett gyakran kifogástalan eredménnyel alkalmazható a kevésbbé mérgező toluol, xilol, ciklohexan vagy éppen benzin. Az egyes gyártási eljárások és *munkafolyamatok gépesítése és automatizálása* a gyorsabb és olcsóbb termelés mellett a veszély nagyrészét elhárítja vagy kisszámú dolgozóra korlátozza, pl. mérgező porok gépi kiszerelése, folyadékok szivattyú és csővezetékek segítségével történő továbbítása, különböző transzportőrök alkalmazása, stb. A lehetséges munkaterületeken a *zárt gyártási eljárás* megakadályozza a levegő, gépek, eszközök és általában az egész környezet szennyeződését a mérgező gázokkal gőzökkel, porokkal és folyékony halmazállapotú anyagokkal. A gépeket, készülékeket lehetőség szerint gondosan kell zárni, a nyílásokat meg kell szüntetni, az illesztékek, csapok, csatlakozók tömítését rendszeresen ellenőrizni kell. A veszélyes és veszélytelen munkafolyamatokat egymástól el kell különíteni. Az ilyen *elkülönítés* megakadályozza, hogy az egyébként kifogástalan körülmények között dolgozókat szükségtelenül méreghatásnak tegyük ki. Abban az esetben, ha zárt gyártási eljárás bevezetése technológiai okokból nem lehetséges, hatékony helyi *elszívó berendezések* segítségével kell a mérgező vegyi anyagot — legyen az gáz, gőz, por, vagy egyéb aeroszól — a keletkezés pillanatában felszabadulási helyéről hatékonyan, a dolgozó légterének vagy környezetének szennyezése nélkül eltávolítani. Mindezen felül megfelelő természetes és mesterséges *általános szellőztetés* segítségével biztosítani kell, hogy a szóbanforgó mérgező vegyi anyag töménysége mindenképpen alacsonyabb legyen a maximálisan megengedhető értéknél. Ebben a vonatkozásban az üzemi vegyész szakértelmével, a műszaki eljárások helyes tervezésével, a megfelelő vizsgáló eljárások beállításával és az ellenőrzés elvégzésével hatékonyan támogathatja a dolgozók egészségvédelmét biztosító orvosi szolgálatot.

Az előbbi műszaki szempontokon túlmenően az *egyéni egészségvédelem* hivatott a dolgozók személyszerinti védelmét fokozni és teljessé tenni. Ebben a tekintetben az *oktatás,* ismeretterjesztés és figyelmeztetés minden lehetséges eszközével oda kell hatni, hogy a dolgozók alapos ismeretekkel rendelkezzenek a veszély forrását, az ártalom keletkezését és az eredményes elhárítás módját illetően. Biztosítani kell, hogy a dolgozók ismerjék a vonatkozó egészségvédő óvórendszabályok utasításait és azok rendszeres követését, betartását alkalmas módon ellenőrizni kell. Lehetővé kell tenni, hogy a dolgozók a helyes elsősegélynyujtás ismereteivel elméleti és gyakorlati vonalon egyaránt rendelkezzenek. Nagy súlyt kell helyezni az *egyéni tisztaságra.* A dolgozókat rá kell nevelni arra, hogy munkájuk közben gondosan kerüljék a szükségtelen szenyeződést, munkájukat óvatosan, a veszély szükségtelen fokozása nélkül végezzék és váratlan vagy nagyfokú szennyeződés esetén a szennyezett munkaruhát haladéktalanul vessék le és gondosan tisztálkodjanak meg. Megfelelő mosdó- és fürdőhelyiségek segítségével biztosítani kell, hogy a dolgozók a kötelező étkezés előtti, munka utáni tisztálkodást, fürdést elvégezzék. Meg kell akadályozni a szennyezett kézzel végzett dohányzást, vagy étkezést, illetve ételneműnek a munkahelyen való tartását. A dolgozókat el kell látni az előírt *munka- és védőruházattal,* valamint a szükséges egyéni *védőeszközökkel.* A védőeszközöket gondosan kell használni, karbantartani és a javításokat, cseréket időben el kell

végezni. Minden olyan helyzetben, amikor váratlan vagy nagymértékű szennyeződés heveny mérgezés veszélyével járhat, az egyéni védőeszközök szabályos használatát feltétlenül meg kell kívánni. Gondoskodni kell arról, hogy a különösen veszélyes munkafolyamatokat a dolgozók csupán megfelelő felügyelet biztosítása mellett végezhessék.

A dolgozók közvetlen *orvosi egészségvédelmét* az üzemi orvosi szolgálat hivatott biztosítani. Az *üzemi orvos* egyrészt a dolgozók alkalmazás előtti, majd pedig a további rendszeres ellenőrző orvosi vizsgálatával, továbbá a kifogástalanul működő elsősegélynyújtó szolgálat megszervezésével, másrészt pedig az előbbivel szorosan összefüggő általános üzemhigiénés tevékenységével, a munkafolyamatok helyszíni tanulmányozásával, az egészségvédő intézkedések hatékonyságának vizsgálatával teljesíti egészségvédő feladatát. Az ilymódon végzett, egybehangolt munka lehetővé teszi, hogy a veszély forrásai elháríthatók legyenek, alkalmas dolgozók kerüljenek a megfelelő munkahelyre és a korai mérgezési jelek rendszeres kutatása pedig szükséges esetben az expozíció megszüntetésével, az idejében bevezetett gyógykezelés alkalmazásával biztosítja a mérgezés kifejlődésének megakadályozását.

A dolgozók egészségvédelmének minden lehetséges módját az *egészségügyi kormányzat* számos intézkedésével, intézményével és jelentékeny mértékben az Országos Munkaegészségügyi Intézet közreműködésével biztosítja. A különböző egészségvédő óvórendszabályok életbelépése, a veszélyes munkakörben dolgozók pótszabadsága, szükséges esetekben a védőételek biztosítása, az egészségvédelmi normák megállapítása, stb., másrészt pedig a Munkaegészségügyi Intézetnek a gyakorlati problémák tisztázásával, a bevezetett óvintézkedések hatékonyságának vizsgálatával és az alkalmazásra kerülő új vegyi anyagok mérgező hatásának előzetes tanulmányozásával összefüggő munkája együttesen hivatott biztosítani azokat a feltételeket, amelyek lehetővé teszik, hogy a dolgozók egészségük veszélyeztetettsége, időelőtti megrokkanás bekövetkezte, foglalkozási mérgezés kifejlődése nélkül végezhessék ipari és mezőgadasági termelő munkájukat.

A kortizon kémiája*

FODOR GÁBOR

A szterán vázat tartalmazó természetes vegyületek szerkezetének felkutatása, ezen keresztül a vegyületek megismerése, szintézisük és gyakorlati alkalmazásuk a legutóbbi 20 év kutatásának eredménye. A szterin kémia alapjait kétségtelenül a 20-as évek végén és a 30-as évek elején rakták le *Wieland* és *Windaus* iskolái; munkájuk magának a szterán váznak a felderítésében és az akkor ismert legfontosabb szteroidok, a koleszterin és az epesavak analitikus szerkezetkutatásában mutatkozott meg. A munka következő szakaszában a hormonok és a vitaminok csoportjába tartozó szterin származékok megismerése következett be és ezzel kapcsolatosan számos fontos növényi és állati eredetű ciklo-penteno-perhidro-fenantrén vegyület kémiai szerkezete ismeretessé vált. A nemi életet szabályozó hormonok kémiai szerkezetének felderítése után a kutatás még nehezebb területre, a mellékvesekéreg hormon hatású szterinjeinek kutatására tevődött át. Ezen a munkaterületen különösen *Reichstein*[1] és *Kendall*[2] iskolái alkottak nagyot, mind e vegyületcsoport tagjainak lebontása, mind pedig részleges szintézise terén. Ugyancsak a legutóbbi évtized kutatásainak eredménye az is, hogy a növényvilágban elterjedt szterán vázas szívreható glükozidák és aglükonjaik, az ú. n. geninek, a szapogeninek, továbbá a szterinek alkaloida származékai, valamint a varangyos béka hatóanyagának kémiai szerkezete vagy teljesen, de legalábbis nagy részben ismeretessé vált. Ebben a munkában *Reichstein, Jacobs, Tschesche, Stoll, Windaus, Elderfield, Plattner, Ruzicka, Marker* és más kutatók működtek közre munkatársaikkal együtt. A szterin-kémia legújabb fejezete a természetes szteroidok sztereokémiájával és teljes szintézisével foglalkozik és ezen a munkaterületen az elmúlt hónapok során zárultak le tulajdonképpen a szterinkémia eddig még nem tökéletesen tisztázott szerkezeti problémái. Mint ismeretes, az egyszerűbb naftoid szerkezetű equilenin hormon szintézise már 1940-ben megtörtént Bachmann[3] munkája nyomán. A bonyolultabb, sztereokémiai szempontból nehezebb probléma: az ösztron szintézise 1948-ban valósult meg *Miescher*[4] munkája következtében. A koleszterin és vele együtt az androszteron és a progeszteron, valamint a kortikoszteron csoportjába tartozó hormonok, köztük a kortizon teljes szintézise 1951 közepén került nyilvánosságra *Woodward*,[5] *Fieser*,[6] valamint a Sintex laboratórium kutatógárdájának, *Djerassi, Rosenkrantz, Pataki*[7] és számos más munkatársuk kutatásai eredményeképpen.

Így ma már a szterin-kémia elvi kérdései kétségtelenül eldőltek. Tekintettel azonban a szterinek számos hatástani vonatkozására, — amely jórészt már a vegyületek kémiai szerkezetének teljes megismerése előtt is köztudomású volt, — e vegyületcsoport tagjai iránt az érdeklődés még várhatóan hosszú időn keresztül komoly mértékű lesz.

A kutatásnak egy másik vonala a szterin származékoknál egyszerűbb modell-vegyületek megkeresésével a kérdést leegyszerűsíteni és a költségesen előállítható szteroidok helyett jóval olcsóbb gyógyszereket nyujtani.

A szterinkémiai kutatás nem korlátozódik csak a gyakorlati problémák megoldására. Az elvi kutatásnak két fő iránya van:

* A Magyar Kémikusok Egyesületében 1952 január hó 31-én megtartott szterin-ankéton elhangzott előadás. Az ankéton elhangzott előadások közlését lapunk következő számában folytatjuk.

1. A szterinek sztereokémiai vizsgálata,
2. a szterinek bioszintézisének problémája.

Az elsőnek említett kutatási területen nem csupán a geninek körében még tisztázatlan konfigurációjú atomok, valamint néhány fitoszterol 24-es szénatomja konfigurációjának meghatározása várják a megoldást. Sokkal érdekesebb az az elvi kérdés, hogyan lehet a szteránváz egy adott térhelyzetű szubsztituensének a kémiai viselkedését előre megállapítani és ezzel az átalakítások és a szintézislépések reális utját előre megmutatni. Ezen a vonalon komoly eredményt jelent az a tény, hogy az ekvatoriális és poláris kötések fogalmát, amelyet a ciklohexángyűrűrendszer tanulmányozásakor ismertek fel, újabban a szterinkémiában is alkalmazták.[8] Ennek a szemléletnek az előnye a régebbi cisz-transz megjelölésekkel szemben abban rejlik, hogy az ekvatoriális és poláris kötéstípus az illető helyettesítőnek az egész molekulához való térbeli viszonyát határozza meg, ellentétben a cisz-transz megjelöléssel, amely csak két, többnyire egymással szomszédos atomcsoport viszonylagos helyzetét mutatta, de a *molekula* téralkatát sztereokémiai szempontból nem juttatta kifejezésre.

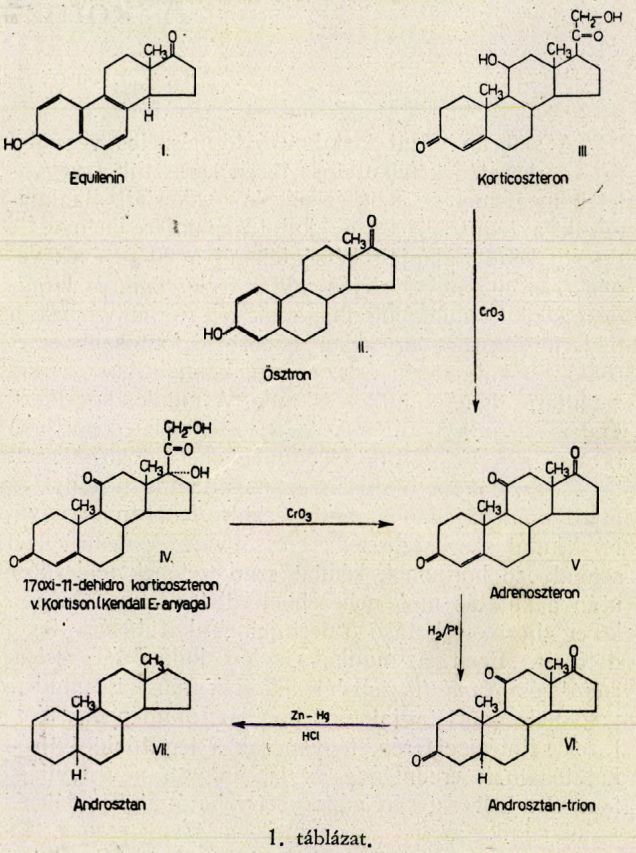
A másik említett kutatási irány a rádióaktív izotópok alkalmazásával igyekszik a szterineknek a növényi és állati szervezetben történő szintézisútját felderíteni. Ezek a kísérletek máris azzal az eredménnyel jártak, hogy a régi zibeton elmélet megdőlt, de ugyancsak valószínűtlenné vált az ú. n. izoprén hipotézis is a szterinek természetes képződésére nézve. Ma már bizonyítottnak tekinthetjük, hogy a szterinek váza az élő szervezet enzimrendszereiben ecetsavból épül fel.[9] A bioszintézis részleteire nézve többféle elmélet ismeretes, amelyek mind az ecetsavból kiinduló és már kísérletileg is megvalósított bioszintézis tényét igyekeznek értelmezni. Ma nem lehet még eldönteni az ecetsavból történő szterinszintézis útját, bizonyos támpontok azonban arra mutatnak, hogy a C_2-tes egységen kívül valószínűleg a C_4-es egység, pl. az acetecetsav is szerepet játszik, mint közbülső termék.

A továbbiakban a szterin-kutatás egyik legújabb, érdekes és fontos részletéről, a kortizonnal kapcsolatos kutatásokról fogok csupán beszámolni.

A mellékvesekéreg hormonjainak kutatásával kapcsolatban *Kendall*[2] és *Reichstein*[1] egymástól függetlenül különítette el a szóbanforgó vegyületet. Csaknem egy évtizedig tartó kísérletezés nyomán sikerült azután a vegyületet olyan mennyiségben nyerni, hogy annak gyógyszertani hatását egyáltalán ki lehetett próbálni. 1948-ban állapították meg először, hogy a vegyület a reumatoid artritiszt gyógyítja. Ehhez a felismeréshez véletlen vezette Kendallt és egyik orvos kutatótársát, *Henchet*. Sárgaságban szenvedő betegek, asszonyoknál pedig a terhesség hónapjaiban azt tapasztalták, hogy az előbb már fennállott reumás artritisz ez alatt az idő alatt vagy elviselhetőbbé vált, vagy megszűnt. Ez adta azt a gondolatot Kendallnak, hogy talán valamilyen szterin-, pregnan-származék, amely az említett betegség, illetőleg a terhesség alatt nagyobb mennyiségben kerül a szervezetbe, képes befolyásolni ezt a súlyos és egyébként gyógyíthatatlan megbetegedést. Ekkor próbálták ki a kortizont eredményesen. Ugyanez áll a reumás láz esetére, nagyszámú beteget sikerült ilymódon meggyógyítani. Úgy látszik, hogy a reumás és egyéb artritisz mellett,[10] bizonyos lupusz-féleséget[11] is gyógyítani képes a kortizon. Számos közlemény foglalkozik azonkívül a limfoid tumorok[12] kortizon okozta visszaszorításának kérdésével. Azt hiszem azonban, hogy mindezeknek az alkalmazási területeknek, indikációknak a végleges elbírálásához még bizonyos időre van szükség.

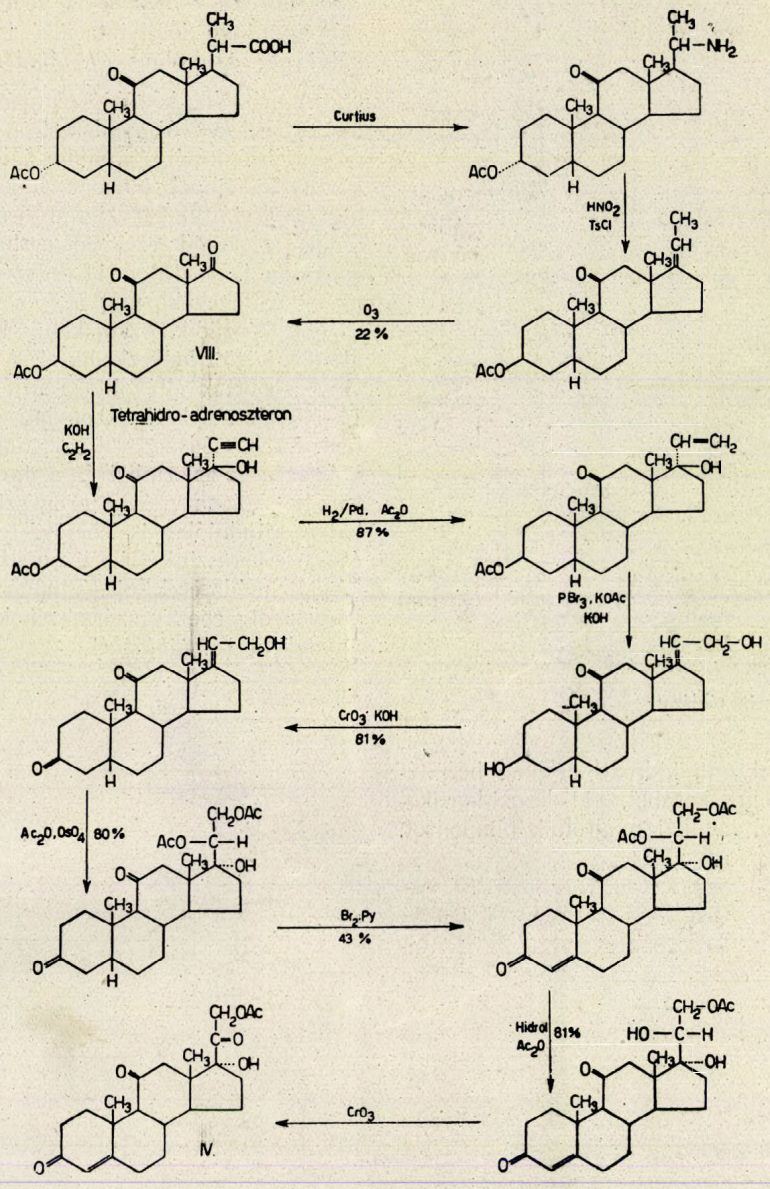
A kortizon (IV.) eddig vázolt hatástani jelentősége azonban máris indokolja azt a komoly érdeklődést, amely világszerte ezzel a vegyülettel szemben megnyilatkozott.

A kortizon (IV.) szoros kapcsolatban van a kortikoszteronnal (III.), illetőleg annak egy 17-es szénatomon alfa helyzetű hidroxil csoportot tartalmazó származékával, a 17-alfa-oxi-kortikoszteronnal. Szerkezetének bizonyítását nem kívánom itt részletesen feltárni, csupán megemlítem, hogy a kromsavas oxidáció során az ú. n. adrenoszteronná (V.) alakul át, amely telítetlen triketon. E vegyület katalitikus hidrogénezés után egy androsztán-tri-ont (VI.) szolgáltat, amely Clemmensen-redukció útján androsztánná (VII.) alakul át.[13] Minthogy a kortikoszteron sorozat tagjai ugyanilyen módon alakíthatók át adrenoszteronná, illetve androsztánná, a közös váz és a közös funkciós csoportok bebizonyosodtak *(1. táblázat)*.



1. táblázat.

A szintézis, amely ebben az esetben is a szerkezetkutatás zárólépését jelentette, kezdetben részleges szintézis volt. *Sarett*[13] valósította meg a tetra-hidro-adrenoszteronból (VIII.) kiinduló lag a 17-es oldallánc dioxi-acetonra emlékeztető szerkezetének felépítését. E 10 lépésben történő szintézissel az elméletileg elérészíthető kortizonnak 0,34%-a képződik a tetra-hidro-adrenoszteronból kiindulva *(2. táblázat)*.

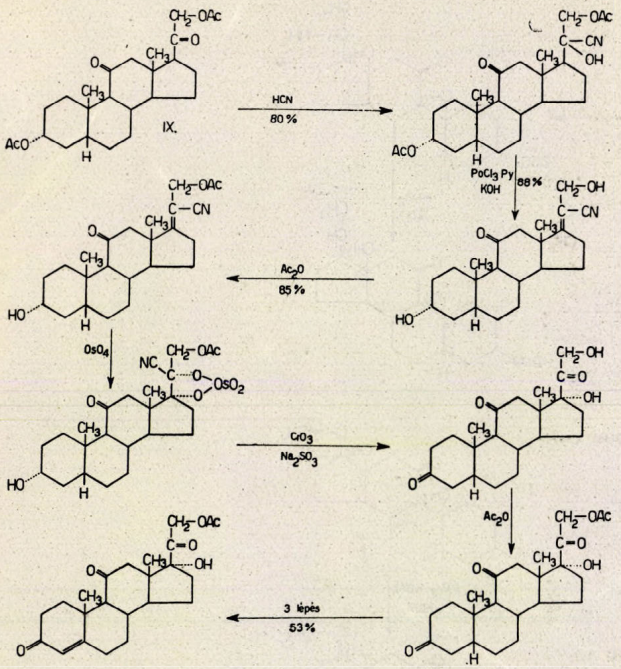


2. táblázat.

Sarett második, ú. n. cianhidrin szintézise[15] a kortikoszteron-acetátnak egy részben redukált, részben dehidrogenezett származékából, a 3-alfa-21-dioxi-11,20-dioxo-pregnán 3,21-diacetátjából indul ki (IX.). A szintézis ugyan itt is 10 lépésből áll, azonban ezek a folyamatok sokkal inkább egyirányúak, mint az előbb említett módszernél. Az utóbbi eljárás során ugyanis az elméleti nyeredék 18%-ának megfelelő mennyiségű kortizont lehetett nyerni a hosszú reakcióút ellenére *(3. táblázat)*.

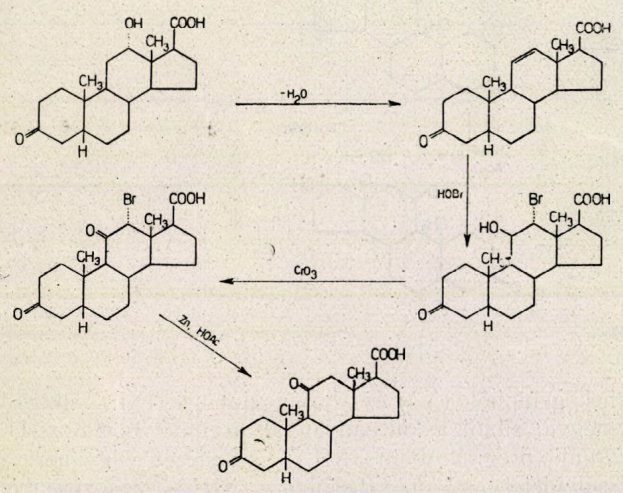
Természetesen mindkét *Sarett*-féle szintézis közös hibája, hogy vagy kortikoszteronból, vagy a kortikoszteron szintézis valamely nehezen hozzáférhető közbenső vegyületéből indul ki. Éppen ezért a kortizon kémiájában más, egyszerűbb eljárásmódok után kutattak. A kortizon szintézis problémája sok vonásában természetszerűleg közös a kortikoszteron szintézis problémájával. Éppen ezért nagy jelentőségűek azok a kísérletek, amelyek során könnyen hozzáférhető növényi szterinekből, mint pl. a geninek körébe tartozó hekogeninből (X.) és dioszgeninből[16] (XI.) sikerült megvalósítani a kulcsanyagnak számító 3-beta-oxi-11, 20-allo-pregnán-di-on (XII.) elkészítését. Ugyanezt a vegyületet stigma-szterinből (XIII.) ergosterinből (XIV.), valamint dihidro-progeszteronból[17] (XV.) és a 3-beta-oxi $\triangle_{5,6}$ bisznor-kolensavból[18] (XVI.) is nyerték. Különös érdeklődésre tarthatnak számot azok a módszerek, amelyek során a 11-es szénatom oxocsoportját utólag építik be az előbb említett, viszonylag könnyebben hozzáférhető növényi szterinek gyűrűrendszerébe.

Ha a kortizon racionális szintézise problémájának lényegét nézzük, akkor két elvi feladattal találkozunk. Az első a C-gyűrűben helyettesítetlen, könnyen hozzáférhető olcsó szteroidok, geninek stb. molekulájában a 11-es oxo-csoport beépítése akár kémiai, akár enzimes úton (XVIII.). A másik feladat pedig a dioxiaceton oldallánc ráépítése a szterán-váz 17-es szénatomjára. Ezen a téren a kortikoszteron kémia tapasztalatai nyomán a oxaceto-csoport beépítése megoldó-



3. táblázat.

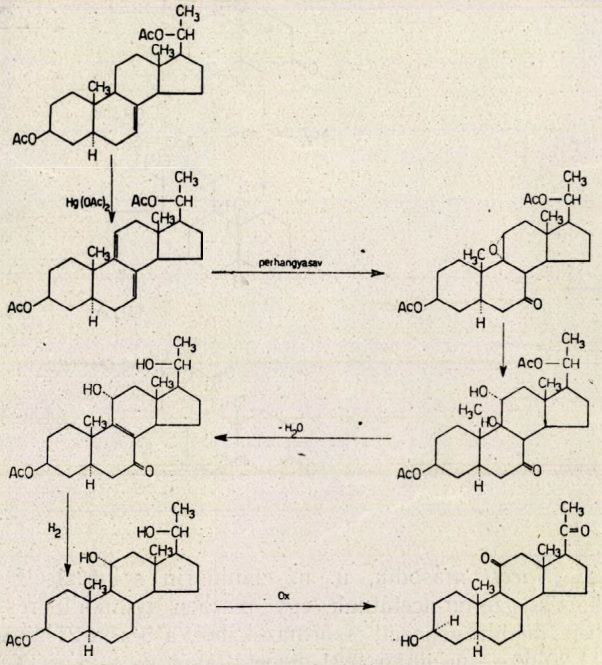
dott. A 17-es alfa helyzetű hidroxil csoport beépítésére pedig Reichstein korábbi, 11-dezoxi-kortikoszteroidokra vonatkozó munkái nyujtottak támpontot.



4. táblázat.

A 11-es szénatom szubsztituciójának, illetőleg a hidroxil és oxo-csoport beépítésének kérdését ma már többféle módon megvalósították. A klasszikus módszer lényege a 12-es szénatomon hidroxil-csoportot tartalmazó epesav, vagy nor-kolensav, etio-kolensav származékok dehidratálása és a 11 és 12-tes szénatomok között kiépült kettős kötésre addiciós folyamatok útján a 11-es oxigén atom elhelyezése volt. Ez a módszer a kortikoszteron kémiájában, mint említettem, számos példán már megvalósult. Hibája, hogy körülményes, mert igen sok munkafázist igényel annak következtében, hogy a vázolt egyszerűnek látszó addiciós, oxidációs, majd halogen eltávolítási folyamatok közben a molekula többi funkciós csoportjait, igy a 3-as hidroxil csoportot is védeni kell, majd a reakció egyirányú lefolytatása érdekében oxidálni, redukálni, stb. szükséges *(4. táblázat)*.

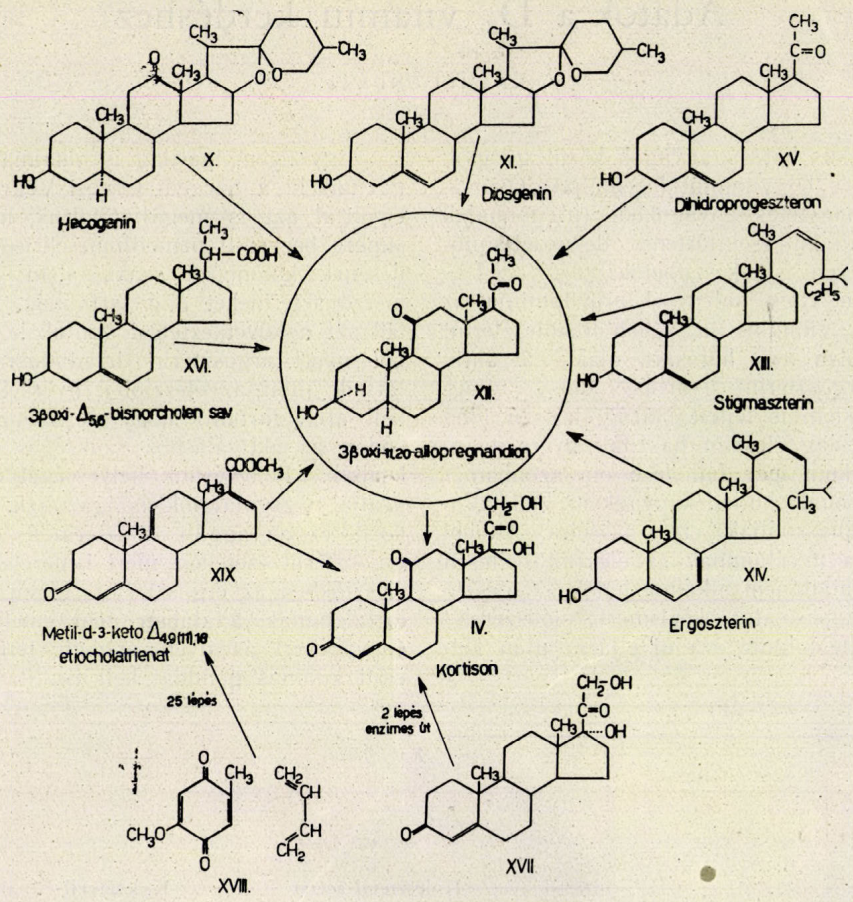
A második, kémiai szempontból kétségtelenül fontos és érdekes új módszert a 11-es hidroxil és oxo csoport beépítésére, a Sintex laboratórium kutatói dolgozták ki. Ennek lényege, hogy 7-dehidro-szterolokat higany acetáttal 7,9-szterán-dien származékokká alakítanak át, majd ezekben perhangyasav segítségével epoxidon keresztül a 11-es szénatomon hidroxil csoportot építenek ki, míg a 7-es szénatomon pedig oxo csoport képződik. Az új kettős kötés a 8 és 9-es szénatomok között helyezkedik el. A feleslegessé vált funkciós csoportok eltávolítása útján sikerült ilymódon a 11-oxi-szteroidokat viszonylag egyszerű úton elkészíteni. Ez a módszer volt az, amely a sztigma-szterinből, az ergo-szterinből és a dioszgeninből, valamint a bisz-nor-kolensav és a progeszteron egyes származékaiból kiindulólag is lehetővé tette a 11-oxo-szteroidok és ezen keresztül a kortizon szintézisét. Mindezek a kémiai módszerek olcsó növényi eredetű genineket, vagy pedig epesav származékokat igényelnek kiinduló anyagként *(5. táblázat)*.



5. táblázat.

A harmadik új módszer, amelynek segítségével a 11-oxi és oxo-szteroidokat el tudták készíteni, *Sweat*[21] nevéhez fűződik. A módszer lényege, hogy bizonyos enzimek képesek mellékvesekéreg-szövet jelenlétében a 11-dezoxi-17-oxi-kortikoszteront (XVII.) 11-dihidro-kortizonná alakítani és ezzel a kortizon egyszerűbb szintézisét megvalósítani.

Elvileg természetesen a szterinek teljes szintézise is módot nyujt a kortizon elkészítésére. Ebben az esetben *Woodward* és munkatársai[5] kutatásai nyomán az 5-metoxi-tolukinonból (XVIII.) kiindulólag 25 lépésben el lehet jutni a 3-oxo $\Delta^{4,9,16}$ etio-kolatriensav-metileszterig (XIX.), amely azután kulcsanyaga jóformán valamennyi teljesen hidrált szterin



6. táblázat.

származék szintézisének. Minthogy e vegyület éppen a 9-es szénatomról a 11-es szénatom felé kettős kötést tartalmaz, az önmagukban ismert kémiai módszerek segítségével be lehetett ebbe a molekulába építeni a 11-es szénatomra a kívánt hidroxil csoportot. A kortizon-oldallánc felépítése elvileg Reichstein és Sarett kidolgozta módszerek segítségével történt. Ezzel a teljes szintézissel a kortizon szerkezete iránti legkisebb kétség is megszűnt *(6. táblázat)*.

A szintézis racionalitásának kérdése azonban korántsem zárult még le a vázolt reakció-utak egyikével sem. Az elkövetkező néhány év fogja majd csak eldönteni, egyrészt azt, hogy milyen úton lehet olcsón növényi szteroidokból a mellékvesekéreg hormonjaihoz és köztük a kortizonhoz is eljutni, másrészt az orvosi kutatás vonalán is beható és nagyszámú kísérletre van még szükség ahhoz, hogy a kortizon hatástani jelentőségét teljes mértékben, teljes pontossággal fel lehessen mérni.

IRODALOM

1. Reichstein és von Euw, Helv. Chim. Acta. *21.* 1197 (1938), Reichstein és Gätzi ibid., *21,* 1190 (1938).
2. Kendall, Annals of Internal Medicine, *33,* 787 (1950).
3. Bachmann, Cole és Wilds, J. Am. Chem. Soc., *61,* 974 (1939); *62,* 824 (1940).
4. Anner és Miescher, Experientia, *4,* 25 (1948).
5. Woodward, Sondheimer, Taub, Heusler és Mc Lamore, J. Am. Chem. Soc., *73,* 2403 (1951); ibid., *73,* 4057 (1951).
6. Fieser, Heymann és Rajagopalan, J. Am. Chem. Soc., *72,* 2306 (1950), Fieser, Heymann, J. Am. Chem. Soc. *73,* 4054 (1951).
7. Rosenkranz, Pataki és Djerassi, J. Am. Chem. Soc., *73,* 4055 (1951).
8. Miescher, Helv. Chim. Acta *33.* 1950 (1947).
9. Barton és Rosenfelder, J. Chem. Soc., *1951,* 1048.
10. Copeman, Bishop, Savage és Dodds, British Med. J., *1950,* 849 Hench, Kendall, Slocumb és Polley, Archives of Internal Medicine *85,* 545 (1950).
11. Ingle, J. Chemical Endocrinology, *10,* 1312 (1950).
12. Pearson, Eliel, Rawson, Dobriner és Rhoads, Cancer, *2,* 943 (1949).
13. Mason, Hoehn és Kendall, J. Biol. Chem., *124,* 459 (1938); Steiger és Reichstein, Helv. Chim. Acta *20,* 817 (1937); Reichstein, Helv. Chim. Acta, *19,* 29 (1936); von Euw és Reichstein, Helv. Chim. Acta, *25,* 988 (1942).
14. Sarett, J. Biol. Chem., *162,* 601 (1946).
15. Sarett, J. Am. Chem. Soc., *70,* 1454 (1948).
16. Stork, Romo, Rosenkranz és Djerassi, J. Am. Chem. Soc., *73,* 3546 (1951).
17. Djerassi, Romo és Rosenkranz, J. Org. Chem., *16,* 754 (1951).
18. Chamberlin, Ruyle, Erickson, Chemerda Aliminosa, J. Am. Chem. Soc., *73,* 2396 (1951)
19. Lardon és Reichstein, Helv. Chim. Acta., *26,* 747 (1943).
20. Rosenkranz, Pataki és Djerassi, J. Am. Chem. Soc., *73,* 4055 (1951); ibid, *73,* 4496 (1951).
21. Sweat, J. Am. Chem. Soc., *73,* 4496 (1951).

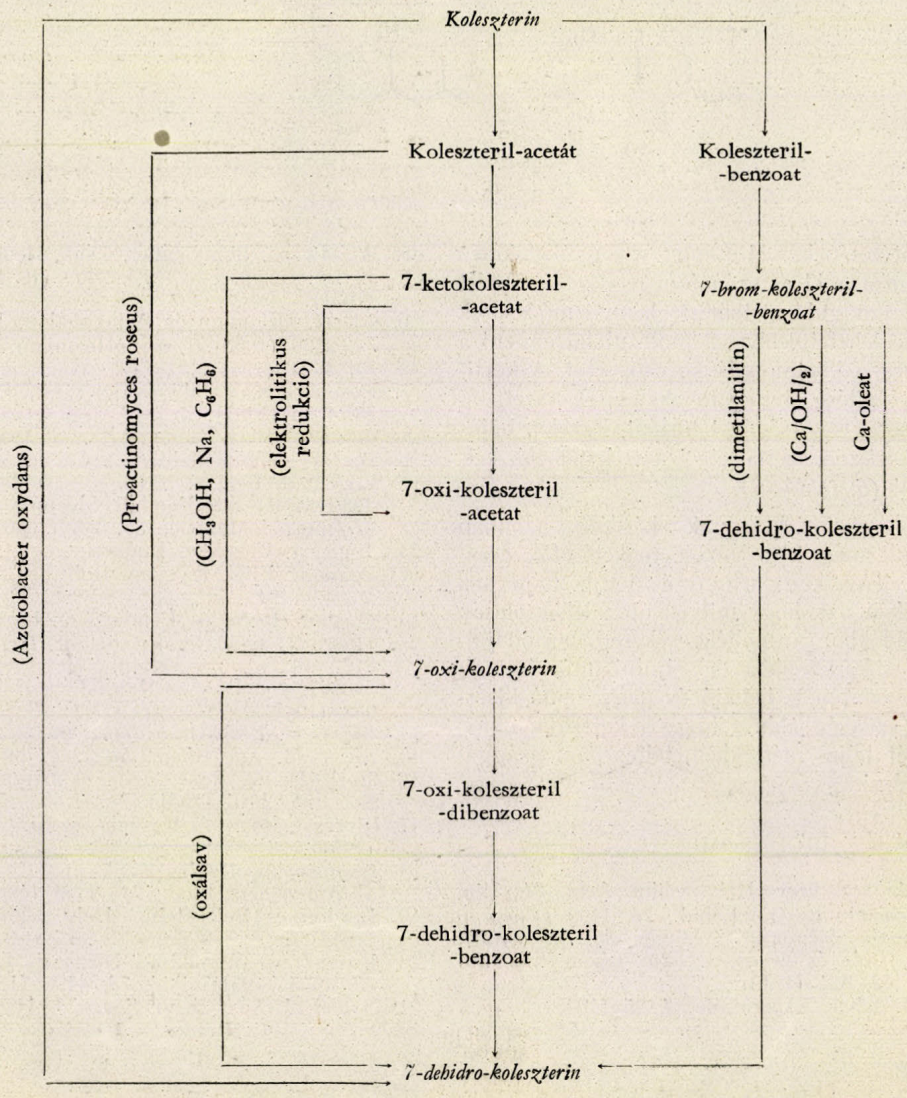
Adatok a D_3 vitamin kérdéshez

KRÁMLI ANDRÁS

Az antirachitikus hatású anyagok közül gyógyászati célra a D_2 és D_3 vitamint használják. Gyártásuk általában természetes anyagokból (pl. tonhalak májából) való elkülönítéssel történik, de provitaminjaikból mesterségesen is elkészíthetők.

A D_2 vitamin vagy kalciferol provitaminja az ergoszterin, a D_3 vitaminé a 7-dehidrokoleszterin; mindkettő ultraibolya fény hatására alakul át aktív vitaminná. Az ergoszterin gyártás, amely világszerte, így hazánkban is fejlett iparág, hosszú időn át majdnem kizárólag élesztőt használt nyersanyagként. Az antibiotikum ipar fejlődése óta azonban a penicillin gyártásánál hulladékanyagként keletkező micéliumot is felhasználják erre a célra. Utóbbi esetben azonban a micéliumnak az élesztőtől élesen eltérő szerkezete miatt nem alkalmazhatók az élesztő feldolgozásával kapcsolatos közismert módszerek,[1] ezért a micélium feldolgozására új eljárás után kellett kutatni.

Egy ilyen, iparilag is alkalmazható eljárást dolgoztunk ki a Szegedi Orvosi Vegytani Intézetben, és egyúttal azt is megállapítottuk, hogy a rendelkezésünkre bocsátott penicillium chrisogenum törzs fejlődésének különböző szakaszában (spóra, micélium) kísérő szterineket alig tartalmaz. E megfigyelésünkből azt a következtetést vontuk le, hogy a micéliumból nyert ergoszterin irradialásra alkalmasabbnak látszik, mint az élesztőből nyert termék, mert nem kell attól tartani, hogy az esetleges szennyezések éppen az aktiváláshoz szükséges sugarakat abszorbeálják. Feltevésünk helyességét egyébként spektrográfiai vizsgálataink is igazolják. Különösen vonatkozik ez az aggály a szterindús élesztőből készült ergoszterin esetében, mert ismeretes, hogy a dúsított élesztőkben az ergoszterintartalom az összes szterintartalommal általában nem emelkedik arányosan;[2] éppen ezért az ilyen eredetű termékeket irradiálás előtt különös gonddal kell tisztítani.



Az előrebocsátottak alapján a calciferol gyártása biztosítva van, mert az ergoszterint — bármilyen módon történjék is a gyártása — a természet elegendő mennyiségben készen szolgáltatja.

Nehezebb feladat a D_3 vitamin gyártása, mivel provitaminja a természetben igen csekély mennyiségben, leginkább csak mint a koleszterin kísérő anyaga fordul elő, ezért mesterségesen vagyunk kénytelenek azt készíteni.

Az első, e célra alkalmas, tulajdonképpen szerkezetigazoló módszer még 1935-ből Windaustól ered.[3] Eszerint a koleszterint, ill. acetatját 7-ketokoleszterinné oxidálják, majd abból Meerwein és Ponndorf szerint[4] 7-oxi-koleszterint készítenek s azt dibenzoáttá alakítják. Az oxi-koleszteril-dibenzoat magas vákuumban termolízis hatására 7-dehidro-koleszteril-benzoáttá alakul, amelyből alkálikus hidrolízissel a 7-dehidro-koleszterin elkészíthető. (L. vázlat.)

Egy későbbi keletű eljárás szerint a 7-oxikoleszterinnek oxalsavval való dehidratálása szintén dehidrokoleszterinhez vezet.[5]

Az említett két eljárás kiinduló anyaga a 7-oxikoleszterin. Egy újabb, 1946-ból eredő eljárás szerint a 7-brómkoleszterin acetátját és benzoatját tercier aminbázisok, pl. dimetilanilin[6], vagy újabb közlemények szerint kalciumhidroxid[7] segítségével alakítják át dehidrokoleszterinné.

Nem annyira gyártási, mint inkább elvi szempontból kell megemlíteni azokat a vizsgálatokat, amelyeket a szterinek mikrobiológiai átalakításával kapcsolatban végeztünk. E vizsgálatoknak csak a 7-dehidrokoleszterint érintő részét kívánjuk idézni.

Eszerint koleszterintartalmú táptalajnak egy azotobakter törzzsel végzett erjesztéskor a koleszterinből keletkezett termékek között — bár csekély mennyiségben — 7-dehidrokoleszterint is sikerült kimutatni[8], majd kromatografálás után kristályosan is elkülönítettük. Identifikálása a Windaus-féle módszerrel készült standard készítménnyel való összehasonlítás útján történt.

E megfigyelés mikrobiológiai vonalon igazolja azt a Schönheimertől eredő feltevést, hogy a 7-dehidrokoleszterin a szervezet enzimjeinek hatására közvetlenül koleszterinből keletkezik. Arra vonatkozólag, hogy magasabbrendű állatok szervezetében hogyan keletkezik a D_3 provitamin, szintén végeztek vizsgálatokat. Azt találták ugyanis, hogy koleszterinnel etetett tengerimalacok májában a koleszterin felszívódásával arányosan nő a 7-dehidrokoleszterin mennyisége. Kvantitatív adatok azt mutatják, hogy az adagolt koleszterinnek csak kis része dehidrogenálódik.[9] Nincs azonban még eldöntve az, hogy a dehidrokoleszterin ez esetben is nem mikrobiológiai úton, a bélflóra hatására keletkezett-e?

Rátérve az egyes módszereknek gyártás szempontjából való vizsgálatára, a mellékelt vázlatból láthatjuk, hogy tulajdonképpen háromféle lehetőség adódik a dehidrokoleszterin készítésére.

Egyiknek kiinduló anyaga a 7-oxikoleszterin, a másiké a 7-brómkoleszterin, végül a mikrobiológiai módszernél közvetlenül maga a koleszterin.

A 7-oxikoleszterin 7-ketokoleszterilacetátból készíthető Meerwein és Pondorff szerint alumíniumizopropilátos redukcióval, a 7-ketokoleszterin pedig koleszterilacetátból krómsavas oxidációval. A krómsavas oxidáció azonban csak mintegy 25%-os termeléshez vezet. A redukció szintén elég gyenge, alig 50%-os termeléssel megy végbe és a termék nehezen kristályosítható. Annakidején sikerült ugyan egy egyszerűbb módszert kidolgoznunk a 7-oxikoleszterin készítésére,[10] azonban a továbbiakban bármelyik módszert követjük, akár a Windaus-félét, akár az oxálsavasat, a termelés végeredményben még mindig csak néhány százalék. A Windaus-féle módszernél, amennyiben azt nagyobb méretben alkalmazzuk, még apparatív nehézségekkel is számolni kell, ugyanis a termolízis végrehajtásánál a kiindulóanyagot igen vékony rétegben kell alkalmazni. Ha tehát a termelést meg akarjuk javítani, az oxikoleszterin készítési módját kell megjavítanunk. Erre vonatkozólag szintén végeztünk vizsgálatokat. Így pl. koleszterilacetátot elektrolites oxidációnak vetettünk alá, ultraibolya sugarak jelenlétében, azonban az oxikoleszterilacetát csak gyenge termeléssel képződött. Kipróbáltuk a Bergström-féle eljárást is, amelynek lényege az, hogy a kolloidális koleszterinnek levegővel történő oxidációjakor 7-oxikoleszterin is keletkezik,[11] azonban a termelés csak néhány százalékos volt.

A szterinek mikróbiológiai átalakításával kapcsolatban végzett kísérleteink közben végül azt találtuk, hogy egy proaktinomyces faj, a proaktinomyces roseus igen jó termeléssel oxidálja a koleszterint 7-oxikoleszterinné.[12] Azonban e kísérleteket csak igen kis léptekben végeztük, és jelenleg még nem mernénk konkrét javaslatot tenni a módszer ipari alkalmazására vonatkozólag. E vizsgálatok érdekessége inkább az, hogy sikerült vele eldönteni egy vitát, ami Bergström és Haslewood között alakult ki. Bergström szerint a Haslewood által májból izolált oxikoleszterin[13] tulajdonképpen az alkálikus körülmények között végzett izolálásnál keletkezik koleszterinből, levegő oxigénjének hatására. E vitára Haslewood hívta fel a figyelmünket, és ezirányban kontroll-vizsgálatokat is végeztünk, amelyekből kiderült, hogy a Haslewood által megadott kísérleti körülmények között a proaktinomyces törzs hiányában a 7-oxikoleszterin keletkezése elmarad.[14]

Gyártás szempontjából marad tehát a harmadik módszer, amelynek kiinduló anyaga a 7-brómkoleszterilacetát vagy benzoát, amely két úton nyerhető, vagy bróm-succinimid segítségével koleszterilacetát, illetve benzoátból, vagy pedig újabban közvetlenül ibolyántúli sugarak jelenlétében történő közvetlen brómozás hatására.[15] Az utóbbi módszer az irodalmi adatok szerint igen jó termeléssel (90% felett) jól definiált, kristályos termékhez vezet. Az előbbi módszer hátránya az, hogy bár a termelés az irodalom adatainak alapján elég jó, a termék igen nehezen kristályosítható. Üzemi eljárás szempontjából tehát feltétlenül a második eljárás jön számításba, ami pedig a 7-brómkoleszterinnek dehidrokoleszterinné való alakítását illeti, azt a megfigyelést tettük, hogy az nemcsak tercier aminbázisok vagy az irodalomban leírt módszer szerint kálciumhidroxid, hanem zsírsavas sók hatására is végbemegy. Eszerint legalkalmasabbnak találtuk az olajsavas kálciumot, amit xilolos oldatban alkalmaztunk .

Ami végül a közvetlen koleszterinből, mikrobiológiai úton való átalakítást illeti, az gyártás szempontjából vizsgálataink mai stádiumában még nem jöhet számításba. Az oxikoleszterinnek, mint kiinduló anyagnak a felhasználása csak abban az esetben válhat be, ha az eddigi eredményeinket nagyobb, esetleg 100 vagy többszáz literes méretekben megismételjük. Erre vonatkozólag a Központi Biokémiai Ipari Kutató Laboratóriumtól várunk segítséget.

Meg kívánjuk jegyezni, hogy ettől függetlenül kísérleteket végeztünk olyan irányban is, hogy a mikroorganizmusok oxidálóképességét fokozzuk oly módon, hogy új redox-rendszereket építünk a szervezetükbe. E kísérletek még meglehetősen kezdeti stádiumban vannak, és egyelőre csak annyit közölhetünk, hogy élesztőkultúrák oxidálóképességét porfirin rendszerek bekapcsolásával sikerült csekély mértékben fokozni. E megfigyeléseink nyomán talán új lehetőségek nyílnak a mikrobiológiai oxidáció terén, amelyeket esetleg szterin-vonalon is tudunk érvényesíteni.

A fentiek egybevetése alapján tehát gyártás szempontjából egyelőre a harmadik módszer jöhet számításba, amely által az irodalmi adatok szerint koleszterinre számítva, kb. 35%-os termelés várható.

Nem szólottam még a természetes D_3 vitaminról, ami különféle tápanyagokban csekély mennyiségben kimutatható. Ezzel kapcsolatban meg kell említenem azokat a vizsgálatainkat, amelyeket tojáshéjjal kapcsolatban tettünk. Erre Krompecher, majd Vályi-Nagy professzorok hívták fel a figyelmünket, azon megfigyelés alapján, hogy a csonttörések esetében a csontképződés, a betegekkel etetett tojáshéj hatására javul. Tudomásom szerint Petrovszki professzor budapesti tartózkodása alkalmával szintén sikerrel alkalmazta ezt a terápiás módot.

Vizsgálataink szerint a tojáshéj szerves oldószerekkel extrahálható organikus kötésű kálciumot és D_3 vitamint tartalmaz. Utóbbinak a jelenlétét részint az ismeretes színreakciók, részint az abszorpciós spektrum alapján lehetett kimutatni. E vizsgálatok alapján felmerül az a kérdés, hogy a D_3 vitamin mellett a szerveskötésű kálciumnak a csontképzéssel kapcsolatban van-e különleges jelentősége?

Befejezésül meg kívánjuk jegyezni, hogy a D_3 vitamin kérdés tárgyalásánál nem törekedtünk teljességre, és csak azokat a munkákat idéztük, amelyek a kérdés megvilágításához véleményünk szerint okvetlenül szükségesek.

Az idézett vizsgálatokban a Szegedi Egyetem Orvosi Vegytani Intézet részéről Dr. Farkas Ernőné, Dr. Veress Elemérné és Szabó Sándor vettek részt. A spektrográfiai vizsgálatokat a Központi Biokémiai Ipari Kutató Laboratóriumban Mizsei Antal és Dr. Weisz Erzsébet végezték.

IRODALOM.

1. Vogel, H. Chemie und Technik der Vitamine. (Enke, Stuttgart, 1943.)
2. Halden, W. Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem. *225,* 249—72 1934, C. 1935 I. 3731.
3. Windaus, A., Lettré, H., Schenk, Fr. (1935). Liebigs Annalen *520,* 98—106.
4. Meerwein, Ponndorf. (1926). C. I. 1893.
5. *a)* Richter Gedeon Gyógyszergyár, (1941). 128285 sz. magy. szab.
   b) Krámli, A. (1947). Arch. Biol. Hung. *17,* 343.
6. Henbest, E. R. H. (1946). Nature, *158,* 169.
7. Lowenbein, A. (1950). Chem. Abstr. *44.* 176.
8. Horváth, J., Krámli, A. (1948). Arch. Biol. Hung. *18.* 19.
9. Scott, Mary., Glover, I., Morton, R. A. (1949). Nature, *163,* 530.
10. Krámli, A. S. 5 a) cit. 128284. sz. magy. szab.
11. Bergström, Wintersteiner, (1941—42). I. Biol. Chem., *141,* 597 (1941); *143,* 503 (1942); *145,* 309,327 (1942).
12. Krámli, A., Horváth, J., Nature, 1948, 162, 619.
13. G. A. D. (1939). Haslewood, Biochemical J. *33,* 7109—12.
14. Krámli, A., Horváth J., Nature, (1949). 163, 219.
15. Schaltegger, H., (1950). Helv. Chim. Act. 2101.

Növényi szteroidok

TUZSON PÁL

A szterinek, vagy szterolok a növényi és állati zsírok és olajok rendes alkatrészei, kémiai szempontból neutrális, jól kristályosodó és stabilis, szekunder alkoholok. Előfordulnak részben szabadon, részben magasabb zsírsavakkal eszterifikálva, vagy mint glükozidok (szterolinok); izolálásuk a neutrális zsírok alkoholos alkáliával való elszappanosítása útján és az elszappanosíthatatlan rész éterrel, vagy petroléterrel történő kivonásával eszközölhető. A kivont anyag alkoholból általában jól kristályosodik, de ezen az úton még rendszerint nem jutunk homogén anyaghoz, hanem rokon szterineknek keverékéhez, melyek csak fáradságos úton tisztíthatók, választhatók el. Különösen áll ez a fitoszterinek esetére, melyek a növény minden részében előfordulnak, azonban rendesen csak kis mennyiségben (kivételt képeznek a magvak és a pollen, ahol nagyobb mennyiségben találhatók).

Megpróbálták a fitoszterineket kémiai szempontból, összetétel alapján elhatárolni a zooszterinektől s utóbbiakat C_{27}-es vegyületeknek mondták, ami a koleszterin és koproszterin esetében tényleg így is van. Ezek a gerincesek jellegzetes szterinjei. Azonban mint minden formai rendszerezés, ez a felfogás sem állta meg a helyét, mert pl. *Bergmann*[1] tengeri gerinctelen állatok közt számos esetben C_{28}-as és C_{29}-es szterint izolált és a fitoszterinek közt is előfordul a C_{27}-es zimoszterin.

Az alábbiakban a gyakorlati szempontokat tartjuk szem előtt. Így kétség kívül egyik első hely illeti a *Sztigmaszterin*-t, amit *Windaus* és *Hauth*[2] 1906-ban kalabarbabból állított elő először. (Physostigma venenosum.) Legjobb forrása a szójabab olaja. Általában mindenütt szitoszterinnel keverten fordul elő és a keveréknek aránylag kis hányadát teszi ki a sztig-

maszterin, mégis könnyen izolálható, mint az acetát nehezen oldható tetrabromidja. Ugyanis két kettős kötést tartalmaz, egyet a B-gyűrűben, ugyanott, ahol a koleszterin, egyet pedig az oldalláncban, a C_{22} és C_{23} közt. Ozonizálás útján ugyanis etil-izopropil-acetaldehidet nyertek belőle. Ez a tény egyúttal azt is bizonyítja, hogy az oldallánc C_{27}-es szénatomján egy etil-csoport van. Ez a két különbség áll fenn egyébként a koleszterinnel szemben, ezen túlmenően úgy a szénváz, mint a térkonfiguráció a két szterinnél azonos.

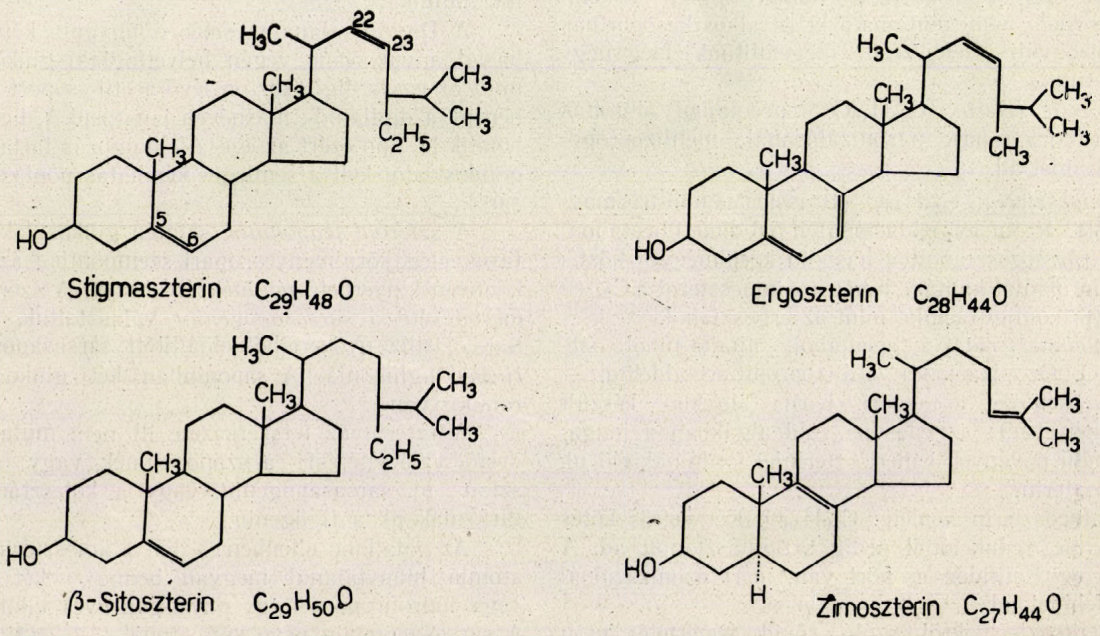
A sztigmaszterin fontosságát ép az oldallánc telítetlen kötésének köszöni, mert oxidatív lebontásnál — a koleszterinnel szemben, ahol a lánc úgyszólván szénatomról szénatomra fokozatosan ég le, és végül is egy — savak és ketonokból álló — komplikált keverékhez jutunk, amelyből igen rossz termeléssel lehet a hormonszintézisek kiindulási anyagait izolálni — addig a sztigmaszterin esetében az oldallánc (ozonizálással) a kettős kötésnél felszakad és igen jó termeléssel juthatunk el a *3-oxi-bisnor-kolensavhoz*. Egy német ipari eljárás szerint nem is állítják elő tisztán a sztigmaszterint, hanem a szójababolaj szterinkeverékét, amely főleg γ-szitoszterin mellett kb. 12—16% sztigmaszterint tartalmaz, közvetlenül vetik alá ozonizálásnak acetát dibromid alakjában. A bisnor-kolensavból már aránylag könnyen lehet eljutni a *pregnenolonhoz* (pl. a *grignard*-ozással nyert difeniletilen származék oxidációja útján). A pergnenolonból pedig *Oppenauer*-oxidáció 75%-os termeléssel ad *progeszteront*. (Alumínium-izopropilat és aceton.)

Ergoszterin. Az ergoszterin fontossága, a D-vitaminnal való összefüggése közismert és erre nem kívánunk kitérni. Nevét az anyarozstól kapta, amiből először állították elő. Általában alacsonyrendű növényekben, pl. hasadó- és penészgombákban fordul elő és jelenleg főként élesztőből nyerik igen nagy mennyiségben. Legújabban a penicillin-gyártás micéliumtömegéből, mint igen értékes melléktermeket kapják. *Windaus*[3] 1932-ben megállapítja a helyes képletét: $C_{28}H_{44}O$ s a göttingeni laboratórium munkája nyomán csakhamar tisztázódik a szerkezet. A B-gyűrűben két konjungált kettős kötés van, az oldalláncban egy, a C_{22-23}-közt és egy metil-csoport a C_{24}-en. Ozonizálással ugyanis kimutatták a metil-izopropil-acetaldehidet. Különben, mint az alap szénhidrogén, az ergosztan lebontása bizonyítja, mindenben megfelel a koleszterinnek. A nemzetközi[4] nomenklatúra szerint: 24-b-methyl--cholesta-trien-(5, 7, 22)-3β-ol.

A szitoszterinek a legelterjedtebb növényi szterinek, (nevüket a görög: sito = gabonaszem szóból nyerték). *Anderson*[5] és munkatársai szerint legalább három tagból álló keverékek, melyekben az α-, β- és γ-, valamint a dihidro-β-szitoszterin is szerepel. Legoldhatatlanabb a γ-, azért ez aránylag tiszta állapotban izolálható. A β-szterol már kevésbbé az és az összes készítmények kétségkívül szennyezve vannak a γ-izomerrel. A legoldhatóbb frakciókból készült α-komponens még egészen nyers keverék, mely nehezen tisztítható, pl. a brómozást sem bírja és brómhidrogént hasít le. Nehézséget okoz az is, hogy a nyilván nem azonos készítmények sem adnak olvadáspont depressziót. Felbontották ugyan α_1-, α_2- és α_3-szitoszterinre, képletet is közöltek némelyiknél, de vissza is vonták, a kérdést még nyitva kell tartani.

β-szitoszterin a gyapotmagolaj fő szterolja. Előállították többek közt búza- és rozscsíra-olajból is. Egyszer telítetlen, képlete $C_{29}H_{50}O$. Dihidro-származéka, a β-szitosztanol azonos a sztigmasztanollal, a különbség tehát a két szterin közt csupán az oldalláncban van. A sztigmaszterin oldallánca telítetlen, a β-szitoszteriné pedig telített (= 22-dihidro-sztigmaszterin).

γ-szitoszterin: főkomponense a szójababolaj szterin keverékének, de a gabonacsíra-olajban is előfordul. Szerkezete, dacára, hogy viszonylag a legjobban tisztítható, még nem teljesen tisztázott. Izomer a β-szitoszterinnel. A különbség az oldallánc térszerkezetében



1. ábra.

van: *Dirscherl*[6] krómsav oxidációnál 1-6-metil-5--etil-heptanon-2-t izolált, a β-izomerből pedig ennek antipodját. A két szterin tehát C_{24}-epimer. Viszont a C_{22} térszerkezete kétséges. A szitoszterin-t a koleszterin mintájára — krómsavas lebontással, hormonszintézisre is használták. (Dehidro-epi-androszteron.)

Az élesztő fő szterinje — tudjuk — az ergoszterin, de számos egyébb szterin kíséri. *Wieland* a hatalmas ergoszterin-produkció anyalúgjaiból sok ilyet előállított. Legnagyobb mennyiségben ezek közül a

Zimoszterin szerepel, képlete: $C_{27}H_{44}O$. C_{27}-es szterin, mint a tipikus zooszterin, a koleszterin. Két telítetlen kötés van benne, ezek közül az oldalláncban lévő hidrogénnel telíthető, a mag kettős kötése rezisztens. Mivel az oxidáció acetont is eredményez, az oldallánc kettős kötése, mint izopropeliden-csoport van jelen.

A hidrálással nyert zimosztenol, melyben tehát már csak egy kettős kötés van éspedig a magban, sósavval egy olyan sztenollá izomerizálható, ami már könnyen felveszi a hidrogént és kolesztanolt ad. A magban lévő kettős kötés helyzetének megállapítása sok vitára adott alkalmat. A végeredmény szerint $\triangle^8$-ról van szó, tehát a zimoszterol = $\triangle^{8,24}$-koleszta-dien-3-β-ol.

A többi élesztő-szterinnél csak a szerkezet-bizonyítás mai helyzetére mutatunk reá. A három izomer: az *ascoszterin, fecoszterin,* (Ascomyces. Faex=élesztő) és *episzterin* C_{28}-as szterolok, mint az ergoszterin, de nem három, csak két kettős kötés van bennük. (Lásd a táblázatot.) Az oldallánc kettős kötésének helyzete minden esetre kérdéses. Az ozonizációnál nyert formaldehid igazolja pl. a C_{24-28}-as kettős kötést.

Izoláltak továbbá az élesztőből *5-dihidroergoszterint* is. Még kisebb mennyiségben fordulnak elő az *anaszterin* (két kettős kötés) és a *hiposzterin* (három kettős kötés). A *cerevisztérin* 4500 kg élesztőből mindössze 10 g-nyi mennyiségben nyerhető. Utóbbit előállították anyarozsból is, valamint a gyilkos galócából (Amanita phalloides). Képlete: $C_{28}H_{46}O_3$, van benne két acilálható hidroxil, a harmadik oxigén karbonil reagensekkel nem mutatható ki és alkoxil-csoportnak sem bizonyult. Befejezésül megemlítünk még négy fitoszterint.

Brassicaszterin: $C_{28}H_{46}O$, repceolajból állították elő (Brassica rapa). Ozonizálásánál: metilizopropil-acetaldehidet ad.

Campeszterin: $C_{28}H_{46}O$, (Brassica campestris magolajából). Krómsav-oxidációnál d-5,6-dimetilheptanon--2-t ad. Az ergosztanolból hasonló körülmények közt a keton antipódját kapták. Tehát a campeszterol a C_{24}-en ellentétes konfigurációjú, mint az ergosztanol.

α-Spinaszterin, a spenótból, alfalfa-fűből, stb. $C_{29}H_{48}O$. Ozonizációnál: etil-izopropil-acetaldehid.

Fucoszterin: a tengeri, barna algákból készült (Phaeophyceae); az édesvízi zöld algákban a magasabbrendű növények ismert szterinjei fordulnak elő, pl. a szitoszterin.

A fucoszterin képlete: $C_{29}H_{48}O$. Két kettős kötés van benne, redukciónál pedig sztigmasztanolt ad. A C_{24}-en egy etilidén csoport van, mert ozonizációnál acetaldehidet ad.

A fitoszterinekről szóló rövid ismertetés után legalább vázlatosan meg kell emlékeznünk egyéb, a növényekből közvetlenül kinyerhető és úgy elméleti, mint gyakorlati szempontból legalább olyan fontos egyéb szterinvázas vegyület-típusokról. Ezek a szívaktív glukozidák, szteroid szaponinok és alkaloidák. Ezeknek a szteránvázas anyagoknak elterjedtsége már távolról sem olyan általános, mint a szűkebb értelemben vett szterineké, amikről *Klobb* már 1906-ban helyesen mondja, hogy mindenütt megtalálták, ahol csak keresték.

A *szív-glükozidák* főleg az Apocinaceák, Scrophulariaceák, Liliaceák és Ranunculaceák rendjébe tartozó növényekben találhatók. A glükozidákban szereplő cukrok — a glükoz és ramnoz kivételével speciális, máshol nem szereplő metil-pentozok, dezoxicukrok, mint pl.: a digitoxoz, cimaroz, antiaroz stb.

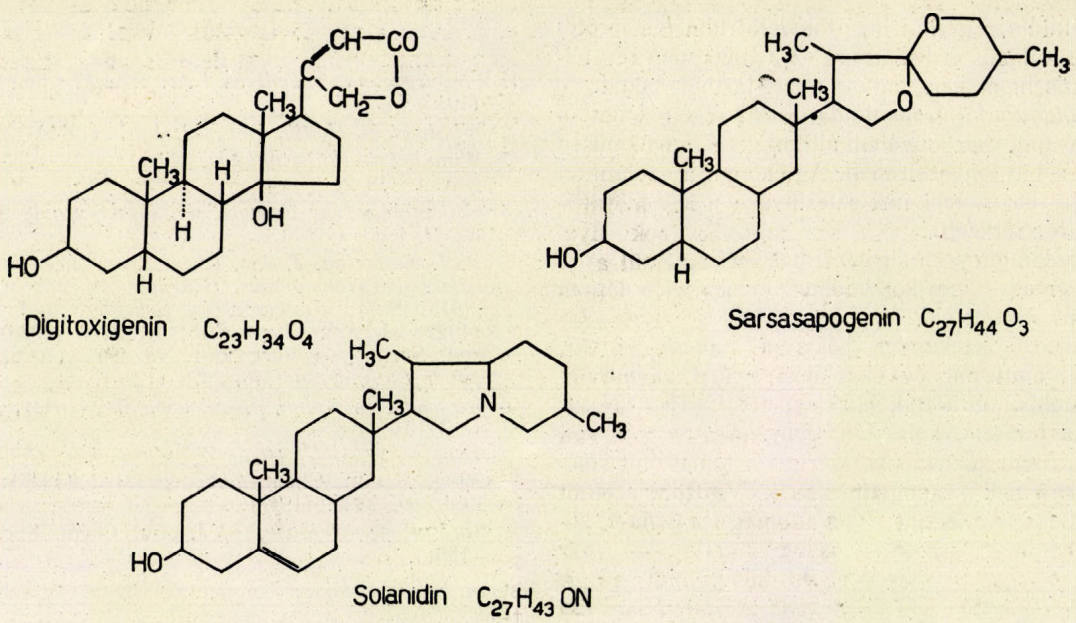
A szteránvázas aglükonok felépítése, valamint térszerkezete számos olyan jellegzetességet mutat, amiben eltérnek a fitoszterinek megszokott szerkezetétől. A növényi szterineknél, illetve azok hidrált származékainál (pl. a sztigmasztanol, ergosztanol, szitosztanol stb.), mindhárom gyűrű kapcsolódása transz helyzetű, tehát olyan, mint a koleszanolban. A szív-glükozidák aglükonjainál, így a példának választott *digitoxigenin*-ben az A/B-gyűrű cisz-állású, mint a koprosztanolban; a B/C transz, de — és ez specifikus — a C/D-gyűrű kapcsolata megint cisz. Mindegyikben van egy jellegzetes C_{14}-es β-hidroxil. A C_3-hidroxil is általában β-helyzetű, kivétel a digoxigenin — a leghatásosabb lanata-glükozida, a digilanid C aglükonja, — mely egy 3-α-hidroxilt hord. A sterinek hosszú oldallánca itt egy butenilod gyűrűvé redukálódott. (A digitoxigenin nemzetközi megállapodás szerinti neve: 3-β,14-dioxy-carden- (20 : 22)-olid, vagy cardogenen-(20 : 22)-diol-(3-β,14). Kivételt képez a tengeri hagyma glükozidájában szereplő aglükon, a scillaridin, ahol ehelyett egy hattagú, két kettős kötéssel bíró lakton-gyűrű kapcsolódik a C_{17}-hez. A genuin glükozidák rendkívül érzékeny anyagok, előállításuk különös kautélák betartását igényli. A kivonás enzimgátló körülmények közt történik, különben az úgynevezett szekunder glükozidákhoz jutunk.

A Digitalis lanata esetében ugyanis könnyen lehasad a cukorlánc végén helyetfoglaló glükoz, valamint az egyik digitoxoz-on lévő acetil-csoport. Ez esetben pl. a digilanid-, másnéven lanatosid A digitoxin-ra bomlik le. Épp ezért az egész feldolgozás tartama alatt gondoskodni kell a semleges kémhatás pontos betartásáról.

A *szteroid-szaponinok* szintén glükozidok, előállításuk elég körülményes, ipari szempontból azonban a könnyen kinyerhető geninek érdekesek. A szerkezet ismertetésére a *sarsasapogenint* választottuk, amely a Sarsaparilla gyökereiből előállított sarsasaponin *(parillin)* aglükonja. A saponinban két glükoz és egy ramnoz van.

A szterinváz térszerkezete itt nem mutat a rendestől való eltérést, a szapogeninek, vagy a koprosztan-, pl. sarsasapogenin, vagy a koleszt án-típusba tartoznak pl. a tigogenin.

Az oldallánc ellenben — bár a koleszterin 8 szénatomja hiánytalanul megvan benne — két gyűrűvé (egy hidrofuran- és egy piran-gyűrűvé) ciklizálódott. A sarsasapogenin neve spirostanol-(3β). (A „normális" tehát a 22-b-sorozathoz tartozik.) — *Marker*



2. ábra.

ugyan felteszi, hogy a növény által szintetizált eredeti glükozidában még nyilt oldallánc van, melynél a spiroketal struktura kialakulását a C_{16} és C_{26}-os alkoholcsoportoknak a cukoregységekkel való kapcsolata megakadályozza. Enzimatikus hidrolizis után alakul ki a közismert szaponin-struktúra.

Ezeknek a sapogenineknek nagy ipari fontosságot adott *Marker*[7] 1947-ben azzal, hogy egyszerű eszközökkel, három lépcsőben pregnenolon-ná bontotta le, igen jó termeléssel ezeket a genineket. Szerepel itt egy acetolizis, egy krómsavoxidáció és katalitikus redukció. A pregnenolonból pedig már könnyen előállítható a progeszteron. Sajnos az itt szóban lévő kiindulási anyagok mind exotikus, főleg mexikói növények produktumai. Komoly feladat szakkörök részére nálunk hasonló növények felkutatása, illetve meghonosítása.

A *szteroid alkaloidák* közül főleg a Veratrum és a Solanum alkaloidái ismeretesek.

A Liliaceák-hoz tartozó fehér zászpa (Veratrum album) Európában honos, a Veratrum viride Észak-Amerikában, a Veratrum Sabadilla Mexikóban. Nagyrészt azonos alkaloidákat tartalmaznak és inkább a relatív mennyiségi viszonyokban van eltérés. Az összes bázistartalom magas, kb. 1%, de ennek csak egy részét sikerült kristályosítani és ez is elég komplikált keveréket alkot. Kb. 15 Veratrum alkaloida ismeretes, Vannak köztük szekunder és tercier bázisok; glükoalkaloidák, pl. a pseudojervin, veratrosin, és ezek alkaminjai, a jervin és veratramin, melyek szintén előfordulnak a növényben. A szterinváz ezeknél csak egy-két oxigént visel. Ilyen még a rubijervin és izorubijervin. — Más típus az ú. n. észter-alkaloidák csoportja, melyeknél 8—9 hidroxil is van az alkaminon, ilyen a germin, protoverin, és cevin. A hidoxilok nagy része tercier helyzetű. Az észterekben szereplő savak: az ecetsav, metil-etil-ecetsav, metil-etil-glikolsav, más esetben az angelila- és tiglinsav, valamint a veratrumsav. Tisztán ismeretes ilyen észter alkaloida: a germe-

PHYTOSTERINEK

Név	Képlet	△	C^{24}-en
Sztigmaszterin	$C_{29}H_{48}O$	5—6; 22—23	$-C_2H_5$ (b)
Ergoszterin	$C_{28}H_{44}O$	5—6; 7—8; 22—23	$-CH_3$ (b)
β-Szitoszterin	$C_{29}H_{50}O$	5—6	$-C_2H_5$ (b)
γ-Szitoszterin	$C_{29}H_{50}O$	5—6	$-C_2H_5$ (a)
Zimoszterin	$C_{27}H_{44}O$	8—9; 24—25	—
Ascoszterin	$C_{28}H_{46}O$	8—9; 23—24 (?)	$-CH_3$
Fecoszterin	$C_{28}H_{46}O$	8—9; 24—28 (?)	$=CH_2$
Episzterin	$C_{28}H_{46}O$	7—8; 24—28 (?)	$=CH_2$
5-Dihidroergoszterin	$C_{28}H_{46}O$	7—8; 22—23	$-CH_3$ (b)
Brassicaszterin	$C_{28}H_{46}O$	5—6; 22—23	$-CH_3$ (b)
Campeszterin	$C_{28}H_{48}O$	5—6	$-CH_3$ (a)
α-Spinaszterin	$C_{29}H_{48}O$	7—8; 22—23	$-C_2H_5$ (b)
Fucoszterin	$C_{29}H_{48}O$	5—6; 24—28	$=CHCH_3$
Cereviszterin	$C_{28}H_{46}O_3$	?	?

rin, germidin, germitrin, protoveratridin és protovetratrin. Különös érdeklődésre ez a típus nem rég felismert erős hipotenzív hatása miatt tarthat igényt.

A *Solanum*-fajok alkaloidái közül régen ismert a *szolanin*, amit burgonyából állítottak elő. Különösen sok van a burgonyacsírában. Aglükonja, a szolanidin egy tercier bázis, melynek szterinváza a koleszterinével azonos szerkezetű.

A szolanidin dihidro-származéka a *demissidin*, amit *Kuhn* egy mexikói vadburgonyából (Solanum demissum) állított elő.

Idetartozó szekunder bázis a *tomatin*, illetve tomatidin, amit pár év előtt délamerikai vadparadicsom fajtákból állítottak elő, képlete: $C_{27}H_{45}O_2N$, az allo-sorba tartozik, kolesztan típus.

Sato rövid közleménye szerint[8] a tomatidint sikerült *Marker*-nek szapogeninekre kidolgozott acetolitikus módszere szerint Δ^{16}-allopregnen-3(β)-ol-20-on-ra lebontani.

IRODALOM

1. *W. Bergmann, Schedl* és *Low.* J. Org. Chem,. *10,* 580. (1945).
2. *Windaus* és *Hauth.* Ber., *39,* 4378. (1906).
3. *Windaus* és *Lüttringhaus,* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 4. (1932).
4. Vorschläge zur Nomenklatur der Steroide, Helv. Ch A., *34,* 1680. (1951).
5. *R. J. Anderson,* J. Am. Chem. Soc., *46,* 1450. (1924); *Anderson, Nabenhauer, Schriner,* J. Biol. Chem., *71,* 389 (1927); *Anderson* és *Schriner,* ibid., *71,* 401. (1927); J. Am. Chem. Soc., *48,* 2976 (1926); *Anderson, Shriner* és *Burr,* ibid., *48,* 2987 (1926); *Nabenhauer és Anderson, 48,* 2972 (1926).
6. *Dirscherl* és *Nahm,* Ann. *555,* 57 (1943); *558,* 231 (1947).
7. *Marker, Wagner, Ulshafer, Wittbecker, Goldsmith* és *Ruof,* J. Am. Chem. Soc., *69,* 2172 (1947); *Marker,* ibid., *69,* 2395. (1947).
8. *Sato, Katz* és *Mosettig,* J. Am. Chem. Soc. *73,* 880 (1951).

Fémek ragasztása műgyantákkal

BORSODI LORÁNT

A fa és hasonló likacsos anyagok enyvezéséhez sok évszázad óta használnak különböző típusú, különböző származású ragasztóanyagokat. Azonban csak a legutolsó években kezdődött meg és tett szert mind nagyobb jelentőségre olyan új műanyagragasztók alkalmazása, melyek a fa és a pórusos anyagok ragasztásán kívül alkalmasak nem pórusos anyagok ragasztására is. Így elsősorban a fémek ragasztása vetődött fel, mint szükséglet, mert a hegesztés, forrasztás és szegecselés mellett felmerülő új kötési mód, a ragasztás, nemcsak egyszerű, különleges szakképzettséget nem kívánó olcsó eljárás, hanem a vele elért kötési szilárdság gyakran felülmúlja az eddig használt kötési módokat. Hogy a fémek ragasztásakor keletkező kötés megfelelő mechanikai erősségű legyen, igen súlyos problémát jelent az alábbi okok következtében:

1. A fémek nem pórusosak és ezért az oldószer tartalmú enyvek használata csak abban az esetben lehet kielégítő, hogyha igen kis felületi ragasztásról van szó, mert az oldószer nagyobb felület esetén nem tud elpárologni, vagy diffundálni és így a kialakult film igen gyenge kötőerősséget eredményezhet.

2. Fenti okok alapján nem lehet alkalmazni olyan enyveket sem, melyekből a keményedés során illékony melléktermék keletkezik.

3. Minthogy az oldószerek alkalmazása fémek ragasztása esetén nem tanácsos, igen nehéz olyan ragasztószert találni, ahol a ragasztószer maga „nedvesíti be" a fémfelületet, mert ha a nedvesítés nem következik be, akkor nem áll fenn a ragasztás lehetősége sem.

4. Minthogy a fémek általában igen nagy mechanikai szilárdságú anyagok, az alkalmazott ragasztószereknek szintén nagy mechanikai szilárdságúaknak kell lenni, úgy saját kohéziós erőiket tekintve, mind pedig a ragasztási szilárdságot tekintve.

5. Ha a fémeket a törési pont alatt terhelik meg, akkor igen nagymérvű nyúlások is megfigyelhetők, 25%-os nyúlás egyáltalában nem ritka eset pl. a könnyűfémek vonalán. Sok fém még ennél is nyúlékonyabb. Ezen ok miatt a ragasztással létrejött kötéseknek nemcsak nagy mechanikai szilárdságúaknak kell lenni, hanem megfelelő rugalmassággal is rendelkezniök kell, hogy képesek legyenek a fémek nyúlását, különféle elhajlásait követni.

6. A ragasztóanyagok nem korrodálhatják a fémeket.

Ezen feltételek felsorolását még tovább lehetne folytatni, kiemelve azokat a szükséges tulajdonságokat, amelyeket tartalmaznia kellene a megfelelő ragasztóanyagoknak, hogy a jó ragasztási feltételt fém és fém, fém és más idegen anyag között biztosíthassák. Még nehezebbé teszi a probléma megoldását az a tény is, hogy kielégítő ragasztást csak az igen simára csiszolt felületek között lehet elérni, vagyis csak ott, ahol mechanikai egybekapcsolódás nem lehetséges, tehát csakis intramolekuláris erők hozhatják létre a ragasztás feltételét.

Számos anyag, ha felületi bevonatként alkalmazzák, megfelelő tapadást mutat a fémre, sőt rendelkezik olyan tulajdonságokkal is, melyeket a jó ragasztóanyagtól megkívánunk, mint pl. a nyúlékonysággal. Azonban ily anyagoknak, mint pl. a lenolaj és hasonló olajalapú anyagok, szilárdságuk nincs, sőt a megkeményedéshez az atmoszféra oxigénjére van szükség, amelyet nagy felületek ragasztása esetén felvenni nem lehetséges.

A karbamid-formaldehid enyvek olcsók, szobahőmérsékleten gyorsan megszilárdulnak, rugalmasak és aránylag szilárd filmet képeznek, tehát ezen tulaj-

donságai alapján megfelelnének fémragasztásra, de csak oldatban használhatók fel, és ez akadályozza a felhasználást.

Ezek előrebocsátása után mégis meg kell állapítani, hogy a legutóbbi években a fémek ragasztása igen komoly eredményeket mutat fel különösen a repülőgépiparban, ahol fémet fémmel, fémet fával, műanyaggal vagy kerámiai anyaggal ragasztottak össze, valamint az ablakkeretek és bútorok gyártásánál. Mindezeken a helyeken az újtípusú illesztést a műanyagragasztással valósították meg.

Fémek előkezelése.

Mielőtt az enyvek tárgyalására térnénk, feltétlenül szükséges megismernünk, hogy milyen előkezelések teszik alkalmassá a fémfelületeket a ragasztás számára.

Enyvezés előtt a fémfelületet a legteljesebb mértékben meg kell tisztítani, zsír még nyomokban sem lehet jelen, mert a zsírnak legkisebb mennyisége akadályozza a fémfelület nedvesítését, és így gyengíti a ragasztás erősségét.

Gondoskodni kell tehát arról, hogy a zsírtalanítás gondos és megbízható legyen. Erre a célra legmegfelelőbbnek a triklóretilénes gőzfürdő felelt meg.

További fontos feladat a fémfelületről minden korróziós nyom eltávolítása. Olyan acél, mely rozsdás, vagy vízköves, vagy könnyűfém, mely egyéb módon korrodált, homokkal lefúvandó, drótkefével, vagy csiszolópapírral ledörzsölendő. Használatosak kémiailag tisztító anyagok is, mint a krómsav és kénsav keveréke, melyet elsősorban az alumíniumöntvények letisztításánál használnak.

Ragasztóanyagok ismertetése.

Az irodalom tanúsága szerint nagyszámú szintetikus ragasztószer használatos, amelyek közül a legrégebben használatosak a kaucsuknak különféle származékai. Ezekkel a kaucsukszármazékokkal ecsettel felkenve, melegen, hőhatásra alakították ki a kötőfilmet. Az ily módon előállított ragasztó szilárdsága a szegecseltnek kétszerese, fárasztással szemben is igen ellenálló. Ára más kötési módok költségeinek tizedrésze.

Nem kaucsuk alapon épültek fel az ú. n. Redux típusú enyvek, melyek fenol-formaldehid gyanta és polivinilformál keverékéből állnak. Ezekkel az enyvekkel kerül először a fémragasztásnál felhasznált enyvtípusok közé nagyszámú poláros csoportot tartalmazó enyvféleség. Ez a ragasztóanyag biztosította a kémiai kötések létesítését is. Használata hasonló a többi fenolgyanta használatához. Az előbbi jól zsírtalanított és esetleg megmelegített fémfelületet fenolgyanta oldattal kell bekenni és erre poralakban szórni a nagy molekulasúlyú polivinilformált. Az így elkészített darabokat gyenge nyomással (kb. 4 kg/cm²) összepréselik és 145—190 C fokra hevítik. 145 C fokon a keményítés 15 percig, 190 C fokon 3 percig tart. 190° C felett a ragasztószer már törékennyé válik, tehát a ragasztási idő csökkentése céljából e fölé a hőmérséklet fölé emelni nem lehet. A kívánt szilárdság tiszta fémragasztásoknál 2,5 kg/mm² körül van, ez azonban magasabb hőmérsékleten csökken, a hőre lágyuló polivinilformál-tartalom miatt. Ezért a fémnek fémmel történő ragasztásakor, a kondenzációs hőmérsékletre történő felmelegítés után, a présből történő kivétel előtt a préselt darabokat le kell hűteni.

Fémnek fával vagy műanyaggal történő ragasztásakor erre az óvatosságra nincs szükség, sőt ilyen esetekben lehetséges a daraboknak nyomás nélkül történő enyvezése is.

A ragasztandó fém és fémmel összeragasztandó egyéb anyag pl. fa felületét a ragasztás előtt durvává kell tenni.

Szerkesztésnél ügyelni kell arra, hogy a kötés lehetőség szerint nyíró igénynek legyen kitéve és nem az arra merőleges erőknek.

A Redux kötések nagy mechanikai szilárdság mellett ellenállnak víznek, olajnak és a legkülönbözőbb típusú organikus oldószereknek is.

A Redux ragasztó igen nagy mértékben elterjedett és ez különösen a vékony bádogoknál elért enyvezési eredménynek, magas szilárdságnak és alacsony árának következménye volt. A Reduxot széles körben használták háború folyamán tankok tengelykapcsoló acéllemezeinek dörzsölési igénybevételnek kitett béléseinek ragasztásához és a repülőgép-szerkezetek készítésénél. A repülőgépszárnyak merevítőit és a törzset beborító lemezeket egészen 14—15 méter hosszúságig ragasztották, míg a préselt törzs végén a légkamrát számos szegmens egymáshoz ragasztásával építették fel. A ragasztás eredményeképpen a repülőgép borítása aerodinamikai szempontból sokkal tisztább, mintha szegecselést alkalmaztak volna, mert így elkerülhető volt, hogy a préselt törzsben a szegecselés folytán üregek keletkezzenek. Ezen üregek kiküszöbölésén felül az enyvezett csatlakozások nagyobb szilárdsága jelentős megtakarítást eredményezett fémvonalon is. Kísérletek szerint kimutatható, hogy a Redux-al ragasztott lemezek 40%-kal nagyobb mértékben terhelhetők meg, mint a hasonló szegecselt fajták.

A Redux felhasználásának újabb fázisát jelentette a fémnek és guminak egymáshoz ragasztása.

A fémnek gumihoz történő ragasztása elsősorban a gumiabroncs, valamint az ütést elnyelő párnák gyártásánál vetődik fel. A guminak és fémnek egymáshoz tapadásától függ a rezgés-csillapítás, valamint a gyártott cikkek, tehát a pneumatik élettartama is. A háború következtében a fokozott mértékben használt műgumival a probléma még megsokszorozódott, mert azok a megoldások, amelyeket kidolgoztak természetes gumi és fém esetére, nem minden esetben váltak be. Kezdetben fenol-furfurol gyantákat használtak a guminak acélhoz történő ragasztásához. Ez a ragasztás azonban csak abban az esetben volt kellő erősségű, hogyha a vasfelületet előzőleg bevonták elektrolitikus, vagy tűzi úton rézzel, illetve rézöntvénnyel. Ez az eljárás, mely aránylag igen költséges és szigorú ellenőrzést megkövetelő út volt, megszüntethetővé vált a Redux enyvek segítségével. A Redux lehetővé teszi, hogy a vulkanizált természetes vagy műgumi könnyűöntvényekhez, rozsdamentes acélhoz, öntöttvashoz, alumíniumhoz, stb. ragasztható legyen. A természetes gumiféleségeket először nyéhány perces kezelésnek vetik alá, mely során koncentrált kénsavba mártják (műgumik ese-

tén koncentrált salétromsavas kezelés alkalmazandó), ezt mosás, majd szárítás, majd végül a Redux enyv alkalmazása követi. A ragasztás 140—150 C fokon 20 percig tart. Olyan gumik esetén, melyek nem bírják a Redux ragasztásához szükséges hőmérsékletet, javított minőségű enyvet használnak, melyeknek kötése 100—120 C fokon 3,5—4 atm. nyomás mellett 20 percig tart.

Redux enyveken kívül fémek gumihoz történő ragasztása megoldható rezorcin formaldehid gyantákkal is.

A Redux enyvek tapasztalata alapján kezdődött meg fokozott mértékben a poláros csoportokat tartalmazó fémragasztószerek fejlesztése. Így sikerült az 1940-es évek elején olyan erős poláros csoportokat tartalmazó fémragasztószereket előállítani, melyek hatásosságában felülmúlták a Redux enyveket is. Ezek a Desmocoll típusok.

A Desmocoll típusú ragasztószerek izocianát származékok és különleges előnyük, hogy szobahőmérsékleten, különféle katalizátorok hozzáadása nélkül biztosítanak megfelelő kötést a ragasztandó felületek között.

A vas kiváló ragasztása mellett ez a ragasztóanyag tartós kötést biztosít a könnyűfém ragasztása esetén is. A ragasztással elérhető szakítási szilárdsági érték legmagasabb szobahőmérsékleten, ill. nem változik a hőmérséklet csökkenésével, csökken azonban a hőmérséklet emelkedésével. 100 C fokon pl. a szobahőmérsékleten mért szilárdsági értéknek ⅓-ára csökken. Miután azonban ritkán követelnek meg a ragasztott anyaggal szemben hőmérsékleti igénybevételt, így a Desmocoll készítmények megoldják majd az összes ragasztási problémát.

A ragasztás mechanizmusára vonatkozólag az a feltevés alakult ki, hogy az izocianátokban lévő, erősen poláros OCN-csoport, mely a kész enyvkeverékben is nagymennyiségben van jelen, erős elektromos kötést hoz létre a fém kristályváza és a műanyag között. Emellett a tény mellett szól az is, hogy a vas és könnyű fém mellett a rezet, sárgarezet és az ezüstöt is lehet Desmocoll készítményekkel ragasztani, míg az előbb említett Redux enyvek ezüst és réz ragasztásra nem alkalmasak.

Araldidos ragasztás.

A fémek enyvezési folyamatának egyik fő jellegzetessége a nyomás, mely szükséges a jó kötés létrehozatalához. Újabban fejlődött ki egy teljesen új műanyagenyv, amely megfelelő erősségű kötést hoz létre fém, kvarc, csillám, porcelán esetén, egész minimális nyomás alkalmazásával, mely csupán azért szükséges, hogy a ragasztandó felületek valóban érintkezésbe kerüljenek. Ez a gyantatípus *Araldit* néven kerül forgalomba; kémiailag etoxietán, vagy másnéven etoxililin gyantafélеség. Előnye ennek a gyantának, hogy a ragasztás megtörténtéhez szükséges kémiai folyamat illékony melléktermék keletkezése nélkül játszódik le. Másik szokatlan tulajdonsága, hogy meleg hatására megömleszthető. Használata oly módon történik, hogy a fémet 100—120 C fokra melegítik és a gyantát por vagy rúd alakjában használják. Amikor ez a por-, illetve rúdalakú ragasztó érintkezésbe kerül a fémmel, megömlik és hozzátapad. Ebben az állapotban még nagyon törékeny és durva kezelés eredményeképpen a réteg leválhat. Másik felhasználási mód a gyantapornak hideg fémre történő felszórása szórópisztoly segítségével és a ragasztóval beszórt fémnek 180 C fok kemencében 1—2 órai időtartamig melegítése.

Kemencében a gyanta megömlik, majd a kémiai folyamat befejezése után megszilárdul. A kémiai folyamat következtében egy bizonyos idő után igen minimális mérvű zsugorodás is észlelhető.

A fentiekben ismertetett eljárások mellett az *Araldit* ragasztónak még egy másik alkalmazási módja is van, mely különösen akkor használatos, ha nagyszámú kis alkotórész összeragasztására van szükség. Az *Araldit* port 1% sztearinnal összekeverve pasztillázzák és a pasztillát használják fel ragasztáshoz. Ennek a módszernek az az előnye, hogy elkerülhető a fémnek a gyanta olvadáspontjára történő felmelegítése a gyanta alkalmazása előtt.

Az enyvezett csatlakozások, melyeket *Araldit*tal készítenek, víznek, közönséges oldószereknek hosszabb ideig történő melegítése után is ellenállnak és szilárdságuk nem csökken egy hónapos forrásban lévő vízbemerítés után sem. A ragasztott darabok nyírószilárdsága 100 C fokig állandó, majd utána hirtelen csökken.

Araldittal való ragasztás előnyei.

1. Könnyen kezelhető, különleges szakképzettséget nem kíván.

2. Szigetelő tulajdonsága folytán két különböző potenciálú fém összeragasztása esetén korrózióveszély nem lép fel.

3. A kötés nem korrózió-érzékeny, mert a ragasztó nem tartalmaz fémes anyagokat, sem oxidáló sókat.

4. Számos helyen versenyképes a hegesztéssel, forrasztással, mert az alkalmazott 160—180° C egyenletes hőmérséklet nem okoz kilágyulást, így a kötésben az alapanyag teljes szilárdsága megmarad, amelyet teljes egészében ki lehet használni.

5. A ragasztásnak a szegecseléssel és ponthegesztéssel szemben való összehasonlítása szerint a kötési mód hatásfoka a ragasztás esetén lényegesen nagyobb.

1. sz. TÁBLÁZAT.

Lemez vastagság mm-ben	Hatásfok %-ban	
	Ponthegesztésnél	Ragasztásnál
0,5	76,3	100
0,81	66	95
1,1	66	90
1,62	50	65
2,2	38,8	62

1. sz. táblázat mutatja a különböző lemezvastagságok esetén a kötési mód hatásfokát ponthegesztés és ragasztás esetén. Ez a táblázat is bizonyítja, hogy a lemezvastagságtól függetlenül a ragasztás hatásfoka jobb a ponthegesztés hatásfokánál, egy bizonyos vastagsági méret alatt. A kötési mód hatásfokának nagyságán kívül előnye még, hogy az igénybevétel

egyenletesen oszlik el és nem koncentrálódik egyes pontokra, mint a szegecselés és a ponthegesztés esetén.

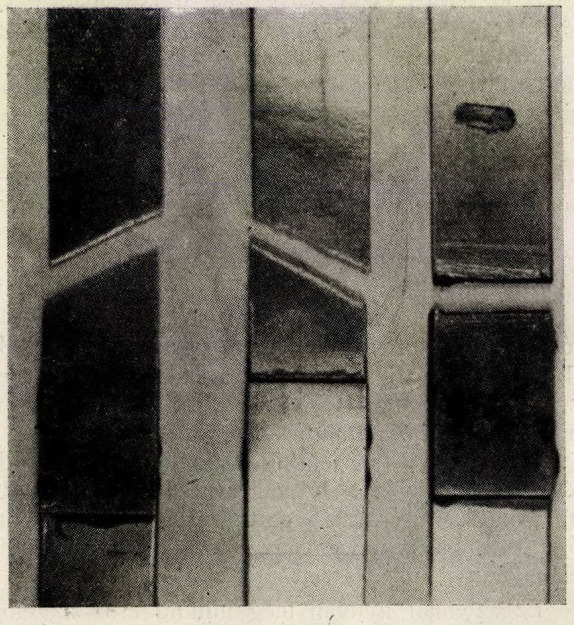
6. A fárasztással szemben sokkal ellenállóbb, mint a szegecselés.

7. A ragasztás után a felület közvetlenül festhető, anódosan oxidálható, a kifolyt ragasztófelesleg keményedés előtt könnyen eltávolítható és így a kötés varratmentes.

8. Az *Araldit* a legtöbb szerves oldószereknek ellenáll, vizet, savas, sós, lúgos oldatokat jól bírja. Salétromsav azonban megtámadja.

9. Öregedéssel szembeni ellenállóképessége igen kiváló.

10. Kötési szilárdsága igen jó. Nyíró szilárdsági értéke alumínium esetén 2,2—3,6 kg/mm² között mozog, azonban az átlapolás növelésével a nyíró-szilárdsági érték csökken.



1. ábra.

Fémek ragasztása esetén
nem a ragasztás helyén szakad el a fém

Az *Araldit* egyik igen fontos tulajdonsága, mely fölött néha elsiklanak, az aránylag jelentős mértékű hőkiterjedési együttható, mely kb. 50-szerese az acélnak és sokkal nagyobb, mint pl. a kvarcé. Ez a tény csak abban az esetben fontos, hogyha igen vastagon enyvezett csatlakozásokat készítünk. Ilyen esetekben ismert töltőanyagok (francia-kréta) alkalmazása is szükséges, mely nagy mértékben csökkenti a hőkiterjedési együtthatót.

Tekintettel kell lenni a hőkiterjedési együttható mértékére még akkor is, ha különböző hőkiterjedési együtthatójú anyagokat, mint fémet kvarccal, porcelánnal ragasztunk össze, mert ilyen esetben az enyv magas hőmérsékleten történő kikeményedésénél bekövetkezett zsugorodás a kötés szilárdságát csökkentheti. Ilyen esetekben helyesebb a kötési hőmérsékletet 140—150° C körül tartani, akkor is, ha ez a ragasztási idő többszörösére növekedéssel jár.

Érdemes megemlíteni, hogy a fenti nehézségek miatt ma már kifejlesztettek olyan *Araldit* ragasztótípusokat, ahol a keményedés hidegen következik be. Itt, megfelelő katalizátorok alkalmazásával, a kötés szobahőmérsékleten 24 óra alatt következik be. Azonban ezek a gyanták ma még nem rendelkeznek olyan jó szilárdsággal, mint a melegen szilárduló ragasztók. Hibájuk továbbá az is, hogy a nyíró-szilárdságuk 50 C fokon már csökken és nem elég ellenállóak közönséges oldószerekkel szemben. Meglepő ellenállóknak bizonyultak azonban erős savakkal, petróleummal és kenőanyagokkal szemben.

Enyvezett csatlakozások szilárdsága.

Az enyvezett csatlakozások szilárdságának mértéke igen sok tényezőtől függ. Egészen más szilárdsági értéket tapasztalunk, ha a ragasztott felületen a terhelést egyenletesen vagy egyenlőtlenül osztjuk el. Az egyenlőtlen elosztású terhelés esetén a nyíró-szilárdság értéke alig több mint fele az egyenletes elosztású terhelésnél észlelt adatoknál.

Általánosságban megállapítható, hogy az enyvezett csatlakozások nyírószilárdsága fordított arányban függ a csatlakozás hosszától és egyenes arányban növekszik a szélességével. Vékony lemezeknél kb. a falvastagságnak négyzetgyökével emelkedik, azonban nyilvánvaló, hogy ilyen emelkedés csak korlátozott az enyv korlátozott szilárdsága miatt is. Érdekes eredményként megemlíthető, hogy ezen a határon belül a szilárdság a vizsgált fém nyúlási együtthatójával arányosan növekszik.

Végül a ragadás nem egyformán jó minden fémnél, legjobb a jól tisztított alumínium- és acélöntvényeknél.

Összefoglalva azt látjuk, hogy a fémnek fémhez történő ragasztása az alábbi esetekben indokolt:

1. Ha a szokásos fém forrasztási és hegesztési hőmérséklet a fémrészeket meggyengítheti.

2. Ha a ragasztandó felületek nehezen hozzáférhetők.

3. Mindazon a helyeken, ahol ütés, hang és rezgés elnyelő tulajdonságok előnyösen felhasználhatók.

4. Csavar és szegecs-fejek kiküszöbölésénél.

5. Aerodinamikai szilárdság megkövetelése esetén, anyagmegtakarítás elérése céljából.

A „Szervetlen Kémiai Praktikum" jelentősége vegyészképzésünkben

SZARVAS PÁL

A magyar tudományegyetemi vegyészképzés tökéletesítése, további fejlesztése irányában jelentős lépés történt a budapesti Tankönyvkiadó újabb egyetemi tankönyvének: a *Szervetlen Kémiai Praktikum*nak kiadásával. Ez a könyv vegyészképzésünk I. évfolyamának régi hiányosságát pótolja. A Szervetlen Kémiai Praktikum voltaképpen *Balezin:* „Szervetlen Kémiai laboratóriumi munkák" című szovjet egyetemi tankönyvének, fiatal magyar egyetemi asszisztensek által magyar viszonyokra átdolgozott változata. E könyv jelentőségét legjobban akkor érthetjük meg, ha egy kis visszapillantást vetünk a tudományegyetemi vegyészképzésben az utolsó két évtized alatt bekövetkezett fejlődésre.

Az 1920-as évek végén és 1930-as évek elején kémiából csupán a heti 5 órában előadott *„Kísérleti kémia"* című kollégium állt az I. éves kémiaszakos bölcsész hallgatóság rendelkezésére, minden laboratóriumi gyakorlati lehetőség nélkül. A naiv elsőévest, aki magánszorgalomból megkísérelte „felvenni" indexébe valamelyik későbbi évfolyam részére szóló laboratóriumi gyakorlatot, azzal küldték el, hogy várjon szép türelmesen sorára, majd a II. tanévben bejuthat a kvalitatív analitikai laboratóriumba.

Az I. éves vegyészjelölt tehát végighallgatta a Kísérleti kémia — egyébként igen kitűnő — előadásait anélkül, hogy egész évben egyetlen kémcsövet a kezébe fogott volna. Azt, hogy ez mit jelentett, a mai vegyészhallgatók nem igen tudják elképzelni. Magam azonban tapasztalatból tudom, milyen nehézségeket kellett leküzdeni ahhoz, hogy különösen a II. félév rendkívül memóriaterhelő, részletes anorganikus kémia anyagát megtanuljuk, pusztán a könyvre és az előadásokon látott kísérletekre támaszkodva. Nem csoda, ha az I. év végén az anorganikus kémiai ismeretek, bizony a hallgatóság túlnyomó többségénél, meglehetősen ingadozók voltak, s a hallgatók nagy része, nem tudván eleget tenni a kívánalmaknak, lemorzsolódott.

Lényeges javulást hozott, amikor a *vegyészképzés* megindulásával 1937-ben Gróh Gyula intézetében bevezettük a „14 órás" kezdő-labort. Gróh professzor elgondolása az volt, hogy e laboratóriumi gyakorlatok keretében a kezdő: 1. *Végezzen* a laboratóriumi munkába bevezető *ügyességi-,* és az általános kémia anyagával kapcsolatos feladatokat, 2. *Készítsen néhány szervetlen preparátumot* és ezáltal közvetlen tapasztalás útján ismerkedjék meg a legfontosabb szervetlen anyagokkal s végül 3. Sajátítsa el az *egyszerű kvalitatív analízist.*

Ezzel parallel *Erdey-Grúz Tibor* elgondolása alapján és vezetése mellett, mód nyílt arra, hogy a *Fizikai-kémiai gyakorlatok* — amúgy is megnövekedett anyagának a kezdőket érdeklő részét (tömeg-, sűrűség-mérés, mólsúlymeghatározás: gőzsűrűségmérés-, fagyáspontcsökkenés-, forráspontemelkedésmérés alapján) már az I. éves vegyészhallgatók elvégezhessék.

Kétségtelen, hogy ezen elgondolás alapján tudományegyetemi vegyészképzésünk reformja igen nagy haladást jelentett a multhoz képest, s nagy sikereket ért el: a kiképzés nívója mind minőségileg, mind mennyiségileg lényegesen emelkedett. — A kezdő labor bevezetése nem megterhelést jelentett a hallgatóság számára, hanem a tanulás megkönnyítését eredményezte.

A felszabadulás után az I. éves labor programmjában némi változás következett be. A kvalitatív analitikai rész kibővült az ú. n. *„kiegészítő reakciókkal"*, továbbá a II. évből az *„összetett"* kvalitatív analízis is az I. év anyagába került át. Az I. éves hallgatóra nehezedő terhek ezzel lényegesen növekedtek — bár másrészt a bővebb analitikai anyag nagy segítséget is jelentett az értelmesen dolgozó hallgatóknál az anorganikus kémia tanulásában.

A K. M. által jóváhagyott legújabb tematika súlyosbította a nehézségeket azáltal, hogy a kvalitatív analízis hatalmas anyagát *egy félévre* (a II. félévre) zsúfolta össze. Ezt feltétlenül helytelennek tartom! A múlt tanév II. félévében a debreceni Tudományegyetemen szerzett tapasztalataim azt mutatták, hogy a kezdő átlag-hallgató (eltekintve a kivételesen tehetségesektől) szinte képtelen megbirkózni az ilymódon előtte tornyosuló nehézségekkel. Nem tudja jól elsajátítani a kvalitatív analízist, mert nincs ideje az anyag megemésztésére és kárát látja ennek az anorganikus kémia tanulásában is.

A mult évi tapasztalatok alapján, saját kezdeményezésemre idén Debrecenben a II. félévi analitikai tematika egy részét az I. félévre hoztuk előre, hogy legalább az anyag egy félévre való összezsúfolásán könnyítsünk.

Ez azonban nyilván még mindig csak az előző állapothoz való visszatérést, csupán szükségmegoldást jelent és nem továbbhaladást. A továbbfejlődés céljából kívánatos volna a jövőben az említett tematikák megváltoztatása.

Az ideális megoldást most szinte tálcán kínálja a *Szervetlen Kémiai Praktikum* megjelenése. Ennek anyaga rendkívül szerencsésen van kiválogatva az általános és szervetlen kémia köréből. Megismerteti a kezdőt nemcsak a laboratóriumi alapműveletekkel, hanem az általános kémia alaptörvényeivel, valamint az anorganikus részletes kémia anyagával is közvetlen tapasztalás útján. Valóban *ilyen labor-gyakorlatokra* van szüksége a kezdő vegyészhallgatónak, melyek kapcsán *saját tapasztalatai alapján* tanulhatja meg az anorganikus kémiát, nem pedig pusztán a tankönyv olvasása útján.

Eddigi kezdő laborunkban — bár az I. éves anyag *egészét* tekintve jól simul az előadások anyagához — mégis hiányzott a közvetlen kapcsolat az előadásokkal. A Balezin-praktikum egyik legnagyobb értéke, hogy *az előadások és gyakorlatok anyagát szerves egységbe olvasztja össze.* Lehetővé teszi, hogy a hallgató ama tárgykörbe vágó kísérleteket

végezzen a laboratóriumban, amiről éppen az előadásokon hallott.

Véleményem szerint ezért igen nagy haladást jelentene vegyészképzésünk I. évfolyamában, ha meg tudnánk valósítani, hogy az I. éves hallgató ne a rendszeres kvalitatív analitikai feladatokat végezze, ami sokszor az analitikai táblázatok mechanikus, át nem értett bemagolását eredményezi, hanem ezen praktikum feladatait (illetve ennek megfelelően kiválogatott nagy részét) végezze el. A feladatok túlnyomó többsége igen könnyen végrehajtható, s az *analitika alapját alkotó reakciókból áll.*

Meggyőződésem, hogy az a hallgató, aki az I. évben a kezdő labort ezen praktikum alapján végezte el, alaposan elmélyítve tanulná meg a szervetlen kémiát s további tanulmányai folyamán, a II. év első félévében játszva, értelmesen sajátítaná el az egyszerű és összetett kvalitatív analízist, amelynek alapreakcióit ilymódon már ismerve, csupán azok rendszerbefoglalására volna szükség. Így mind szervetlen-kémiai, mind analitikai tudása sokkal biztosabb alapokon nyugodnék, mint eddig.

Látom azonban ennek az elképzelésnek nehézségeit is. A pillanatnyi helyzetben ez nyilván a *kvantitatív analitikai* gyakorlatokra fordított időnek egy félévre való lecsökkentését jelentené, ami véleményem szerint is aligha engedhető meg. Ennek a kérdésnek konkrét megoldására egyelőre nem tudok javaslatot tenni. Ha azonban a kvantitatív analitikai gyakorlatok kérdését valamilyen módon sikerülne megoldani, úgy az I. éves gyakorlatok tematikájának a *Szervetlen Kémiai Praktikum* alapján való átdolgozása — úgy hiszem — lényeges fejlődést jelentene I. éves vegyészképzésünkben, minthogy lehetővé tenné a szovjet vegyészképzéshez hasonlóan, az anorganikus kémia és a kvalitatív analízis alaposabb, elmélyültebb tanulmányozását.

Könyvismertetés

Kémiai készülékek korróziója és korrózióálló anyagok

I. Ja. Klinov.

112 ábrával, számos táblázattal és a vonatkozó irodalom bő ismertetésével. (1951. Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat kiadása.) 276 oldal. Ára fűzve: 26,— Ft.

Örömmel üdvözöljük e jól használható szovjet könyv magyarra fordított kiadását, melynek használhatósági területét a szerző a következőkben jelöli meg: „E könyv vegyipari, gépészeti és kémiai technológiai főiskolák hallgatói számára készült tankönyvül. — A mű a korszerű elektrokémia alapján taglalja a fémek korrózióját és a korrózió elleni védelem tudományának elveit, rámutat a szovjet korróziótudomány élenjáró szerepére; leírja a vegyi gépiparban használatos fémeket és ötvözeteiket; ismerteti a vegyileg ellenálló nemfémes anyagok fő tulajdonságait és alkalmazási területeiket. — A könyvet vegyipari gyárak, tervezőirodák, továbbá tudományos és kutatóintézetek mérnökei és technikusai is jól használhatják."

A könyv három részből áll. Első — a fémek korrózijáról szóló — része ismerteti a korrózió alapelveit és elektrokémiai elméletét, a különböző tényezőknek a korrózióra gyakorolt hatását. A könyv második része a fémes anyagokról szól. Ismerteti a különböző acélötvözetek, színesfémek és színesfémötvözetek korróziós tulajdonságait és alkalmazhatósági területeit, majd kitér a fémes védőbevonatokra.

Harmadik részben a nem-fémes bevonatokat ismerteti. E részben található a vegyiparban felhasználható kőzetek korróziós jellemzőinek ismertetése, majd a szilikátanyagok és műanyagok jellemzése és felhasználási területüknek ismertetése következik.

Selyem János.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet közleményei.

Kutató Intézeteink munkájáról aránylag kis mértékben közöltek az elmult időben publikációkat, aminek oka részben az volt, hogy az intézeti munkák konkrét ipari problémákkal foglalkoztak és nem tartoztak ezáltal a szaksajtó hasábjaira. A kutató munkával és az ehhez való irodalmi feldolgozással kapcsolatban az intézetek azonban szükségszerűen olyan összeállításokat is készítenek, amelyekben részletes kritikai megtárgyalásnak vetik alá az egyes, irodalomban közölt módszereket, továbbá összefoglalják az egyes, hazánkban bevezetésre kerülő technológiai eljárásokkal kapcsolatos tudnivalókat. Ugyanakkor kutató munkájuk közben számos olyan módszert is alkalmaznak, amelyek Magyarországon eddig nem voltak ismeretesek és számos olyan készüléket állítanak fel, amelyeket eddig nálunk nem használtak. E kérdések is szorosan hozzátartoznak a kutató munkához, de szélesebb érdeklődésre tarthatnak számot, ugyanakkor azonban leközlésük és ismertetésük túlnő terjedelmüknél fogva (sok esetben) a szaksajtó keretein. Mindezeket felismerve, a Nehézvegyipari Kutató Intézet elhatározta, hogy közleményeket ad ki, amelyekben ismerteti az egyes eljárások irodalmának kritikai kiértékelését, az általa szerkesztett újabb készülékeket, kidolgozott módszereket, illetőleg beszámol olyan irányú részkutatásairól, amelyek más kutatóknál is érdeklődésre tarthatnak számot, nagyságuk azonban túlnő a szaksajtó keretein. A közlemények nem kerülnek könyvárusi forgalomba, ezeket az Intézet házilag adja ki, azonban érdeklődőknek kívánatra megküldik. Az alábbiakban ismertetjük röviden az Intézet eddig megjelent közleményeit.

1. sz. *Ettre László: Gázvizek fenolmentesítése fenoszolván eljárással.*

A közlemény rövid kritikai összefoglalást tartalmaz a különböző gázvíz-fenoltalanítási módszerekről, majd részletesen ismerteti a fenoszolván eljárást, annak elvét, technológiáját, készülékeit és az irodalom alapján részletes gazdaságossági számításokat is ad.

2. sz. *Grofcsik—Vágó—Nemecz: Újabb módszerek kerámiai nyersanyagok vizsgálatára.*

Az Intézet munkájában számos olyan vizsgálati módszert dolgozott ki, illetve alkalmazott, amelyek hazánkban

eddig nem voltak ismeretesek. A kerámiai iparban felhasználásra kerülő nyersanyagok, főleg a plasztikus nyersanyagok vizsgálatára és gyakorlati szempontból való kiértékelésére a szokásos módszereket (teljes és racionális elemzés, gyakorlati próbák, képlékenység, száradási és égetési zsugorodás, próbalemezek égetése különböző hőfokon) még nem lehet kielégítőnek tartani. Ezért számos új módszer került külföldön kidolgozásra. Az új módszerek közül a szemcseeloszlás meghatározására szolgáló Robinson—Köhn-féle készülékeket, a differenciál termoanalitikai módszert és a röntgenanalizist ismertetik, azonkívül új módszert közölnek a szilikátok alkálitartalmának meghatározására.

3. sz. *Ettre—Herédy: Gázvizek fenoltartalmának meghatározása.*

A gázvizek fenoltartalmának meghatározása nagyon fontos a gázvízfeldolgozás szempontjából, mivel a feldolgozás csak bizonyos koncentráció felett rentábilis. Az irodalomban közölt vizsgálati módszerek azonban nagymértékben különböznek egymástól és különösen számos hibát rejtenek magukban a gázvízben a fenolok mellett jelenlévő szennyező anyagok. Az Intézet e közleményben a gázvíz mono- és difenoltartalmának meghatározásával foglalkozó irodalom kiértékelését adja és részletesen ismerteti ezirányú vizsgálatait, amelyek eredményeképen jól használható módszert dolgozott ki a gázvíz fenoltartalmának meghatározására.

4. sz. *Erdey—Kálmán—Almásy: Ritkaföldfémek meghatározása nagymennyiségű foszfát mellett.*

E közleményben ismertetett kutató munka célja az volt, hogy kálciumfoszfát és más szennyezések mellett 10% körüli ritkaföldfém-oxidmennyiséget kb. 1 gramm bemérésből megbízhatóan lehessen meghatározni. Ez azt jelentette, hogy kb. ötszörös mennyiségű P_2O_5 jelenlétében kellett a ritkaföldfém-oxidokat együttesen meghatározni, legfeljebb 1% abszolút, illetve 10% relatív hibával. E cél elérésére új módszert dolgoztak ki a P_2O_5 előzetes ammoniummolibdenátos leválasztásával. Az eredményképen kapott ritkaföldfém-oxidok keverékére alkalmazták az irodalomból ismert módszert, a ritkaföldfémek magasabb oxidjai felesleg oxigénjének jodometrikus meghatározására és így kellő pontossággal tudták megadni a vizsgált anyagok R_2O_3 mennyiségét, valamint közelítőleg a CeO_2 mennyiségét. A módszerek ellenőrzésére használt készítményeket röntgenológiai és spektrográfiai módszerekkel is megvizsgálták.

Az 5—11. számú közlemények különböző hazai szaklapokban megjelent és az Intézet kutatói által írt cikkek különlenyomatait tartalmazzák.

12. sz. *Henszelmann Frigyes: Kohósalakok cementipari felhasználása és a kohócementek salaktartalmának meghatározása*

A közlemény összefoglalja a kohósalakok cementipari felhasználásával kapcsolatos szakirodalmat és külön ismerteti az Intézet által kidolgozott, a kohócementek salaktartalmának meghatározására szóló módszert. A módszer lényege, hogy erősen kénsavas közegben a bemért salakhoz meghatározott töménységű és mennyiségű káliumpermanganát oldatot, majd ugyancsak meghatározott töménységű és mennyiségű nátriumoxalát oldatot adunk és a nátriumoxalát feleslegét káliumpermanganáttal visszatitráljuk.

Nádasdy Miklós: A szerves sziliciumvegyületek bibliográfiája.

A szerves szicilicumvegyületek iránt hazánkban is nagy érdeklődés nyilvánul meg, ezért indokolt ezen szerteágazó kérdésben való tájékozódás megkönnyítése érdekében az irodalomnak szakszerű csoportosításban való leközlése. A füzet több mint ezer irodalmi utalást tartalmaz könnyen áttekinthető formában.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet kezdeményezését nagy örömmel fogadjuk és remélhetőleg más intézetek is módot fognak találni az ipar szempontjából fontossággal bíró kérdések irodalmának hasonló formában történő publikálására.

Dr. M. K.

Műszaki szemle

Modifikált kationt tartalmazó agyagfélék előállítása.

Különböző agyagfélék kationcserélő képességgel rendelkeznek. Különösen könnyen cserélik ki kationjaikat ú. n. óniumvegyületekkel, mint pl. szerves ammónium bázisokkal. Az ónium anyagok előállítása úgy történik, hogy vizes közegben összehozzuk az agyagot az óniumvegyület egy vízben jól oldódó sójával. Kationcsere folytán létrejön az ónium-agyag. Ezt a terméket felhasználhatjuk pl. szinezékanyagok pigmentálására, ha t. i. a bázisos agyagvegyülethez savanyú szinezéket kapcsolunk. Telítetlen ammóniumvegyülettel hőre lágyuló polimert kaphatunk az agyaghoz kötve. Előnyös elektromos tulajdonságokkal rendelkezik az anilinklórhidráttal előállított fenilammónium agyag formaldehides kondenzátuma. Trietiléntetrammónium betonitot dimetilol karbamiddal elfőzve hőre lágyuló agyag, mely préseléssel hőre keményedő aminóplasztá alakul. Pigmentet állíthatunk elő bentoniton, ha a benzidinklórhidráttal előállított benzidinium bentonitot diazotáljuk és kapcsoljuk pl. egy naftollal. Másik módon bentonittal állítunk elő módosított pigmentet, forralás közben beleöntjük a festékoldatot. Szűrés és szárítás után jóminőségű pigmentet nyerünk. Foszfóniumtrifenillaurráttal modifikált bentonittal koprecipitált műgumilatexből származó műgumi szakítási és nyúlási adata és modulusa jobb, mint a szokásos módon előállított termékeké. Glicinnel módosított bentoniton glicerinészterrel és ftálsavval alkidgyantát hozhatunk létre. Gélképző anyagot ad a trietanolammónium bentonit sztearátja. Mindezen készítmények előfeltétele a jó kationcserélő tulajdonsággal rendelkező betonit.

978.928. sz. francia szabadalom 14/8. oszt. 1951. ápr. 19.

M. J.

Heteropolimer műgyanta készítmény előállítása.

Az eljárás kopolimereket állít elő polimerizálható telítetlen szerves vegyületekből és kénessavanhidridből. A vízben oldhatatlan monomért és a jól oldódó kéndioxidot emulzióban hozzuk össze. Az ilyen polimerizáció nagy stabilitású polimer-emulziókat eredményez, aminek nagy jelentősége van impregnálóanyagként, ragasztóként vagy lakként való felhasználások alkalmával.

A polimerizációs rendszer monomért, pl. butént, stb. vizet, kénessavanahidridet, Nekal BX-típusú emulgátort (dibutil naftalin szulfósav), valamint litiumnitrát katalizátort tartalmaz. A kéndioxid mennyiségének változtatásával szinergens fehér géltől a stabil, viszkózus emulzión keresztül a híg, víztől elváló olajig változtathatjuk a termék tulajdonságait. Azonos konverzió eléréséhez szükséges polimerizációs időtartam a hőfok emelésével csökkenthető: 10°-on 50 óra, 40°-on 2 óra. Az emulgátor és a vizes fázis mennyiségének a növelése a kitermelést rontja. A kéndioxid mennyiségének a növelése a kitermelést és a termék viszkozitását növeli, továbbá az anyag melegtűrését javítja.

Francia szabadalom: 980.983. sz., 14/8. o. 1951. máj. 21.

M. J.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (608) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelent; 1450 példányban.

Cukoripar 1952, 1.

Dr. Ádám György:
Az új nyugdíjtörvény.
Csongor István:
Tapasztalatok az édescirokról.
Lülley Lajos:
Aknázómoly.
Szegő Sándor:
Anyagtakarékosság a szűrőruhákkal.
Wertán Pál:
A szeletvágás.
Dr. Szőke Sándorné:
A kolloidok néhány alapvető tulajdonságáról.
Vukov Konstantin:
A diffúziós lé előállításának kérdései.
Dr. Vajna Sándor:
Áramlásos kísérletek melasszal ioncserélőkön.
Tegze Miklós:
Iszapleédesítés végpontjának meghatározása.
Tegze Miklósné:
A répa diffúziós állandójának meghatározását befolyásoló tényezők.
Hegedűs István:
Hozzászólás a cukorgyártási üzem létszámracionalizálásához és bérezéséhez.
Könyvismertetés.

Cukoripar 1952, 2.

A lengyel cukoripar újévi üdvözlete.
Tabák Lajos:
Előre az 1952. évi szerződéses cukorrépatermelésért.
A Sarkadi Cukorgyár dolgozóinak távirata Rákosi Mátyáshoz.
Lülley Lajos:
A répalevél foltossága.
Wertán Pál:
Az örvényszivattyúk áthelyezése.
Sipos A.—Szegő S.:
Szállítási feladatok és azok gépesítése a cukoriparban.
Dr. Vajna Sándor:
Mintavételi módszer a répavizsgálatoknál.
Palotás Sándor:
Cukorgyári célgazdaságok.
Dr. Solt Artúr:
Cukorgyárak karbantartási darabbérezése.

Cukoripar 1952, 3.

Blau Rudolf:
A 60 éves Rákosi elvtárs.
Szegő Sándor:
Mit köszönnet a magyar cukoripar a Szovjetuniónak ?
Horváth István:
A Petőházi Cukorgyár élüzem.
Horváth Alajos:
A cukorrépafajta-kérdés.
Vavrinecz Gábor és Vukov Konstantin:
Az utótermékpép kezelése.
Scheff György:
Önműködő jelzőberendezés a szelepkezelésnél.
Dr. M. Pihler Éva:
A melaszban lévő nitrogénvegyületek viselkedése, ioncserélő gyantákon.
A gyári kísérletekről.
A cukorgyári rakodóbrigádok versenyének eredményei.
Steinhaus Ágnes és Kovács Amália:
Értekezletek a Szerencsi Cukorgyár célgazdaságában.
Szovjet lapszemle.

A KERÁMIAI ÉS ÜVEGIPAR,
AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR
számára állandóan szállítunk
legkülönbözőbb fajtájú
MÁZAKAT ÉS FRIKETTEKET
(RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET,
FESTŐANYAGOKAT
ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.

CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok
behozatali és kiviteli r.-t.
Praha II. Panská 9.
CSEHSZLOVÁKIA

Ára: 5·— Ft

Szintetikus kaucsukok

N. I. SZMIRNOV, K. B. PETROVSZKIJ és V. N. ROZENBLUM szerkesztésében.

368 oldal, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1951.

A magyar fordítás szerkesztője: Dr. CSŰRÖS ZOLTÁN

A szintetikes kaucsukok előállításának megoldása a kémia haladásának egyik jelentős eredménye, melyet igen széleskörű kutatás tett csak lehetővé. Előfeltétele volt a kaucsukszerű anyagok láncmolekulás szerkezetének felismerése egyfelől; a polimerizáció fizikai kémiájának ismerete másfelől. Különösen az utóbbi téren szovjet kutatók, ezek között is elsősorban Sz. V. Lebegyev végeztek úttörő munkát, akkor (századunk elején) még anélkül, hogy szintetikus kaucsuk előállítása lett volna a cél. Ezt a célt az első világháborúban tűzték ki a német iparnak a természetes kaucsuk pótlására. Az első német próbálkozás eredménye, az ú. n. metilkaucsuk azonban nem bizonyult kielégítőnek, és az első igazán használható s ma is nagyiparilag gyártott műkaucsukot ugyancsak Lebegyev állította elő butadienből. Ez a műkaucsuk a Szovjetunióban gyártott SzK-B, melyhez mind a butadien szintézisét alkoholból, mind a butadien nátriumos polimerizálását nagyipari méretekben Lebegyev és munkatársai oldották meg. A második világháború kezdetéig még egy második fajta műkaucsuk is megszületett, a Niewland és Carothers eljárásán alapuló kloroprénkaucsuk, amely azonban nem általános használhatóságú, hanem csak olajállóságával tűnik ki. Jellemző, hogy a Szovjetunióban ennek a műkaucsuknak a szintézisét is kidolgozták, ami a németeknek nem sikerült.

Így tehát a kaucsukszintézisnek a Szovjetunióban nagy multja és ma is élő, fejlődő jelene van. A fenti mű szerzője maga is tevékeny részt vett ebben a nagy munkában, és ez könyvén is meglátszik. A könyv tekintélyes része, kereken kétharmada, a szintetikus kaucsukok gyártásához szükséges monomerek ipari előállításának eljárásaival foglalkozik, s ezek közt is elsősorban a butadienével. Ennek három fejezetet szentel, a felhasznált nyersanyagok (etilalkohol, acetilén, bután-butilén) szerint. Külön fejezet foglalkozik ezután a kloroprén előállításával, az izobutilénével, majd egy a többi monomerekével. A tárgyalás módja világos, körültekintő, az eljárások kémiai és fizikai-kémiai vonatkozásai mellett sok technológiai részletre is kitér, amit bőséges folyamatábrák és konverziós táblázatok támogatnak. Különös érték a bőséges irodalomjegyzék minden fejezet után, melyből világosan látszik a szovjet kutatók sokoldalú munkássága. A könyv mindamellett nem egyoldalú, mert a fontos külföldi eredményeket is ismerteti, s így a terület teljes képét adja.

Minthogy a monomerek szintéziséről szóló fejezeteket az alapanyagok előállításának és tisztításának a tárgyalása előzi meg, a hátramaradó két fejezetben aránylag szűk tér marad maguknak a szintetikus kaucsukoknak az előállítása számára, tehát a polimerizáció és polikondenzáció folyamatainak, valamint a műkaucsukok tulajdonságainak a tárgyalására. Különösen az utóbbi igen vázlatos, bár itt is értéket jelent, hogy mindkét fejezetben súllyal az SzK-B-vel foglalkozik, amit más ilyenirányú irodalomban alig találunk meg.

Igy Szmirnov könyve igen jó és élénk áttekintést ad annak, aki a szintetikus kaucsukok kérdésébe be akar hatolni, de igen sok értékes, a közvetlen tapasztalatból származó adatot, megjegyzést és útmutatást nyujt annak is, aki ezzel a területtel más forrásokból már eddig is alaposabban megismerkedett.

Schay Géza

Dupla
E674 N/4

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI KÉMIAI KÖNYVTÁR

6

MKL. VII. ÉVFOLYAM 6. SZÁM 161—192 OLDAL. BUDAPEST, 1952. JÚNIUS

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

Kossuth-díjasaink beszámolója 161

Műgumi ankét:

Vándor József: Butadién termelésének lehetőségei hazai nyersanyagviszonyok figyelembe vételével 164

Bruckner Zoltán: Kaucsuk helyettesítése műkaucsukkal 169

Bartha Zoltán: Műkaucsuk-féleségek feldolgozásának különleges szempontjai 174

Macskásy Hugó: Butadién polimerizációs módszerek alkáli fémekkel 182

László Ilona: Szintetikus kaucsuk előállítása emulziós polimerizációval . . . 185

Egyesületi hírek 192

Содержание:

Доклады наших ученных, огражденных кошутской премией 161

Совещание по исскуственной резине:

И. Вандор: О возможностях производства бутадиена с учетом отечественных запасов сырья 164

З. Брукнер: Замена каучука с исскуственной резиной 169

З. Барта: Специальные точки зрения при обработке исскуственного каучука разных типов 174

Т. Мачкаши: Методы полимеризация бутадиена щелочными металлами 182

И. Ласло: Получение синтетического каучука эмульсионной полимеризацией 185

Известия 192

Inhalt:

Berichte der Kossuth-Preisträger 161

Mitteilungen über synthetischen Gummi:

Josef Vándor: Die Möglichkeiten der Butadien-Produktion im Lichte der einheimischen Rohstoff-Verhältnisse 164

Zoltán Bruckner: Das Ersetzen von Kautschuk mit synthetischem Kautschuk . 169

Zoltán Bartha: Die besonderen Gesichtspunkte der Aufarbeitung von synthetischen Kautschukarten 174

Hugó Macskásy: Die Polimerisationsmethoden von Butadien mit Alkalimetallen 182

Helene László: Die Herstellung von synthetischem Kautschuk durch Emulsionspolimerisation 185

Vereinsnachrichten 192

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.

Megjelenik havonta.

Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.

Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

VII. évfolyam, 6. szám. 1952. június 5.

Magyar Kémikusok Lapja

Kossuth díjasaink beszámolója

Vegyész kartársaink munkájának eredményét bizonyítja, hogy ez évben 9 vegyész kapta meg tudományos vagy ipari eredményeinek elismeréseképpen a Népköztársaságunk kitüntetését: Varga József, Vadász Elemér, Schay Géza, Földi Zoltán, Szádeczky Elemér, László Antal, id. Issekutz Béla, Szalay Sándor, Tasnádiné-Széki Pálma. Amikor kartársainkat ebből az alkalomból üdvözöltük, felkértük őket, hogy tájékoztassák olvasóinkat munkásságukról.

Vadász Elemér

akadémikus, a budapesti Eötvös L. tudományegyetemen a földtan tanára, ez évben másodszor kapta meg a Kossuth díjat a magyar gazdasági élet számára fontos két bányászati nyersanyag kutatása terén szerzett érdemeiért.

A bauxitok tulajdonságaira és keletkezésére vonatkozó több évtizedes kutatási eredményeit a Bauxitföldtan c. munkájában tette közzé. Könyvében nemcsak a magyar, hanem az egész világ bauxittelepeire vonatkozó megfigyeléseit, melyeket külföldi kutatási útjain szerzett, kiértékelte. A bauxit keletkezésére vonatkozó nézetek terén uralkodó zűrzavart és tévedéseket újszerű vizsgálatokkal tisztázta; így a laterit képződés folyamatát élesen elkülönítette a bauxitképződés folyamatától.

Másik fontos munkaterülete a hazai mangánérctelepek vizsgálata volt. A régebbi nézetek szerint a mangán ércek kontinenseken édes vizekben keletkeztek és így csak korlátozott kiterjedésűek lehetnek. Vadász Elemér részben szovjet tapasztalatok alapján a magyarországi mangánérceket tengeri képződményeknek ismerte fel. A tengeri rétegek sokkal nagyobb területen fordulhatnak elő és így Vadász Elemér felismerése a lehetséges magyarországi mangánérc-vagyon mennyiségére sokkal kedvezőbb kilátást igér.

Szádeczky Elemér

Az ezidei Kossuth-díjat a barnakőszeneken végzett vizsgálatokért kaptam.

A kőszén-kérdésben az első eredményhez a dunántúli Közép-hegységi barnakőszenek főhibájaként ismert nagy kéntartalom vizsgálata vezetett (Bánya- és Kohómérn. Oszt. Közl. 1939). Ez egy egész világon elterjedt speciális kőszéntípus felismerését („karsztkőszén") jelentette, amelynek genezise a kőszenet adó láp egykori mészkőkörnyezetével áll kapcsolatban. A sekély láp savanyú vízének mészkő-hatás általi közömbösítése a mikrobák elszaporodását eredményezi. Ezek fehérjeanyaga szolgáltatja a jellemző nagy organikus kéntartalmat. Jellemző e típus hamu-összetétele, meddő beágyazásai, település módja, humuszos eredetű anyagainak erősebb elbomlása, s így a bitumenes elegyrészei nagyobb mennyisége, nagyobb kátrányszolgáltatása is.

A brennbergi bányatüzek gyakorisága vezetett a kőszén oxidációjának kőzettani vizsgálatához (Bánya- és Kohómérn. Oszt. Közl. 1943. és Bány. Koh. Lapok, 1944.). Az oxidáció által a kőszén felületén, ill. repedésein részletesen meghatározott új elegyrészek keletkeznek. Ezek a kőszenet védőhártyaként óvják a további oxidációtól. Tároláskor azok a kőszenek pusztulnak, ill. gyulladnak be gyorsan, amelyek repedésre hajlamosak és így tovább nő bennük az új elegyrészek mennyisége. (E tanulmány képezte alapját Suppán György bányamérnök tanítványom, a kőszén-tárolásra kiírt pályázaton első díjjal jutalmazott dolgozatának, ill. azóta alkalmazást nyert javaslatainak.)

Ugyancsak hazai kőszenek vizsgálata alapján fejtettem ki egy alapvető különbséget az idősebb és fiatalabb kőszenek közt. Kimutattam a spórák és pollenek növényfajok fejlődésével kapcsolatos kissebbedését és mozgékonyabbá válását és így a kőszénben kátrányt adó exinái viszonylagos mennyiségének fokozatos csökkenését (Bánya- és Kohómérn. Oszt. Közl. 1943).

Közben több más új barnakőszén elegyrészt ismertem fel, köztük a gyakorlatilag is fontos „melanorezinit"-nek nevezett elegyrészt, továbbá különféle pathológikus gyantaszármazékokat (Erd. Kísérletek, 1945—1946).

Elsőnek utaltam arra (Magyar Technika, 1947), hogy jól ismertnek tekintett hazai kőszénösszletekben is eddig ismeretlen, speciális feldolgozásra érdemes, nagyértékű alapanyag szolgáltatására, fokozott kátránykinyerésre alkalmas kőszéntelepek vannak. Ezzel kapcsolatban vetettem fel az azóta már a Szénbányászati Kutatóintézetben megvalósulóban lévő kőszénkataszter eszméjét.

Az először hazánkban megvalósított barnakőszénkokszosítás mechanizmusának új elméletét dolgoztam ki (Bánya- és Kohómérn. Oszt. Közl. 1948—1949; M. T. Akad. Műsz. Oszt. Közl. 1951. — Ez elmélet alapján legújabban Németországban Prof. Rammler az

egymenetben történő barnaszénkokszosítást is megvalósította).

Mindezek alapján kialakult a kőszénelegyrészek rendszerezésének új elve is, melyben a bituminitek és huminitek mellett ezekkel egyenrangú csoportként az oxinitek fogalmának bevezetéséhez jutottam. Az új rendszerben a kőszénelegyrészek fizikai sajátságai az elemi összetételtől (CHO) függnek és azzal fokozatosan, de nem folyamatosan változnak. Ugyancsak az elemi összetételtől függ az elegyrészek átalakulásának sebessége. (Bánya- Kohómérn. Oszt. Közl. 1948—1949; Acta Techn. Hung. I—2. 1951.)

Ez eszmék alkotják a megjelenés előtt álló Szénkőzettan c. könyvem (Akadémiai Kiadó) alapját, amelyben a hőmérsék, nyomás, szemnagyság és koncentráció viszonyok szerint változó szénkémiai és ugyancsak egymásba szövődő növényszövettani fogalmak helyett már határozott sajátságokkal bíró kőszénelegyrészekkel dolgozunk.

Schay Géza

Az ozmózisnyomás elméletével kapcsolatban elsők között mutatott rá, hogy az ozmózisnyomás létrehozásában nem az oldott anyagnak, hanem az oldószernek van lényeges szerepe, és ezzel kapcsolatban kvantitatív összefüggést dolgozott ki az általánosított van der Waals-elmélet alapján.

Polányi Mihállyal együtt elsők között vizsgálta az alkálifémgőzök és halogének nagyhígítású láncreakcióit és tisztázta az ott előforduló atomreakciók és kemiluminiszcencia jelenségeit.

A Groh Gyula szerkesztésében megjelent Fizikai Kémia című mű termodinamikai, reakciókinetikai stb. fejezeteit írta.

Szilárd testek hőtágulásának Debye-féle magyarázatával szemben szigorúan harmonikus potenciálfüggvény segítségével számított ki hőtágulási együtthatót.

Mint a Gumiipari Kutató Laboratórium vezetője, munkatársaival a gumi fizikai kémiájának kidolgozásával kapcsolatban a gumi termodinamikáját tovább tisztázó méréseket és számításokat végzett, továbbá sikeresen tanulmányozta a gumitömbök összenyomhatóságának törvényszerűségeit.

Műgumiféleségek felhasználására vonatkozó, több elméletileg megalapozott módszert és ipari eljárást dolgozott ki munkatársaival, így gumik tapadása műselyemhez, kötés létesítése gumi és fém között. Több — időközben bevezetett — eljárást dolgoztak ki vezetésével, melyekkel különböző technikai gumicikkek természetes gumitartalmának tekintélyes részét sikerült műgumival ill. más műanyaggal helyettesíteni.

László Antal

1943 óta foglalkozom a földgáz kémiai felhasználásának kérdésével. Először a Nitrokémia fűzfői gyártelepén, később, 1944 október óta a budapesti Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszékén. A földgáz kémiai feldolgozásának kérdése nagyon sok szerteágazó problémát vet fel, ezért az egyes részletkérdések tanulmányozása, utána pedig az egész terület áttekintése volt a célom. Az első időkben főleg a metán gázfázisban történő oxidációjával foglalkoztam formaldehid előállítása céljából. Később a metán termikus bontásának feltételeit tanulmányoztam, majd erre vonatkozó kísérleti üzemnél dolgoztam. Mint tudományos munkatárs, részt vettem 1944 óta az Elektrokémiai Tanszéken folyó tudományos és ipari kutatómunkában. Ezek a munkák dr. Lányi Béla műegyetemi tanár vezetése alatt folytak és szoros kapcsolatuk volt az iparral. Ezzel kapcsolatban kísérleteket végeztünk a metán termikus bontásának egyes különleges feltételeire vonatkozólag is, így pl. nagyfrekvenciás kemencében fémgőzök katalizálása mellett. Ebben az időben foglalkoztam ehhez a kérdéscsoporthoz tartozó analitikai problémákkal is. 1946 és 1947 években belföldi tudomány ösztöndíjat kaptam. Ennek keretében végeztem az acetilén elemzésére vonatkozó munkáimat. 1948—49 években az Alumínium Kutató Intézetnek is munkatársa voltam. Itt főleg az alumínium elektrolíziséhez szükséges elektródszén (anódmassza) előállításának kérdéseivel és tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam.

1950. január óta a Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézetben dolgozom. Itt újból és most már nagyobb lehetőségek nyíltak arra, hogy a földgáz kémiai felhasználásának kérdéseivel gyakorlatilag is foglalkozni tudjak. Ennek keretében végeztem el a földgáz részleges elégetésére vonatkozó kísérleteket. Először a kérdés elméleti tanulmányozásával foglalkoztam, később kísérleti készülékben modell-kísérleteket végeztem földgáz elégetésére lángreakcióval. Az Intézet keretében a gázok további feldolgozásának kérdéseivel is foglalkozom; így például a gázelegyek szétválasztásával és az ezzel kapcsolatos ipari műveletekkel (abszorpció, adszorpció).

Az 1950—51. tanév II. félévében, mint meghívott előadó, rendszeres előadásokat tartottam a budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karán „Vegyipari műveletek" címmel. 1951 óta a Veszprémi Vegyipari Egyetemen tartok előadásokat a kémiai fizikai tanszék keretében.

Id. Issekutz Béla

Több mint négy évtizede foglalkozik gyógyszertani kutatásokkal, különösen a vegyi szerkezet és gyógyszerhatás közötti összefüggéseket tanulmányozza, oly módon, hogy a vegyészek által előállított új vegyületcsoportok hatását állatkísérletekben tanulmányozva igyekszik új gyógyszereket találni.

Régebben főleg a Chinoin Gyár vegyészeivel dolgozott együtt s ezen közös munka eredménye számos hazai kiváló gyógyszer. A felszabadulás óta a Gyógyszertani Intézetben létesült egy vegyészeti laboratórium, amelyik Nádor Károly adjunktus vezetése mellett különösképpen a kvaterner ammonium bázisok előállításával foglalkozik. Ezekről a Magyar Kémiai Folyóiratban több közleményben számoltak be. Az ezekkel végzett farmakológiai vizsgálatok során sikerült ezen a téren is értékes összefüggéseket találni a hatás és vegyi szerkezet között és ezek felismerésével szisztematikus munka segítségével lépésről lépésre haladva sikerült a sebészi narkózisban egyre nagyobb fontosságra szert tevő, a csak külföldről beszerezhető tubokurárin pótlására új szintetikusan előállítható s a tubokurárinnal egyenrangú vegyületet találni, amelyek a mozgató végkészülékek béní-

tásával a műtéthez szükséges izomelernyedést jól meg tudják valósítani. Ugyanezen vizsgálatok során kiderült, hogy más kvaterner ammonium bázisok a vegetatív dúcsejtek bénításával a véredények kitágulását, vérnyomáscsökkenést, tudnak előidézni a jelenleg használatos, hasonló hatású vegyületeknél 15—20-szor erősebben, úgy hogy remélhető, hogy ezek a vegyületek különösen a magas vérnyomással járó betegségek, valamint gyomor, bélbetegségek gyógyításában fognak jelentős értékkel bírni.

Issekutz akadémikus munkásságának nagy része volt gyógyszeriparunk kifejlődésében és jelenleg is fő feladatának tartja a gyógyszerkutatások megszervezését és ezzel a gyógyszeripari támogatását.

Szalay Sándor

1932-ben a budapesti egyetemen doktorált Tangl Károly professzor mellett. Doktorátus: „Gázmolekulák dipolmomentumának mérése magasfrekvenciás módszerrel". Ezután egy évre Szegedre került Szentgyörgyi Albert professzor mellé, ahol ultrahang sugarakat állított elő. E kísérletei folyamán fedezte fel az ultrahang sugarak depolimerizáló hatását magas polimer molekulákra. Kiderült, hogy keményítő, zselatin és más magas polimer molekulák ultrahang sugarak hatására diszpergálódnak, apróbb töredékké hasadnak szét. 1933—34-ben a lipcsei egyetemen P. Debey Nóbel-díjas professzor mellett dolgozott, ahol ultrahang sugarak segítségével egy pontos mérési módszert dolgozott ki elektrolitek kompresszibilitásának mérésére. Megállapította az ion vegyérték befolyását a víz kompresszibilitására. E kísérletek alapján az elméletet Debye dolgozta ki még ugyanazon évben. 1934—35-ben Münchenben J. Zenneck professzor mellett piezo-elektromos vizsgálatokkal foglalkozott. 1935-től 1940-ig a debreceni egyetemen dr. Gyulay Zoltán mellett volt tanársegéd, majd magántanár. Közben 1936-ban állami ösztöndíjjal Cambridgebe a Cavendish laborba került Rutherford mellé. Itt atommagfizikussá képezte ki magát. Itt dolgozta ki első atommagfizikai közleményét W. J. Chang kínai munkatársával együtt a magnéziumnak alfa sugarakkal történő átalakításával kapcsolatos rezonancia jelenségekről. E munkát a londoni Tudományos Akadémia előtt is bemutatták és elismerést keltett. Ezóta főleg atommagkutatással foglalkozik. 1940. őszén nyert a debreceni egyetem Kísérleti Fizikai tanszékére kinevezést. Azóta saját munkái, valamint a köré tömörült fiatalabb kutató munkatársak munkái, főleg az atommagok rezonancia jelenségeinek vizsgálatára vonatkoztak. 1947. óta a vezetése alatt álló intézet jelentős tervberuházásokkal bővült felszerelés tekintetében, valamint a személyzeti keret is jelentősen kibővült. Az intézetben több irányban folyik a tudományos kutatás. Az egyik irány az urán és thorium magyarországi nyomelőfordulásának felkutatása. E kutatások folyamán a hazai szenekben számottevő urán nyomelőfordulásokat sikerült találnia Földvári Aladár geológus professzorral együttműködésben. E feldúsulások bio-geokémiai törvényszerűségét sikerült 1951. nyarán laboratóriumi kísérleteivel, valamint az összes magyarországi szénbányákra kiterjedő vizsgálataival kétségbevonhatatlanul felderítenie. Ezzel tisztázást nyert egyúttal az urán bio-geokémiájának alapproblémája t. i. az, hogy miért dúsul fel az urán a tengervízből rothadó szerves anyagot tartalmazó iszapban ill. az abból keletkező kőzetekben. Kísérletekkel kimutatta, hogy a korhadó szerves anyagból keletkező humuszsavak az uránt még rendkívül kis koncentrációjú oldatból is megkötik. Az uránnak a gránitok az ősforrásai és a Dunántúl valamikor nagykiterjedésű gránit kőzeteinek vegyi málása folyamán az akkori beltenger vizébe oldott állapotba került uránt a tenger öbleiben korhadó mocsári növényzet humuszsavai megkötötték. Magyarországon így dúsult fel az urán jelentős mértékben a Dunántúl egyes széntelepeiben. E vizsgálataiért kapta az 1952. évi Kossuth-díjat. A vezetése alatt álló intézetben lendületes atommagkutató munka folyik. Főleg polonium alfa sugaraival bombáznak erős atomsúlyú atomokat és vizsgálják a kilépő neutron sugárzás gerjesztési függvényét, azaz az atommagok rezonancia állapotait, valamint a kilépő neutronok energia spektrumát. Más hasonló fundamentális irányú atommagfizikai vizsgálatok mellett évek óta sikerrel foglalkoznak rádióaktív izotópoknak nyomjelzőként való alkalmazásával, különösen biológiai és farmakológiai kutatások szempontjából. E vizsgálatokban főleg orvostudományi kutató intézetekkel működnek együtt.

Közben erős tempóban fejlesztik az ötéves terv keretében az intézet kutató eszközeit és lehetőségeit. Nemrég helyezték üzembe az intézetben készült 2 millió Volt-os Van de Graaff generátort, amelyet szintén atommag átalakítási vizsgálatokra akarnak felhasználni.

Tasnádiné Széki Pálma

A metallográfus napi munkája rendkívül sokoldalú és a termelő üzemekkel a legszorosabb kapcsolatban van. Néha első pillantásra érthetetlen jelenség zavarja meg az üzem folyamatos termelését. A metallográfus ilyenkor az üzemi megfigyelések és a laboratóriumban végzett vizsgálatok alapján rámutat a hiba okára és javaslatot tesz a hiba kiküszöbölésének a módjára.

A metallográfus feladata tehát nem kizárólag laboratóriumi munka. Rendszerint három részből tevődik össze:

Az egyik az üzem dolgozóinak segítségével az üzemi megfigyelések és tapasztalatok gyüjtése. Természetesen ismernie kell a gyártási eljárásokat, az anyagok tulajdonságait, és megfelelő tapasztalatának kell lennie, hogy észrevegyen olyan jelenségeket, amelyekből következtetéseket lehet levonni. Szükséges az is, hogy a dolgozók megfigyeléseit megismerje, mert munkájában ez nagy segítséget jelent. Az a metallográfus, aki az üzemektől távol marad, és bezárkózik a laboratórium elefántcsont tornyába, soha sem lesz jó szakember.

A munka második részének azonban a laboratórium a színhelye. Itt megvizsgálja az anyag kémiai összetételét, mechanikai tulajdonságait és ami a legfontosabb, a fémmikroszkóp segítségével megvizsgálja a kristályszerkezetét. Így válik megmagyarázhatóvá az első percben érthetetlen zavaró jelenség. Ha az okát ismerjük, nem nehéz azt kiküszöbölni

sem. Az üzem megismeri a vizgálat eredményét és a zavaró hibát meg tudja szüntetni.

Ha a metallográfus szívvel-lélekkel végzi a munkáját, a leírtak alapján könnyű belátni, hogy korlátlan lehetőségek vannak előtte. A gyártás minden mozzanatába betekintése van és mint kívülálló más oldalról is látja a problémákat, mint az üzemben dolgozók. Az újítási mozgalomba is bele kell kapcsolódnia, mert új, egészséges ötleteket tud felvetni és az ötleteket minden részletében ki tudja dolgozni.

Sokirányú munkámból néhány példát említek.

A belsőégésű motorok legfontosabb csapágybélésanyaga a Cu-Pb ötvözet. Az acélpersely kiöntése Cu-Pb ötvözettel kényes művelet. Az acélpersely és a bélésötvözet között jó kapcsolatot kell elérni, továbbá a bélés szövetének minél finomabbnak kell lennie. Öntési eljárással sok nehezen beszerezhető színesfém megy veszendőbe. Ezért próbálkoztunk meg munkatársammal, Gond Ferenc mérnökkel, hogy a Cu-Pb csapágyötvözetet öntés helyett új eljárással, fémszórással visszük fel az acélperselyre. Kísérleteinket állandóan mikroszkópos vizsgálattal ellenőriztük. Kb. félévi munkánknak meglett az eredménye. Fémszórással jól kötő, finomszövetű, vékonyrétegű, tehát kevés anyagot igénylő csapágybélést sikerült előállítanunk, amely futótulajdonságaiban és gazdasági tekintetben felülmúlja az öntéssel készültet. Eredményeinkről a Tud. Akadémia 1951. évi nagygyűlésén számoltunk be.

Más munkaközösséggel, Németh Tibor mérnökkel elektrokémiai felületkezelő eljárásokat dolgoztunk ki, amelyek közül több már üzemi bevezetést nyert. Ide tartozik az „elektrofát" rozsdavédő eljárás kidolgozása, amelyről az 1951. évi vegyészkongresszuson tartottunk előadást.

Sikerült kidolgoznunk a galvanizálás előtti elektrolitikus polírozást is. Ez a nagyjelentőségű eljárás berendezés hiányában még nincs üzembe állítva. Kísérleteink közben rájöttünk a többélű forgácsoló szerszámok elektrolitikus, majd vegyi élesítésének a módjára is.

Műgumi—ankét

A Magyar Kémikusok Egyesületének Műanyag-, Lakk-, Gumi-szakosztálya 1952. március 8-án műgumi-ankétot rendezett, amelyen kb. 250 szakember vett részt.

Vándor József elnök megnyitó szavaiban hangsúlyozta a műgumigyártás fontosságát hazánkban. Ennek a fontos kérdésnek a megvitatására gyűlt össze ez az ankét, szeretett vezérünk, Rákosi Mátyás elvtárs 60. születése napjának előestéjén. Javasolta, hogy az ankét munkáját, eredményeit és tapasztalatait olyan szellemben dolgozza ki, hogy azt Rákosi elvtárs születésnapjára felajánlhassa. Az ankét részvevői egyhangú lelkesedéssel megszavazták ezt az indítványt és meleg szeretettel ünnepelték népünk nagy vezérét és bölcs tanítóját.

Butadien termelésének lehetőségei hazai nyersanyag-viszonyok figyelembevételével

VÁNDOR JÓZSEF*

1. A szintetikus kaucsuk története *Williams* (1860) azon felfedezésével kezdődik, hogy a természetes kaucsuk izoprénből áll. 1875-ben *Bouchardat*nak sikerült az izoprént termikusan polimerizálni, de kaucsukot nem kapott. Az első szintetikus kaucsukot az orosz *Kondakov* (1900) állította elő 2—3-dimetilbutadien kb. 1 évig tartó fénypolimerizáció útján. *Kondakov* szintetikus kaucsukját a kortársak rendkívül fontosnak ítélték és bebizonyították látták a szintetikus kaucsuk előállításának elvi és gyakorlati lehetőségét. *F. Hofmann* (1909) tovább fejlesztette *Kondakov* eljárását és munkája alapján valósult meg az első ipari méretű szintetikus kaucsuküzem (Leverkusen), mely az első világháború alatt 2500 tonnát gyártott. A háború után az üzem megszünt. Az első világháború alatt az egész világon felismerték a kaucsuk rendkívüli jelentőségét és e tekintetben élenjárt az akkoriban még fiatal Szovjetunió, mely 1926-ban egy világpályázatot írt ki szintetikus kaucsuk gyártásának kidolgozására. A pályázatot *S. W. Lebedjev* nyerte meg. Eljárása alapján a 30-as évek elején indult meg az első szovjet szintetikus kaucsuküzem. Ugyanakkor USA-ban *Nieuwland* a butadien egyik származékából, a 2-klórbutadienből (kloroprén) ugyancsak előállított kaucsukot. A Szovjetunióban ezután egymásután keletkeztek a kaucsuküzemek, melyek azonban mind fémnátriumos polimerizációval dolgoztak és kétségtelenül a 30-as évek elején ez a termék a legjobb minőségű kaucsuknak számított. A 30-as évek elején létesült az oppaui első német szintetikus kaucsuk kísérleti üzem, mely azonban már tekintélyes méretű termelő üzemnek volt tekinthető. Az első nagyüzem, a schkopaui, csak közvetlen a háború kitörése után indult meg. A háború alatt a kaucsukfa-ültetvények elvesztése folytán az Egyesült Államok kénytelenek voltak ugyancsak szintetikus kaucsuk előállításával foglalkozni. E téren a Szovjetunió nyomdokain haladtak, amennyiben főtömegében a Lebedjev-eljárást megelőző, ú. n. Osztromislenszkij-eljárást fejlesztették tovább.

A szintetikus kaucsuk történetében kétségtelenül egyik nagyjelentőségű lépés volt a Reppe-eljárás kifejlesztése, mely azonban a nagyméretű kísérleti üzemen túl nem jutott.

* Műanyagipari Kutatóintézet.

2. A szintetikus kaucsuk előállításának kérdése már a kezdeti stádiumban eltért a természetes kaucsuk alapelemeitől, amennyiben nem izoprének hanem a szubsztituált butadiennek, sőt elsősorban magának a butadiennek felhasználása irányában haladt a fejlődés. Ennek oka elsősorban az volt, hogy az izoprént technikai méretben megfelelő alacsony áron nem lehetett előállítani. Ezen a téren csak a most elmúlt háború előtt történt változás, amennyiben Favorszkij szovjet tudós közvetlen a háború kitörése előtt megoldotta ezt a kérdést is és e munkájáért Sztálin-díjat kapott.

3. A butadien szubsztituált, vagy homológ származékai általában polimerizálhatók, egyedül a polimerizáció sebességében térnek el egymástól. Használhatóságukat szintetikus kaucsuk előállítására azonban nem a polimerizáció sebessége dönti el. Így pl. a 2,3-diklórbutadien kb. 2000-szer gyorsabban polimerizált, mint az izoprén, vagy 2500-szor gyorsabban, mint a butadien. Csakhogy ez a kaucsuk-minőség nem jó. A jelenleg túlsúlyban használt monomerek: butadien és részben az izoprén, egészen lassan polimerizálódnak. Egyedüli kivétel a 2-klórbutadien, mely 700-szor gyorsabban polimerizálódik, mint az izoprén. A gyors polimerizációnál a polimerizáció me-

1. TÁBLÁZAT

A szubsztitució helye és fajtája				A polimerizáció relatív sebessége	A polimerizátum jellege
1 C	2 C	3 C	4 C		
—	Cl	Cl	—	2000	kemény, nem nyújtható
—	J	—	—	1500	melegítésnél kaucsukszerű
—	Br	—	—	1000	jó kaucsuk
—	Cl	—	—	700	igen jó kaucsuk
—	Cl	CH_3	—	500	jó kaucsuk, de kevéssé nyújtható
Cl	Cl	Cl	—	1200	lágy, rugalmas
—	C_6H_5	—	—	90	lágy
CH_3	Cl	—	—	30	lágy
C_2H_5	Cl	—	—	30	lágy
C_4H_9	Cl	—	—	10	lágy
—	C_7H_{15}	—	—	9	lágy
Cl	—	—	—	7	lágy, ragadós
—	CH_3	CH_3	—	3	kevéssé nyújtható
CH_3	CH_3	Cl	—	1,5	lágy
—	CH_3	—	—	1.0	jó kaucsuk
—	—	—	—	0,8	jó kaucsuk

nete kevéssé volt szabályozható és talán éppen az igen gyorsan polimerizálható kloroprénnek volt köszönhető, hogy a polimerizáció menetét megtanultuk szabályozni. Szabályozás nélkül feldolgozhatatlan, térhálós, kivulkanizált kaucsukfajták keletkeznek (ld. 1. táblázatot).

4. A szintetikus kaucsuk megvalósulásának egyik legnagyobb akadálya a természetes kaucsuknál magasabb ár melletti rosszabb minőség volt. Fokozatosan azonban megtanultuk a polimerizációs eljárások tökéletesítésével és a kopolimerizáció alkalmazásával oly kaucsukfajták előállítását, melyek lassanként megközelítették, sőt sok tekintetben felülmúlták a természetes kaucsukot. A háború utáni kaucsuk-kémia egyik legfontosabb eredménye az ú. n. hidegkaucsuk előállítása, mely minőségben — bizonyos tekintetben — a természetes kaucsuknál jobb, olyannyira, hogy jelenleg erős küzdelem folyik a kaucsuktermesztők és a szintetikus hidegkaucsukot gyártók között. Ez a hidegháború a hidegkaucsuk körül. Futófelületek céljaira ma a hidegkaucsuk már jobb tartósság tekintetében, de belső melegedése még nagyobb a természetes kaucsukénál. E minőségi javulással együtt sikerült a butadien termelési költségeit annyira leszorítani, hogy a szintetikus kaucsuk teljesen versenyképessé vált a természetes kaucsukkal. Az USA-ban, a teljes GR-S kaucsuktermelés 81%-a hidegkaucsuk.

5. A szintetikus kaucsuk ára döntő módon a butadien termelési költségein múlik. Azonban egy meghatározott zárt gazdasági területen követendő technológiai eljárás nem egyedül a velejáró termelési költségek alacsonyságának függvénye, hanem annak függvénye is, hogy a zárt gazdasági terület milyen nyersanyag-bázisokkal rendelkezik. Ezért a hazai szintetikus kaucsuk termelésének technológiáját csak olymódon tudjuk eldönteni, ha megvizsgáljuk a technológiai processzust és a rendelkezésre álló nyersanyag-bázisainkat. A kalkulációs bázis figyelembevétele ma még elég nehéz, mert az egyes alapanyagok előállítási költségei még nem alakultak ki eléggé konkréten. Ki kell emelni, hogy jelenleg nálunk egyedül butadien alapú szintetikus kaucsukféleségek jöhetnek tekintetbe.

6. A butadien előállítására számtalan nagyipari eljárást ismerünk. Ezek:

1. A német eljárás acetaldehid-aldol-1,3-butilénglikolon át.
2. Nieuwland-eljárás vinilacetilénen át.
3. Reppe-eljárás 1,4-butilénglikolon át.
4. Lebedjev-eljárás alkoholból.
5. Az Osztromislenszkij-eljárás és annak módosítása.
6. Butan dehidrogénezése.
7. Krakk-gázokból.

A felsorolt eljárásokból már eleve kikapcsolható a Nieuwland-eljárás, mely nagyjából ismeretlen okoknál fogva, de valószínűleg a hármaskötés parciális hidrogénezésénél elérhető butadienhozamok rosszasága miatt eddig ipari méretben nem valósult meg.

Butan dehidrogénezése butadienné a mi körülményeink között kevéssé kilátásos, mert tervezett szintetikus kaucsuk-termelésünk mellett butánkészletünk csak igen rövid időre volna elegendő.

A krakk-gázokra épített eljárás eddigi legfőbb nehézsége a hazai krakk-gázok hiánya. Minden valószínűség szerint az ötéves tervek folyamán létesülni fognak krakk-telepek, azonban a krakk-gázok értékesítésének kérdése még nem alakult ki és így ma krakk-gázokra alapuló butadien-termelésről nem beszélhetünk még. A fent felsorolt butadien-eljárásokból tehát hazai viszonyok között mindössze 4 képezheti vita tárgyát. Ezek közül *Lebedjev-* és az *Osztromislenszkij*-eljárás alkoholra, illetve alkoholra és acetaldehidre van felépítve.

A Reppe-eljárás acetilénből és formaldehidből, a hosszú német eljárás, vagy alkoholból, vagy acetilénből indul ki. Az eljárások alkalmazhatósága szem-

pontjából tehát a következő nyersanyagokat kell közelebbről megvizsgálni:

1. Alkohol
2. Acetaldehid
3. Formaldehid
4. Acetilén

Az alkohol és acetilén kérdéséhez *Krausz József*, az acetaldehid kérdéséhez pedig Bálint György fog hozzászólni. Az acetaldehid kérdése ugyancsak visszavezethető vagy az acetilén, vagy az alkohol kérdésére.

7. A Lebedjev-eljárás, miként mindenki előtt ismeretes, etilalkoholból katalitikus úton 400—450° C körüli hőmérsékleten állítja elő a butadient. A reakció igen bonyolult, helyesebben számtalan szimultán reakció megy végbe. A bruttó reakció a következő:

$$2\ C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH—CH = CH_2 + 2H_2O + H_2$$

A butadienhozam kezdetben igen alacsony volt, éspedig 20—22% a konvertált alkoholra számítva (1934), majd 28% (1935) és 32,5% (1938) és végül 1939-ben 40—41%-ot ért el (70%-a az elméleti hozamnak). Ez az eredmény csak részben a technológia tökéletesítésének, inkább a képződött acetaldehid reciklizálásának következménye volt. Ily módon 1000 tonna butadien előállításához 2500 tonna alkoholra van szükség. Az eljárásnál számtalan melléktermék keletkezik: hidrogén, CO, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, butilén és homológjai, butadien homológok (pentadien, hexadien stb.), toulol, xilol, éter, n-butilalkohol és magasabb alkoholok, acetaldehid és homológjai (ld. 2. táblázatot).

2. TÁBLÁZAT

A Lebedjev-eljárás melléktermékei

konvertált alkohol százalékokban kifejezve,

Hidrogén	1,3—1,6
Szénmonoxid	0,2—0,5
Telített szénhidrogén	0,4—0,6
Etilén	5—8
Buten—2	3—4
Butadien 1—2	20—25
Penten—2	0,5—0,7
Pentadien—1,3	0,5—0,7
Hexen—2	0,4—0,5
Hexadien—2,4	0,6—0,8
Toluol	0,1—0,2
p-xilol	0,5—0,7
4—vinilciklohexen—1	0,05
Etiléter	2—5
Etilbutiléter	0,05—0,1
n—butilalkohol	2—4
Krotonilalkohol	0,5—1
Amilalkohol	0,5—0,8
n—hexilalkohol	0,5—0,8
Telítetlen n—hexilalkohol	0,5—0,1
n—oktilalkohol	0,3
Acetaldehid	2,5—8
Butiraldehid	0,1—0,2
Krotonaldehid	0,05
Aceton	0,3—0,5
Metiletilketon	0,1—0,2

Ezek mennyisége általában a butadienhozam növekedésével csökken. Nagy butadienhozamra vonatkozó adatok az irodalomból alig ismeretesek, sőt e hozamok elérésének módja sincs kielégítően ismertetve. Vonatkozik ez a 70%-os elméleti hozamra, amiért is óvatosságból a következőkben 65% hozammal fogunk számolni, azaz úgy, mintha 100 kg absz. alkoholból 38,1 kg butadient kapnánk. Ilymódon 1000 tonna butadienhez 2626 tonna absz. alkohol kell. Összehasonlítás kedvéért átszámítva ez 2510 tonna acetaldehidnek felel meg. Feltételezve, hogy az alkoholt nem erjesztéses úton állítjuk elő, hanem etilén hidrálása útján, úgy ez a mennyiség elméletileg 1600 tonna etilénnek felel meg, ha pedig acetilén bázison állítjuk elő az alkoholt, úgy elméletileg 1484 tonna acetilénnek (100%) felel meg. Ha az acetaldehid hozamot acetilénből csak 92%-nak számítjuk, úgy 1613 kg acetilén (100%-os) szükséges, feltéve, hogy az alkohollá váló redukció közel kvantitatív.

8. A kétlépcsős eljárás legújabb módosulatában kb. 65%-os hozamot hoz, vagyis kb. ugyanannyit, mint az egylépcsős eljárás. A különbség abban áll, hogy a melléktermékek száma lényegesen kisebb és a nyert gáz butadien koncentrációja nagyobb. Amíg a Lebedjev-eljárásnál a fő melléktermékek: acetaldehid, éter, n-butilalkohol és számos telített és telítetlen szénhidrogén, addig a kétlépcsős eljárásnál a melléktermékek főként etilacetátból és krotonilalkoholból állanak. A kétlépcsős eljárás abban különbözik a Lebedjev eljárástól, hogy először egy lépcsőben az alkoholból acetaldehidet készítünk és egy második lépcsőben alkohol és acetaldehid-keverékből katalitikusan butadien készül. Ily módon az alkohol 25%-a acetaldehiddel helyettesíthető, melyet nem kell feltétlenül alkoholból előállítani — előállítható acetilénből is. Tehát az esetben, ha nem áll rendelkezésre elegendő alkohol, acetilénből előállított acetaldehid vehető igénybe. Miután acetaldehidet más ipari célokra amúgyis elő kell állítani, nyilvánvaló, hogy az egy- és kétlépcsős eljárások párhuzamosan egymást kiegészítik. A katalitikus reaktorok megfelelő kiképzésével aránylag kis változtatással át lehet állítani az egylépcsős rendszerről a kétlépcsősre, feltéve, hogy az acetaldehid előállítása külön üzemben történik. Figyelembevéve e körülményeket, 1000 tonna butadien előállításához 1970 tonna absz. alkohol és 655 tonna acetaldehid kell, vagy acetilénre számítva ugyancsak összesen 1613 tonna acetilén szükséges.

9. A kétlépcsős eljárás csak kiegészítésként bír jelentőséggel az esetben, ha elegendő alkohol nem áll rendelkezésre. A kétlépcsős eljárás megvalósítását megnehezíti az, hogy a katalizátor Ta és Zr tartalmú és mindkét fém nálunk nehezen hozzáférhető. A jelenleg alkalmazott Lebedjev-eljárás annyiban közeledett a kétlépcsős eljáráshoz, hogy a keletkezett acetaldehidet reciklizálják. Ennek mennyisége azonban mindössze csak 5—8%-ot tesz ki.

10. A két német eljárás közül legrégibb az aldolon és 1,3-butilénglikolon át vezető. Az összes német gumiüzemek, Schkopau, Hüls, Auschwitz eszerint az eljárás szerint dolgoztak. Az eljárás ma is használatos és így pl. az NDK-ban lévő schkopaui

üzem ma is ezzel az eljárással dolgozik. Ezekben az üzemekben különböző eredetű acetilént használnak és ezért az összehasonlítást az egyéb eljárásokkal 100%-os acetilén alapján eszközöljük. A régi német eljárás szerint az út a következő:

$$2\,CH_3CHO \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)—CH_2—CHO \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)—CH_2\cdot CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH—CH_2=CH_2$$

A Schkopau-ban alkalmazott eljárás szerint az acetilént gőzzel keverve egy oldaton vezetik át, mely 90 g Fe/l. (60%-a ferrovas); 1—2 g Hg/l; 300 g/l SO_4; 60 g/l H_2SO_4-t tartalmaz. A reakció hő 96—98° C. Az acetilénre számított hozam 95—96%.

0,5 kg Hg
2,95 kg ferriszulfát
3,18 kg HNO_3 (100%-os)
567 m³ C_2H_2 kell

1 tonna acetaldehidhez

Az acetaldehid aldolizálása 1,37% KOH-val történik 20 C°-on. A reakciót 50%-os konverzióig vezetik és ekkor H_3PO_4-el semlegesítik. Az aldehidet ledesztillálják és ezáltal 75%-os aldol-oldatot kapnak. Ezt közvetlenül hidrogénezik 300—500 atm. nyomáson, rézzel bevont acélreaktorban. A katalizátor rézkromit-szilikagel. Hőfok: 60—65 C°, mely a katalizátor kimerülésével 80—85 C°-ra emelkedik. Az 1,3-butilénglikol melléktermékeként a desztillációnál 4% n-butanolt kapnak, valamint 1,3,5-hexantriolt. A butilénglikolt 210 C°-on elpárologtatják és annyi 450 C°-os gőzzel keverik, hogy a hőfok 270 C°-ra emelkedjék. A keveréket egy nátriumhidropirofoszfát katalizátoron vezetik át. A katalizátort kokszra viszik fel butilaminfoszfáttal és 1—2% rézzel együtt. Melléktermékként a butadien mellett 3% propilén, 1% butilén, 3% krotonaldehid, 3% butiraldehid képződik. A nyers butadient a szokásos, itt nem lényeges módszerekkel tisztítják. A hozamok a következők:

Acetaldehid → aldol	99,1%
Aldol → 1,3-butilénglikol	98,9%
Butilenglikol tisztítás	81,9%
Butilénglikol → butadien	80,6%
Átlaghozam acetilénre számítva	60,0%
Átlaghozam acetaldehidre számítva	65,0%

Fenti adatokból kiszámítható, hogy a hosszú német út nem ad rossz hozamokat, összehasonlítva az alkoholos eljárásokkal, sőt közel azonos eredményeket ad. Az eljárás hátránya azonban az, amiként neve is mutatja, hosszú, nagy nyomást igényel, és ezért apparatív befektetése lényegesen nagyobb, mint az alkoholos eljárásoknál. Az acetilénre számított hozamok alapján 1000 t butadiénhez 1623 t acetilén (100%-os) kell.

11. A második német eljárás, a Reppe-eljárás, mely a háború alatt alakult ki és egyedül Ludwigshafenben valósult meg egy termelői méretű kísérleti üzemben. Megvalósítása azért történt, mert a németek nem hittek a szintetikus kaucsuk békebeli jelentőségében és ezért a sokfelé elágaztatható Reppe-szintézist iparkodtak megvalósítani. A Reppe-szintézis acetilénből és formaldehidből indul ki és 1,4-butándiolon keresztül jut a butadienhez. Az eredeti eljárásnál a butándiol után még egy tetrahidrofuran fázis is közbeiktatódott, de ez üzemileg csak a schkopaui kisméretű kísérleti üzemben valósult meg. A hozamok laboratóriumban igen kedvezőek, éspedig acetilénre számítva 83% butadien, formaldehidre számítva pedig 87%. Kísérleti üzemben a hozamok már lényegesen alacsonyabbak (78, ill. 80%) voltak, míg a nagyüzemben még ennél is alacsonyabb eredmények adódtak. Így kb. 3 évi üzemmenet után még mindig 60%-os hozamok adódtak acetilénre számítva és csak néha emelkedett fel 74%-ra. Formaldehidre számítva 70% körül mozgott a hozam. A németek 71% hozamot adnak meg formaldehidre számítva.

A Reppe-eljárás bármilyen szép és bármilyen érdekes perspektívákat nyit meg a szerves vegyipar számára, különösen pl. a szuperpoliamidok szempontjából (mivel egyszerű eljárást jelent tetrahidrofuran termelésére), mégis számtalan nehézséggel jár és a szükséges beruházások igen nagyok. A reaktor belsejében gyakoriak az acetilén robbanások és ezért a készülékeket nem elegendő a szokásos biztonsággal az üzemnyomásra méretezni, hanem figyelembe kell venni a robbantásoknál keletkező csúcsnyomásokat is, melyek miatt a készülékeket 100 at. nyomásra kell méretezni. A rézacetilid kalalizátor a katalizátor-hordozóról elvándorol s lerakódik a csővezetékekben. Ez súlyos veszélyforrást jelent és az apparatura gyakori tisztítását követeli. A Reppe-eljárást ma még nem tekinthetjük kiforrott nagyipari eljárásnak, bár kétségtelenül a jövendőbeli butadien-termelésnél a Reppe-szintézist figyelembe kell venni és behatóan kell vele foglalkozni. Ezzel szorosan összefügg a nagynyomású acetilén-technika kialakulása, melynek ma nálunk még nyoma sincs.

Jelenlegi érdekessége tulajdonképpen csak az eljárás végső fázisánál kezdődik. Ugyanis valószínűleg igen nagy furfurol mennyiségek keletkezésével kell számolnunk éspedig oly mennyiségekkel, melyek butadien-szükségleteinket legalább részben tudják fedezni tetrahidrofuranon át. A furfurol CO lehasítása által furánná és ez tetrahidrofuránná alakítható át. Az elért hozamok a következők:

1000 t tetrahidrofuranhoz 1855 t furfurol kell.

A tetrahidrofuran 94%-os hozammal átalakítható butadienné úgy, hogy

1000 t butadienhez 1417 t tetrahidrofuran, illetve 2580 t furfurol kell, vagyis kb. annyi furfurol, mint alkohol a Lebedjev-eljárásnál. Az eljárás alakalmazhatósága tehát kizárólag a furfurol árától és mennyiségétől fog függeni. A jelenlegi körülmények között legfeljebb egyenlő, de inkább 25%-kal magasabb árral lehet számolni. Megfontolás tárgyát kell képeznie a szükséges nagymennyiségű hidrogénnek (1000 t-hoz

kb. 650.000 m^3). Az eljárás egyik legfőbb nehézsége a hozama.

12. A butadien eljárások elemzése azt az eredményt szolgáltatja, hogy jelenlegi körülményeink között egyedül a Lebedjev-eljárás realizálható, esetlegesen a kétlépcsős eljárással kombinálva. Az alkoholszükséglet részben mezőgazdasági forrásokból és részben etilén hidratálása útján fedezhető. Nem hagyható figyelmen kívül, hogy az alkohol 25%-a szükség esetén acetilénből nyerhető acetaldehiddel helyettesíthető. Az alkoholbázis realitását bizonyítja, hogy a Szovjetunión kívüli butadien termelés 60%-a alkoholból indul ki. A Szovjetunióban kizárólag alkohol képezi a szintétikus kaucsuk bázisát. Várható tekintélyes mennyiségű furfurol-termelésünk miatt számítanunk kell arra, hogy azt tetrahidrofuranon át butadienre dolgozzuk fel. Kémiai nagyipari szempontot tekintve helyesebb azonban a furfurolnak n-butilalkohollá való feldolgozása. Ezzel feleslegessé válik a krakk-gázok butilénjének elhasználása. Ily módon furfurolunk éppen kielégítené szuperpoliamid- és n-butanol-szükségleteinket.

13. Az elemzett eljárások közül a legegyszerűbb apparatúra az egy- és kétlépcsős alkoholos eljáráshoz kell, minden egyéb eljárásnál nyomás alatt kell dolgozni és ez a tőkebefektetést lényegesen megnöveli.

Hozzászólások:

Dr. Krausz József (Erjedésipari Kutatóintézet): A szeszipar jelenlegi kapacitása egyensúlyban van a jelenlegi szükségletel. A vegyipar további szükségletei újabb létesítményeket igényelnek. A műgumigyártás nagyméretű szeszigénye számára nyersanyagul a mezőgazdasági hulladékanyagok feldolgozása kínálkozik, pl. napraforgómaghéj, rizshéj, rizsszalma, len-, kenderpozdorja, tengericsutka stb. A szeszipar klasszikus nyersanyagai szempontjából a cukoripari melasznak ioncserélő módszerrel való feldolgozását meggondolandónak tartja, sőt, mint legelőnyösebb alkoholforrást, a répamelasz előállítását tartja célszerűnek. A holdankénti szeszhozam szempontjából a répa a legelőnyösebb nyersanyag. A gumipitypang termelését a szeszen alapuló eljárással szembeállítva nem tartja előnyösnek, mert a jelenlegi termeléssel holdanként évi kb. 20 kg gumit eredményez, szemben a répatermelés — szeszgyártás — Lebedjev butadiéngyártás holdankénti évi 300—400 kg. szintétikus kaucsukjával. Ekkora fejlődést nem vár az agrotechnikának bármekkora haladásától sem.

A műgumi-kutatással párhuzamosan a szeszipar is fejleszti a mezőgazdasági hulladékból előállított szeszgyártást: napi többszáz kg. kapacitású kísérleti üzem termel napraforgómaghéjból 10—10% kitermeléssel szeszt, ill. furfurolt, előnyös önköltség mellett.

A műgumigyártás céljára szolgáló szeszszükséglet biztosításának a kérdésére a szeszipar igennel válaszol, a mezőgazdasági hulladékanyagok feldolgozásából származó szeszmennyiségekre támaszkodva.

Bálint György (Szerves Vegyipari Kutatóintézet): Az acetaldehid-etilalkohol keverékéből történő butadiéngyártás a szeszszükséglet 1/5 részének megtakarítását teszi lehetővé. Acetilénből gyártott acetaldehiddel megtakaríthatunk további alkoholmennyiségeket, melyek jelenleg az ecetsav, ecetsavanhidrid, stb. célokra szolgálnak kiindulási anyagul. Ezért az acetilén alapú acetaldehidgyártás lehetőségeit tekinti át.

A Reppe-eljárás, vinil-metiléter hidrolízise előnyös volna, mert mérgező higanysók alkalmazása nélkül folyik le. Hátránya a nagynyomású acetilénrekació állandó robbanásveszélye, a költséges berendezés és az általunk még gyakorlatban ki nem próbált technológia. Nem javasolja ezt az utat, de ajánlatosnak tartja, hogy foglalkozzunk a kérdéssel, a technológia elsajátítása miatt.

A Kucserov-féle vizes fázisú acetilén-hidratálás egyszerű kémiai folyamata ellenére sem ajánlható, noha könnyen kivitelezhető, mert a berendezés különleges szerkezeti anyagokat kíván és a folyamat katalizátorául használt higany súlyos mérgezéseket okoz. A katalizátor regenerálása mellett a higanyszükséglet acetaldehid tonnánként 1 kg. fémhigany.

Ajánlatosnak tartja a gőzfázisú hidratálást, melyre ugyan még csak szabadalmi irodalom áll rendelkezésre és a leírt katalizátorok rövid élettartamúak, de megfelelő katalizátor kidolgozása esetén egyszerű technológiájú, jó kihasználású módszert ad acetaldehid előállítására.

Macskásy Hugó (BEM. Műszaki Fejlesztési Főosztály): Az egylépcsős Lebedjev-eljárással készült butadién általában 80% körüli tisztaságú, a két lépcsős eljárás terméke 97% butadiént tartalmaz; megvan-e a lehetősége annak, hogy az egy lépcsős eljárás termékét az emulziós polimerizáció által támasztott követelményeknek megfelelő minőségben kapjuk meg?

Vadas Imre (Országos Tervhivatal): Dr. Krausz Józseffel nem ért egyet a gumipitypang kérdésében, a Szovjetunióban a terméshozamot 8 q-ról 16 q-ra emelték fel rövid idő alatt. Minthogy pitypang-gumira is van szükség, nem helyes a pitypang-répa összehasonlítás. A mezőgazdasági hulladékanyagokból gyártandó szeszmennyiség tekintetében nem olyan optimista, mint Krausz dr., mert pl. nagymérvű termeléshez a kénsavszükséglet sincs e pillanatban biztosítva.

Vándor József (Műanyagipari Kutatóintézet): A Lebedjev-eljárással készült butadién-termékek tisztaságáról az irodalomban többnyire régebbi adatok találhatók. A Szovjetunióban emulziós polimerizáláshoz is a Lebedjev-módszerrel készült butadiént alkalmazzák. A másik eljárással készült terméknek is vannak melléktermékei, azt is tisztítani kell. A szeszkérdés megoldására nem látszik kielégítőnek a mezőgazdasági hulladékokból termelhető mennyiség sem, más utakat is meg kell vizsgálni. Felmerülhet pl. a szintétikus szesz kérdése is. Nagy segítséget jelent a műgumi-nyersanyagok terén az acetaldehid, ez a műkaucsukot előállító teleptől függetlenül gyártható. A butadiéngyárat úgy kell beállítani, hogy lényegtelen átállítással, katalizátorcserével, az egyébként Lebedjev-eljárásra beállított üzem a kétlépcsős eljárást is le tudja folytatni. A metilstirol alkalmazásával kapcsolatban felveti a viniltoluol igen előnyös felhasználási lehetőségét. Ez a kérdés okvetlenül megvizsgálandó.

Kaucsuk helyettesítése műkaucsukkal

BRUCKNER ZOLTÁN

A természetes és műkaucsuk között a legutóbbi időben erősen kiéleződött a versengés, azonban az az erősen elterjedt vélemény, hogy ennek következtében a természetes kaucsuk helyzete megingott volna, semmiképpen sem indokolt.

A természetes kaucsukot tulajdonságai rendkívüli sokoldalú felhasználásra teszik alkalmassá. A belőle előállítható termékek pl. éppúgy lehetnek kitűnő mechanikai tulajdonságúak, mint elsőrendű elektromos szigetelők. Az eddig előállított műkaucsukféleségek egyike sem rendelkezik az előnyöknek ilyen széles skálájával. A műkaucsukipar és a vele szoros kapcsolatban dolgozó kutató intézetek tevékenységének jelenleg elsőrendű még meg nem oldott feladata, olyan műkaucsukféleségek kikísérletezése ill. előállítása, melyek az előnyös tulajdonságok sokoldalúsága tekintetében a lehető legnagyobb mértékben megközelítik a természetes kaucsukot.

Eleinte úgy látszott, hogy az előállított szintetikus kaucsukféleségek tulajdonságai semilyen tekintetben sem jobbak, mint a természetes kaucsukéi. Ma azonban már tudjuk, hogy egyeseknek vannak olyan kitűnő speciális tulajdonságaik, amelyekkel a természetes kaucsuk nem rendelkezik, a hidegkaucsuk feltalálásával pedig már elég közel jutottunk a természetes kaucsuk tulajdonságaihoz.

Az eddig előállított és jelenleg használt műkaucsukféleségeket két csoportba oszthatjuk, és pedig megkülönböztethetünk:

1. általános célokra és

2. különleges célokra szolgáló műkaucsukféleségeket.

Az első csoportba tartozó SzK, Ker, Buna S3, Buna S4, Buna 85, Buna 115, GRS, és a különböző hidegkaucsukféleségekből előállított termékek tulajdonságai, bár többé-kevésbbé megközelítik a természetes kaucsukból előállítottakéit, egyes később említendőktől eltekintve egészben elmaradnak azok mögött.

A második csoportba tartozó Perbunán, Hycar, Szovprén, Neoprén, Butilkaucsuk, Thiokol, Szilikonkaucsuk, stb.-ből előállított termékeknek csak egyes tulajdonságai speciálisan jók, ill. lényegesen jobbak, mint a természetes kaucsukból előállított termékek megfelelő tulajdonságai, egyébként azonban minőségük alig közelíti meg a természetes vagy a fenti első csoportba tartozó műkaucsukféleségekből előállított termékekét, sőt rendszerint erősen alatta marad.

Ezekután röviden ismertetem e két csoportba tartozó műkaucsukféleségekből készült műgumik (vulkanizátumok) tulajdonságait, összehasonlítva a természetes gumival. Nem könnyű természetesen két gumiféleséget egymással összehasonlítani, miután a számításba jövő tulajdonságok nagy számát nehéz áttekinteni. Összehasonlításomban ezért csak főbb tulajdonságaikat veszem figyelembe. Kezdem az általános csoportba tartozó műkaucsukféleségekkel. Az I. táblázatból kivehető rossz mechanikai tulajdonságaik következtében töltetlen keverékeik jelentősége csekély.

I. TÁBLÁZAT

Töltetlen lágygumik mechanikai tulajdonságai

	Szak.szil. kg/cm²	Max. nyúlás %-ban	Bevágásra merőleges szakító szilárdság kg/cm²	Rugalmas visszapattanás %-ban
SzK	5	800	1—2	50
Buna 85	6	700	2—3	55
GR-S, Buna S4	20	300—400	kb 5	63
Buna S	20	300—400	„ 5	71
Hidegkaucsuk	20	350—450	„ 5	62
Term. kaucsuk	300	700	„80	81

Ha azonban ezen műkaucsukféleségekhez, a vulkanizáláshoz szükséges segédanyagokon kívül megfelelő mennyiségű erősítő gázkormot keverünk, akkor olyan értékeket kapunk, melyek a természetes kaucsukkal kapottakat némiképpen megközelítik.

II. TÁBLÁZAT

Kormos pneufutókeverékek mechanikai tulajdonságai

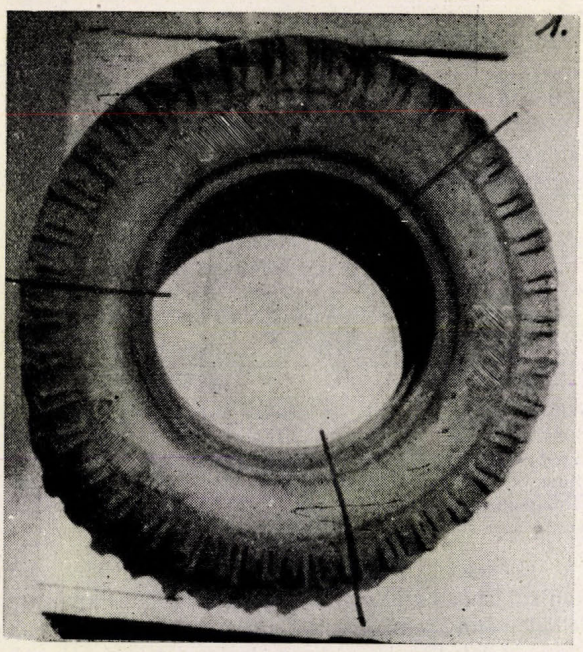
	Szak. szil kg/cm²	Max. nyúlás %-ban	Bevágásra merőleges szakító szilárdság kg/cm²	Rugalmas visszapattanás %-ban
SzK (magyar gázkorom)	140	500	120	38
(Maikoppi korom)	175	500—600	140	38
Buna 85	140	500	120	47
Buna S	230	500—600	50— 60	44
GR-S, Buna S4	200	500—600	50— 60	42
Hidegkaucsuk	300	500—600	70— 80	40
Term. kaucsuk	320	550—650	180—220	50

A pneumatik futófelületek szempontjából különösen fontos a bevágásra merőleges szakító szilárdság értékeinél mutatkozó különbség, ahol a természetes kaucsuk 180—220 kg/cm²-es értékeivel szemben mindössze 50—80 kg/cm²-es értékeket is látunk. Ezzel függ össze a műkaucsukféleségekből készült pneufutóminőségek kitöredezése használat közben.

Ennek szemléltetése céljából bemutatom az Intézetünk próbaabroncsairól készült fényképfelvételeinket. A próbaabroncsok 9,00×20-as méretben terepjáró dessinnel készültek, és pedig úgy, hogy ugyanazon abroncson háromféle összetételű futófelület van, harmadonként váltakozva elhelyezve. Az első (1) képen látható egy ilyen próbaabroncs, a különböző összetételű futófelületek kijelölésével. A másodikon (2) a természetes gumis, regenerátos futórész a rajta látható erős kopás mellett, egészen kis kitöredezéssel. A harmadikon (3) egy 50% természetes gumi és 50% műgumiból álló futó az előbbinél kisebb kopás mellett, azonban erősebb kitöredezéssel. Legvégül a negyediken (4) látható egy 100%-os műgumis futó, a hármas felvételen látható kopással azonos kopás mellett, azonban igen nagymértékű kitöredezéssel. Az abroncsok naponta kb. 600 km-t futottak és a felvételek 17 000 km lefutása után készültek.

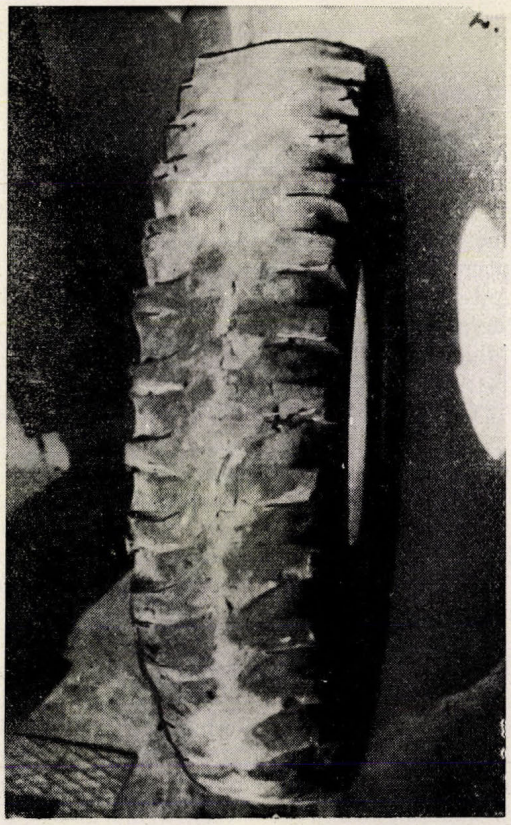
Az általános csoportba tartozó műgumiféleségek oldószer- és olajállósága nem rosszabb a természetes

* Gumiipari Központi Kutató Laboratórium.



1. Próbaabroncs

gumiénál. A duzzadás mértéke a kisebb molekulasúly és lánchossz miatt kicsiny lévén, a belőlük előállított keverékek oldásához kevesebb benzinre van szükség, mint a természetes kaucsukból készült keverékek feloldásához. Azonos töménységű oldataik viszkozitása ugyanezen okok miatt kisebb.



2. ábra. Gumis, regenerátos futó rész
(50% természetes gumi + 50% regenerát)



3. ábra. Gumis-műgumis futó rész
(50% műgumi +50% természetes gumi



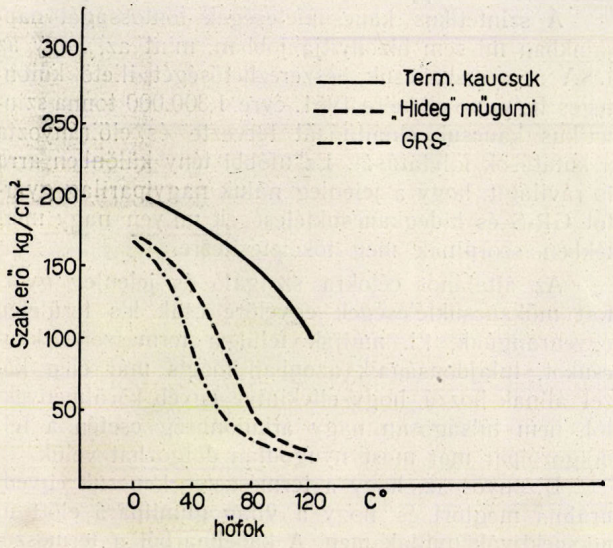
4. ábra. Műgumis futó rész
(100% műgumival)

Öregedésüknél a láncösszeköttetések sűrűsödése dominál, ezért fokozatos lassú keményedési folyamat játszódik le. A természetes guminál ezzel szemben kezdetben az oxidatív lebontás az uralkodó folyamat és jóval később következik be a keményedés. Ahol tehát a keményedés nem kívánatos, így hajlékony összeköttetéseknél, ott a természetes gumié az elsőbbség. 39% koromtöltésű keverékeknél 12 napos öregítés után levegőn, 70 C fokon a szakító szilárdság csökkenése a következő:

Gumi	— 20%
Buna S	— 18%
SzKB	— 15%

Magasabb hőmérsékleten összes szilárdsági tulajdonságaik, elsősorban a koromnélküli keverékeknél, erősebben esnek vissza, mint a természetes guminál. Kormos keverékeknél valamivel kedvezőbb a helyzet. A következő grafikon, amelyben feltüntetett szakító szilárdság értékek kormos keverékekre vonatkoznak, szemlélteti a mondottakat.

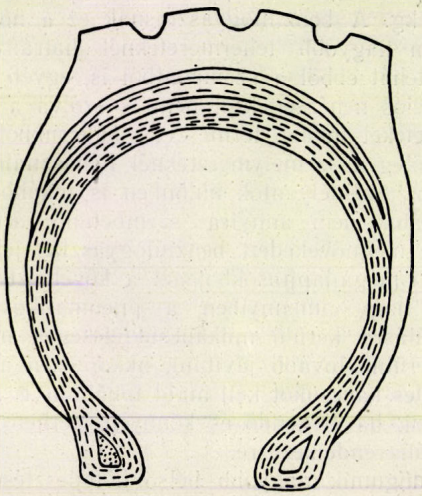
Műgumis vulkanizátumok a hőmérséklet csökkenésével lényegesen rohamosabban keményednek, mint a természetes gumiból készültek. Ez a hátrányos tulajdonsága a műgumiféleségeknek különösen a hideg égöv alatti használatra készülő pneumatikoknál kell, hogy meggondolás tárgyát képezze. A műgumiféleségek leghátrányosabb sajátsága talán az, hogy belső súrlódásuk és ezzel az ismételt összenyomásnál fejlődő hő lényegesen nagyobb, mint a természetes guminál. Azonos modulusú, korommal töltött vulkanizált tömbökön Goodrich-flexométerrel a következő hőmérsékletemelkedéseket mértük:



5. ábra.

Gumi	29 C°
Buna S	65 C°-nál nagyobb
SzK	55 C°

Ebből látható, hogy a műgumik sokkal jobban melegszenek, mint a természetes gumi és ez a körülmény okozza a műkaucsukból való pneumatikgyártásnál a legnagyobb nehézségeket. Olyan helyeken ugyanis, ahol a gumi állandó rezgésben van és hűtése rossz (pl. a pneumatik párnarésze) a természetes kaucsuk pótlása műkaucsukkal nehézségekbe ütközik. Ilyen helyeken üzem közben könnyen olyan mértékűvé válhat a felmelegedés, ami egyrészt a gumi, másrészt a szövetbetétek gyors tönkremenetelét idézheti elő. Ezért éppen a műkaucsuk felhasználással kapcsolatban nagyjelentőségű a nagyszilárdságú és hőálló szövetbetétek alkalmazása, ami a párnarész vastagságának csökkentését teszi lehetővé, és ezzel az üzem közbeni melegedés tűrhető korlátok közt tartható. Valamivel könnyebb a helyzet a pneumatik futófelületénél, mert ezt a levegő kiadósan hűti, amit a felület helyes tagozásával (dessin) érnek el.



6. ábra.

A periódikus deformációnál fellépő hőfejlődés, mely minden műguminál nagyobb, mint a természetesnél, különösen hátrányos az általános célokra szolgáló műkaucsukféleségeknél, mivel a legnagyobb mennyiség ezekből kerül feldolgozásra és pedig éppen a pneumatikgyártásnál, ahol ezen tulajdonságuk az elmondottak alapján alig áthidalható nehézségek elé állította, de állítja időnként még ma is a feldolgozóipart. Ez a belső súrlódás következtében keletkező hő fő okozója a műkaucsukból készült abroncsok rövidebb élettartamának. Azonban a keverékek kellő összeállítása és a konfekcionálás megfelelő módja modern és fejlett feldolgozási technikával jól vezetett gyártás mellett ma már úgyszólván teljesen képes ellensúlyozni ezeket a káros hatásokat. Itt természetesen le kell küzdeni a gyártási folyamatok átállításánál azokat a nehézségeket, amelyek régi szakembereinknek a műkaucsukkal szemben érzett bizalmatlankodása és tartózkodása következtében az új gyártási eljárások átadását körülményessé és nehézzé teszik.

A gumiabroncsokban üzem közben fejlődő hőt az üzemanyag energiájából kell fedezni, és ez valóban többletbenzinfogyasztásban is kifejezésre jut. A műkaucsukféleségekből készült autóabroncsok használata, mivel bennük a belső melegedés nagyobb, mint a természetes gumiban, átlagban kb. 8%-kal magasabb benzinfogyasztást jelent, mint az a következő táblázatból látható.

III. TÁBLÁZAT

	km/liter			
	Sebesség km/óra,	Term gumi	GR-S	Különbség %
1	48	9,8	8,9	9,5
1	88	6,8	6,5	5,—
2	48	9,5	8,8	8,—
3	48	8,9	8,—	8,3
4	48	7,7	7,—	8,8

Buna S-re nincs adatunk, miután azonban a belőle készült abroncsokban a felmelegedés mértéke még nagyobb, a benzinfogyasztás a Buna S-ből készült abroncsok használata esetén még nagyobb lesz.

Fenti adatok helyességét még jobban alátámasztják a gördülési ellenállás értékei: természetes guminál 14,8, a GR-S-nél 17,8 és a hideg guminál 17,1 kg/1000 kg. A benzinfogyasztásnak ez a növekedése különösen nagyobb teherméreteknél hátrányos. Célirányos tehát ebből a szempontból is, egyéb — főleg konstrukciós nehézségekről nem is szólva a nagyobb pneuméreteket inkább természetes kaucsukból elkészíteni és főleg a személyméreteknél felhasználni a műkaucsukot. Személyautók különben is inkább elbírják ezt a náluk nem annyira szembetűnő ártöbbletet, melyet a megnövekedett benzinfogyasztás jelent.

Fenti megállapításokból azt a következtetést kell levonni, hogy amennyiben a pneumatikgyártásban felhasználásra kerülő műkaucsukféleségek minőségét nem sikerülne tovább javítani, akkor ezen a téren a természetes kaucsukot kell majd továbbra is előnyben részesíteni, ha elegendő és könnyen elérhető mennyisegben áll rendelkezésre.

A műgumik nagyobb belső hőfejlesztése természetesen semmi hátrányt sem jelent olyan cikkeknél, amelyek egyáltalában nincsenek vagy csak kis mértékben vannak rezgésre igénybevéve, vagy a hő kellő elvezetése biztosítva van (pl. szállítóhevederek, nyomóhengerek, stb.). Meg kell azonban említeni, hogy rezgésszigetelő rúgók anyagául a műgumik nem előnyösek, nem a túlzott melegedés miatt, hanem azért, mert a nagyobb belső súrlódással járó nagy csillapodási tényezőjük számottevően csökkenti a szigetelést.

Gáz- és folyadékáteresztés szempontjából az általános csoportba tartozó műgumik tulajdonságai gyakorlatilag azonosak a természetes gumival, és ugyanez áll az elektromos sajátságokra is.

Külön ki kell azonban emelni kormos keverékeik kitűnő kopási ellenállását, amellyel nemcsak, hogy elérik, de még túl is szárnyalják a természetes kaucsukból készült kormos keverékeket. Nagy a jelentősége ennek az autóabroncsok futófelületének a kiképzésénél és a bőr pótlására szolgáló talpak gyártásánál.

A különleges célokra szolgáló műkaucsukféleségeknek épp úgy, mint az általános csoportba tartozóknak elsősorban kormos keverékei bírnak jelentőséggel. Közülük a perbunán, hycar, chemigum, butilkaucsuk, szovprén, neoprén-nek aránylag jók a mechanikai tulajdonságai, a tiokolnak és szilikon kaucsuknak azonban nem. A perbunánféleségek tizedrésznyit duzzadnak benzinben és olajban, mint a természetes gumi, a neoprén hatodrészt. Benzolban hasonlóan duzzadnak, mint a természetes gumi (200—300% között). Erősen duzzadnak a perbunánféleségek ketonokban, a neoprén pedig vízben.

A tiokol-gumi állandósága a különböző szerves oldószerekkel szemben a legnagyobb, rosszak azonban mechanikai tulajdonságai és nehéz vele dolgozni. Egyedül széndiszulfidban duzzad meg valamennyire.

A butil-gumit nem támadják meg az oxigén, ózon, savak, alkáliák és egyéb vegyszerek, amelyek a természetes gumira károsan hatnak. Igen jó a gázátnemjárhatósága, ellenállása napfénnyel és hajtogatással szemben. Jók elektromos tulajdonságai is. A butilkaucsukkal korom nélkül is elérhető kb. 200 kg/cm²-es szakító szilárdság. A szilikon-kaucsuk fejlődésének még első stádiumában van. Irodalmi adatok szerint a szilasztik még 260 C fokon is használható túlságosan gyors öregedés nélkül, ugyanakkor — 55 C fokon is még gumirugalmasságot mutat. Ilyen tulajdonságok sem természetes gumival, sem más műgumiféleségekkel el nem érhetők ezen hőfokhatárok között.

A második csoportba tartozó műkaucsukféleségek használatának indokoltságát a mondottak után nem kell külön fejtegetni, ellenben foglalkozni óhajtok még röviden az általános csoportba soroltakéval.

Mikor az első világháború után a műkaucsukféleségek fokozatosan megjelentek a világpiacon, elkezdődött a napjainkban is folyó küzdelem a természetes kaucsuk és műkaucsuk technikusai között. A természetes kaucsuk azóta bizonyos értelemben a világgazdaság játéklabdájává vált. A világ természetes és szintetikus kaucsuktermelését, valamint fogyasztást 1920-tól napjainkig a IV. táblázat mutatja.

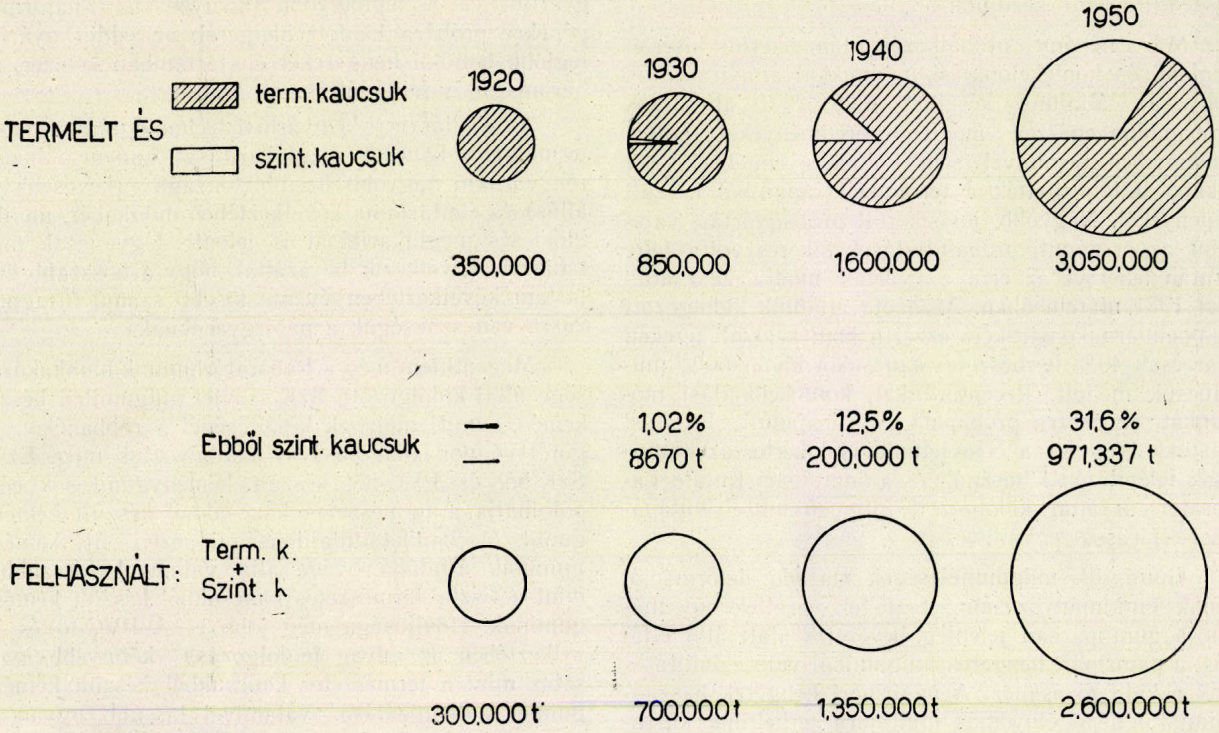
A szintetikus kaucsukféleségek fontosságát napjainkban mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy az USA a nyerskaucsuk beszerezhetőségét illető különleges helyzete ellenére 1951. évre 1,300.000 tonna szintétikus kaucsuk előállítását tervezte és előirányozta a kutatások folytatását. Ez utóbbi tény különben arra is rávilágít, hogy a jelenleg náluk nagyiparilag gyártot GR-S és hidegkaucsukféleségek milyen nagy mértékben szorulnak még tökéletesítésre.

Az általános célokra szolgáló és jelenleg gyártott műkaucsukféleségek egyelőre csak kis területen egyenrangúak, ill. múlják felül a természetes kaucsukot, tulajdonságaik azonban mégis már elég közel állnak hozzá, hogy eltekintve egyéb körülményektől, nem túlságosan nagy árkülönbség esetén a feldolgozóipar már most nyugodtan dolgozhat velük.

Bizonyos az, hogy a természetes kaucsuk egyeduralma megtört és hogy a világ gumiipara előtt új perspektívák nyíltak meg. A kábeliparból a természetes kaucsukot lassan teljesen kiszorítják a műkaucsukféleségek és más műanyagok. A pneumatikgyártás terén pedig a természetes kaucsuk a védekezésre kell, hogy felkészüljön.

Várható ezen kívül még, hogy a szintétikus kaucsukféleségek gyártási technológiájának további tökéletesítése végül is a természetes kaucsukkal teljesen egyenrangú termékhez fog vezetni. Jóslásokba bocsátkozni ezen a téren természetesen nehéz, észleléseink alapján, melyeket a külföld szakembereinek véleménye is alátámaszt, úgy látszik azonban, hogy a jövő a tiszta butadien-polimerizátumoké. A jelenlegi kevert polimerizátumokat pedig talán csak át-

meneti szükségmegoldásnak kell tekinteni, amennyiben nem akarunk különleges tulajdonságokat kihozni a szintetikus termékekből. Már a vinilkomponens csökkentése és a butadiennek mindössze 10% sztirollal való polimerizálása is egy a Buna S3-nál jobb rugalmas tulajdonságokkal bíró, jól feldolgozható, jó megoldására. Hosszas és eleinte sikertelen próbálkozások után sikerült olyan abroncsoknak az összeállítása, amelyekben az előbb említett 50% műgumit tartalmazó pneufutó tiszta gumis párnával kapcsolódik a carcassehoz. Ezen 8,25×20-as méretben legyártott próbaabroncsaink úgy a próbapadon, mint pedig az



IV. táblázat.

hidegállású és kopású termékhez, a Buna S 10-hez vezet. A tiszta butadienpolimerizátumok pedig ennél még magasabb gumitechnikai nívót reprezentálnak elasztikus viselkedésük szempontjából. A megoldandó probléma hosszabb és kisebb mértékben elágazó láncmolekulák kialakítása.

Ezek után röviden ismertetek néhány, a Gumiipari Központi Kutató Laboratórium munkaközössége által kidolgozott és a gumiiparban már bevezetett, ill. bevezetés alatt álló, műkaucsukfeldolgozással kapcsolatos eljárást.

Amikor Intézetünk az 1950-es év elején a nehezen beszerezhető természetes kaucsuknak műkaucsukkal való helyettesítését tűzte ki egyik főfeladatául, a felhasznált műkaucsuk aránya a természetes kaucsukhoz viszonyítva hazánkban jelentéktelen volt. A kaucsuk legnagyobb részét — tudjuk — a pneumatikipar használja fel és így természetesen elsősorban ezen a területen indítottuk el munkálatainkat. Ezen a helyen kívánok köszönetet mondani a Ruggyantaárugyár műszaki vezetőinek azért, hogy felismerve a probléma fontosságát, mellénk álltak és háborús receptúrájuk mellett minden kísérleti és üzemi berendezésüket rendelkezésünkre bocsátva, a kezdeti nagy nehézségek gyors áthidalását lehetővé tették.

Első lépésünk egy 50% Buna S3, ill. SzK szovjet műgumit tartalmazó, megfelelő fizikai tulajdonságokkal bíró pneufutó keveréknek a kipróbálása volt. Ezután került csak sor a konfekcionálási problémák országúti próbafuttatásoknál a legnehezebb körülmények között is teljes mértékben megfeleltek. Abroncsaink ugyanis maximális terhelés mellett naponta 600 km-t tettek meg, legnagyobbrészt nehéz és helyenként igen nehéz hegyi utakon. Az országúti próbafuttatások ilyen nagy sikere magával hozta ezen pneukonfekciónak gyors bevezetését.

Kísérleteinket az első lépésnél szerzett tapasztalataink alapján tovább folytattuk abban az irányban, hogy a következőkben a természetes kaucsukot még nagyobb mértékben csökkentsük a pneumatikban. Az SzK szovjet műgumi jó feldolgozhatósága, az általunk kidolgozott új és a meglévő gépi berendezésekkel jól elvégezhető keverési módja, aránylag könnyű konfekcionálhatósága és mérsékelt belső hőfejlesztése vezetett arra, hogy a következő lépésben 100%-ban SzK szovjet műgumiból álló pneufutó mellett egy 50% műgumit tartalmazó pneucarcasse kidolgozásához kezdjünk. Összeállított keverékeink mechanikai tulajdonságai azonban, bármennyire is igyekeztünk, alatta maradtak azoknak, melyeket idáig ilyen természetű keverékektől megkívántunk. Közben szerzett tapasztalataink azonban arra a meggyőződésre vezettek, hogy ezeket a régebbi követelményeket nem annyira a ténylegesen fellépő igénybevételek diktálták, mint inkább a természetes gumi tulajdonságai, amelyek megfelelő keverés esetén a régebbi minimumokat feltétlenül kiadják. Valójában azonban pl. a gumitárgyaknál általában véve a használat közben fellépő nyúlás maximálisan 80—100%-os, a gépkocsik köpenyében pedig

normális használat esetében csak kb. 30—40%-os nyúlás lép fel, amely nyúlás pedig a legrövidebb nyúlással rendelkező SzK keverékénél is jóval kisebb. Megfelelő kis kopás és belső melegedés elérése, a már említett jó feldolgozhatóság mellett, ilyen meggondolások alapján arra indított, hogy kísérleti abroncsok összeállításához kezdjünk.

Már néhány próbálkozás után sikerült kísérleteinkkel és konfekcionálási módunkkal annyira jutni, hogy az általunk készített 8,25×20-as abroncsok próbapadon egészen meglepő eredményeket adtak, amennyiben semmivel sem voltak gyengébbek, sőt inkább túlteljesítették a természetes gumiból készült köpenyeket. Nagyobb, jól sikerült próbagyártás, valamint az országúti próbafuttatások sikeres volta tette azután lehetővé az erre a gyártási módra való áttérést 1951 márciusában. Az azóta általunk kidolgozott új pneupárnakonstrukció ezzel a konfekcióval kereken már csak 40% természetes kaucsukot kíván 60% műkaucsuk mellett. Receptúránkat, konfekcionálási módunkat, az összes próbapadi és országúti futtatási adatokkal együtt a Szovjetunió is kikérte, az abroncsok felépítésénél használt és a Gumiipari Kutató Laboratórium által kidolgozott újtípusú műselyemtapadási eljárással együtt.

Gumi, ill. műgumiféleségek maradó deformációjának tanulmányozásánál észleltek vezettek egy másik, a gumiiparban jelenleg bevezetés alatt álló eljárás, a papíripari hengerek műgumiból való előállításának a kidolgozásához. A papíripari hengerek használatánál fellépő élnyomás mintájára terheltünk különböző gumi, ill. műgumiféleségekből készült, rendszeresen változtatott összetételű próbadarabokat, mérve utána a maradandó benyomódás mértékét. Ugyancsak mértük azután ilyen próbadarabok maradandó deformációját, 60 C°-on, 50%-os 24 óráig tartó összenyomás után. Miután a legjobb eredményeket a Buna S3-ból félaktív gázkormmal készült keverékek mutatták, megkíséreltük a papíripari hengerek felépítését ilyen típusú keverékekből. Első lépésként egy Buna S3-ból készült keménygumi előállítására és kipróbálására volt szükség, tekintve, hogy ez a papíripari henger legbelső, a gumit és fémet összekötő rétege. Ennek megtörténte után, a könnyebb és jobb konfekcionálhatóság miatt kis mennyiségű természetes gumival készített, Buna S3-as keverékek segítségével építettük fel próbahengereinket. Ellenőrzésünk mellett gyártott és a legnagyobb igénybevételű papíripari gépekre próbára kiadott hengerek az eddig gyártott legjobb belföldi hengereket élettartamban kétszer, sőt háromszor is felülmúlták.

Az átállás erre a gyártási technológiára nemcsak természetes kaucsuk megtakarítását, hanem a hengerek várható nagyobb üzembiztonsága (kevesebb leállás) és élettartama következtében munkabér, munkaidőkiesés megtakarítását is jelenti. Ugyancsak megtakarítás következik be azáltal, hogy a hosszabb élettartam következtében évente kisebb számú újragumizásra van szükségük a papírgyáraknak.

Megemlítem még a Laboratóriumunk munkaközössége által kidolgozott, SzK szovjet műgumiból készült keménygumit, melynek készítésénél a robbanékonyságot PVC-por adagolásával akadályoztuk meg. Ez az SzK-ból és PVC-ből készült keménygumi sok célra pótolhatja a természetes kaucsukból készült keménygumit. Mechanikai tulajdonságai ezen új keménygumiknak általában véve alig valamivel rosszabbak, mint a tiszta természetes kaucsukból készült keménygumiknak. Hőállósága még jobb is. A PVC-töltés következtében az anyag feldolgozása könnyebb, gyorsabb, mint a természetes kaucsukból készült keménygumié. Vulkanizálása valamivel lassúbb ugyan, de megmunkálása könnyebb, kevésbbé szerszámfogyasztó. Elektromos tulajdonságainak vizsgálata most kezdődött el, az erősen poláris PVC-töltés miatt azonban nem várható, hogy veszteségszöge elég kicsi legyen arra, hogy nagyfrekvenciás berendezésekben beváljon, még ha szigetelőképessége jó is.

Legvégül még egészen röviden utalok arra, hogy kitűnő, a legnehezebb követelményeknek is megfelelő talpak és sarkok előállítását teszi lehetővé új műgumis, az iparnak már átadott receptúránk.

Műkaucsuk-féleségek feldolgozásának különleges szempontjai

BARTHA ZOLTÁN*

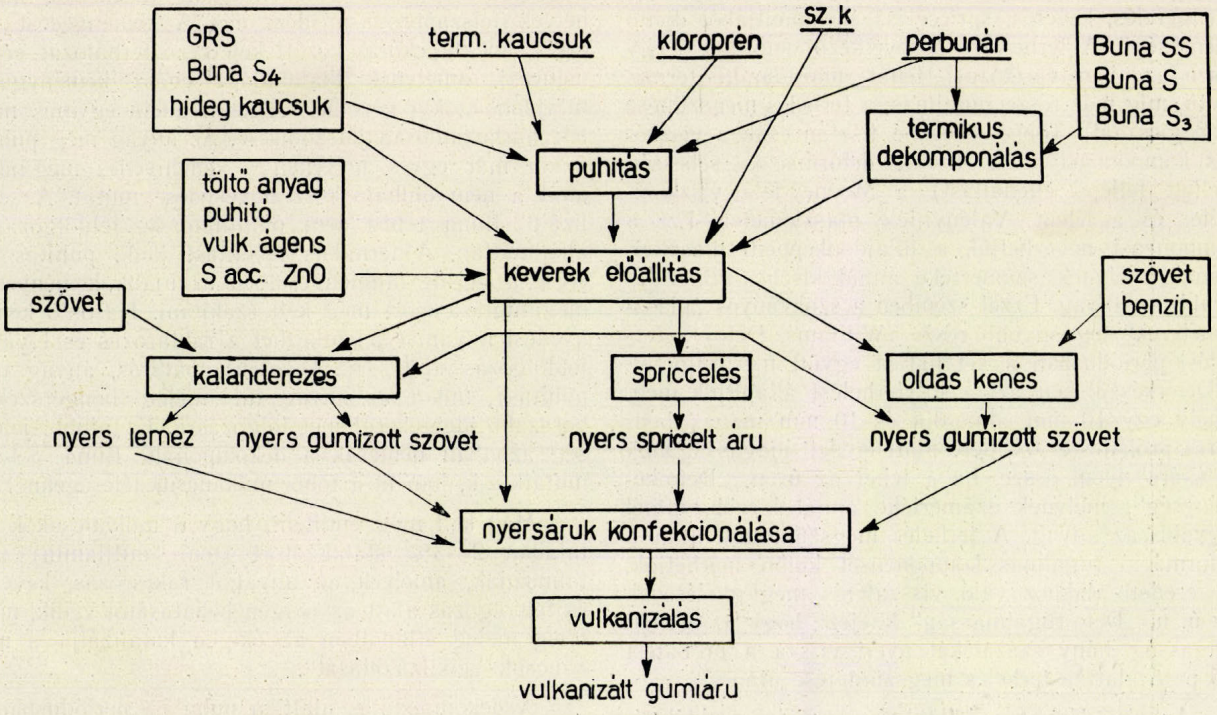
A természetes kaucsuk helyettesítése műkaucsukkal sok problémát jelent a feldolgozó üzemek részére. A feldolgozásra kerülő szintétikus termékekkel szemben több kívánalom merül fel. Elsősorban könnyű feldolgozhatóság és konfekcionálhatóság mellett jó fizikai tulajdonságokat kell adnia, másodsorban a gyártás a gumiiparban eredetileg használt gépekkel történhessen és a műkaucsukkal való dolgozásra átálláskor különleges gépek beszerzése ne váljon szükségessé. Harmadsorban a termelt műkaucsuk minősége egyenletes legyen. Sajnos, a feldolgozó ipar reménye, hogy a szintetikus termék egyenletes minőséggel fog rendelkezni, nem vált be, mert hasonlóan a természetes kaucsukhoz, egyes szállítmányok között eltérések mutatkoznak.

Előadásomban röviden ismertetni fogom az egyes műkaucsuk-féleségek feldolgozási technológiáját, összehasonlítva a természetes kaucsuk feldolgozásával. Nem kívánok kitérni az egyes műkaucsuk és természetes kaucsuk latexeinek feldolgozási technológiájára, illetve az azok közt fennálló különbségekre.

Bár az egyes országokban előállított szintetikus kaucsukféleségek tulajdonságai eltérőek és ebből kifolyólag feldolgozásuk is más, ennek ellenére nem egyenként tárgyalom őket, hanem párhuzamosan, végigmenve az egymás után következő munkafolyamatokon. (Lásd 1. táblázat.)

* Gumiipari Központi Kutató Laboratórium.

1. Táblázat.



Műkaucsukok

A gumiipar által ma nagyobb mennyiségben felhasznált szintetikus kaucsukok kémiai összetétel szempontjából csoportosíthatók. Ezeken a csoportokon belül az egyes műkaucsuk-féleségek tulajdonságai, illetve feldolgozásuk kisebb-nagyobb mértékben hasonló. Így a következő csoportokat különböztetjük meg:

a) a butadien polimerizátumok csoportja. Ide tartozik az SzK, Buna 32, (Plasztikátor 32), Buna 85, Buna 115, Ker.

Legnagyobb mennyiségben az SzK-t (CK = szinteticseszkij kaucsuk) állítják elő, többféle minőségben. Az egyes minőségek megkülönböztetése részben betűkkel, részben számokkal történik. A számok az anyag plasztic.tását, a betűk pedig a polimerizálás és a finomítás módját adják meg. Használt jelzések a következők:

Sz (C) nátriummal bevont vasmagon polimerizált,
B (Б) nátriumpasztával polimerizált,
V (B) hengeren finomított,
R (P) refineren finomított anyag.

A számozott Bunák közül csak a Buna 32-t és a Buna 85-t gyártják. Előbbi viszkózus anyag és mint puhító kerül felhasználásra, utóbbi a keménygumigyártás céljaira szolgál.

b) a butadien-stirol kopolimerek a stirol-tartalom szerint három csoportra oszthatók: A Buna SW 10% stirolt, a Buna S, Buna S3, Buna S4, GRS, Polysar S és a hidegkaucsuk (Cold Rubber). kb. 25% stirolt, a Buna SS és a Buna SS3 40% stirolt tartalmaz.

Legnagyobb mennyiségben a Buna S3-t és a GRS-t gyártják. A Buna S3 kevéssé, a GRS nagyobb mértékben plasztikus anyag. A GRS-hez hasonló termék a Polysar S, a Buna S4 és a hidegkaucsuk. A Buna SS3-t csak kis mennyiségben, főleg a kábelipar céljaira gyártják. A Buna S-t és a Buna SS-t 1943 óta nem gyártják. A Buna SW kis mennyiségben csak hidegálló gumiáruk céljaira készült.

c) A butadien-akrilnitril kopolimereket 25%, illetve 40% akrilnitriltartalommal gyártják. Első csoportba a Buna N vagy Perbunan és a Hycar OR, a másodikba a Buna NN vagy Perbunan extra tartozik.

d) Izobutilen és butadien vagy izopren kopolimerizatum a butilkaucsuk vagy GRI, 2—3% izoprén-tartalommal.

e) A klórbutadien polimerizátumok Neopren, Szovpren és GRM név alatt kerülnek forgalomba.

Arról, hogy a műkaucsuktermelésből egyes műkaucsuk féleségekre nagyságrendileg mennyi esik, a 2. táblázat nyújt némi felvilágosítást. Kitűnik ebből, hogy a butadien polimerek és a kisebb stirol-tartalmú butadien kopolimerek teszik ki az össztermelés több mint 80%-át. Előadásomban ezért főleg e két típussal fogok foglalkozni.

A nyersanyagok képlékenysége és előpuhítása

A képlékenység nem egységes tulajdonság. Általában a deformálással szemben tanúsított ellenállást

2. TÁBLÁZAT

A világ műkaucsuktermelése a Szovjetunió nélkül, tonnákban.

	1944	%	1949	%
Buna S típus	798,300	88,8	334,800	76,0
Neopren	58,100	6,5	35,200	8,0
Butilkaucsuk	21,700	2,3	59,300	13,5
Egyéb	22,500	2,4	11,000	2,5
Összesen:	900,500	100,0	440,300	100,0

értjük alatta, minél kisebb az ellenállás, annál képlékenyebb az anyag, ami a nyers megmunkálhatóság (hengerelés, keverés, spriccelés) szempontjából döntő jelentőségű. A terhelésre bekövetkező deformáció egy része azonban viszkózus, tehát maradandó természetű, míg más része rugalmas, a terhelés megszűnése után visszaáll. Többé-kevésbbé tisztán csak a viszkózus komponenst méri (adott deformációs sebesség mellett fellépő ellenállást) a Mooney-féle viszkozimáter és a Klein—Valényi-féle plasztometer. Ezt a komponenst nevezhetjük a tulajdonképpeni plaszticitásnak, melynek számértéke annál kisebb, minél lágyabb az anyag. Ezzel szemben a szokványos „plasztométerek" legnagyobb része (Williams, Defo) a terhelési periódusban a két hatást együtt méri. Így pl. a Defo-készüléken azt a súlyterhelést állapítjuk meg, amely egy 10 mm átmérőjű és 10 mm magas hengeres próbatestet 0,5 perc alatt eredeti magasságának 40%-ára nyom össze. Ez a teher az ú. n. „Defo-keménység", melynek számértéke annál kisebb, minél lágyabb az anyag. A terhelés megszüntetése után a deformáció rugalmas komponensét külön mérhetjük, az eredeti alakhoz való visszatérés megfigyelésével. Az ú. n. „Defo-rugalmasság" kifejezi, hogy az eredeti magasság hány százalékát nyeri vissza a próbatest 0,5 perc alatt a terhelés megszüntetése után.

Az első lényeges különbség a műkaucsukféleségeknél a természetes kaucsukkal szemben az eltérő nyers plaszticitásban és rugalmasságban mutakozik. (Lásd a 3. táblázat.) Tudott dolog, hogy a töltőanyagok jó és gyors diszpergálása, valamint az esetleg később sorrakerülő műveletek (kalanderezés, spriccelés stb.) megkívánják, hogy a nyers kaucsuk plaszticitása és rugalmassága egy bizonyos érték alatt legyen. A nyers kaucsuknál ennek az értéknek a beállítása hengerszéken, zárt keverőben vagy óriási spriccgépen előpuhítással történik. A butadienpolimerizátumokat egyáltalában nem, a GRS-típusú kopolimereket csak bizonyos esetekben szükséges előpuhításnak alávetni. Előpuhítandó a természetes kaucsuk — legtöbb esetben — továbbá a perbunan, a neopren és a butilkaucsuk. A Buna S3 képlékenysége oly kicsiny (Deforugalmassága és Defo-keménysége nagy), hogy az anyagot eredeti állapotában nem lehet feldolgozni. Hengerszéken történő puhítása nem jöhet szóba, mert nyolcszor annyi időt vesz igénybe, mint a természetes kaucsuk esetében. Puhító hozzáadása ugyan növelné a képlékenységet, de lerontaná a fizikai tulajdonságokat. Ezért a Buna S3 plasztikálása termikus úton történik, ugyanis levegő, illetve oxigén jelenlétében 120—150 C fokon az anyag óriási molekulái részben lebontódnak és a plasztikussága megnő. Nyomás növelése, levegő cirkuláltatása fokozza az oxigén diffúzióját és gyorsítja a folyamatot. Az oxigén hatása a folyamatnál kettős (lásd 1. ábra): részben molekula lebontó, dekomponáló (b. reakció), részben azonban (a gumiiparban általánosan használt, bár nem helyes elnevezéssel) „ciklizáló" (c. reakció). A b. reakció kezdeti sebessége nagyobb és a folyamat elején a dekomponáló hatás érvényesül. A c. reakció hosszabb indukciós periódus után felgyorsul, a letörést túlszárnyalja, és így egy bizonyos idő után a „ciklizáló" hatás jut érvényre, ami azt jelenti, hogy a puhulási folyamat megszűnik és az anyag újra keményedik. A „ciklizáló" reakció felgyorsulását talán a lebontásnál keletkezett aktív helyek felszaporodása idézi elő. A keményedést az óriás lánc-molekulák között keletkező térhálózat eredményezi, amelynek kialakulása egész keménygumi tulajdonságokig vezethet. A két reakció egymás mellett párhuzamosan játszódik le. Az anyag még puhul, mikor már egyes helyeken a keményedés megindul, amit a nem oldható rész növekedése mutat. A „ciklizált" Buna többé nem puhítható le, feldolgozásra alkalmatlan. A termikus lebontást kellő puhítás elérése után, de minden esetben az újabb keményedés megindulása előtt meg kell szakítani. Hasonló keményedési folyamat jelentkezhet a raktározás és további feldolgozás alatt (pl. keverék előállítás, anyag előpuhítás), mikor az anyag túl meleg hengerszéken hosszabb ideig kerül megdolgozásra. Ez utóbbi jelenség azonban nemcsak a dekomponált Buna S3-nál mutatkozik, hanem a többi műkaucsuk-féleségeknél is.

Meg kell még említeni, hogy a műkaucsukok általában 2—3% stabilizátort (fenilβnaftilamin) tartalmaznak, amelyek az anyagot raktározás, keverés és feldolgozás alatt az oxigén behatásától védik, mert főleg meleg állapotban az oxigén katalizálja a műkaucsuk „ciklizálódását".

A dekomponálás alatt, a puhulási periódusban a rugalmasság is csökken, de mindig nagyobb az azonos plaszticitású nyers, természetes kaucsukénál. Érdekes, hogy a rugalmasság csökkenése független a dekomponálás módjától (hőfok, nyomás stb.) és, hogy adott Defo-keménységű nyers bunához egy adott rugalmasság tartozik.

Buna S3 feldolgozására áttérő gyár esetében a termikus plasztikálásra szolgáló üzemrész felállítása elkerülhetetlen, mert a Buna S3 feldolgozásánál első és legfontosabb feltétel, hogy az anyag a kívánt plaszticitásban álljon rendelkezésre. Ezért a dekomponáló üzemet rendkívül gondosan kell vezetni, annál is inkább, mivel ezen üzemrésznek nagy szerepe van a beérkező, különböző Defo-keménységű Buna szállítmányok egyforma keménységűre történő beállításánál, ami a dekomponálási folyamat helyes vezetésével érhető el gyakorlatilag kielégítő mértékben.

3. TÁBLÁZAT

Műkaucsuk-féleségek Defo-keménysége és rugalmassága.

	Defo-keménység	Defo-rugalmasság
Term. kaucsuk (smoked sheets) . . .	2950	56
» » 30'-ig puhítva	930	23
SzK	550	27
Buna 85	730	30
Buna S	5300	83
Buna S3	2500-3500	78
Dekomp. Buna S3 50'/140 C° . . .	780-830	34—35
GRS	650-750	40
Buna S4	600-1200	35—40
Hidegkaucsuk	600-1000	25—32
Perbunan	3600	65
Neopren	530	29

A GRS és az irodalmi adatok szerint a hidegkaucsuk nem szorulnak dekomponálásra, mert ezeket már eleve a megfelelő képlékenységre állítják be. A

perbunán is jól puhítható termikus úton, ez azonban csak akkor gazdaságos, ha nagyobb mennyiségben kerül feldolgozásra.

Nyers keverék elkészítése.

A kellő plaszticitású műkaucsukba kerülnek bekeverésre, nyílt vagy zárt keverőben a vulkanizációs ágensek, puhítók, öregedésgátlók és a különféle töltőanyagok. Általában minden műkaucsukféleségben nehezebben diszpergálódnak a töltőanyagok, mint a természetes kaucsukban. A keverék elkészítése több időt vesz igénybe, nagyobb energiafogyasztással jár és ezért az anyag keverés közben jobban melegszik, mint a természetes kaucsuk esetében. (Lásd a 4. táblázatot.)

4. TÁBLÁZAT

„Chonnel-" és kemencekorom („furnace") összehasonlítása, 30% koromtöltés alkalmazása esetén természetes és GRS kaucsukban.

	Term. kaucsuk		GRS	
	EPC korom	HMF korom	EPC korom	HMF korom
Keveréshez szükséges energia W.	1892	1807	2053	1897
Max. hőmérséklet Banbury-ban C°	121	120—122	132	121
Nyers keverék Williams plaszticitása	144	134	246	209
Szakító szilárdság kg/cm² .	280	250	110	77
Modulus 300 % nyúlásnál kg/cm²	57	50	42	40
Keménység	54	52	52	49
Felmelegedés munkaközben C°	62	59—60	90	88

A töltőanyagok egyenletes és jó eloszlása, főleg a koromé, igen fontos, mert a műgumik szilárdsága töltőanyag nélkül igen kicsiny. A műkaucsuk feldolgozásánál a korom diszpergálása egyike a legfontosabb, de egyúttal elég kényes feladatoknak. Hogy milyen súlyt fektetnek e műveletre, az abból is látszik, hogy a műkaucsukkeverékek helyes elkészítésével az irodalom állandóan foglalkozik, és minden gyár szigorú előírások szerint dolgozik. Maguk a műkaucsuk előállító gyárak is igyekeznek e téren a feldolgozó ipar segítségére lenni s így Amerikában pl. már a műlatexbe keverik bele a kormot és az így előkészített korom-műkaucsuk keveréket szállítják a feldolgozó iparnak. Más külföldi gyár Buna S3 és GRS kormos keverék elkészítését 2—3 megszakítással végzi, közben kb. nyolc óráig pihentetve az anyagot. Ily módon egy Banbury-csomag elkészítése Buna S3-mal kb. 30 percet, GRS-sel kb. 15 percet igényel a keverőgépen.

Ugyancsak a jobb diszpergálás elérése érdekében a műkaucsuk-keverékekben nagyobb mennyiségű (5—10%) puhítót alkalmaznak, mint a természetes kaucsuknál. Perbunan-keverékeknél, ahol a diszpergálhatóság feltűnően rossz, a puhító mennyiségét 40%-ig lehet növelni.

Félkész termékek gyártása

A keverék további feldolgozásának lehetősége — kivéve az SzK-keveréket — a keverék nyers rugalmasságától függ. Ennek nagy értéke spriccelt és kalanderezett árunál hátrányos, mivel a már megformált áru ilyen esetben zsugorodik, deformálódik és legjobb esetben is hullámos felületet ad. Előfordul pl. spriccelésnél, hogy teljesen elveszti alakját és az anyag használhatatlan lesz.

A 3. táblázatban látható, hogy a butadien polimerizátumokon kívül a hidegkaucsuk nyers rugalmassága áll legközelebb a természetes kaucsukhoz, ezért könnyebb a feldolgozása, amint azt az irodalomban olvassuk. Azonban a GRS típusú anyagok rugalmassága is gondot okoz a feldolgozásnál és spriccelt áru készítéséhez azt előpuhítással kell csökkenteni. Legnehezebb a Buna S3 előkészítése, mivel itt a termikus dekomponálást a felhasználás szerint kell szabályozni. Így pl. keménygumi és spriccelt árukhoz 300—600, kalanderezéshez, autófutó készítéshez, hevederhez 600—1200, préselt árukhoz 1200—2000 Defo-keménységű nyers műkaucsuk szükséges.

Meg kell még említeni, hogy a töltőanyag minőségének változtatása, mennyiségének növelése javíthatja a feldolgozhatóságot, mivel a nyers kaucsuk rugalmasságát csökkenti. Ezt azonban a legtöbb esetben nem lehet alkalmazni. Puhító adagolásának emelése szintén csökkenti a keverékek rugalmasságát, de túlzott mennyiségben rontja a vulkanizált áru mechanikai tulajdonságait.

Általában azt mondhatjuk, hogy a műkaucsukkeverékek feldolgozása nagyon gondos gyártáselőkészítést és vezetést kíván. A spriccelt és kalanderezett áruk szépsége egyelőre még nem éri utól a természetes nyersanyagból készültekét.

A nyers műkaucsukos keverékek másik nagy hátránya a rossz ragadás. Egymásra rakott lemezek még vasalással sem ragaszthatók össze, és a vulkanizálás után a forradás mentén szétválnak. A ragadósság növelhető puhítók és gyanták bekeverésével. Ennek a hátránynak kiküszöbölésére — a csekély duzzadóképesség miatt — nem elegendő csak a benzinnel való lemosás, hanem külön, természetes gumiból készült oldatokkal kell konfekcionálás előtt bekenni az összeragasztandó részeket, sőt egyes műkaucsukféleségek esetében különleges oldószereket kell használni, hogy a felületek beduzzadjanak és ragadósak legyenek (benzol, aceton, metiletilketon).

Vulkanizálás

A műkaucsuk vulkanizálása általában lassúbb, mint a természetes gumié. Így pl. a butadien-stirol kopolimerek majdnem háromszor hosszabb vulkanizálási időt igényelnek, azonos kén és akcelerátor beállítása mellett. A vulkanizáláshoz használt kén optimális mennyisége kisebb, mint a természetes kaucsuknál, 2—3,5%-kal szemben csak 1,5—2,5% szénhidrogénre számítva. Ezzel szemben erőteljesebb akcelerációt kell alkalmazni (aktivált merkaptobenztiazol típus), aminek túlzott fokozása azonban a keverék „beégésének" (elővulkanizálás) veszélyével jár. A vulkanizációs idők növelésének elkerülése céljából növelni lehet a vulkanizálási hőfokot, ez azonban nem minden esetben lehetséges. Ilyen esetekben a termelési kapacitás csökkenése elkerülhetetlen.

A neopren vulkanizálásához nincs szükség kénre, mivel az nem alkot hasonló kénhidakat, mint

a többi kaucsukok. A préselés alatt egy polimerizáció játszódik le, amikor α — majd μ — polikloropren keletkezik. A folyamatot ZnO jelenléte katalizálja.

A butilkaucsuk, kisfogú telítetlensége miatt, kis kénmennyiséget (1,5%), viszont magasabb vulkanizálási hőfokot igényel (150—200° C).

A műkaucsukos keverékek vulkanizálásához a használatos formákat sok esetben át kell alakítani vagy újakat készíteni. Így pl. a pneumatik-formáknál más dessinkiképzést kell alkalmazni. A dessin mélységét növelni, oldalfalaik dőlésszögeit csökkenteni kell. Műkaucsuk használatára való áttérés esetén ezt mind figyelembe kell venni, mivel a megfelelő formák elkészítése hosszabb időt vesz igénybe.

Fizikai tulajdonságok

A műkaucsuk-féleségek közül csak a butadien és a butadien-stirol polimerizátumok fizikai tulajdonságaira kívánok kitérni. Már a technológiai résznél láttuk, hogy a nyers kaucsuk képlékenysége elsősorban a feldolgozás szempontjából fontos tényező. Ha 1937-ben nem fedezik fel a Buna S termikus dekomponálását, kárbaveszett volna e műkaucsuk kísérletezésével járó munka, mert feldolgozása, azonos gyártási kapacitás mellett 1:8 arányú géppark bővítést kívánt. A dekomponálás azonban kihat a Buna S-ből előállított vulkanizált gumi fizikai tulajdonságaira is (lásd 2—7. ábrákat). A Defo-keménység csökkenésével csökken a szakítási szilárdság, keménység, rugalmasság, modulus és nő a nyúlás, maradó nyúlás, melegedés és kopás.

A két tényező, azaz a nyerstermék plaszticitása, feldolgozhatósága és a belőle előállított vulkanizátum fizikai tulajdonságai között csak kompromisszumos megoldás létezik. A könnyebb feldolgozás biztosítása érdekében plasztikusabb nyerstermékeket kell használni a fizikai tulajdonságok rovására. Ilyen megfontolások alapján állították elő később a kisebb Defo-keménységű GRS-t, Buna S4-t és a hidegkaucsukot. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy azonos plaszticitású, dekomponált Buna S3 vulkanizátumainak jobbak a fizikai tulajdonságai, mint a GRS-éi.

A továbbiakban összehasonlítóan ismertetem a rendelkezésünkre álló műkaucsukokkal készített 50 százalékos (50 s. r. korom, 100 s. r. kaucsuk) gázkorom töltésű keverékek főbb fizikai jellemzőit. A 3—7 ábrákon feltüntetett keverékek természetes kaucsukból, SzK-ból, dekomponálatlan, illetve dekomponált (600 Defokeménységű) Buna S3-ból készültek. A görbék az egyes keverékek fizikai tulajdonságait a vulkanizációs idő függvényében mutatják. A vulkanizálás egységesen 143 C fokon történt. A 3-ik grafikonból látható, hogy az SzK és a dekomponált Buna S3 szakítási szilárdsága kisebb, mint a természetes gumié. A dekomponálatlan Buna S3 közelíti meg legjobban a természetes gumit. A vulkanizációs idő növelésével a műgumik szakítási szilárdsága kisebb mértékben csökken. A dekomponált Buna S3 és SzK maximális nyúlásai elérik a természetes gumi értékeit, ellenben a vulkanizáció előrehaladtával nagyobb mértékben csökkennek (lásd 4. ábra). Ez a csökkenés főleg az SzK-guminál nagy. A szakítási szilárdság maximumánál a nyúlás jóval kisebb a természetes gumiénál. Legkisebb a maximális nyúlása a dekomponálatlan Buna S3-nak. A félkilógrammos nyúlásnál is hasonló a helyzet, mint a max. nyúlásnál. Az értékek itt is erősen csökkennek a vulkanizációs idő növelésével (lásd 5. ábra). Azonos korom-töltés mellett az SzK és a dekomponált Buna S3 vulkanizátumai valamivel puhábbak, a dekomponálatlan Buna S3-éi pedig keményebbek, mint a természetes gumiéi. (Lásd 6. ábra.)

Általában a műkaucsukok a vulkanizálás alatt keményednek, ami megnyilvánul a maximális és a fél kg-os nyúlás csökkenésében, illetve a modulus növekedésében (a modulus és a fél kg-os nyúlás antibát értékek).

Munkavégzés közben a műgumik, azonos körülmények között jobban melegszenek (lásd 7. ábra). Látható, hogy a műgumik melegedése a vulkanizációs idő növelésével csökken, a természetes gumié pedig nő. A természetes gumit a dekomponálatlan Buna S3 közelíti meg legjobban, utána következik az SzK, majd a dekomponált Buna S3. Sajnos a melegedés szempontjából előnyösen viselkedő dekomponálatlan Buna S3 alkalmazása, feldolgozási nehézségek miatt, nem jöhet számításba. Egyébként túl kicsi nyúlása miatt sem lenne megfelelő. Mivel a dekomponált Buna S3 melegedése és nyúlása a dekomponálás fokával nő, a Buna S3 plaszticitását csak addig szabad csökkenteni, ameddig a jó feldolgozhatóság és a szükséges maximális nyúlás feltétlenül kívánja.

Előnyös ilyen szempontból az SzK műgumi, mert a plaszticitása által biztosított könnyű feldolgozhatósága mellett melegedése kisebb méretű, mint a kevésbbé plasztikus Buna S3-é. Alkalmazhatósága szempontjából ellenben figyelembe kell venni kisebb szakítási szilárdságát és nyúlását.

Bár a műgumik melegedése a vulkanizációs idő növekedésével csökken, ezt az előnyt még sem lehet kihasználni. Ugyanis a vulkanizálási idő meghosszabbításával a műgumik maximális nyúlása erősen csökken és a keménységük nő. Figyelembe véve azt, hogy a műgumik öregedésénél a maximális nyúlás tovább csökken, a vulkanizációs időt nem növelhetjük abból a célból, hogy kisebb melegedést kapjunk. A műkaucsuk keverékeket éppen csökkenő nyúlásuk és rossz öregedésük miatt semmiesetre sem szabad túlvulkanizálni, hanem inkább még a teljes vulkanizálás előtt a vulkanizációs folyamatot meg kell szakítani.

A kevés kén használata egy másik tényező, ami szintén hátrányos a műgumik melegedése szempontjából. Ugyanis a kénmennyiség növelése csökkentené a melegedést, de lerontaná a műgumi öregedését és maximális nyúlását.

Amint látjuk, különösen a pneumatikgyártásban annyira fontos melegedés a legmostohább fizikai tulajdonsága a műguminak, mert az elkerülhetetlen kompromisszumos megoldások miatt a gyártott műgumikkal ebben az irányban az optimumot meg sem tudjuk közelíteni. Ezen a téren úgylátszik csak egy újabb műgumiféleség tud majd lényeges javulást hozni.

Végül összehasonlítva a két leghasználtabb műkaucsukot, az SzK-t és a Buna S3-at, mondhatjuk,

hogy feldolgozás, azaz keverék elkészítése, kalanderezés, spriccelés, konfekcionálás szempontjából az SzK sokkal jobb; felhasználhatóság, tartósság és fizikai tulajdonságok szempontjából a Buna S3 van előnyben. Ezért a mai helyzet alapján a Buna S3-at univerzálisabb kaucsuknak tekintjük, ami azt jelenti, hogy az anyag gyakorlatilag több alkalmazási területen helyettesíti a természetes kaucsukot, mint az SzK. Így pl. pneumatik gyártásnál mindkettőt felhasználták futó készítésére, de 100%-os műgumis carcasse, tudomásunk szerint, csak Buna S3-ból készült.

Nyersanyag kérdés

A műkaucsuk feldolgozása a technológiai problémákon kívül nyersanyag kérdéssel is jár. A legfontosabb nyersanyag, ami nélkül műkaucsuk feldolgozás számításba sem jöhet, a korom. Jelenleg még nem ismerünk egyetlen más töltőanyagot sem, amely a műkaucsukba keverve jobb fizikai tulajdonságokat adni.

A gázkormok közül a „furnace" (kemence) korom előnyösebb a műkaucsuk szempontjából, szemben a természetes kaucsukkal, amibe főleg „channel" (csatorna) kormot használnak. (Lásd 4. táblázat.) A műkaucsuk esetében is a csatornakorommal érhető el a legnagyobb szakítási szilárdság, modulus, beszakítási szilárdság és a legkisebb kopás. Használata ellenben nagyon megnehezíti a keverékek feldolgozását.

A „furnace"-korom bekeverése kevesebb energiát igényel, plasztikusabb keverékeket ad, tehát könnyebb a kalanderezés, spriccelés, alacsonyabb a keverési hőfok és a vele készített vulkanizátumban munkaközben kisebb a melegedés. Előnyük még, hogy az amúgy is lassúbb vulkanizációt gyorsítják lúgos kémhatásuk miatt. A fentebb említett tulajdonságok miatt a műgumigyártás fellendülése magával hozta a „furnace" koromgyártás növekedését is. Így, míg 1935-ben az összkoromgyártásnak csak $^1/_{10}$-e volt, 1940-ben már a felét tette ki. Hozzájárult ehhez még az is, hogy a kemenceeljárás jobb hatásfokkal dolgozik, mint a csatornaeljárás. Meg kell azonban említeni, hogy a lágyabb, félaktív korom kisebb szakítási szilárdságot, rosszabb kopást ad, mint a „channel"-korom. A koromgyárak igyekeznek a lágyság megtartása mellett ezt a hátrányt a „channel" korommal szemben csökkenteni, úgy, hogy ma már vannak „furnace"-kormok, amelyek tulajdonságaikban megközelítik a „channel"-kormot. Fokozottabb műkaucsuk feldolgozásra való áttérés esetén a kemencekorom nélkülözhetetlen. Használata főleg a pneumatikok carcasse-keverékeiben fontos, ahol az amúgy is jobban melegedő műkaucsukba csak olyan töltőanyagot adhatunk, amely a melegedést lehetőleg kevéssé fokozza.

A természetes kaucsuk puhítói közül nem mindegyik használható műkaucsuk keverékekben. Általában ásványolajtermékek, naftolén típusú lágyítók jönnek számításba. Külföldön alkalmazzák még a nagyon alacsony polimerizációs fokú Buna 32-t. Jelenleg az országban készülő ásványolajextrakt jól használható, mint műkaucsuk puhító.

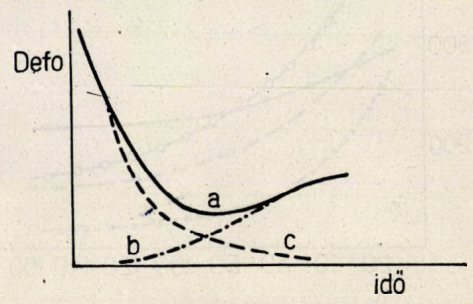
Külön nyersanyagbeszerzési gondot okoz műgumi használatánál a pneumatikgyártás, ami világviszonylatban az egész gumiipar termelésének 85—90%-át teszi ki. A pneumatik kellő élettartamának egyik leglényegesebb előfeltétele, hogy futási hőmérséklete lehetőleg alacsony legyen. A pneu melegedése függ a felhasznált nyersanyagoktól, a falvastagságtól, a terheléstől, a sebességtől, a konstrukciótól és nem utolsó sorban az időjárástól. A pneumatikkonstrukció változtatása a legnehezebb feladatok egyike és az egyes gyárak a gyakorlatban bevált konstrukcióktól nem szeretnek eltérni, mert ez mindig hosszú kísérletsorozatok elvégzését kívánja.

A sebesség és terhelés maximális adatait minden gyár közli az egyes pneumatik méretekre. Jelenleg nálunk pl. csak maximális terhelési előírás van, sebességkorlátozás nincs, mivel az egyes gépkocsikra a gépgyár által előírt értéken belül nem látszott szükségesnek külön megszorításokat tenni. A nyersanyagok változtatása, azaz pl. a természetes kaucsuk helyettesítése műkaucsukkal, nagyobb hőfejlődést idéz elő a köpenyben még optimálisan beállított receptura esetében is.

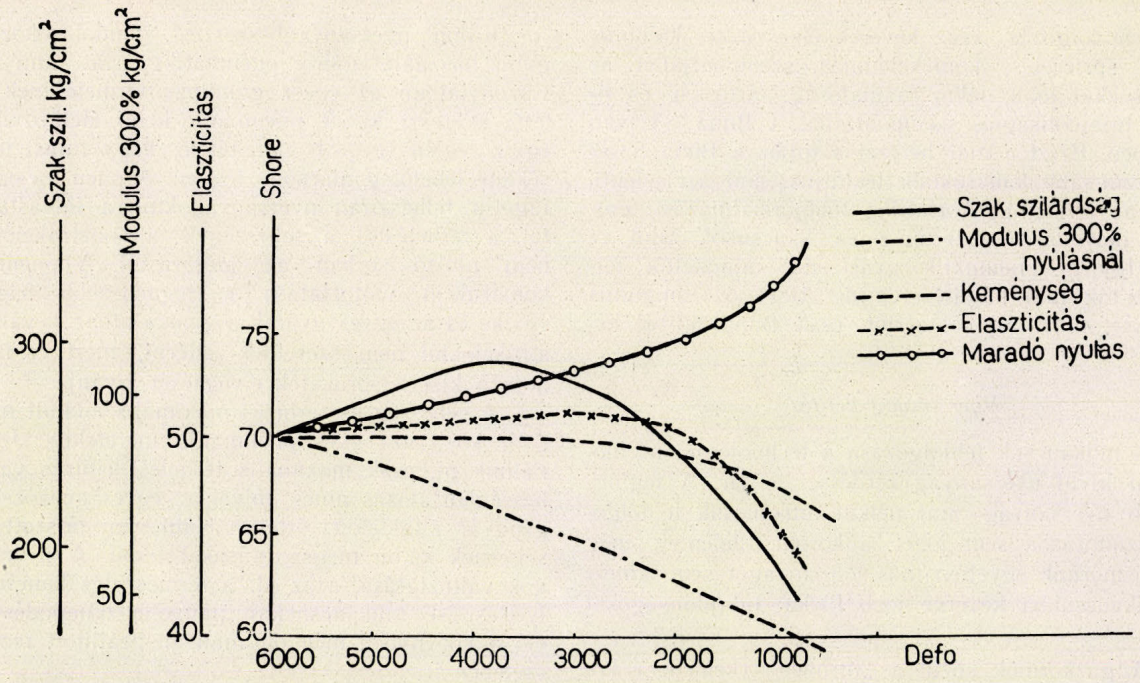
A műkaucsuk vulkanizátumok lényegesen jobban melegednek, mint a természetes gumik. Ez a tény nagy problémák elé állította a pneumatik-gyártókat. Részben ellensúlyozni lehet a nagy melegedést a falvastagság csökkentésével, t. i. oly módon, hogy vékonyítják a futófelület vastagságát és a carcasse réteget. A futó vékonyításának határt szab a defektveszély növekedése, a carcassevastagság csökkentésének pedig a teherbírás. Lényeges betétszámcsökkentés csak úgy lehetséges, ha erősebb textilia áll rendelkezésre, mint a pamut, hogy a köpenyszilárdság azonos maradjon.

Kipróbált textiliák közül a viscose műselyem az, amely tartósan bírja a pneu futási hőfokát és vékonyabb cordkeresztmetszet mellett azonos szakítási szilárdsággal állítható elő, mint a pamut.

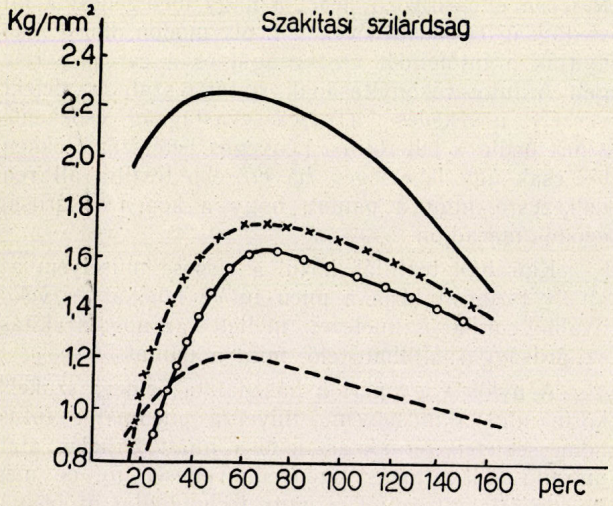
A nylon vagy perlon használata ezideig szűkebb körű, mint a műselyemé, mivel a pneumatik futási hőmérsékletén termoplaszticitása miatt terhelés alatt maradó alakváltozást szenved. Teljesen új, de még ki nem alakult és főkép nagy technológiai problémát jelentő irány az acélcord alkalmazása. Így jelenleg a műgumi-pneumatik gyártásának másik fontos nyersanyag kérdése a jóminőségű műselyem. A pneumatikgyártásba csak nagyszilárdságú (min. 3 gr/denier) műselyem használható fel. Meg kell jegyezni, hogy a műselyem használatát nemcsak a műkaucsuk bevezetése teszi indokolttá, hanem az utóbbi időben a természetes kaucsukból gyártott, nagy betétszámú óriási



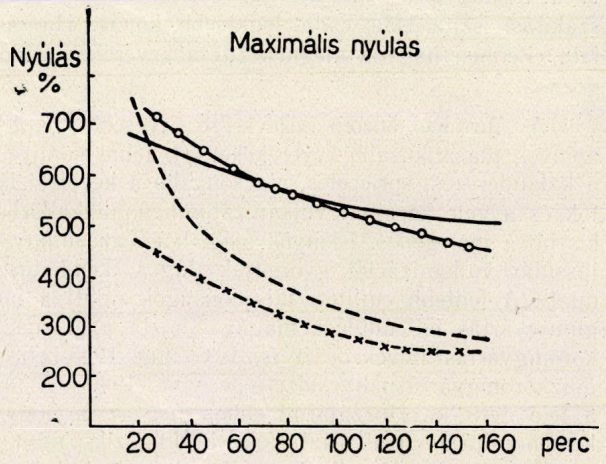
1. ábra.



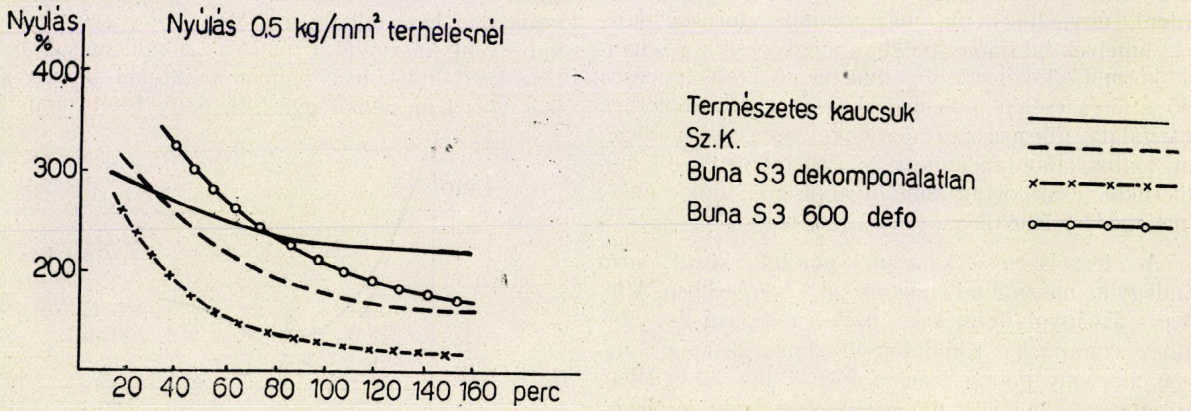
2. ábra.



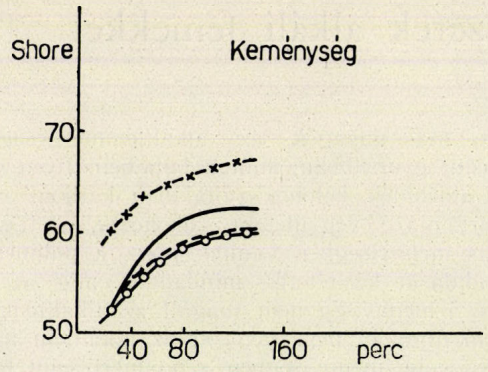
3. ábra.



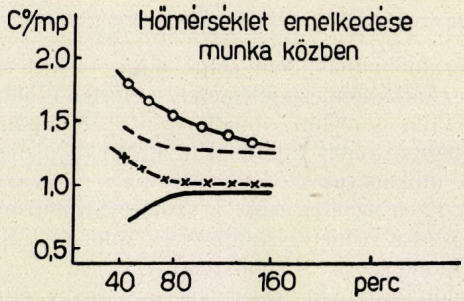
4. ábra.



5. ábra.



6. ábra.



7. ábra.

teherköpenyek és repülőgépabroncsok is. Mindenesetre a műkaucsuk bevezetése fokozott mértékben teszi kívánatossá a műselyem használatát.

Összefoglalva az elmondottakat látható, hogy a műkaucsukok technológiájának mai fejlettsége lehetővé teszi a velük való dolgozást és kielégítő gyártmányok előállítását. A gumigyárak ellenben csak fokozatosan és bizonyos gyártási előfeltételek biztosítása mellett tudnak áttérni a szintetikus kaucsuk feldolgozására.

Hozzászólások:

Jármay Zoltán (Magyar Ruggyantaárugyár): Pisarenko, Rebinder, Dogadkin, Kargin és mások munkáinak nyomán a vulkanizációról kialakult képünk az utóbbi időben megváltozott. Eszerint a vulkanizált kaucsuk szerkezetének és szilárdságának kialakításában a kettőskötés-kénhidak csak alárendelt szerepűek, a lényeges szilárdsági faktor a poláros csoportoknak az aktív töltőanyag segítségével kialakuló kapcsolódása. Ez a kapcsolat mesterséges kaucsuk esetében még sokkal lényegesebb, mint természetes guminál. Így természetes, hogy műgumi feldolgozásunk szempontjából döntő fontosságú a rendelkezésre álló korom minősége. A korom felületén poláros csoportok találhatók, melyek a kapcsolódásokat létrehozzák. A kemence-korom redukáló környezetben hűl le, ezért felületén eredetileg kialakult telítetlen kötések érintetlenül maradnak, a csatorna-(„channel"-) korom oxidáló környezetben hül le, meleg állapotban a levegő az aktív helyeket oxidálhatja.

A hazai gyártás csatorna-koromra rendezkedett be eleinte, megvizsgálandó azonban a kérdés, hogy tudunk-e földgázból elsőrangú kemence-kormot gyártani. Műgumigyártáshoz legjobban használható a HAF-típusú kemence-korom mert nagy kopásállóságot biztosít. Fokoznunk kell a hazai koromtermelésben a szemcsézett áru mennyiségét, mivel a 0,07—0,09 térfogatsúlyú kormot nehéz a keverékbe bedolgozni. A hazai műgumi feldolgozási szükséglet fedezéséhez szükséges, hogy új kemence-korom gyár létesüljön, és megfelelő minőségű korommal lássa el a gumiipart.

Vándor József (Műanyagipari Kutatóintézet): Helyes általában az óvatosság, de a műkaucsuk kérdésében mégis optimistának kell lenni. Nem helyesli az itt elhangzott kétkedő benyomásokat. Ennek bizonyítékai a hideggumival elért jó eredmények. Nem áll, hogy 5—10% stirolos bunakopolimer a legjobb, hiszen az első német készítmények ilyen összetétel mellett közismerten gyengék voltak. A hideggumi előállításához szükséges redox rendszereink egyelőre még durvák, de a módszerek finomodásával a minőség is javulni fog. A hideggumival állítható elő az 1—4 kapcsolódás, ami a természetes gumi kötése is.

A korom-kérdéssel kapcsolatban ismertet egy polimerizációs eljárást, mely nem a latexhez adagolja a kormot, hanem korommal, mint aktív felülettel polimerizál.

A lignin, mint töltőanyag előnyös, mert a vulkanizációkor kémiai kapcsolódás jön létre a kaucsuk és a lignin-részek felületei között.

Jármay Zoltán (Magyar Ruggyantaárugyár): A hideggumi azért marad minőségben a természetes gumi mögött, mert nagyobb a melegedése és rosszabb a meleg szakító szilárdsága.

Pazsiczky Jenő (Gumiipari Központi Kutató Laboratórium): A lignin töltőanyagot pneumatik gyártáshoz nem ajánlja, mert rossz kopási értéket ad. A papíriparban jelentkező ligninnel egyéb műszaki gumiárukhoz való felhasználás céljából érdemes foglalkozni.

Bruckner Zoltán (Gumiipari Központi Kutató Laboratórium): Jó korom és műselyem hiányára való tekintettel javasolja, hogy illetékesek fejlesszék fel ezen nyersanyagok gyártását, mert ezek nélkül nem lesz komoly műgumi feldolgozó iparunk.

Az eddig kapott hideggumiknak hátránya, hogy a bevágásra merőleges szakító szilárdsága 80 kg/cm²-nek adódott, míg a természetes gumié 180. A rugalmas visszapattanása minimális és a belső melegedése nagy.

Dr. Schay Géza (Gumiipari Központi Kutató Laboratórium): Megállapítja, hogy a redox polimerizációval előállított műgumik jók, de a természetes gumi minőségét nem érik el. Ezt az is bizonyítja, hogy korom nélkül gyengék a készítmények mechanikai tulajdonságai. SK guminál bizonyos esetekben elérhetők voltak már olyan összetételek is, melyeknek a belső melegedése megközelítette a természetes gumis keverékekét.

Butadién polimerizációs módszerek alkáli fémekkel

MACSKÁSY HUGÓ*

Beszámolómnak nem célja, hogy részletesen kitérjen az alkálifémek jelenlétében történő butadién-polimerizálás elméleti vonatkozásaira. Csupán azokat a legfontosabb eljárásokat kívánom ismertetni, amelyek műkaucsuk előállítására ipari megvalósulást nyertek. Ezek az eljárások: a szovjet SK műkaucsukféleségek és a német „számjelzéses Bunák" („Zahlenbuna") polimerizációs módszerei.

Mielőtt azonban rátérnénk az egyes eljárások részletesebb ismertetésére, meg kell emlékeznem két lényeges tényezőről, amelyek a polimerizációs folyamat lefolyását és a nyert polimér-termék tulajdonságait befolyásolják: 1. Az alkálifém felületének nagysága és minősége. 2. A butadién mellett jelenlevő egyéb anyagok (szennyezések, vagy adalékanyagok) befolyása.

Az alkálifém felületének befolyása a polimerizálásra

Könnyű belátni, hogy nem a jelenlévő alkálifém abszolút mennyisége, hanem az alkálifém felületének nagysága, minősége és eloszlása befolyásolja a polimerizációt. Ez hatással van mind a folyamat lefolyására, mind a kitermelésre, mind pedig a képződő polimér tulajdonságaira. Nagyobb felület esetén nagyobb az iniciált láncok száma, ennek következtében magasabb a kitermelés, az egyes láncok hosszúsága pedig kisebb. A polimér termék tehát lágyabb, plasztikusabb lesz. Az ipari polimerizációs eljárásoknál tehát elsőrendű szempont kellően nagy alkálifémfelület létesítése. Ugyanakkor azonban rendkívül fontos, hogy ez a felület egyenletesen oszoljék el a polimerizálódó butadién egész térfogatában. Ellenkező esetben a polimerizáció csak azokon a helyeken megy végbe, ahol a butadién az alkálifémmel érintkezik; a kitermelés rossz lesz, a termék pedig egyenlőtlen. Kellően nagy és egyenletesen elosztott alkálifémfelület létesítésére elvileg több megoldás lehetséges: vékony drót, por, szuszpenzió, kolloid oldat, paszta formájában lehet az alkálifémet a reaktorba bevinni.

A butadién szennyezéseinek és adalékanyagoknak a befolyása

Meg kell emlékeznem a butadién mellett jelenlévő egyéb anyagok hatásáról. Ezek az anyagok vagy mint a technikai butadién szennyezései kerülnek a reakciós rendszerbe, vagy pedig bizonyos hatások elérése céljából adalékanyagként szerepelnek (pl. a Buna 85 polimerizálásánál dioxán).

A számításba jövő idegen anyagokat a reakcióra gyakorolt hatásuk alapján négy csoportba oszthatjuk:

a) Egyes anyagok csupán mint hígítók szerepelnek, különösebb befolyást nem gyakorolnak a folyamatra, legfeljebb a kitermelést rontják. Ilyen anyagok: „inert" gázok (pl. nitrogén, hidrogén), telített szénhidrogének (pl. izobután, pentán, ciklohexán), aromás szénhidrogének (pl. benzol, toluol, stb.) egyes éterek, stb.

* Bánya- és Energiaügyi Minisztérium, Műszaki Fejlesztési Főosztály.

b) Más anyagok az alkálifémmel reagálnak, mégpedig gyorsabban, mint a butadién. Ilyen vegyületek: aldehidek, ketonok (általában karbonil csoportot tartalmazó vegyületek), alkoholok, acetilén stb. Ha kis mennyiségben vannak jelen, a polimerizáció megindulását késleltetik, mindaddig, míg az egész jelenlévő mennyiség nem reagált az alkálifémmel és diffuzió útján el nem távozott az alkálifém felületéről. Nagyobb mennyiségben a polimerizációt teljesen meggátolhatják. 0,1% acetilén, vagy 0,05% szénmonoxid, vagy 0,1% széndioxid jelenlétében a polimerizáció 1000 óra múlva sem indul meg. Az e csoportba tartozó anyagok tehát végeredményben a legveszélyesebb szennyeződéseknek számítanak a polimerizálás szempontjából.

c) Vannak anyagok, amelyek a tiszta alkálifémmel nem reagálnak, csupán az alkálifém butadién-vegyületével. Ilyenek a primér aminok, halogén- és ciánvegyületek stb. Az iniciálási reakciót tehát nem befolyásolják, csak a láncnövekedési reakciót. A kitermelést csökkentik, a lánchosszúság csökkenése folytán plasztikusabb, sőt esetleg folyékony polimért eredményeznek. Jelenlétük kis mennyiségben tehát előnyös: a reakció lefolyásának hevességét fékezik és lágyabb terméket szolgáltatnak.

d) Utolsó csoportba sorolhatjuk azokat az anyagokat, melyek a láncnövekedési reakció során kopolimért alkotva beépülnek a láncmolekulába. Hatásuk esetleg a lánc hosszúságának, az elágazások számának csökkentésében, lágyabb polimer keletkezésében nyilvánul meg. Szerepük tehát az emulziós polimerizálás „modifikátorainak" szerepéhez hasonlítható és jelenlétük bizonyos mennyiségben előnyös. Ebbe a csoportba olefinszénhidrogének tartoznak, például a Lebedjev-eljárással előállított technikai butadién szennyezéseinek főtömegét alkotó butilén. Túlságosan sok butiléntartalom mindenesetre már káros lehet, mert túlságosan lágy, sőt esetleg folyós terméket szolgáltathat.

SK műkaucsuk polimerizálása

A butadién tisztasága

A polimerizáláshoz használt rektifikált technikai butadién butadiéntartalmának legalább 75—80%-nak kell lennie. A szennyezések mennyiségével kapcsolatos követelmények:

Karbonilvegyületek legfeljebb	0,03%
Rektifikációs üstmaradék legfeljebb	1 %
CO, H_2O legfeljebb	0,04%

A technikai butadién szennyezéseinek főtömegét alkotó butilén — mint említettem — nem túlságosan nagy mennyiségben nem zavar, sőt előnyös hatású.

A polimerizáló autokláv

A polimerizálást autoklávban, szakaszosan végzik. Az autokláv anyaga vas. Méretei korlátozottak, minthogy túlságosan nagy autokláv esetén a hőmér-

séklet nem tartható kellően kézben. Átmérője pl. 1350 mm, magassága ugyancsak 1350 mm. Köpenye gőzzel fűthető, vagy vízzel, illetőleg sóléval hűthető.

Minthogy a polimér hozzátapad az edény falához és így eltávolítása körülményes lenne, ezért úgy járnak el, hogy töltés előtt egy ú. n. „poharat" helyeznek bele: ez a „pohár" egy 3—4 mm vastag vaslemezből készült, felül nyitott edény, melynek méretei valamivel kisebbek az autokláv belső méreteinél, úgyhogy a „pohár" a polimerizálás befejeztével és az autokláv kinyílása után a polimerizátummal együtt kiemelhető az autoklávból. A „pohár" belső felületét valamilyen kenőccsel kenik be, hogy megkönnyítsék a polimér kivételét a pohárból. Ez a kenőcs készülhet pl. agyagból és glicerinből, vagy talkumból és glicerinből.

A „vasmagos" eljárás

Az ú. n. „vasmagos" eljárásnál a kellő nagyságú és kellő eloszlású nátriumfelületről úgy gondoskodnak, hogy nátriumréteggel bevont rúdalakú vasmagokat függesztenek az autoklávba. A vasmagok átmérője 5—6 mm. A letisztított, felmelegített vasmagokat 120°-os olvasztott nátriumfürdőbe mártják, amikor is mintegy 0,5—0,8 mm vastag nátriumréteg rakódik a vasmagra, 95—110 cm hosszúságban. A nátriumréteggel bevont vasmagokat ezután 70 C°-os olvasztott parafinfürdőbe mártják, hogy a nátriumfelületet védő parafinréteggel lássák el. A parafinréteg vastagsága mintegy 0,5 mm.

A vasmagok a „pohár" felső karimájára helyezett gyűrűre függesztve merülnek be az autoklávba, egyes adatok szerint 1700 liter butadiént befogadó autoklávba 74 db, más adatok szerint 648 darab. A nátrium felülete 1 liter butadiénre a különböző adatok szerint 45—82 cm².

A polimerizálás lefolytatása

Az autokláv előkészítése polimerizálásra olyan módon történik, hogy behelyezik a „poharat", majd a parafinnal védett nátriumréteggel bevont vasmagokat tartó gyűrűt és az autoklávot lezárják. Az autoklávot 8 atmoszférás nyomáspróbának vetik alá, majd beengedik a lemért butadiént. Az autokláv megtöltése után a hőmérsékletet gyorsan 30°-ra emelik. A polimerizálás első szakaszában, a néhány óráig tartó indukciós periódus alatt, a hőmérsékletet 30—40 C°-on tartják. Az indukciós periódus leteltével a hőmérséklet és ezzel párhuzamosan a nyomás emelkedni kezd. A hőmérsékletet lassan engedik felemelkedni 60—65 C°-ra, miközben a nyomás 7—8 atmoszférára emelkedik. Ezen a hőmérsékleten tartják a rendszert mindaddig, míg a polimerizációs folyamat végén a hőmérséklet önmagától csökkenni kezd. Az át nem alakult butadiént és a nem polimerizált gázokat a rendszer melegítése révén lehajtják és visszanyerő berendezésbe vezetik. A polimerizátum még így is sok illó anyagot tartalmaz, ezért az autoklávot néhány órán át 50—60 C°-on vakuum alá (160 mm) helyezik, végül pedig inert gázzal öblítik ki.

Ezután kerül sor az autokláv nyitására. A „poharat" a polimerizátummal együtt kiemelik és a feldolgozó műhelybe szállítják.

Az átalakulás 90—95%.

A polimerizátum utókezelése

A nyers polimerizátumot még utókezelésnek kell alávetni, a következő okok miatt:

1. a nyers polimerizátum illó anyagokat;
2. nátriumfémet, sókat, NaOH-ot tartalmaz;
3. tulajdonságai blokkonként, sőt esetleg még egy blokkon belül is változnak;
4. levegőn könnyen öregszik.

Egy-egy blokk súlya 700—800 kg. Werner—Pfleiderer-típusú keverőgéphez hasonló vákuumkeverőben 40—50 percig dagasztják melegen, amikoris az illó anyagok legnagyobb része eltávozik, mindössze 0,1—0,2% marad. Többnyire a vákuumkeverőben adják hozzá az antioxidánst is (0,5—1%nyi aldol — α — naftilamin vagy fenil — β — naftilamin).

A terméket végül hengerszéken homogenizálják, vagy esetleg hengerszéken történő finomításnak is alávetik. Utóbbi esetben a kemény csomók is eltávolíthatók a polimerizátumból.

A „vasmagos" eljárás előnyei és hátrányai

A vasmagos polimerizációs módszer előnye, hogy az eljáráshoz szükséges berendezés aránylag egyszerű. Nem szükséges rozsdamentes vagy egyéb speciális szerkezeti anyagok alkalmazása. A reaktornak nincsenek kényes forgó alkatrészei (pl. keverők). A vasmagok alkalmazása biztosítja a nátriumfelület egyenletes eloszlását a reakciós térben. Ezzel az eljárással tehát végeredményben aránylag egyszerű berendezésben, bizonyos mennyiségű idegen anyagokat is tartalmazó technikai butadiénből jó technológiai tulajdonságokkal rendelkező műkaucsukféleségeket lehet előállítani.

Hátránya viszont, hogy a vasmagok alkalmazása a munkát rendkívül nehézkessé teszi. A vasmagok hamar tönkremennek, annál is inkább, mivel tisztításuk utolsó stádiumában leégetik őket. A vasmagok átöntése igen nehéz, nem mechanizálható munka. A hőmérsékelt kézbentartása is problémát okoz, aminek következtében a nyert termék tulajdonságai bizonyos határok között ingadoznak.

Vasmag nélküli eljárás.

A vasmagokkal történő polimerizálás mellett a Szovjetunióban alkalmaznak olyan módszereket is, melyeknél a nátriumot más formában viszik be a rendszerbe. Egyik ilyen megoldás, melynél például 5 rész fém-nátriumból és 10 rész petróleumból 1 rész palmitinsavval vagy stearinsavval pasztát készítenek és ezt a pasztát adagolják a reaktorba.

Buna 85 polimerizálása

A „számjelzéses bunák" előállítása régebben szakaszos üzemben történt, majd később áttértek a Buna 85 folytonos polimerizálására.

A Buna 85 polimerizálásához használt butadiénnek tisztának, víz- és aldehidmentesnek kell lennie. A polimerizálás egy fordított irányban dolgozó csigás csőprés rendszerű autoklávban történik. A csigás

prés köpenye három szakaszra oszlik. Mindegyik szakasz külön-külön fűthető, illetőleg hűthető. Általában az első szakaszt fűteni, a másik kettőt pedig hűteni kell.

A butadiént a készülék elején normális hőmérsékleten komprimálva adagolják. Ugyancsak a készülék elején történik a katalizátor és a regulátor beadagolása. A katalizátor fém kálium, mely 10%-nyi mennyiségben van Plastikator-32-be bekeverve és 60 C°-ra előmelegítve kerül betáplálásra. A fém K mennyisége butadiénre számítva 0,15—0,20%. Regulátor gyanánt 10% stirollal elegyített dioxánt adagolnak a rendszerbe. A dioxán mennyisége butadiénre számítva 0,5—1%.

A betáplálást minden anyagra külön dugattyús berendezés végzi, a dugattyút pedig Bosch-szivattyú segítségével szállított parafinolaj mozgatja. A készülék végén kivezető-nyílásokon át nyomódik ki a polimerizátum.

Egy ilyen berendezés tejesítménye nagyságától függően 60—100 kg/óra.

Az eljárás rendkívül veszélyes. A készülék végén a szabad levegőre lépő, nyomás alól hirtelen felszabaduló polimerizátum gyakran magától lángralobban. A gépek éppen ezért erős betonfallal vannak nemcsak a környezettől, hanem egymástól is elválasztva, könnyű tetővel ellátott helyiségben. A berendezéseken végrehajtott egyes észszerűsítések a veszélyességet csökkentik ugyan, de meg nem szüntetik.

Polimerizálás után a Buna 85-öt Werner—Pfleiderer-típusú gépben keverik. Parafinoxidációs zsírsavat adnak hozzá mintegy 1%-nyi mennyiségben a kálium lekötésére, továbbá kb. 2%-nyi mennyiségű fenil —β— naftilamint. Utána hengerszéken lemezzé húzzák, feldarabolják és ilyen állapotban csomagolják.

100 kg Buna 85 anyagszükséglete:

106,00 kg butadién
0,23 kg kálium
1,20 kg dioxán
2,00 kg fenil—β—naftilamin
1,40 kg parafin-zsírsav

Plastikator 32 polimerizálása

A Plastikator 32 polimerizálása szakaszos üzemben történik A reaktor 10 m³-es, görgőkön forgó, vízfürdőbe merülő autoklav.

Katalizátorul *fém-nátriumot* használnak. A 110 C°-ra melegített, megolvasztott nátriumot hideg xilolba öntik és ilyen módon aprószemű nátriumport nyernek. Szűrés után meleg nitrogénáramban szárítják. A nátrium-port 20—30 atm. nyomású nitrogénnel fújják a reaktorba. Az autoklávba beadagolják a butadiént, a regulátorul szolgáló vinikloridot, a nátriumot, majd a kádban levő vizet felfűtik 80 C°-ra. Az autoklávban levő butadién kb. 3 óra alatt eléri a 60 C° hőmérsékletet és 8 atm. nyomást. Az autoklávot most már hűteni kell. Ha a rendszer hőmérséklete csökken, újra adagolnak be nátriumot. A teljes reakció 8—14 óra hosszat tart.

A nem polimerizált butadiént (a betáplált mennyiségnek kb. 5%-a) leeresztik az autoklávból. A termékeket nitrogénnyomással egy másik forgó tartályba nyomják át, ahol két izben meleg vízzel mossák. A termékben visszamaradó vizet vákuumban távolítják el, végül hozzáadják az antioxidánst.

100 kg Plastikator 32 anyagszükséglete:

butadién	106.— kg
vinilklorid	0,83 kg
nátrium	0,7 kg

Az ismertetett legfontosabb polimerizációs eljárások mellett más módszerek is léteznek a butadiénnek alkálifémek jelenlétében történő polimerizálására. Megemlíthetjük például azt az eljárást, melynél a gázhalmazállapotú butadién fémnátrium-pasztával bevont tálcák között cirkulál. A Szovjetunióban ilyen módon különleges célokra szolgáló, rendkívül plasztikus műkaucsukot állítanak elő.

A problémát valamennyi eljárásnál a reakció lefolyásának megfelelő kézbentartása és irányítása jelenti: 1. A termék megfelelő technológiai tulajdonságokkal rendelkezzék és egységes legyen. 2. Az eljárás ne legyen robbanás- és tűzveszélyes, viszont a reakció mégis a kellő gyorsasággal menjen végbe.

A Szovjetunióban Lebedjev akadémikus és munkatársai sikerrel oldották meg a problémát. Munkájuk eredményeképpen 1932. július 7-én üzembehelyezték az első műkaucsukgyárat. Ezzel a Szovjetunióban indult meg először a műkaucsuk nagyipari gyártása. Az első gyár indulását hamarosan újabb és újabb gyárak felépítése és üzembehelyezése követte.

Németországban csak néhány évvel később, 1937-ben kezdték meg a műkaucsuk nagyipari előállítását, éspedig — mint ismeretes — elsősorban Buna-S alapon. A gyár üzembehelyezését megelőzően azonban hosszú ideig eldöntetlen kérdés volt: vajjon a butadién-alkálifémes eljárásra, vagy pedig az emulziós-kopolimerizációs eljárásra célszerűbb-e alapozni a műkaucsukgyártást. A Buna-S-nek vetélytársa a Buna-115 volt, mely a gyakorlati felhasználási próbákon jól megfelelt, nagyüzemi előállítása viszont komoly problémát jelentett. A Buna-S ellen szólt a rossz plasztícitásból következő rendkívül nehéz feldolgozhatóság és végeredményben csak a Buna-S termikus plasztikálhatóságának felismerése döntötte el a kérdést a Buna-S javára. A Buna-115 gyártására nagy mennyiségben nem is került sor. Buna-85 öt és Plastikator-32-t gyártanak ugyan, előbbit főleg kenőgumicikkek előállítására, utóbbit pedig mint vulkanizálható lágyítót, együttes mennyiségük azonban pl. 1943-ban nem érte el a termelt Buna-S mennyiség 3%-át. Mind a Buna-85, mind pedig a Plasztikator-32 gyártási eljárás veszélyes és végeredményben a reakció kézbentartása ma is problémát jelent.

IRODALOM.

N. I. Szmirnov: Szintetikus kaucsukok. Akadémiai kiadó, 1951.
K. B. Piotrovszkij: Sz. V. Lebegyev. Goszhimizdat, 1950.
Bios-report, C. XXVIII—13.
Talalay-Magat: Synhetic Rubber from Alcohol. Interscience, 1945.
Barron: Szovremennüe szinteticseszkie kaucsuki. Goszhimmizdat, 1948.

Hozzászólás:

Lányi Béla (Műszaki Egyetem, Budapest). A fémnátriumos butadiénpolimerizálás Na-szükségletének kielégítése esetén nagyobb mennyiségű fémnátrium gyártására rendezkedhetnénk be. Ha NaCl-olvadékot elektrolizálunk, napi 1 t Na előállítására 3 db 6 voltos, 24.000 ampères cellát működtethetünk. 1 t Na-ra kb. 10.500 kW-órát fogyasztunk. Probléma a melléktermékként jelentkező napi 1800 kg klór elhelyezése. NaOH-olvadék elektrolíziséhez kisebb cellákkal, 5 V és 1200 A árammal 312—320 C°-on dolgozunk. A szulfát- és klórmentes NaOH előállításához higanyos elektrolízissel kell a lúgot készítenünk, azt be kell párolnunk, így a bepárlás szénszükségletét nem számítva, 1 t Na-ra több, mint 17.000 kWó fogy. Melléktermékek nincsenek. Az egyenirányítás kérdése ma már nem probléma.

Szintetikus kaucsuk előállítása emulziós polimerizációval

LÁSZLÓ ILONA*

A polimerizáció útján készülő műanyagok ma alig 2—3 évtizedes multra tekintenek vissza. Ez alatt a rövid idő alatt a polimerizációs műanyagok előállítása hatalmas iparrá fejlődött ki, és a polimerizációról alkotott ismereteink tudományos szempontból is nagy lépésekkel haladtak előre. Ennek ellenére azonban a polimerizációnak számos problémája még nyitott kérdésként áll előttünk. A polimerizáció útján készült műanyagok közül a legnagyobb fontossággal a szintetikus kaucsuk rendelkezik, melynek előállítása különösen az utóbbi 20 év alatt hatalmas iparrá fejlődött.

A szintetikus kaucsuk előállítása lehetőségének alapjait még a múlt században vetették meg. 1860-ban *Williams* megállapította, hogy a természetes kaucsuk építőköve az izoprén, melynek desztillálásakor nyúlós, kaucsukszerű terméket kapott. Később *Kondakov* megfigyelte, hogy a dimetilbutadien szobahőmérsékleten fény hatására kaucsukszerű anyaggá polimerizálódik, majd pedig megállapította, hogy a butadien fémnátrium jelenlétében történő polimerizációjakor ugyancsak kaucsukszerű termék képződik. Ez a felfedezés vetette meg a szintetikus kaucsuknak fémnátrium jelenlétében történő blokkpolimerizációval való előállításának alapjait. A XX. század elején *Lebedjev* foglalkozott a butadien polimerizációjával, és munkáinak gyakorlati eredményeként 1926—28-ban kidolgozta a szintetikus kaucsuk előállítás módszerét. Az első világháború előtti években folytak *F. Hofmann* kutatásai, melyek az első világháború alatt gyártott néhány ezer tonna metilkaucsuk előállítását eredményezték dimetilbutadien termikus polimerizációja által. Ez a termék azonban csak keménygumitárgyak előállítására volt felhasználható és a háború befejezése után a gyártást leállították.

A szintetikus kaucsuknak fémnátriumos polimerizáció útján történő előállítása butadienből az 1920-as évek vége felé indult meg. A butadiennek fémnátriumos polimerizációjával kapott különböző termékei közül legismertebbek a szovjet SK-A és SK-B, a német Buna 115, Buna 85 és a plasztifikátorként használt Buna 32.

A kolloid kémia fejlődése és a makromolekuláris kémia alapvető kérdésének felismerése a polimerizációnak emulzióban való lefolytatásának lehetőségére mutattak rá. Kétségtelen, hogy míg a polimerizációs műanyagoknak emulzióban való előállítása nagyiparrá fejlődött ki, mely különösen a II. világháború alatt hatalmas méreteket öltött, az emulziós polimerizáció kérdéseinek tudományos kutatása csak a legutolsó néhány évben fejlődött ki komolyabb méretekben. Mint a nagyon gyors tempóban kifejlődött iparoknál általában, az emulziós polimerizáció is sokáig elsősorban tapasztalati tényeken nyugodott. Az emulziós polimerizációnak a blokkpolimerizációval szemben számos előnye van a műkaucsukgyártás szempontjából is, mely utóbbinak előállítása ma már túlnyomórészt emulziós polimerizációval történik.

Emulziós polimerizációval általában magasabb molekulasúlyú termékeket tudunk előállítani, mint blokkpolimerizációval, és a kapott termék polimerláncainak mólsúlya sokkal kisebb határok között mozog, mint a blokkpolimerizáció esetében. Ennek oka lényegileg a folyamat egyenletességében keresendő, mert az emulzióban történő polimerizációnál módunkban áll egyrészt az egyenletes hőfok biztosítása az egész rendszerben, másrészt a segédanyagokat oly egyenletesen tudjuk elosztani, hogy a polimerizáció folyamatának irányítását kézben tudjuk tartani. Az egész rendszerben tehát gyakorlatilag egyenletes és azonos módon játszódnak le a kémiai és fizikai folyamatok. Tekintettel arra, hogy a polimerizáció exoterm folyamat, a hőmérsékletnek egyenletesen tartásához gondoskodnunk kell a termelődött hőmennyiség elvezetéséről, ami emulzióban, keverés segítségével könnyen megoldható, azonban blokkpolimerizációnál, különösen a polimerizáció előrehaladottabb fokában technikai szempontból nem valósítható meg. A szintetikus kaucsuk speciális esetében a fémnátriummal, vagy fémkálíummal való munka nehézkes, kényelmetlen, és nem veszélytelen, ezenkívül a katalizátor egyenletes eloszlásának biztosítása technikailag nagy problémát jelent.

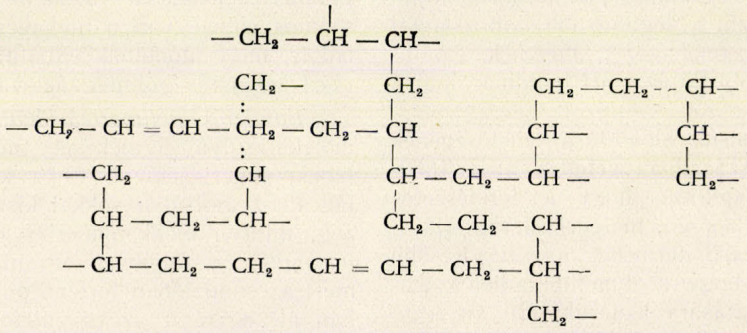
Mivel a szintetikus kaucsuk előállítása esetében célunk egy olyan terméknek szintetikus úton való előállítása, melyet egyébként a természetben lejátszódó folyamatok képeznek, kézenfekvő az a gondolat, hogy a természet munkájához hasonló módszert válasszunk. Ismeretes pedig, hogy a természetes kaucsuk polimerizálódása ugyancsak emulzióban történik. A szintetikus kaucsuknak emulzióban való polimerizálásakor külön előny, hogy a műlatex természetes latexhez hasonló módon dolgozható fel, míg a blokkpolimerizátumból latexet természetesen nem tudunk előállítani.

A természetes kaucsuk makromolekulái izoprén

* Műanyagipari Kutató Intézet.

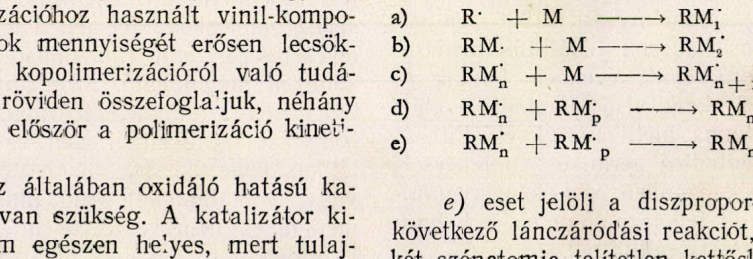
molekulákból épülnek fel, melyek 1—4 konfigurációban kapcsolódnak egymással. Célunk az, hogy ez utóbbihoz hasonló molekulaszerkezetet állítsunk elő, mely a természetes kaucsukhoz hasonlóan nyújtott állapotba hozva, kristályszerkezetet mutasson fel. A butadiennek fémnátriumos polimerizációjakor képződött termékek azonban *Ziegler* és munkatársainak vizsgálatai alapján 80—85%-ban 1—2 kapcsolódású láncokból áll. Érthető, hogy a fémnátriumos polimerizátumok a polimerizációs technika javítása által sem módosíthatók annyira, hogy a kapcsolódások túlnyomó részben 1—4 konfigurációban legyenek, mivel a katalizátor az 1—2 kapcsolódást segíti elő. Az emulziós polimerizátumok esetében azonban a butadien molekulák 75—78%-a 1—4 kapcsolódásban vannak egymással és ez a szerkezet lényegesen közelebb áll a természetes kaucsuk felépítéséhez. A fentiek alapján könnyen beláthatjuk, hogy a természetes kaucsuk minőségét megközelítő műanyag előállításának útja az emulziós-polimerizáció irányában van.

A butadien emulziós polimerizációja eleinte sok nehézségbe ütközött. Noha a kapott termék meglehetősen rugalmas volt, feldolgozás-technikai szempontból használhatatlannak bizonyult. A másik nagy problémát a termék instabil volta okozta, mivel raktározás alatt további lassú polimerizáció és ciklizálódás következtében az anyag tulajdonságai erősen megváltoztak. Ez utóbbi probléma a fenil-β-naftilamin segítségével történő *stabilizálás* bevezetésével hamarosan megoldódott. A butadien polimerizátum feldolgozhatóságának szempontjából a *kopolimerizáció* bevezetése volt az első lépés, mely kaucsukszerű tulajdonságokkal rendelkező és gumitechnikai szempontból megmunkálható anyag előállítására vezetett. Annak oka, hogy az emulziós polimerizációban történő kísérletezés eleinte kudarccal járt, az volt, hogy a kapott termék rendkívül sok elágazódást tartalmazott és ennek következtében a makromolekulák alakja nagyrészt térhálók szerkezetű volt. A térhálós szerkezet kifejlődése annak következménye, hogy a butadien molekulák egy részt 1—2 kapcsolódásban polimerizálódik és az 1—2 kapcsolódások helyén a rövid oldalláncban lévő kettőskötés újabb láncnövekedésre ad alkalmat. Ennek a folyamatnak molekulán belül történő többszöri ismétlődése következtében térhálós szerkezet alakul ki:



A kísérletek során megfigyelték, hogy polimerizációra hajlamos mono-vinil komponenseknek a butadienhez való keverése útján könnyebben feldolgozható és kaucsukszerűbb anyagot lehet előállítani. Különösen *stirol,* vagy *akrilnitril* adagolása vezetett eredményre. Kétségtelen bizonyítást nyert, hogy az ily módon kopolimerizációhoz használt vinil-komponensek az elágazódások mennyiségét erősen lecsökkentik. Ahhoz, hogy a kopolimerizációról való tudásunkat e helyen igen röviden összefoglaljuk, néhány szóban ki kell térnünk először a polimerizáció kinetikájának kérdésére.

A polimerizációhoz általában oxidáló hatású katalizátorok jelenlétére van szükség. A katalizátor kifejezés ez esetben nem egészen helyes, mert tulajdonképpen *iniciálási* folyamatról van szó, mivel az oxidáló anyagok hatása elsősorban abban nyilvánul, hogy a polimerizáció megindulását segítik elő. Butadien emulziós polimerizációjához többnyire vízoldható peroxidokat, vagy persókat használnak, a gyakorlatban többnyire káliumperszulfátot. A persó disszociációja folytán szabad gyökök képződnek, melyek a monomer molekulákat aktiválva elősegítik a kettőskötések felbomlását. A monomerből képződött aktív gyök azután egy másik monomer molekulát addicionálhat. Az így képződött dimér szintén aktív gyökként szerepel és egy további monomer molekulával képes egyesülni. A polimerizációt befejező lánczáródási reakciónak két típusa fordul elő leggyakrabban. Az egyik lehetőség két polimer gyöknek közös lánccá való egyesülése, a másik pedig két polimer gyöknek diszproporcionálódás folytán történő inaktiválódása. Az *iniciálás, láncnövekedés* és *lánczáródás* mechanizmusa teljes általánosságban az alábbiak szerint írható fel:



e) eset jelöli a diszproporcionálódás folytán bekövetkező lánczáródási reakciót, ahol RM_n lánc utolsó két szénatomja telítetlen kettőskötést tartalmaz, RM_p láncvégződés pedig telített.

A polimerizáció folyamatának sebességére az alkalmazott hőfok nagy befolyással van. Míg a butadien polimerizációja 40—50 C°-on perszulfát katalizátor jelenlétében 36—40 óra alatt végbemegy, 0—5 C°-os hőmérsékleten rendkívül nagy lassúsággal folyik le. Már a kezdeti vizsgálatok azt mutatták, hogy az alacsony hőmérsékleten történő polimerizációval kapott termékek kaucsukszerűbb tulajdonságokkal bírnak és könnyebben feldolgozhatók, mint a magas hőmérsékleten előállított butadien polimerek, a folyamat rendkívül nagy lassúsága miatt azonban az alacsony hőmérsékleten való polimerizálás gyakorlatilag kivihetetlen

volt. A *redox-potenciálos* polimerizáció felfedezése tette csak lehetővé az alacsony hőmérsékleten történő emulziós polimerizáció megvalósítását.

A polimerizáció sebessége kis koncentrációknál növekszik a katalizátor koncentrációjának növelésével. A katalizátor mennyiségének növelésével a kapott termék molekulasúlya azonban alacsonyabb lesz, mivel nagyobb mennyiségű iniciátor egyidejűleg több polimerlánc kifejlődését indítja el. *Schulz* megállapításai szerint a kapott termék molekulasúlya a katalizátor-koncentráció négyzetgyökével fordítottan arányos.

Kopolimerizáció alkalmazásának a butadien polimerizációjára gyakorolt előnyös befolyása hosszú ideig csak tapasztalati tényeken nyugodott. *Alfrey, Price, Salomon, Mark* és mások munkái a kopolimerizáció mechanizmusának magyarázatára felállított elméletei sok felmerülő kérdést válaszolnak meg, azonban — különösen az emulziós polimerizáció lefolyásának megfigyelési lehetőségei és a módszereknek még kidolgozási stádiumban lévő állapota miatt — a kopolimerizáció mechanizmusának kérdése még nem teljesen felderített terület. A kérdés jelenlegi állása röviden összefoglalva lényegében a következő képet mutatja, melynek részleteire itt nem áll módunkban kitérni.

Két monomer közös makromolekulává történő polimerizációja szempontjából a láncnövekedésnek több lehetősége van. Amennyiben két polimerizációra hajlamos monomert helyezünk el egy polimerizációs rendszerben, fennáll a lehetősége annak, hogy a két monomer külön-külön polimerizálódik és egymástól független egynemű makromolekulákká fejlődik ki. Ezenkívül előfordulhat, hogy a monomer a komonomer polimerizációjára inhibitorként hat. Ahhoz, hogy a kifejlődött polimerben az egyes monomerek felváltva, vagy meghatározott egymásutánban kapcsolódjanak, lényegileg a következő feltételeknek kell eleget tenniök: Fenn kell állnia annak a lehetőségnek, hogy a rendszerben a két monomer aktív gyökei egyidejűleg és megfelelő koncentrációban alakuljanak ki. A képződött aktív gyököknek megfelelő stabilitással kell rendelkezniök, hogy a reakció bekövetkezzék és végül olyan szerkezettel kell bírniok, mely megengedi a kopolimerizációt. A láncnövekedési reakció szempontjából két monomer esetén az alábbi 4 lehetőség áll fenn:

$A^{\cdot}$	A	k_{11}
$A^{\cdot}$	B	k_{21}
$B^{\cdot}$	A	k_{12}
$B^{\cdot}$	B	k_{22}

Ahol $A^{\cdot}$, illetve $B^{\cdot}$ jelenti, a kétféle aktív gyököt A és B, a kétféle monomert és k a láncnövekedési reakció sebességi állandóját.

A butadiennek stirol, vagy akrilnitrillel történő kopolimerizációja esetében fennálló követelmény az, hogy mivel a stirol, illetőleg az akrilnitril a butadienhez képest jóval kisebb mennyiségben van jelen, csak az első 3 reakció jöhessen létre. A láncnövekedési reakció sebességi állandójának alábbi összefüggés felel meg:

$$k = ZSe^{-E/RT}$$

ahol Z = térfogat egységben reakcióra vezető ütközések száma időegység alatt, mely függ a koncentrációtól és $\sqrt{T}$-től.

S = sztérikus faktor, mely a növekvő lánc és a monomer szerkezetére jellemző.

A polimerláncnak kopolimerizáció következtében történő kisebbmértékű elágazódása ugyancsak sztérikus okokra vezethető vissza. Ha meggondoljuk azt, hogy az izoprén polimerizációs kísérleteiből tapasztalható volt, hogy az izoprén (metilbutadien) a rajta lévő metilcsoport sztérikus befolyása következtében kevésbbé hajlamos elágazódásokra, érthetővé válik, hogy a metilcsoportnál jóval nagyobb tömegű stirol csoport sztérikus akadályt képez a térhálós szerkezet kifejlődésében.

A kopolimerizáció lehetőségeire és mechanizmusaira vonatkozó számítások és kísérletek és a fenil-β-naftilamin stabilizáció hatásának felismerése vezettek az emulziós polimerizációval előállított *Buna S* (75% butadien, 25% stirol kopolimer) és *Buna N* 74% butadien, 26% akrilnitril) gyártására. Ezek a termékek azonban rendkívül hosszú masztikálás után is sokkal nehezebben voltak feldolgozhatók a természetes kaucsuknál, rendkívül nagy szívósságuk miatt. A *hőlebontás* (dekomponálás) bevezetésével azonban sikerült a masztifikálás időtartamát erősen lecsökkenteni. A hőlebontás 2—3 atm. nyomáson és 120—150 C°-on történik. Ennél a folyamatnál az elágazódások helyének egy részén a molekulák elbomlanak és ennek következtében alacsonyabb molekulasúlyú, de kevésbbé térhálós szerkezetű termék képződik.

Az emulziós polimerizációhoz felhasznált *butadiennel* szemben *tisztasági* szempontból nagyobb követelmények állnak fenn, mint a fémnátriumos polimerizáció esetében.

Acetaldehidtől, — mely különösen Lebedjev-eljárással készült butadienben fordul elő komolyabb mennyiségben — annak inhibitor hatása miatt, gondosan meg kell tisztítani. A Lebedjev-eljárással, de a legtöbb más eljárással előállított butadien is α- és β-butilént, valamint izobutilént tartalmaz. Ezeknek mennyiségét a lehető legnagyobb mértékben le kell szorítani, mert ugyancsak részt vehetnek a polimerizációban és lerontják a termék minőségét.

Még az alábbiakban kifejtendő okoknál fogva az emulziós polimerizációt a gyakorlatban csak 60—70% konverzióig folytatjuk le és a nem reagált butadient további polimerizációra használjuk fel. Mivel a butiléneknek csak igen kis része vesz részt az emulziós polimerizációban, a maradék monomerben a butilének feldúsulnak és a monomer többszöri újra felhasználása folyamán a butadienben egyre jobban felszaporodnak. Ennek következtében egyre szennyezettebb butadiennel dolgozunk, az újra felhasználásra kerülő butadient újabb hosszadalmas tisztításnak kell alávetni és ezenfelül a készülék kapacitást is erősen lerontjuk.

A Buna S típusú szintétikus kaucsuk készítésénél a felhasznált *stirolnak* nem szabad polimerizációs inhibitort tartalmaznia és az esetleg szennyezésként jelen lévő divinilbenzoltól meg kell tisztítanunk, mert utóbbi a polimerizációnál elágazódásra ad alkalmat.

A Perbunan előállításához komonomerként felhasznált *akrilnitrillel* szemben ugyancsak nagyfokú

tisztasági követelmények állnak fenn. Ezek közül a legfontosabb, hogy divinilacetilén-tartalma ne haladja meg a 0,1%-ot, mely térháló kialakítására ad alkalmat és ezáltal megmunkálhatóság szempontjából a műkaucsuk minőségét erősen lerontja.

Noha a kopolimerizáció bevezetése erősen lecsökkenti a butadien polimerizátumok elágazódásainak számát, a vinilkomponensek mennyisége nem növelhető egy bizonyos határon túl, mivel a termék elaszticitását előnytelenül befolyásolják. Az 55% stirollal készülő Buna SS kábelszigetelési célokra, pl. kiválóan alkalmas, a természetes gumi általános pótlására azonban plaszticitási és rugalmassági tulajdonságainál fogva nem használható fel.

Szükségesnek látszott tehát olyan kis mennyiségben alkalmazható segédanyag felfedezése, mely a polimer molekulák elágazódásának csökkenését idézi elő.

A *modifikálás* kérdésének tárgyalásához előzetesen vegyük tekintetbe a polimerizáció előrehaladásával a molsúly és a *Fikentscher-féle K-érték* változását. A Fikentscher-féle K-érték polimerizált (vagy polikondenzált) makromolekulák *alakjára* és *méretére* ad felvilágosítást a makromolekulás anyag oldatának viszkozitás mérése alapján a következő tapasztalati képlet szerint:

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{75\ k^2}{1 + 1{\cdot}5\ k\ c} + k \right) . c$$

ahol

c = koncentráció

η_{rel} = oldatviszk./oldószer viszk. t = konst. mellett.

A *valódi molekulasúly* meghatározására a viszkozitás mérésén alapuló módszer a kaucsukoldatok esetében nem ad pontos felvilágosítást, ugyanis viszkozimetriás módszer csak egyöntetű alakkal rendelkező molekulákat tartalmazó oldatokra alkalmazható, mivel az oldat viszkozitása nemcsak a molekulák méretének, hanem alakjának is függvénye. Fonalalakú, tehát kevés elágazódást tartalmazó makromolekuláknak oldata nagyobb viszkozitást mutat, mint az azonos molsúlyú elágazódott molekulák oldata. A makromolekulák elágazódások mennyiségének növekedésével egyre jobban megközelítik a gömb alakot, mellyel arányosan csökken az oldatuk viszkozitása. A Fikentscher-féle K-értékből kapható számszerű felvilágosítások éppen az utóbbi jelenségen alapulnak. A valódi molekulasúly megállapítására általában a műkaucsuk esetében osmometrikus módszert alkalmazunk aránylagos egyszerűsége folytán, az ultracentrifugás módszer azonban lényegesen pontosabb.

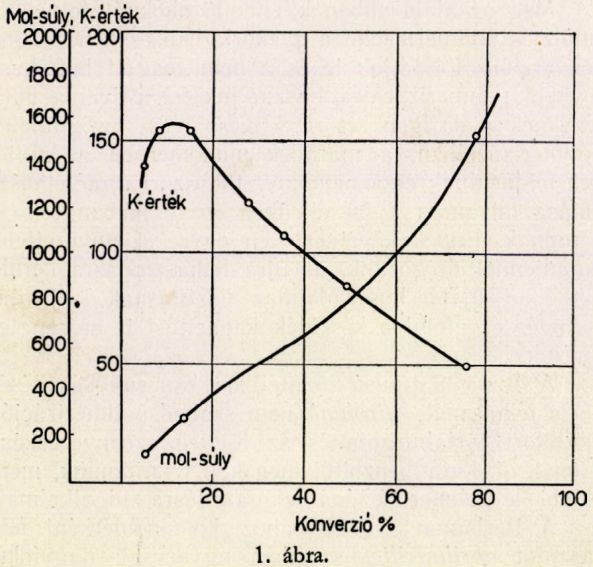
A Buna S (25% stirol, 75% butadien) modifikáló nélkül történő polimerizációjakor a molsúly és a K-érték az táblázatban feltüntetett módon változnak a konverzió növekedésével.

1. TÁBLÁZAT

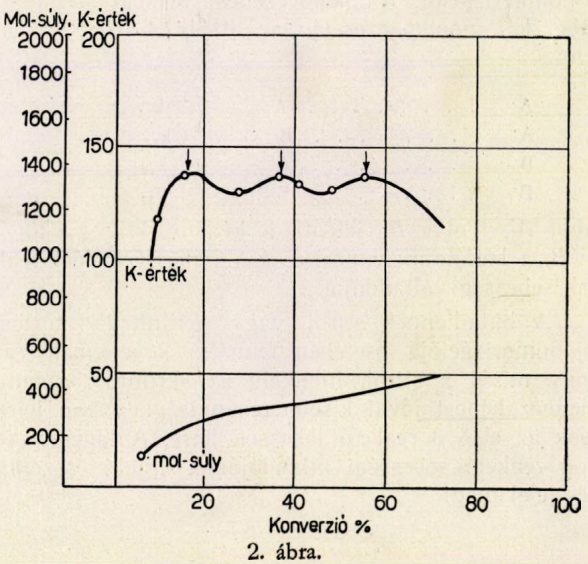
Konverzió %	Mólsúly	K-érték	Elágazási fok
6	150 000	136,1	3,01
16	310 000	151,5	4,83
21,5	400 000	136,0	8,02
27,0	480 000	124,5	11,40
39,5	610 000	109,5	19,95
51,0	830 000	86,5	39,10
63,5	1 060 000	74,0	66,70
75,0	1 400 000	62,0	122,30
79,0	1 540 000	49,0	206,50

Az *„elágazódási szám"* nem a molekulán belül fellépő tényleges elágazódások számát adja meg, hanem az osmometrikus és viszkozimetrikus módon mért molekulasúlyok arányából adódik. Az 1. ábrán grafikus ábrázolásban látható a K-érték és molekulasúly változása. A molekulasúly a polimerizáció előrehaladásával növekszik, a K-érték azonban kezdeti emelkedés után állandóan csökken. Kezdetben ugyanis a molekulasúly növekedésével az elágazódások mennyisége kevés és csak 18—20% konverziónál növekszik meg oly mértékben, hogy a K-érték csökkenésére vezessen. A szintétikus kaucsuk szempontjából az 1. ábrán feltüntetett molekulasúlynövekedés megfelelő volna, a cél azonban az, hogy emellett a K-érték a konverzió növekedésével ne csökkenjen le, hanem a kezdeti megasságban maradjon, ami azt jelenti, hogy az elágazások mennyisége alacsony marad.

A kutatások további feladata tehát egy olyan kis mennyiségben alkalmazható anyag megtalálása volt, mely a polimerizáció folyamán megakadályozza az



1. ábra.



2. ábra.

elágazódások kifejlődését, de egyéb hátrányos befolyást nem gyakorol a polimerizációra. Ennek a kérdésnek megoldására egyes organikus kénvegyületek bizonyultak legalkalmasabbaknak, melyek közül leggyakrabban *diproxid* (di-izopropil-xantogen-diszulfid), vagy *magasabb merkaptánok* kerülnek felhasználásra.

A diproxid segítségével végzett kísérletekből kiderült, hogy a teljes mennyiségű modifikálót nem a polimerizáció beindításakor, hanem részletekben kell a rendszerbe adagolni. Monomerre számított 0,1% diproxidnak négy részletben történő adagolásával kapott K-érték és molekulasúly változások a 2. ábrán feltüntetett módon alakulnak a polimerizáció folyamán. Ezzel a módszerrel a K-érték valóban magasan tartható 60—70% konverzióig, amennyiben a polimerizációt egyéb szempontból is helyesen végezzük el. Az ábrából látható, hogy míg az elágazódások mennyiségét sikerült lecsökkenteni, a végtermék molekulasúlya lényegesen alacsonyabb, mint modifikáló alkalmazása nélkül.

A modifikáló-hatás mechanizmusának kérdése még nincsen teljesen tisztázva. Kétségtelen, hogy a modifikátor alkalmazása nem az 1—4 és 1—2 kötések arányát befolyásolja. Az erre vonatkozó kísérleti *(Becker, Graulich)* adatok szerint ugyanis a modifikálóval, vagy modifikáló nélkül készített polimerizátum egyaránt 74—76% 1—4 kötést tartalmaz. A modifikáló hatás okai tehát nem a kapcsolódások módjának megváltoztatásában keresendők.

Az organikus kénvegyületek befolyása részint kémiai reakcióra vezethetők vissza. Ismeretes, hogy az organikus diszulfidok kettőskötésekre, ill. szabad gyökökre képesek rárakódni.

Valószínű tehát, hogy a modifikálóként alkalmazott kénvegyületek az 1—2 kötések helyén levő oldalági kettőskötésekre rakódnak rá és ezáltal megakadályozzák ezeken a helyeken a láncnövekedést. Ugyanekkor azonban a polimerláncok végére is rárakódhatnak és ezáltal lánczáródást okoznak, melynek következtében megakadályozzák a további polimerizációt. Ezzel a jelenséggel magyarázható, hogy a termék molekulasúlya modifikálás esetén erősen lecsökken.

Ennek alapján érthető az is, hogy a módifikáló teljes mennyiségét nem a polimerizáció megindításakor adjuk a rendszerbe. Ekkor ugyanis a lánczáródási reakció már a polimerizáció elején olyan mértéket ölt, hogy akadályozza a polimerizáció folyamatát. A polimerizáció előrehaladásával pedig a rendszer nem tartalmaz megfelelő mennyiségű modifikátort, mivel a folyamat kezdeti stádiumában már elhasználódott. Mint ahogy az 1. táblázatból kitűnt, az elágazódások a polimerizációnak kb. 20% feletti konverziójánál kezdenek nagyobb méreteket ölteni, a modifikátor hatásának tehát elsősorban a polimerizáció folyamatának előrehaladottabb szakaszában kell érvényesülnie. A modifikáló hatásnak fenti kémiai magyarázata azonban nem kielégítő és a modifikálásnak bizonyára egyéb folyamatok is okozói. Ez annál inkább is igaz, mert különböző kénvegyületek modifikáló hatása erősen függ a vegyület felépítésétől. Diproxidból pl. modifikálás céljaira legmegfelelőbb mennyiség 0,1—0,2%, míg a merkaptánoknál 0,3—1% körüli érték. Merkaptánok esetében pl. nem közömbös, hogy primér, szekunder, vagy tercier merkaptánokkal dolgozunk és a modifikátor hatásossága függ a szénlánc hosszúságától is. Újabb feltevések szerint a modifikálók befolyása többek között a polimer aktív gyökök energiájának befolyásolásában keresendő.

Az emulziós polimerizáció egyik legfontosabb tényezője az *emulgátor* megfelelő minősége. Az emulgátornak a polimerizációnál nemcsak a monomereknek, vagy kifejlődő polimereknek emulgálása és stabilizálása a feladata, hanem közvetlenül befolyásolja a polimerizáció folyamatát. Az emulgálás módja befolyást gyakorol a polimerizáció kinetikájára, a képződő polimer szerkezetére, a reakció aktiválásának energiájára.

Az emulziós polimerizációról alkotott elképzeléseink az emulgálás szemszögéből tekintve, ma lényegében a következő képet adják:

A vízoldhatatlan monomerek az emulgátor segítségével stabilan emulgeált cseppecskékben oszlanak el a rendszerben. Ezek a monomer cseppek a polimerizáció folyamán monomer tartalék-helyekként szerepelnek.

Az emulgátor *Harkins* és munkatársainak vizsgálata szerint minőségétől függően megfelelő *kritikus koncentráció* felett micellaképződést mutat. Amennyiben a rendszerben csak víz és emulgátor van-jelen, a micellák laminárisan orientált poláris kettős rétegekből állanak, melyeknek liofób gyökei egymás felé fordulnak, liofil gyökeit pedig a víz veszi körül. A rendszerbe kerülő vízoldhatatlan monomerek a micella belsejében — tehát a liofób gyökök közé — bediffundálnak és ily módon a micellát megduzzasztják. Ezáltal a vízoldhatatlan monomereket mintegy vízoldhatókká tettük az emulgátor segítségével, mely folyamatot *Mac Bain* után „szolubilizálás"-nak nevezünk. A micellába bediffundáló katalizátor megindítja a polimerizációt, mely növekedési szakaszának egy része a micellán belül folyik le. Kb. 20% konverzióig való előrehaladás után a polimerizáció a micellákból kivált apró latexcseppekben folytatódik. Ezek a cseppecskék *Mark* szerint monomerrel megduzzasztott állapotban lévő emulgátorral stabilizált polimermolekulákból állanak. A polimerizáció folytatásához szükséges monomer az emulgált monomercseppecskékből diffuzió útján kerül a micellákba, ill. a polimercseppecskékbe.

A polimerizációs reakció lefolyásához szükséges *aktiválási energia* mérésével kapcsolatos munkákból kiderült, hogy ugyanazon monomernek emulzióban, vagy blokkban, ill. oldatban történő polimerizálásánál az emulziós polimerizáció esetében az aktiválási energia lényegesen alacsonyabb értékű. Ennek oka valószínűleg a micellákban elhelyezkedő monomermolekulák orientációjában keresendő.

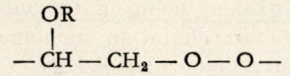
Mint említettük, emulziós polimerizációval általában magasabb molekulasúlyú polimereket lehet előállítani, mint egyéb polimerizációs körülmények között, és a polimerek általában kevésbbé elágazódó szerkezetűek. Ennek magyarázata valószínűleg abban rejlik, hogy emulzióban a már polimerizált molekulák ütközésére kevesebb lehetőség adódik, mint oldatban, vagy blokkban, ami lecsökkenti a lánczáródási reakció valószínűségét, ugyanakkor azonban a növekedő polimermolekulákat tartalmazó stabilizált poli-

mercseppek monomereket tartalmaznak, ami viszont a monomer addició valószínűségét növeli.

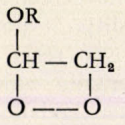
A butadien polimerizációjához számos emulgátort használnak, így közönséges zsírsav-szappanokat, zsíralkohol-szulfonátokat, zsíralkoholok sóit stb. Megállapítást nyert, hogy az anion-aktív emulgátorok tulajdonságai nagy mértékben függenek szénláncuk hosszúságától. Az emulgátorok kritikus micellaképződési koncentrációja (amely koncentrációhatár felett micellaképződés felléphet) a szénláncok szénatomszámával logaritmikusan csökken. A vizsgálatok szerint az emulziós polimerizáció céljaira C_{14}—C_{16} szénatomszámú emulgátorok bizonyultak legalkalmasabbaknak. Emulgálás céljára kiterjedten használnak még Nekal BX-t (diizobutil-naftalin-szulfosavas nátrium), stabilizáló hatásának növelésére azonban zsírsavakat is kell a rendszerbe vinni.

Néhány évvel ezelőtt kísérletek folytak savanyú közegben történő polimerizációnál kationaktív emulgátorok használatára. Ezek a kísérletek eredményezték a „savanyú Buna S" típusú műkaucsukot, melynek tulajdonságai az irodalmi adatok szerint a Buna S3 minőségét meghaladják.

Telítetlen szénhidrogének polimerizációját általában valamilyen persó, vagy peroxid segítségével végezzük, mely utóbbiakból képződő szabad radikálisok iniciálják a polimerizációt oly módon, hogy a telítetlen monomerek *autooxidációját* idézik elő:



Ugyanakkor azonban az egyidőben lefolyó *inhibitos* reakció is végbemegy.



Az autooxidációs folyamat, mely a polimerizációt elindítja, csak megfelelő mennyiségű O_2, ill. pervegyület jelenlétében lesz nagyobb, mint az inhibitor reakció. Alacsony hőmérsékleteken éppen az autooxidációs folyamat lassúsága miatt nem lehetett a redoxpolimerizáció bevezetése előtt polimerizálni.

A levegő fölös oxigénjének megkötésére megkíséreltek redukálószereket alkalmazni. (Na-szulfit, $Na_2S_2O_3$, Rongalit stb.); organikus redukálószerek közül elsősorban terciér alifás aminokkal kísérletezték. A kísérletekből kiderült, hogy noha a molekuláris oxigént a redukálószerek megkötik, az autooxidációs folyamatot nem akadályozzák. Ennek következtében a polimerizáció sebessége természetesen nagyon megnövekedett.

Tökéletesen oxigénmentes atmoszférában végzett kísérletek eredményei arra mutattak, hogy a redukálószerek jelenléte nemcsak a molekuláris oxigén megkötésére vezet, hanem az iniciátorként alkalmazott peroxid, ill. persó és a redukálószer között oxidációs, ill. redukciós folyamat megy végbe és ez a *redoxreakció* a polimerizációt elősegítő folyamat.

A *redoxfolyamat* sztöchiometriai törvényeknek engedelmeskedik. Ezt bizonyítja az, hogy az oxidáló, vagy redukáló komponensnek túlsúlyban történő adagolásával, a fölöslegben adagolt komponens a reakció végén könnyen kimutatható volt.

Eleinte az a felfogás uralkodott, hogy — miután az első kísérletekben vízoldható redukálószereket és vízoldhatatlan oxidálószereket használtak — a fázishatáron lejátszódó folyamat döntő fontosságú. Kiderült azonban, hogy a redoxrendszerek működése elsősorban *specifikus* tulajdonságokon múlik. Így pl. $K_2S_2O_8$ + rongalit rendszer stirol, sőt klórbutadien esetében kiválóan működik, a butadien polimerizáció esetében majdnem hatástalan.

Butadien polimerizáció céljaira a nehézfémsókat tartalmazó redoxrendszerek közül a vastartalmúak a legalkalmasabbak, melyek mellett leggyakrabban benzoilperoxidot alkalmaznak oxidálószerként és α-ketolokat redukálószerként (szorbóz, dioxiaceton). Ezeknek a redoxrendszereknek működésére számos elméletet állítottak fel, melyek közül a *Haber—Weiss* és a *Bray—Gorin* által felállított elméletek a legismertebbek. Míg *Bray* és *Gorin* szerint az igen aktív radikális a ferrilion FeO^{++}, mely H_2O_2 és Fe^{++} egymásra hatásából keletkezik, *Haber* és *Weiss* Fe^{++} és H_2O_2 reagálásakor keletkező $HO^{\cdot}$ radikálisoknak tulajdonítja a lényeges hatást.

Az organikus redukálószerek szisztematikus vizsgálatánál kiderült, hogy a kéntartalmú vegyületek, különösen hosszú alifás láncúak, ugyancsak meggyorsítják a polimerizációt.

Szulfinsavak alkalmazásával sikerült olyan polimerizációs eljárást kidolgozni, melyhez nem kellett külön oxidálószert alkalmazni, mert a jelenlévő molekuláris oxigén elegendő volt a redoxrendszer kialakításához.

Az alifás szulfinsavak hatása a szénlánc hosszúságával erősen növekedett. Legalkalmasabbnak C_{12} szénláncú kénvegyületek bizonyultak. Ez egyfelől vonatkozik a szulfinsavra, de ezektől a vizsgálatoktól teljesen függetlenül végzett, merkaptánokra vonatkozó kutatások is ezen lánchossz mellett döntöttek. Megállapítást nyert, hogy a tulajdonképpeni modifikálónak alkalmazott merkaptánoknak promoter hatásuk van és ez minden valószínűség szerint egy perszulfát katalizátort tartalmazó polimerizációs rendszerben ugyancsak redox-rendszer kialakulására vezethető vissza. Az erre vonatkozó kísérletek szerint promoter hatásuk elsősorban a normál merkaptánoknak van, míg a modifikáló hatás elsősorban a terciér merkaptánoknak tulajdonítható.

A butadien polimerizációjáról alkotott jelenlegi ismereteink azt mutatják, hogy a szintetikus kaucsuk jövője a redoxpolimerizáció irányában fog fejlődni és ennek a módszernek további fejlesztésével fogunk eljutni a tökéletes műgumihoz. Ha meggondoljuk, hogy célunk egy a természetes úton biogén folyamatok által képződő anyagnak szintétikus úton való előállítása, akkor csak újabb bizonyítását látjuk annak, hogy a *redox-polimerizáció* útján kell járnunk. A természetes latex képződését katalizáló biogén rendszer is különböző fermentek és enzimek hatására jön létre és valószínűnek látszik, hogy ezek a rendszerek lényegében biogén redox-rendszerek, mint amilyeneket az élő rendszerekben egyéb helyeken is gyakran megfigyeltek.

Hozzászólások:

Dr. Marton József (Szerves Vegyipari Intézet): A stirol az S-típusú műgumik egyik lényeges alkatrésze. Előállítása általában benzol $AlCl_3$-os, folyadékfázisú alkilezésével, majd a kapott tisztított etilbenzol katalitikus dehidrogénezésével történik. Ismertette a világháború folyamán Keresztúron felépített próbagyár hibáit. A Szerves Kutató félüzemi méretekig kidolgozott eljárásának eredményei szerint nagyüzemi tervezése a javított módszerre megtörténhet.

Nyersanyagok kérdésében megoldandó a vasmentes $AlCl_3$ előállítása (1 t stirolhoz 40 kg-ra van szükség szublimált termékből), biztosítandó a szükséges mennyiségű tisztított, kénmentes benzol és az etilén. Ez utóbbinak az előállítására kiindulhatunk a krakkgázokból, előállíthatjuk etán-propán frakció pirolízisével, acetilén hidrogénezésével, etilalkohol dehidrálásával, vagy kisebb mértékben, a Lebedjev-gázokból. Balandin szovjet kutató nyomán megemlíti, hogy izopropilbenzol dehidrogénezésével előállítható alfa metil stirollal pótolhatjuk a stirolt.

Dr. Barabás Jenő (Műanyagipari Kutató Intézet): A Perbunán kérdéséhez hozzászólva, az akrilnitril előállításának lehetőségeiről beszélt. Ismertette az akrilnitrilnek acetilénből, etilénciánhidrinből, propionaldehidből, allilaminból, stb. kiinduló szintéziseit, melyek közül az acetilén és ciánhidrogénből kiinduló szintézis körülményeit mondotta el részletesebben, mivel szerinte ez az eljárás a legalkalmasabb hazai megvalósításra. Ismertette az eljáráshoz szükséges berendezéseket, katalizátort és a várható kitermelést. Végül párhuzamot vont az acetilénből kiinduló módszer és az esetleg szintén megvalósítható etilénciánhidrines módszer között, melyből kitűnt, hogy az előbbi eljárás költségei lényegesen kisebbek, amellett pedig — külföldi tapasztalatok alapján — sokkal jobb anyagfelhasználási lehetőségekkel oldható meg.

Ifj. Oltay Ernő (Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet): Az emulziós polimerizációhoz nagymennyiségű emulgátorra van szükség, így pl. 10.000 t polimerre 400 t a szükséglet. A merzolátokkal foglalkozik, mert ezeknek a termelése ma már üzemi méretekben folyik. Az I. G. eljárása szerint a polimerizációs emulgátort vizes mosással 2% alatti elektrolittartalmúvá mossák. A termék emulzióstabilitása gyenge, de a polimerizáció állandó mechanikus keverése miatt ez nem okoz bajt. Újabb eredményeik szerint a C_{15-18} terméknél jobbak a C_{12-13} láncok. Várják az eredményt ennek a terméknek a polimerizációhoz való felhasználhatóságát illetően. A merzolátok azért is előnyös emulgátorok polimerizációhoz, mert egyrészt olcsók, másrészt a folyamat során bekövetkező pH-csökkenés esetén is kapilláraktívak maradnak. A polimerizáció folyamán bekövetkező ciklizálódás és elágazás elkerülése céljából alkalmazott modifikálók közül a merkaptának a merzolátgyártás során keletkező alkilszulfokloridok hidrogénezésével könnyen előállíthatók. Így primer, szekunder, sőt izoparafin frakcióból tercier merkaptánok elegyét kapjuk, ami előnyös. Az alkilrész molsúlyát az ásványolajpárlat megválasztásával szabályozhatjuk. A hidrogénezés során részben redukált termékek, szulfinsavak is keletkeznek, melyek a redox rendszerek beállításában játszanak fontos szerepet.

Migray Emőd (Szerves Vegyipari Kutató Intézet): A mechanikai és spontán emulzióképződés körülményeinek áttekintése után polimerizációs szempontból a Nekal típusú Eszterolaj P és Emulgátor-K készítményeket javasolja. A C_{12}—C_{16} zsíralkoholok szulfonsavészter — Na sóinak a sótalanítása költséges. Legjobbak az etilszulfonátok. Előállításukhoz a szükséges nagyüzemi gyakorlat megvan. Lágy vízben a szappanok igen jók. Savas Buna előállításához megfelelőek a kationaktív emulgátorok. Ajánlatos volna a polietilénoxid bázisú anyagokat kipróbálni.

Összefoglalás.

A Magyar Kémikusok Egyesületében 1952. március 8-án tartott műgumiankéton elhangzott előadásokból és hozzászólásokból a következő vélemény alakult ki:

1. Az ankét legfontosabb eredménye annak megállapítása volt, hogy a szintetikus kaucsuk gyártása szempontjából Magyarországon ezidőszerint elsősorban alkohol jöhet tekintetbe kiindulási alapanyagként.

2. Abban az esetben, ha az alkohol-bázis a várakozás ellenére nem volna kielégítő, figyelembeveendő a kétlépcsős Osztromislenszkij-eljárás, melynél az alkohol kb. 25%-a acetilénből előállítható acetaldehiddel helyettesíthető.

3. A szükséges alkoholmennyiségek előállítása kérdésének konkretizálására az ankét szükségesnek tartja az alkoholtermelés nyersanyagainak végleges tisztázását, figyelembevéve a mezőgazdasági hulladékokat és a gumipitypang termesztésével kapcsolatban várható alkoholmennyiségeket.

4. A szintetikus kaucsuk termelésének későbbi perspektívája szempontjából nem hagyható figyelmen kívül a krakkgázokból kitermelhető butadién és esetleg a Reppe-szintézis.

5. Cellulóz-tartalmú anyagok hidrolízisénél keletkező nagymennyiségű furfurol felhasználásával kapcsolatban foglalkoznunk kellene butadiénnek tetrahidrofuránból való előállításának kérdésével. Megfontolás tárgyává teendő a tetrahidrofurán előállításához szükséges igen nagymennyiségű hidrogén problémája.

6. A szintetikus kaucsuk előállításához szükséges kopolimerek tekintetében az ankét felveti az α metilstirol és viniltoluol felhasználására irányuló kísérletek végzését.

7. Az ankét javasolja a kísérleti üzem minél előbbi felállítását.

8. Az ankét fontosnak tartja a műkaucsuk gyártásához szükséges segédanyagok (emulgátorok, modifikálók, katalizátorok) minőségének tisztázását, valamint a megfelelő mennyiségű és minőségű segédanyagok gyártásának idejében való biztosítását.

9. Jóllehet az egyes műkaucsukféleségek speciális tulajdonságaikban (például olajállóság) felülmúlják a természetes kaucsukot, az eddig előállított mű-

kaucsukféleségek általában nem érik el a természetes kaucsuk tulajdonságait. Az ankét szükségesnek tartja a kutatómunka folytatását a műkaucsuk minőségének tökéletesítése terén és ennek keretén belül az ankét javasolja a redox-potenciális polimerizációval való foglalkozást.

10. A műgumi előállításának problémája szorosan kapcsolódik a feldolgozás, elsősorban a pneumatikgyártás problémáihoz. Ezzel kapcsolatban a feldolgozóipar részéről megnyilvánult a pneumatikgyártáshoz szükséges nyersanyagokat — elsősorban megfelelő kormot és műselymet előállító iparok fejlesztésének szükségessége, hogy ezek az iparok az egyre nagyobb mennyiségű műgumit feldolgozó gumiipart megfelelő minőségű és mennyiségű nyersanyaggal elláthassák.

Budapest, 1952. március 20.

Dr. Bruckner Zoltán s. k., a Gumiipari Központi Kut. Laboratórium h. igazgatója, *F. László Ilona* s. k., a Műanyagipari Kutató Intézet osztályvezetője, *Macskásy Hugó* s. k., a BEM Műszaki Fejlesztési főo. főmérnöke.

Egyesületi hírek.

A Magyar Kémikusok Egyesülete 1952. május 22-én tartotta meg ez évi rendes tisztújító közgyűlését.

A közgyűlést dr. Erdey-Gruz Tibor akadémikus, az Egyesület elnöke nyitotta meg. Bejelentette, hogy a tisztikar megbízatása lejárt és javasolja jelölőbizottság kiküldését: Bognár Gusztáv, Haskó Lajos és Kardos Ibolya személyében. Majd dr. Sattler Tamás főtitkár beszámolt az Egyesületnek mult évi közgyűlése óta folytatott munkájáról. Kiemelte az 1951. november 16—19. között megtartott nemzetközi vegyészkongresszus nagy jelentőségét és eredményeit, elsősorban abból a szempontból, hogy az itt tartózkodó külföldi delegáció tagjai és magyar vegyészeink között milyen értékes és hasznos tapasztalatcsere folyt és mekkora segítséget kaptunk ötéves népgazdasági tervünk végrehajtásához, különösképpen a szovjet delegáció részéről.

Megemlítette az elmult év folyamán tartott fontosabb ankétokat, köztük a földgáz vegyipari felhasználásával, a papírkromatográfiával, a műgumival foglalkozó ankétokat, végül pedig a néhány héttel ezelőtt megrendezett Alexits—Fenyő: Matematika vegyészek részére c. könyvet megbíráló vitadélelőttöt, amely őszinte és nyílt bírálatával példát mutatott. Az Egyesület taglétszáma a legutóbbi közgyűlés óta több mint 300 fővel emelkedett, 1952. május 1-én 1360 fő. Beszámolt továbbá az Egyesület szerkesztésében megjelenő lapok, a vidéki csoportok és szakosztályok munkájáról. A hibákról szólva, elsősorban arra mutatott rá, hogy helytelen volt a kongresszus előtt és utána is az Egyesület másirányú munkáját elhanyagolni. Erősíteni kell az elméleti vonalat az Egyesület előadáspolitikájában. Konkrét munkába be kell vonni az elnökséget is, amelynek kezébe kell venni az Egyesület munkájának tényleges irányítását. Több és meghatározott munkával foglalkozó munkabizottságot kell szervezni és végül, mint az egyik súlyponti kérdés: le kell számolni az üzemektől való elszakadással, ami az Egyesület egyik legrégibb és legnagyobb hibája.

Dr. Sattler Tamás beszámolója után dr. Erdey-Gruz Tibor kiosztotta a jó társadalmi munkáért az okleveleket: *dr. Csürös Zoltánnak,* a Mérnök Továbbképző Intézet vegyészeti tanfolyamai tematikájának kidolgozásáért és a tanfolyam megszervezésében kifejtett eredményes munkájáért, valamint a mérnöktovábbképzés ügyének állandó támogatásáért; *dr. Ellinger Emilnének,* a műanyag munkabizottság, majd az ebből kifejlődő műanyag szakosztály megszervezéséért, és szakosztály titkár minőségében kifejtett működéséért; *dr. Magyar Károlynak* a Magyar Kémikusok Lapja szerkesztése terén végzett és a lap fejlődését eredményező munkájáért; *dr. Mincsev Mihálynénak* az Egyesület szovjet munkabizottságának megszervezéséért és vezetéséért, és a Szovjetunió és a népi demokratikus országok kémiai tudományos irodalmának megismertetését szolgáló Kémiai Szemle létrehozásáért és szerkesztéséért; *dr. Schneer Annának* a pedagógiai szakosztály megszervezéséért és a vezetésben való részvételért; *dr. Szentpéteri Istvánnak* a kvantumkémiai és matematikai előadássorozat megszervezéséért. Majd köszönetét fejezte ki a matematikai előadássorozat előadóinak. Ezután Tavyné Bernauer Magda megköszönte a lelépő tisztikarnak — elsősorban dr. Erdey-Gruz Tibornak — eddig végzett munkáját, majd a hozzászólások és a szünet után Kardos Ibolya a jelölőbizottság nevében ismertette az új tisztikarra vonatkozó javaslatot, amelyet a közgyűlés egyhangúan elfogadott. Az Egyesület új tisztikara a következő:

Díszelnök: Zemplén Géza,
Elnök: Bognár Rezső,
Alelnökök: Baicz István, Fodor Gábor, Keresztes Mátyás, Schay Géza, Vándor József,
Főtitkár: Preisich Miklós,
Főtitkárhelyettes: Lőrincz Andor,
Titkárok: Borsodi Lóránt, Hajdu Gyula,
Jegyző: Világhy Miklósné.

Magyar Kémiai Folyóirat felelős szerkesztője: Erdey-Gruz Tibor,

Magyar Kémikusok Lapja felelős szerkesztője: Magyar Károly,

Kémiai Szemle felelős szerkesztője: Mincsev Mihályné,

Ellenőr: Sárkány Györgyné.

Szakosztályok:

Ásványolajipari szakosztály: elnök: Freund Mihály, titkár: Száva Nándor.

Szerves és gyógyszeripari szakosztály: elnök: Bruckner Győző, titkár: Thiele Kurt.

Műanyag-, lakk-, gumiipari szakosztály: elnök: Balló Rudolf, titkár: Demjén Zoltán, Ellinger Emilné, Várnagy Ervin.

Pedagógiai szakosztály: elnök: Davida Leóné, titkár: Schneer Anna.

Analitikai szakosztály: elnök: Schulek Elemér, titkár: Uskert Andor.

Szerves kémiai techn. szakosztály: elnök: Csürös Zoltán, titkár: Csákvári György.

Szervetlen kémiai techn. szakosztály: elnök: Takácsi Nagy Benedek, titkár: Fejér Domonkos.

Fizikai kémiai szakosztály: elnök: Szarvas Pál, titkár: Szentpéteri István.

Fegyelmi bizottság: Inzelt István, Sárkány György, Schönwald Éva.

Választmány: Aixinger István, Baskai Ernő, Bács László, Bálint György, Beke Dénes, Benedek Pál, Bodánszky Miklós, Bognár Gusztáv, Buzágh Aladár, Cholnoky László, Erdey László, Fehér Istvánné, Fejes Gabriella, Fodor György, Földi Zoltán, Gárdos Emil, Hann András, Haskó Lajos, Hevesi Gyula, Honti György, Horváth Gyula, Horváth László, Juhász Károly Kálmán, Kardos Ibolya, Kiss József, Kiss Kornél, Kollonits János, Koszorus Erzsébet, Kováts Gábor, Kőszegi Gyula, Krámli András, László Antal, Lengyel Julia, Lengyel Sándor, Lőrincz Imre, Mezey Barna, Olasz Ernő, Pillich Lajos, Polinszky Károly, Proszt János, Rabó Gyula, Salusinszky László, Sattler Tamás, Sykó Miklós, Schermann Vilmos, Sellő Istvánné, Szabó Gergely, Szabó Zoltán, Szőnyi Endre, Tavyné Bernauer Magda, Tettamanti Károly, Toldy Lajos, Udvarhelyi Katalin, Vadas Imre, Vajta László, Varga József, Vastagh Gábor.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (3123) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelenik; 1500 példányban.

ALUMÍNIUM
tartalomjegyzéke:

1-es szám

Romwalter Alfréd: Alumíniumkohászati segédanyagok előállítása és visszanyerése.

Dr. Sigmond György: Timföldgyártás különböző minőségű bauxitokból.

Hozzászólások, Máriássy Mihály: „Timföld-alumíniumiparunk analitikai igényei" című előadásához.

Hozzászólások Széki Pálma: „Az alumínium ötvözeteinek felületi kezelése" című előadásához.

Levelesláda.

2-es szám

Romwalter Alfréd és *Pőcze József:* Az anódmasszák egyes fizikai tulajdonságai és az üzemi használhatóságuk közti kapcsolat.

Haidegger Ernő: A huzalhúzásnál alkalmazandó optimális húzókőprofilok.

Köves Elemér: Színes- és könnyűfémtuskók hengerlési szúrásterve.

Bogárdi Endre: Timföldgyári alumíniumhidrát előállítása (I. rész).

3-as szám

Dr. Marschek Zoltán: A szovjet alumínium nyomán.

Vassel K. Róbert: Az alumíniumdesztilláció és az alumíniumredukció néhány problémája a szovjet kutatások felhasználásával.

Dr. Buray Zoltán: Újfajta szegecsalak könnyűfémhidak helyszíni szegecseléséhez.

Bogárdi Endre: Timföldgyári alumíniumhidrát előállítása (II. rész). Hozzászólások.

Szokolovszkij L. O.: Színesfém- és színesfémötvözet-forgácsok észszerű felhasználása. (Fordította: Vassel K. Róbert.)

Gerencsér József: Gyártsunk 99·99 %-os (szupertiszta) alumíniumot.

Könyvismertetés.

4-es szám

Garay László: A hazai színesfémkohászat kiépítésének lehetőségei. Hozzászólások.

Cr és V meghatározása egymás mellett bauxitokban, vörösiszapban és aluminátlúgokban, potenciometrikus titrálással.

Üdvözöljük új Kossuth-díjasainkat.

Széki Pálma: Az alumínium felületi védelme elektrofát eljárással.

Gerencsér József és *Bogárdi Endre:* Beszámoló a magyar ferrovanádium kísérleti gyártásánál észlelt tapasztalatokról.

Fekete László: Új nomogrammok a rézelektrolíziseknél használatos elektrolitok fajlagos ellenállásának meghatározására.

Hibaigazítás.

Levelesláda.

A KERÁMIAI ÉS ÜVEGIPAR,
AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR
számára állandóan szállítunk
legkülönbözőbb fajtájú
MÁZAKAT ÉS FRIKETTEKET
(RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET,
FESTŐANYAGOKAT
ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.



CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok
behozatali és kiviteli r.-t.
Praha II. Panská 9.
CSEHSZLOVÁKIA

Ára: 5·— Ft

Fontos felhívás

Értesítjük előfizetőinket, hogy 1952. július 1-től kezdődően folyóirataink terjesztését a Posta Központi Hírlapiroda Üzemi Vállalat veszi át.

Eddig az időpontig fennálló előfizetési hátralékokat kérjük haladéktalanul

23.878.201-47 számú

csekkszámlánkra átutalni.

Július 1-től kezdődő előfizetések a Posta Központi Hírlapiroda Üzemi Vállalat

61.254 számú

csekkszámlájára fizetendők be, annál is inkább, mert a folyóiratokat csakis az előre beküldött előfizetési díjak ellenében szállítják.

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT

ELŐFIZETÉS, SZEMÉLYES ÜGYFÉLSZOLGÁLAT: BUDAPEST, V., JÓZSEF NÁDOR-TÉR 1.

ÜZLETHELYISÉG, TELEFON: 183—022
180—850

POSTATAKARÉKPÉNZTÁRI CSEKKSZÁMLA: 61.254

Magyar Kémikusok Lapja

7

MKL. VII. ÉVFOLYAM 7. SZÁM 193—224 OLDAL BUDAPEST, 1952. JÚLIUS

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN – BÁNYAI ÉVA – BOGLÁR GÉZA – BORSODI LÓRÁNT – HASKÓ LAJOS – JÓNÁS GÉZA – MARTON JÓZSEF – NAGY IVÁN – POLINSZKY KÁROLY – PREISICH MIKLÓS – SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ – SELLŐ ISTVÁNNÉ – SZABÓ GERGELY – SZÓBEL LÁSZLÓ – VADAS IMRE – VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. A magyar vegyész-kongresszuson résztvett szovjet delegáció beszámolója 193
2. *Clauder Ottó:* A mellékvesekéreg hormonjai . . 194
3. *Nádor Károly:* Szterinmodellek 198
4. *Szekeres László:* Mono-, di- és trimetilamin meghatározása egymás mellett 205
5. *Bálint István:* A dolomit feldolgozás hazai lehetőségeinek kérdése 207
6. *Farkas Péter:* Olajellennyomású-tömszelencés autokláv használata 213
7. *Haskó Lajos:* Német Demokratikus Köztársaság vegyiparának ötéves terve 216
8. *Lengyel Tamás* és *Salusinszky László:* Nafténsav előállítása és felhasználása 217
9. Hozzászólások Sz. N. Volfkovics akadémikus Szervetlen műtrágyák előállításának útjai c. előadásához 219
10. Hozzászólások Balla Béla: Fluor gazdálkodásunk időszerű kérdései c. előadáshoz 221
11. Hozzászólások Balla Béla, Majdik Ferenc: A foszfátműtrágyaipar új eljárásai, különös tekintettel a nyersfoszfátok salétromsavas feltárására című előadáshoz 224
12. Egyesületi hírek 224

Содержание:

1. Отчет советской делегации участвующейся на Совещании Венгерских Химиков 193
2. О. Клаудер: Гормоны коры надпочечника 194
3. К. Надор: Моделлы стерина 198
4. Л. Секереш: Определение моно-, ди- и триметиламина при совместном присутствии 205
5. И. Балинт: Вопрос отечественных возможностей обработки доломита 207
6. П. Фаркаш: Пользование автоклава с сальникам с маслянным уплотнением 213
7. Л. Хашко: Пятилетний план химической промышленности Немецкой Демократической Республики 216
8. Т. Лендель и Л. Шалушинский: Получение нафтеновой кислоты и ее использование 217
9. Примечания с докладу академика С. Н. Волфковича; Пути производства анорганических удобрений 219
10. Примечания к докладу Б. Балла: Современные вопросы отечественной экономики фтора . . 221
11. Примечания к докладу Б. Балла и Ф. Майдик: Новые методы производства фосфатного удобрения, особенно касающиеся обработкой сырых фосфатов азотной кислотой 224
12. Известия 224

Inhalt:

1. Bericht der am Ungarische Chemiker Kongress teilgenommenen Sovjetdelegation 193
2. *Otto Clauder:* Die Hormone der Nebennierenrinde 194
3. *Carl Nádor:* Sterinmodelle 198
4. *Ladislaus Szekeres:* Die Nebeneinanderbestimmung von Mono-, Di-, und Trimethylamin 205
5. *Stephan Bálint:* Die Möglichkeiten der einheimischen Dolomitaufarbeitung 207
6. *Péter Farkas:* Gebrauch von Autoklaven mit Ölgegendruckstopfbüchsen 213
7. *Ludwig Haskó:* Der Fünfjahresplan der chemischen Industrie der Deutschen Demokratischen Republik 216
8. *Thomas Lengyel* und *Ladislaus Salusinszky:* Die Herstellung und Verwendung von Naphtensäure 217
9. Bemerkungen zu dem Vortrag „Wege der Herstellung von anorganischen Düngemitteln" von Sz. N. Volfkovics akademiker 219
10. Bemerkungen zu dem Vortrag von Béla Balla, betitelt „Die Zeitgemessen-Fragen unserer Fluorwirtschaft" 221
11. Bemerkungen zu dem Vortrag von Béla Balla und Franz Majdik, betitelt „Die neuen Verfahren der Phosphatdüngerindustrie, besonders die Aufschliessung der Rohphosphate mit Salpetersäure 224
12. Vereinsnachrichten 224

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.

Megjelenik havonta.

Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.

Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay utca 4. Telefon: 313-326.

VII. évfolyam, 7. szám. 1952. július 5.

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

Határozat

Az Elnökség meghallgatta M. M. Dubinyin akadémikus — a Magyar Vegyész-kongresszuson résztvett tudós-delegáció vezetőjének beszámolóját a Magyar Kémikusok Egyesülete által — a Magyar Tudományos Akadémia részvételével — rendezett kongresszusról.

A kongresszus ülésein a magyar kémikusok és más népi demokratikus államoknak a kongresszuson résztvevő képviselői nagy érdeklődést tanusítottak a szovjet tudomány iránt.

A szervetlen, szerves kémiai szekciók, valamint a kongresszus összes ülésén felszólaltak a szovjet küldöttek, akiknek előadásait nagy érdeklődéssel hallgatták s élénk vita követte.

A kongresszus befejeztével a szovjet küldöttség és a többi külföldi küldöttségek meglátogatták a Magyar Népköztársaság tudományos kutató intézeteit s néhány vegyészeti gyárát. A szovjet tudós-csoport tanácsaival és személyes beszélgetésekkel nyujtott segitséget a magyar tudományos kutató intézetek és üzemek munkatársainak.

A szovjet kémikusok és a Magyar Népköztársaság kémikusai közötti kapcsolatok további kiszélesítése érdekében az Elnökség elhatározta, hogy rendszeresíti a szovjet kémikusok időszakonként Magyarországra való kiküldetését, a szovjet kémia eredményeinek népszerűsítésére, a magyar tudósok munkásságának megismerésére, valamint a széleskörű tapasztalatcserére, mind a tudományos kutatómunkák megszervezése, mind pedig a kémia és kémiai technológia egyetemi tanítása terén.

Az Elnökség célszerűnek tartja a magyar tudósok meghivását a Szovjetunió Tudományos Akadémiája által időszakonként összehivott értekezletekre, amelyeken a kémiai tudomány alapvető problémái kerülnek megvitatásra s azzal a kéréssel fordult a Magyar Népköztársaság Tudományos Akadémiájához és a Magyar Kémikusok Egyesületéhez, hogy küldjön áttekintéseket a magyar tudományos munkákról a szovjet tudományos folyóiratokban való közlés céljából.

Az Elnökség utasitást adott, hogy készítsenek konkrét intézkedéseket tartalmazó tervet a Tudományos Akadémia és a népi demokratikus országok közötti kapcsolatok kimélyítésére és azok tudományos és technikai tapasztalatainak felhasználására.

A magyar Vegyész-kongresszuson résztvett tudós-delegáció beszámolója Vesztnyik Akademii Nauk SzSzSzR, 1952. 2. sz.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiája Elnökségének fenti határozata újabb hatalmas jele annak az önzetlen segítségnek, amelyet a szovjet nép szocializmust építő országunknak a tudomány, a termelés, a kultúra minden területén nyujt.

A határozat végrehajtása során hozzánk áramló segítség a kémiai tudomány és a vegyipar újabb fellendülésének kiindulópontja lesz, ha élni tudunk az alkalommal és tervszerűen, rendszeresen mindazt felhasználjuk, feldolgozzuk, amit a szovjet kémikusoktól kapunk.

A határozat nyitotta távlatok ma még beláthatatlanok. Ma még fel sem tudjuk mérni, mit jelent, ha legkiválóbb tudósaink, mérnökeink résztvehetnek a szovjet kémikusok egy-egy értekezletén, ha sűrűn és rendszeresen eljönnek hozzánk a szovjet kémikusok és a tőlük megszokott igényes, magas tudományos, ideológiai színvonalon mondanak építő, segítő bírálatot, ha a magyar szakcikkek referátumai rendszeresen eljutnak a Szovjetunióba és élő, közvetlen, állandó kapcsolatot fognak teremteni a szovjet és a magyar kémikusok között.

Amikor örömmel és büszkeséggel érezzük ki a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának határozatából a magyar kémikusok munkájának megbecsülését, a magunk részéről gyorsan és alaposan hozzá kell látnunk a határozat végrehajtásának elősegítéséhez. Egyesületünk vezető szervei azzal teszik a lehető leghatékonyabbá a Szovjetunió újabb hatalmas segítségét, ha konkréten megállapítják a legfontosabb teendőket, munkatervet készítenek és hozzálátnak a ránkháruló nagy és szép feladatok haladéktalan végrehajtásához.

A mellékvesekéreg hormonjai*

CLAUDER OTTÓ

1855-ben *Thomas Addison* volt az első, aki a később nevéről elnevezett betegség leírása kapcsán a mellékvese életfenntartó fontosságára felhívta a figyelmet. Kémiája az első hatásos extraktum előállításával 1926—1930-as években kezdődik. 1934-től kezdődően *J. J. Pfiffner* és *E. C. Kendall, O. Wintersteiner, T. Reichstein,* valamint a nevezettek munkatársai sorra állítják elő a mellékvesekéreg hormonjait. *Reichstein* egyik legutóbbi összeállítása szerint a mai napig 29 hormont izoláltak kristályosan, amelyek közül azonban az adrenalektomizált állatok túlélését csupán a kortikoszteron, a 11-dehidrokortikoszteron, desoxikortikoszteron, ill. ezeknek 17-alfa-oxi-származékai tudják biztosítani.

A többi szteránvázas vegyület hatása másirányú, ill. a nevezett biológiai tesztben hatása nem jelentős. Sok, ugyancsak a mellékveséből izolált szteránvázas vegyületnek viszont még a rendeltetése sem tisztázott.

Vannak szerzők, mint pl. *F. Coste, P. Galmiche* és *F .Dellarre* (2), kik az izolált vegyületek egy részének mellékvesében történő természetes eredetét is kétségbevonják, és feltételezik, hogy egy részük az anyagoknak az izolálás kémiai folyamatainak behatása alatt keletkezett.

R. Gaunt és *W. J. Eversole* (3) még a desoxikortikoszteronnak mellékvesében való keletkezését is kétségbevonják, annak ellenére, hogy *Reichstein,* bár a mellékvesekéreg-hormon kutatók között egyedül és csak igen csekély mennyiségben, de a mellékveséből izolálta.

A mellékveséből izolált hormonokat fiziológiai hatás szempontjából három csoportba oszthatjuk:

I. csoport. Mineralokortikoid hormon.

Feladata a só- és vízháztartás egyensúlyának szabályozása. Fő képviselője: a desoxikortikoszteron.

Hatása: Na^+, Cl^- ionok, valamint vízretenció és kálium kiürülése.

II. csoport. Glukokortikoid-hormonok.

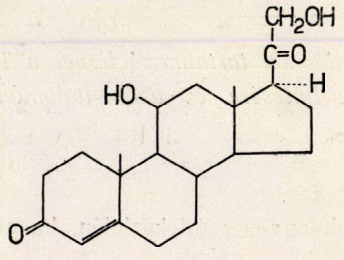
Feladatuk nagy általánosságban a nitrogén és cukorcsere szabályozása, illetőleg glukoneogenezis. Képviselői a kortikoszteron, a 11-dehidrokortikoszteron, továbbá a nevezettek, valamint desoxikortikoszteron 17-alfa-oxi-származéka.

III. csoport. Androkortikoid-hormonok.

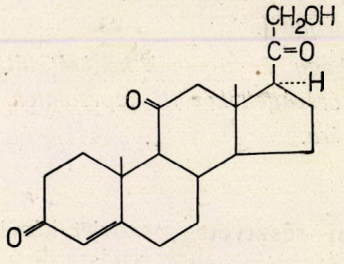
Nem képez egységes csoportot. A vegyületek egy része androgén, más része ösztrogén, ill. luteogén tulajdonságokkal rendelkezik. Talán helyesebbnek vehetjük, az *Albrich* ajánlotta N-hormonok elnevezést, azon alapon, hogy hatásuk nitrogén retencióban nyilvánul meg.

* A Magyar Kémikusok Egyesületében 1952. január 31-én megtartott szterin ankéton elhangzott előadás. Az ankéton elhangzott előadások közlését jelen évfolyamunk 5. számában kezdtük el.

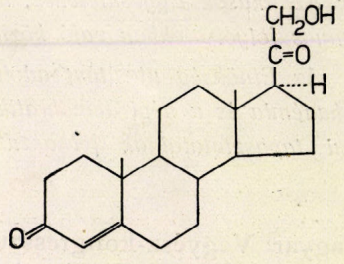
Közlemény a Budapesti Orvostudományegyetem I. sz. Belgyógyászati Klinikáról. Igazgató: Dr. Rusznyák István egyet. ny. r. tanár.



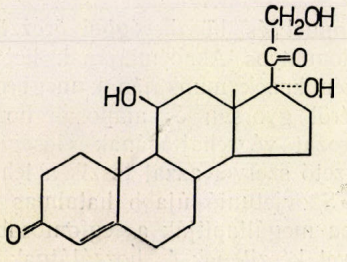
Kortikoszteron



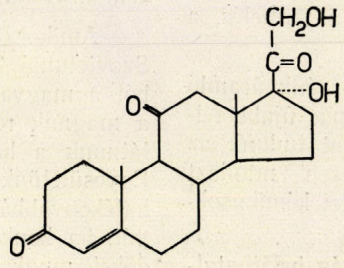
11-dehidokortikoszteron



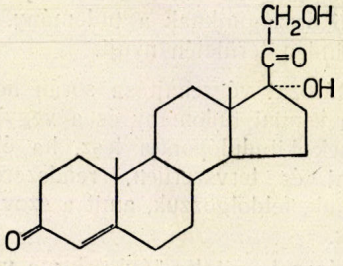
Desoxikortikoszteron



17α-oxi-kortikoszteron



11-dehidro-17α-kortikoszteron



17α-desoxikortikoszteron

Tagjai: adrenoszteron, androsztendion, 11-oxi-androszteron, ösztron, progeszteron, 11-oxi-progeszteron.

A három csoportba tartozó vegyületek kémiai szerkezet tekintetében, ha közel rokon vegyületek is, mégis lényeges különbségeket mutatnak. Ezen kémiai különbségek, melyek a szteránváz aszimmetriai centrumai, valamint telítettségük következtében kialakult kád és szék forma variációiból adódnak, a fiziológiai tulajdonságokban is megmutatkoznak. Már aránylag csekély különbség is jelentős fiziológiai különbségeket okoz. Mindezek ellenére több esetben a különböző csoportba tartozó vegyületek hatásukban egymást födik.

Így pl. a glukokortikoidok közül a kortikoszteron és kortison bizonyos fokig, sok esetben csak átmeneti jelleggel nátrium, ill. klorid retenciót mutatnak, tehát hatásuk átfut a mineralokortikoid hatásba is. A kortison ezenfelül hosszabb használat után hirzutizmust idéz elő, tehát gyenge androkortikoid hatással rendelkezik.

A kortison androkortikoid hatását magam részéről azzal magyaráznám, hogy szerkezete — rejtetten ugyan — de magában hordja a 17-epitesztoszteron vázát. És bár a 17-epitesztoszteron hatása kb. 1/26-része csak a természetes epimer hatásának, mégis a reumatoid arthritisnél alkalmazott napi 50—100 mg-os adagja bőségesen elegendő az említett androgén hatás kifejtésére.

Ezen feltételezésem alapján számíthatunk mindazon hatásos mellékvesekéreg hormonoknál, melyek 17-alfa-oxi helyettesítést hordanak, az említett androgén hatás megjelenésére, ha megfelelő nagy dozisban alkalmazzák. Ilyen vonatkozású irodalmi adat csak a kortison esetében áll rendelkezésünkre. A másik két hatásos mellékvesekéreg-hormonra talán amiatt nincs még, mivel ipari előállításuk nincs megoldva.

Gyógyszerkémiai szempontból fontossággal bír a kémiai szerkezet, valamint az általa kiváltott fiziológiai hatás összefüggéseinek vizsgálata.

Ha az első táblázatban felsorolt vegyületeket és azok szerkezetét összehasonlító vizsgálat tárgyává tesszük, úgy azt találjuk, hogy

1. a *mineralokortikoid* hatás kiváltásához, melynek képviselője a desoxikortikoszteron, a *B C D* gyűrű transzanellációja szükséges.

2. Az *A* gyűrű C_3-oxo csoportjának és a C_4 szénatom kettős kötésének konjugált kettős kötésű rendszere a C_5-ös aszimmetria centrum velejáró kikapcsolódásával.

3. A C_{17}-es oldallánc beta-helyzetű stabil orientációja, pregnan csoportra jellemző oldallánccal, de attól eltérően alfa-ketol erősen redukáló jellegű helyettesítőkkel, továbbá ily módon a C_{17}-es szénatom kialakult új aszimmetria centrummal.

4. A *glukokortikoidok* felépítése azonos az előbbivel, csupán a *C* gyűrű 11-es szénatomján beta-helyzetű hidroxil, vagy keto csoportot tartalmaz. A két csoport közötti jelentős hatáskülönbséget a nevezett egy oxi- ill. oxo-csoport adja.

5. A 17-alfa-oxi-csoport ugyancsak glukokortikoid hatás kialakítására vezet. Így pl. 17-oxi-11-desoxikortikoszteron hatása erősen glukokortikoid és nem mineralokortikoid hatású.

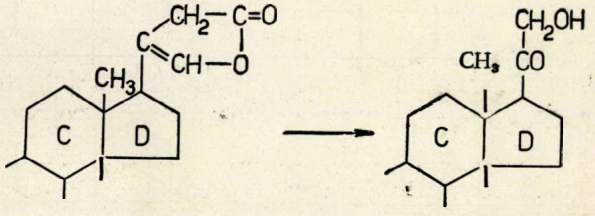
Úgy a 11-es, mint a 17-es oxi-csoportok az anyagot vízoldékonnyá teszik.

A kortikális hatásnak a fentiekben leírt kémiai konstitúciótól, valamint térbeli konfigurációtól való függését az alábbi kísérletekkel láthatjuk bizonyítottnak: biológiai összehasonlító metodikaként legtöbb esetben adrenalektomizált állatok túlélését vették.

Úgy a mineralokortikoid, mint glukokortikoid hatású vegyületek *B C D* gyűrűje egymáshoz viszonyítottan transz állású. Kérdés lenne tehát, hogy pl. a *C D* gyűrű cisz anellációja esetén a hatás hogyan változik. A természetben egyedül a szív glukozidák rendelkeznek olyan szteránvázzal, melyeknek *C D* gyűrűje cisz állású. *R. L. Zwemer, B. E. Löwenstein* ouabain, digitalin és sztrofantinnal végeztek kísérleteket adrenalektomizált állatokon. Túlélésben, vagy egyéb adrenalektomizált tesztben hatása nem volt kimutatható, de az inzulin shock elleni, valamint a kálium letalis dozisa elleni védelemben, kortikális hatást véltek látni, emelvén a vércukor szintet, a vérkáliumot és proteint.

A feltett kérdésre a bizonyítást nem tartom kielégítőnek, mert a C_{17}-es helyen helyettesített alfa-ketol oldallánc helyett az említett szívglukozidákban a megfelelő gamma laktont tartalmaznak.

T. Reichstein és *C. W. Shoppee* (3) a fenti szerzőkhöz hasonlóan a szívglukozidák hatását az inzulinsokban úgy magyarázzák, hogy



típusú lakton a szervezetben alfa-ketol-lánccá alakul át. Az oldallánc felépítését *L. Ruzicka, T. Reichstein, A. Fürst* (4) ugyan megoldotta, de még ezen magyarázat sem adott teljes határozott választ a *C D* gyűrű ciszanelláció esetén a kortikális hatás megjelenésére, vagy kimaradására, mert az említett oldalláncon kívül az *A* gyűrű sem tartalmazza a három keto csoportot vele konjugált kettős kötésben lévő Δ^4-kettős kötést.

Ezenkívül több ismeretlent vittek a bizonyításba, és így a magyarázat nem egyértelmű. Feltehető azonban, hogy idővel totál szintézissel a desoxikortikoszteron cisz epimerjének előállítása az ösztron cisz epimerjéhez hasonló módon megoldást nyer. Meg kell itt jegyeznem, hogy az ösztron egyik epimerje, melynek *C—D* gyűrűje cisz anellációjú, ugyancsak hatástalan.

Az A gyűrű és szubsztituenseinek bizonyítása.

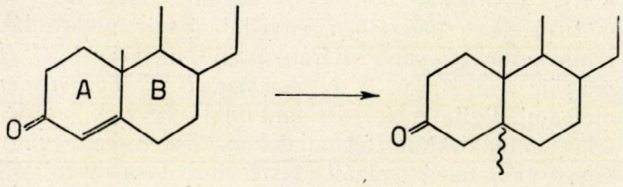
Az *A* gyűrű jellegzetessége

a) a hármas szénatomon keto csoport jelenléte,

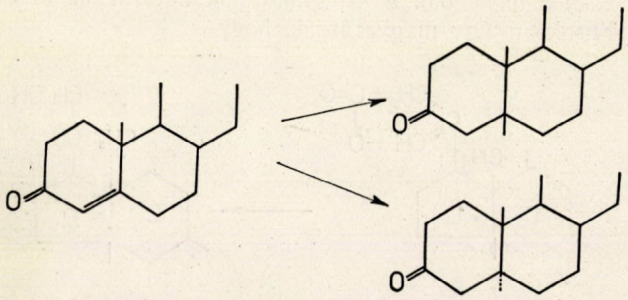
b) 4 és 5-ös szénatom közötti kettős kötés, mely megszünteti a C_5-ös szénatom aszimmetria centrum jellegét és a kettős kötés a 4-es szénatomot 2, 3, 5, 10-es szénatomok alkotta síkba kényszeríti.

c) A C_{19}-es metilcsoport jelenléte beta helyzetben.

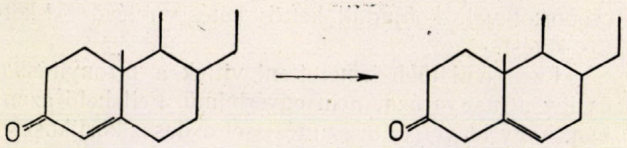
A konjugált kettős kötésű rendszer redukcióját, mely a ketocsoport változatlan hagyása mellett kizárólag a kettős kötést telítette *H. L. Mason, W. M. Holton, B. F. McKenzie* és *E. C. Kendall* (5), ill. *E. C. Kendall, H. L. Mason, W. M. Hoelm, B. McKenzie* (6) valósították meg. Az aktivitás INGLE teszten 1/50-re csökkent.



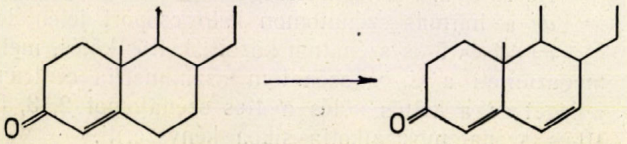
A kettős kötés telítése az 5-ös szénatomon új aszimmetria centrum kialakulásához vezetett és ezt a két vegyületet DOCA-ból kiindulva *A. Wettstein* és *F. Hunsiker* (7) izolálta, mintegy három évvel később. A Pd-$CaCO_3$-al hidrált termékeket, 21-acetoxipregnan-3,20-diont, ill. annak allo módosulatát a 2 mg-os napi dozisban adrenalektomizált patkányokon *Tschopp* hatástalannak találta.



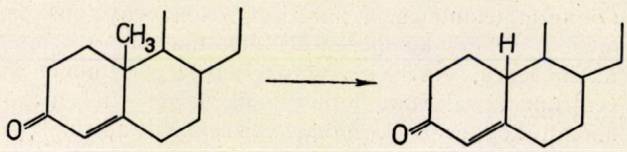
Az *A* gyűrű teljes telítettsége mellett a kettős kötés az 5,6-os szénatom közé átvive *L. Watermann* és munkatársai (8), 21-acetoxipregnenolonnál mutatják ki a biológiai aktivitást kutyán, és mások patkányon, tengeri malacon DOCA-hoz viszonyítva, 1:6, 1:3, 1:5 találták.



Ha a desoxikortikoszteron acetát *B* gyűrűjébe 6—7 szénatom közé az *A* gyűrű kettős kötésével konjugációban újabb dehidrálást hajtunk végre, úgy *A. Wettstein* (9) *Tschopp* megállapításai szerint hatása 1 mg-os napi dozisban adrenalektomizált állaton még hatástalan, tehát legalább négyszer gyengébb a DOCA-nál.



Hasonlóan fontos a C_{19}-es metilcsoport jelenléte is. *M. Herrenstein* (10) vizsgálatai szerint a 10-nor desoxikortikoszteron-acetat hatása 1/3-a túlélő állaton.



3. *C gyűrű szubsztituensei bizonyítása*

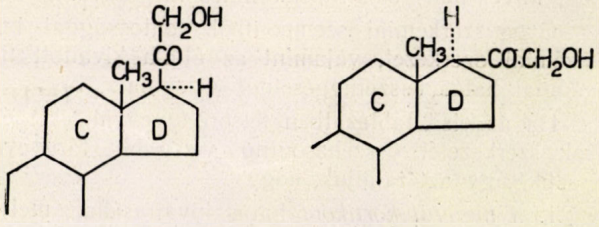
A mineralkorticoidoknál *C* gyűrűnek helyettesítése nincs, állása *B*-hez viszonyítva trans.

A glukokortikoidok helyettesítésére később visszatérek.

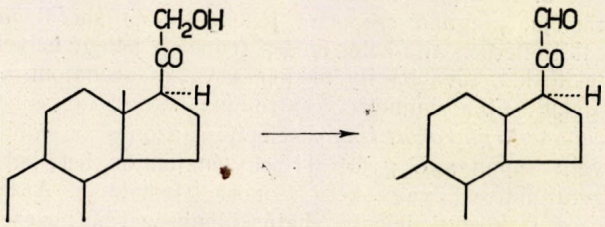
4. *C_{17}-es oldallánc helyettesítőinek és térbeli konfigurációjának bizonyítása*

A C_{17}-es szénatomon belépő oldallánc a belépés pontján ismét aszimmetria centrumot létesít. A lánc helyzete a hatásos mellékvesekéreg hormonoknál béta. A lánc egy fruktózra emlékeztet, keto alkohol csoportot tartalmaz, mely igen erős redukáló tulajdonságot kölcsönöz. Kémiai meghatározásai ezt a redukáló készségét használják fel.

Az oldallánc alfa helyzetbe való átfordulása a 17-izodesoxikortikoszteren acetát *C. W. Schoppee* szerint (11), mely az ú. n. labilis formája ezen oldallánc típusú vegyületnek, 1 mg napi dozis mellett általában patkány túlélésben 6 napot éltek. DOCA-hoz viszonyítva kb. 1/3 hatású DOCA hatásos dozisa 0,3, 0,4 mg volt.

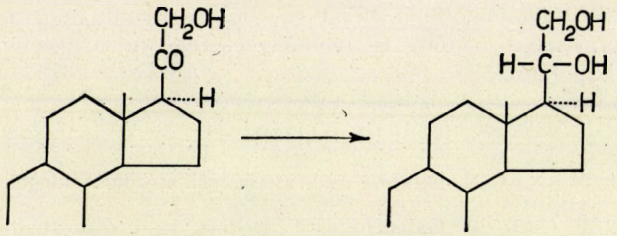


A $C_{20,21}$-es keton-alkohol csoport oxidációja ketonaldehid csoportra Δ^4-3-ketoandrosztenil-glioxal-17 vegyületet először állította elő *H. Reich* és *T. Reichstein* (12), ill. kortikoszteron-ból SeO_2 oxidációval *H. L. Mason* (13).

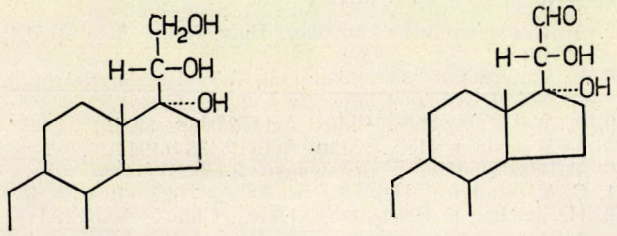


Az első termék *Everse de Fremery* tesztben 1 mg napi dozisban hatástalan, 2,5 mg-ban erősen hatásos, de gyengébb, mint a kiindulási anyag, a másik vegyület hatása ugyancsak gyengébb.

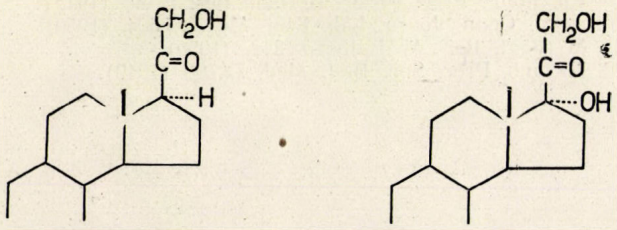
A 20-as keto csoport redukciója alkoholra, diol kialakulásával ugyancsak hatáscsökkenést eredményezett. *M. Steiger* és *T. Reichstein* (14) állította elő a Δ^4-pregnen-20, 21-diol-3-ont, mely az *Everse de Fremery* tesztben 2 mg dozisban hatástalan volt.



I. Euw és *T. Reichstein* (15) 21-aldehid-17,20-diol csoportú vegyületet is előállították. Hatása ugyancsak alacsonyabb volt. *R. S. Harris, K. V. Thimann, Reichstein, Shoppe* (16) szerint.



Egy tercier hidroxil csoport belépése a C_{17}-es szénatomra az oldallánc eredeti béta konfigurációnak megtartása mellett a hatáserősség bár csökken a túlélés, valamint az *Everse de Fremery* tesztben, a hatás azonban a glukokortikoid típusra tolódik át és hatása itt fokozott lesz.



Ebben a csoportban végül meg kell jegyeznem, az alfa-ketol oldalláncot nem tartalmazó progreszteron adrenalektomizált állatok túlélését napi 4 mg-os dozisban ugyancsak biztosítani tudja, *H. Burrows* (17). Más szerzők, mint *Schwabe* és *Emery* 25—30 napos állatok életbentartását már egy mg-os dozisban is elegendőnek találta.

5. *C gyűrű helyettesítésének befolyása a glukokortikoid hatás kialakulására*

A glukokortikoid hatás kialakulásához a mineralokortikoidokat jellemző térbeli konfiguráció szükséges. De ezen felül a második hatás kialakulásához szükséges a *C* gyűrűben a 11-es szénatomon egy béta-helyzetű hidroxil, vagy keto-csoport kialakulása, vagy a 17-es szénatomon egy alfa-hidroxil csoport belépése. Ezen hidroxil csoportok belépése a vegyületek vízoldékonysági viszonyait segíti elő.

A 11-hidroxil csoport átfordulása alfa-helyzetbe a 11-epikortikoszteron esetén *Gallagher* szerint hatáscsökkenéssel jár.

A hidroxil csoport a 12 béta-helyzetbe való áthelyezésére a hatás *H. G. Fuchs, T. Reichstein* (18) szerint a hatás $^1/_8$ része az eredeti kortikoszteron acetátnak.

A fenti vegyület oxidációja, melyet ugyancsak *Fuchs* és *Reichstein* állított elő, — a Δ^4-pregnen-(21-trion-3,12,20)- *Everse de Fremery* tesztben 2,5 mg dozisban volt csupán hatásos. (DOCA 0,075 mg-ban volt hatásos.)

A *C* gyűrű telítetlensége $\Delta^{9,11}$-vegyület DOCA-val túlélő tesztben azonos hatású, *Everse de Fremery* tesztben 2—3-szor aktívabb, míg a Δ^{11}-kettős kötésű anyag 2—3-szor gyengébb.

Az előzőekben elmondottakat röviden összefoglalva, hormonok, vagy nagyobb általánosságban gyógyszerek fiziológiai aktivitását magam részéről következő módon magyaráznám. A fiziológiai hatást sok tényező befolyásolja ugyan, de végül is két nagy általános csoportba sorolva tárgyalhatjuk.

1. Általános, ill. típusos hormonhatást vagy gyógyszerhatást megszabja a vegyület általános térbeli struktúrája, pl. az adrenalin csoport hatás kialakításában, az alaphatás kifejezője 2—3 tagú alkanolaminnal helyettesített alkanolarilváz.

2. Ezen belül a hormonhatást specifikussá teszik az általános vázon szereplő poláris, vagy aktív csoportok, valamint ezeknek térbeli elhelyezkedése. Ezek az előző példában a benzol gyűrűn lévő oxi-csoportok az alifás láncon kialakult alkanolamin csoport ill. ezeknek másodlagos helyettesítői. Ezen helyettesítők változatása egy sor, az adrenalinhoz hasonló szimpatomimetikus anyagot szolgáltat.

Minél komplikáltabb a vegyület, minél több az aszimmetria centrum, vagy a szteránvázas hormonok esetén a vegyület telítettségénél fellépő kád- és szék-forma variáció, annál specifikusabb és egymástól elkülönültebb lehet a hormonhatás.

Az előzőekben felemlített mindazon vegyületeket, amelyek kortikális hatásban ugyan kisebb aktivitást mutatnak, de az eredeti hormonhatás lényegét megtartják, mire az előzőekben számos példát hoztam fel, ezen vegyületeket az előző nomenklatúra alapján általánosságban adrenalo-kortikomimetikus, vagy gluko-, ill. mineralokortikomimetikus anyagoknak nevezném.

Ezen utóbbi anyagokat ugyan gyógyászatilag egyelőre még nem alkalmazzák, de jelentősége a jövőben mégis kialakulhat. Más struktúra ugyanis esetleg újabb helyettesítők — a vegyület különféle enzimrendszerrel szemben mutatkozó érzékenységét csökkentheti. Ez azután újabb alkalmazási területet tud biztosítani számukra a metiltesztoszteron példáját véve alapul.

A metiltesztoszteron per os is hatásos, szemben a tesztoszteronnal. *Samuels* és *Levedahl* és *Sweat* májból izolálták azt az enzimet, mely a tesztoszteront 17-keto-szteroiddá oxidálja. Ugyanez az enzim a metiltesztoszteront változatlanul hagyja. Ez az egy metilcsoport elegendő, hogy a per os adagolt metiltesztoszteron májon túljutva hatást tud kifejteni. Ha-

tása bár alacsonyabb a tesztoszteronénál, de a csekély különbség dozis változtatással könnyen áthidalható.

Végül még érdekes röviden valamit szólni ezen hormonok mellékvesében történő keletkezéséről. Ismeretes az irodalomból *M. Vogt* és mások kísérletei alapján, hogy a mellékvesének glukokortikoidjai a hipofizis első lebenyének adrenokortikotrop-hormonjának, ACTH-nak, vagy ennek lebontott peptidjének az ACTP hatására keletkeznek. A mineralokortikoidok keletkezése *Selye* szerint a somatotrop-hormon hatására termelődnek.

Ugyancsak ismeretes, hogy ACTH, ill. ACTP adagolása a mellékvesében aszkorbinsav, valamint koleszterineszterek mennyisége csökkenésével jár. Mivel huzamos ACTH adagolása a szövetek hipertrofiáján keresztül nevezett anyagok túltermelése mutatkozik, a trop-hormon adagolásának megszűnése után aszkorbinsav, ill. koleszterineszterek mennyisége magasabb lesz a normális állapotnál *Ch. Long* (19), ill. *J. W. Conn* (20), ebből viszont azt következtetik, hogy a hormonok szintézisében nevezett anyagok részt vesznek.

M. Vogt megállapítása szerint a hormon-képződéshez kell, hogy a kéreg megfelelő mennyiségű ATP-t is tartalmazzon (21).

Schönheimer és *Bloch* C_{14}-es izotóppal megjelölt ecetsavval, izolált májban, koleszterin szintézisét figyelte meg. A szintézis menete azonban egyelőre tisztázatlan.

Hayano (22) viszont experimentálisan bizonyítani tudta, hogy mellékvesekéreg szuszpenzióval ill. mellékvesén történő perfuzióval desoxikortikoszteronból kortikoszteront, tesztoszteronból 11-oxi-tesztoszteront tudott szintetizálni. Tehát a 11-oxi-csoport bevitele kifejezetten mellékvesekéreg funkció.

Mellékvesekéreg funkciójának elégtelensége esetén pl. *Addison* kórban, vagy krónikus poliartritiszben ez a reakció nem megy végbe, és ezen hormonhiány a kórkép kialakulásának alapja.

Ipari méretekben eddig csak a desoxikortikoszteron előállítása valósult meg, mely az előzőek alapján csupán mineralokortikoid hatással rendelkezett, tehát ennek adagolásával emléletileg tehet ezen hormonhatás típust pótoltuk. Mivel azonban a 11-oxi csoport felépítését a mellékvesekéreg végzi el, így adagolása esetén a szervezet önmaga gondoskodik a glukokortikoid hatású hormon átépítésével. Az adagolt mineralokortikoid hormon átépítése glukokortikoid típusra természetesen függ a mellékvesekéreg funkcióképes állapotától.

IRODALOM:

1. M. N. Csebokszaro, Mellékvese sekretorikus idegei. (1910).
2. F. Costeí P. Galmiche és F. Dellare, Le Presse Médicale, *59*.481 (1951).
3. T. Reichstein és C. V. Shoppee, Vitamins and Hormones I. 345.
4. L. Ruzicka, T. Reichstein, A. Fürst, Helv. Chim. Acta *24*.76 (1941).
5. H. L. Mason, W. M. Holton, B. F. McKenzie és E. C. Kendall, J. Biol. Chem. *120*.719 (1937).
6. E. C. Kendall, H. L. Mason, W. M. Hoelm, M. McKenzie, J. Biol. Chem. *119* Proceeding of the Am. Soc. of Biol. Chemist XXXI. Ann Meeting lvi.
7. A. Wettstein és F. Hunsiker, Helv. Chim. Acta *23*.764. (1940).
8. L. Watermann és munkatársai, Acta Brevia Neerland. Physol. Pharmacol. Microbiol. *9.75*. (1939).
9. A. Wettstein, Helv. Chim. Acta *23*.388. (1940). A. Wettstein, Helv. Chim. Acta *9*.435 (1944).
10. M. Herrenstein, J. Org. Chem. *9*.435 (1944).
11. C. V. Shoppee, Helv. Chim. Acta *23*.925 (1950).
12. H. Reich, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta *22*.1124 (1939).
13. H. L. Mason, Endocrinology, *25*.405 (1939).
14. M. Steiger, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta *21*.171 (1938).
15. J. Euw, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta *23*.1114 (1940).
16. R. S. Harris, K. V. Thirmann, T. Reichstein, Shoppee, Vitamins and Hormones, I. köt.
17. H. Burrows, Biological Actions of Sex Hormones, 525.
18. H. G. Fuchs, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta *26*.511 (1943).
19. Ch. Long, Proc. Progr. Hormon Res. I. 99. (1947).
20. J. W. Conn, Journ. Lab. Klin. Med. *35*.504 (1950).
21. M. Vogt, Brit. Med. Journ. 242. (1950).
22. Hayano, Proc. Soc. Biol. Med. *72*.700 (1949).

Szterinmodellek

NÁDOR KÁROLY.

Talán egy vegyület típussal sem folyt az utóbbi évtizedekben olyan intenzív kutatómunka, mint a szterinekkel, ennek ellenére sem állítható, hogy a gyógyászati szempontból olyan rendkívül fontos szteroidok akár természetes forrásaikból, akár pedig parciális szintézis útján könnyen és olcsón hozzáférhető gyógyszerek lennének. Ezért fontosak gyakorlati és elméleti szempontból egyaránt azok a kísérletek, melyek a szterinekhez hasonló elven felépített vegyületekkel, az ú. n. szterinmodellekkel folynak.

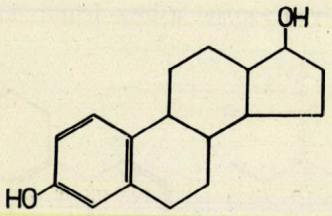
Eddig ugyanis számos más gyógyszertípusnál sikerült az eredeti és nagyrészt komplikált szerkezetű molekulához elvben hasonló, egyszerű szerkezetű modellvegyületeket találni, melyek ugyanolyan hatással rendelkeznek, mint a modellt szolgáltató eredeti vegyület és ennek főleg gyógyszerkémiai értelemben vett funkciós csoportjait vagy jellemző vonásait tartalmazzák.

Ösztron modellek

A legrégebben és legeredményesebben áttanulmányozott terület Cook, Dodds (1) és Robinson (2) kutatásai óta az ösztron modellekkel kapcsolatos. En-

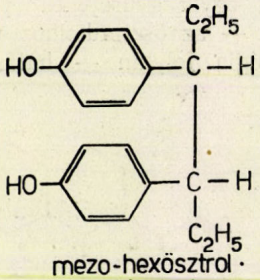
nek eredményei általánosan ismertek. Így csupán egyes fontos részletekre tértek ki, melyek útmutatásul szolgálhatnak gyógyászati szempontból rendkívül fontos, de eddig úgyszólván semmi eredményt nem mutató progeszteron, kortikoszteron és kortizon vagy digitálisz hatású modellek utáni kutatásoknál.

A stilbénvázas vegyületekkel, mint ösztrogén anyagokkal kapcsolatos kutatások, széles körben ismertek (3, 4). A továbbiak miatt érdemes rámutatni a gyógyszertani hatás és a kémiai szerkezet, illetve *hatás-térbeli szerkezet* összefüggésének kérdésére és ennek következetes alkalmazásának fontosságára.



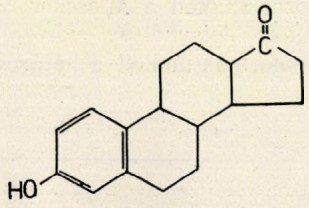
ösztradiol

d és l -dietildihidro-stilbösztrol
(inaktivak)

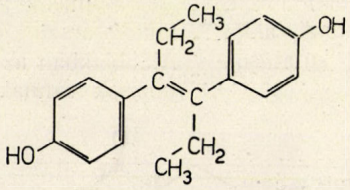


mezo-hexösztrol
0,2 γ aktivitás

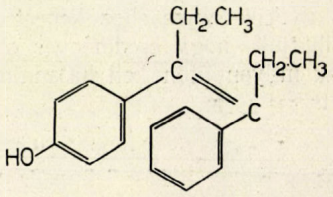
Jól látható, hogy a stilbösztrolok közül a transzforma a hatásos, amelyen a térbeli elrendeződése az ösztronhoz hasonlít.



ösztron

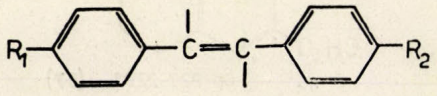


transz-stilbösztrol
(0,4 γ aktivitás)

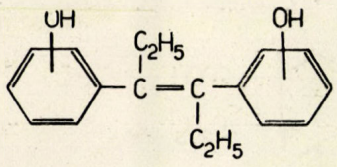


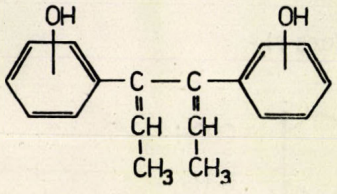
cisz-stilbösztrol
inaktiv

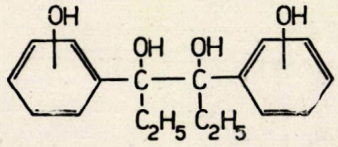
Érdemes ennél a vegyülettípusnál még a *funkciós csoport jellege* (5), valamint a *hatás közötti kapcsolat* jelentőségére az alábbi példát figyelembe venni:



R_1	R_2	Aktivitás.
OH	OH	0,4γ
OH	NH_2	7,5γ
OH	Br	100γ
OH	$COCH_3$	10,000γ
NH_2	NH_2	inaktiv
H	H	inaktiv





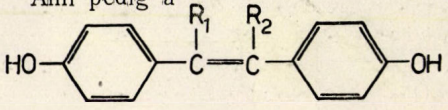


Aktivitások

	pp'	mm'	oo'
1		1/30.000	1/3.000
1		1/2.500	1/25.000
1		1/1.000	inert

Látható, hogy azok a modellek rendelkeznek a legnagyobb aktivitással, melyek ugyanazt a funkcionális csoportot (t. i. a fenolos OH-t viselik), mint a természetes alapvegyület, az ösztron. De az sem közömbös, hogy ez a funkciós csoport, mely az optimális hatáserősséget hordozza, milyen helyzetű (6):

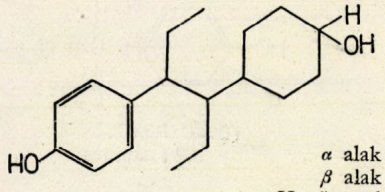
Ami pedig a



típus ese-

tében R_1 és R_2 természetét illeti, megállapítható, hogy R_1 és R_2 elég tág határok között változhatnak. A hatásban beálló változások sokkal kisebbek, mint pl. azok, melyek a OH-ok helyzetének változásával vagy különösen más csoportra való kicserélésével következnek be (7).

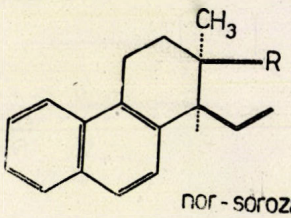
Az újabb vizsgálatok közül említésre méltók még Wilds és McCromarck (8) kísérletei, akik a mezohexösztrol egyik gyűrűjének perhidrálásával remélték, hogy — az ösztradiolhoz való nagyobb szerkezeti analógia folytán — hatásosabb vegyületekhez jutnak el.



α alak: 200 γ inaktiv
β alak: 10 γ aktiv
Hexősztrol: 10 γ aktiv

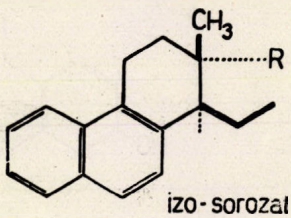
Wilds és McCromarck (9) később azt találták, hogy a β-forma ugyanolyan konfigurációjú, mint a természetes ösztradiol. Ha ezt a tényt most összevetjük Shoppee (10) azon vizsgálataival, melyek szerint a természetes ösztrogén hormonokban a C és D gyűrűk egymáshoz képest transz állásúak, akkor láthatjuk, hogy eredményes szterinmodell kutatásoknak milyen úton kell haladniok.

Az elmondottak nemcsak egy olyan egyszerű modellre vonatkoznak, mint a stilbének és származékaik, hanem komplikáltabb modellekre is érvényesek. Így tanulságos lehet az, ha az ösztrogén karbonsavakat tesszük vizsgálat tárgyává (Miescher, Wettstein, Billeter és Heer 11). Ebben az esetben több azonos síkszerkezetű vegyületnél látható, hogy a funkciós csoportnak és a térszerkezetnek az ösztronhoz képest való változása, ill. az eredeti modellhez viszonyított szigorú betartása milyen hatásbeli eltolódásokat okozhat. Az egyik ilyen sorozat a bisz-dehidrodoisynolsav-sorozat:



nor-sorozat

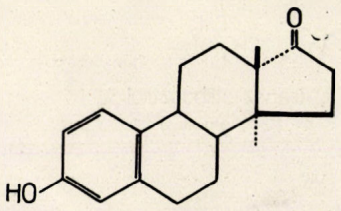
R = COOH dl : 0,1 γ
1 : 0,06 γ
d : 10 γ
R = CHO : 0,4 γ
R = CH_3 : 15 γ
R = CH_2COOH : 400 γ
R = $COCH_3$: 100 γ



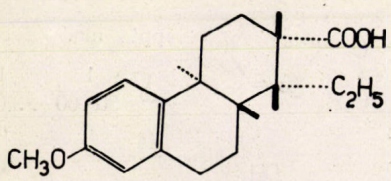
izo-sorozat

R = COOH dl : 400 γ
d : 500 γ

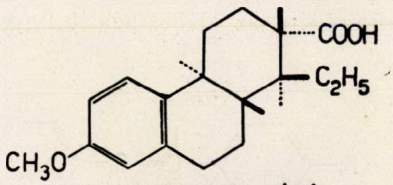
A másik jellemző sorozat szintén a Miescher és munkatársai által előállított doisynolsav sorozat. Alábbiakban az egyes sztereoformák mellett a hatásos dózisok vannak feltüntetve:



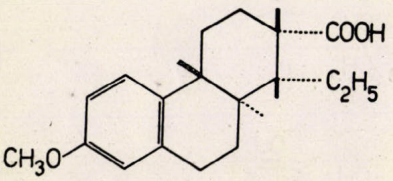
(+) ösztron 0.7 γ



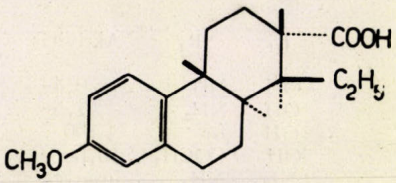
Op: 187-188° (0,05 γ)



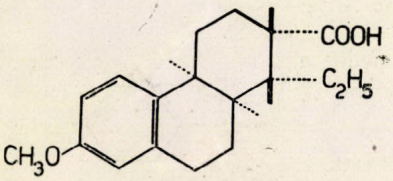
Op: 227-229° (3 γ)



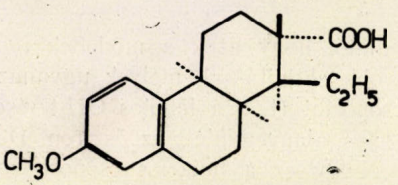
Op: 213-215° (100 γ)



nem izolálták



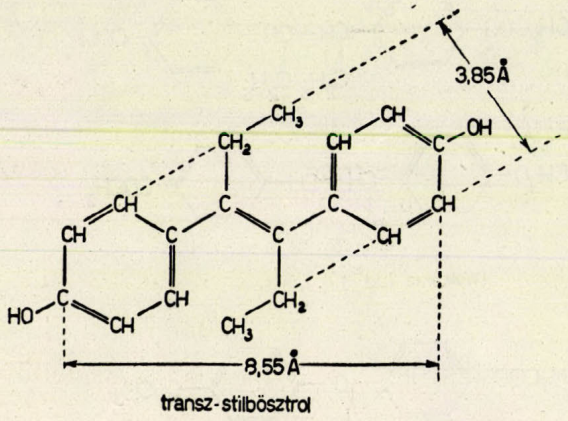
Op: 179-181° (1 γ)



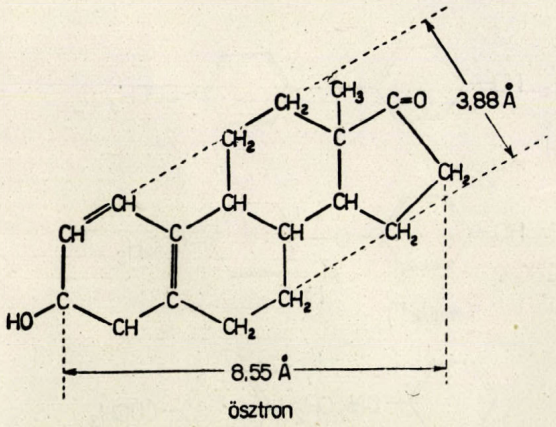
Op: 189-191° (0,05 γ)

Jól látható, hogy még ugyanolyan kémiai síkszerkezet esetében is két különböző sztereoforma között 2000-szeres hatásbeli különbség lehet.

Érdemes még megemlíteni azokat a vizsgálatokat (15, 16), melyek az ösztron, ill. a stilbénvázas modellek esetében folytak a két O távolságának a hatással való összefüggése tisztázására, valamint a két O közötti lánc természetére vonatkozólag. A két O távolsága röntgenspektroszkópiai, ill. diffrakciós vizsgálatokból jól ismert: 3.85 Å és ezt a távolságot találták a hatásos, tehát transz konfigurációjú stilbénnél is:



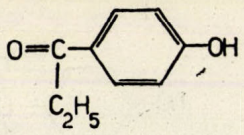
transz-stilbösztrol

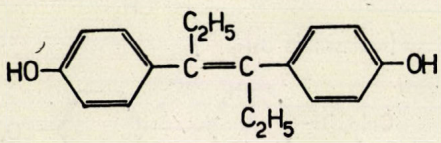


ösztron

Ami a két funkciós csoport közötti lánc természetét illeti, úgylátszik, hogy ennek a hatás hordozásában nincs döntően fontos szerepe, mert a —CH = = CH csoportnak — N = CH — vagy — N = N — csoportra való kicserélésével az ösztrogén hatás megmarad (17). Ez a módszer is irányt szolgáltathat más típusú szterinmodellek kutatásánál.

Tanulságos ezzel kapcsolatban Buu-Hoi munkájának a megemlítése (18), aki a p-oxipropiofenonnal, mint „fél-stilbénnel" kapcsolatban egy hipofizisgátló vegyületet fedezett fel. Maga a p-oxipropiofenon még nagyobb adagban sem mutat ösztrogén hatást, de különösen klinikai adatok szerint, egész különleges eredményeket ad az említett hipofizisgátló tulajdonsága. Ez szép példája annak, hogy a kémiai szerkezetnek nem merev, hanem funkcióban való szemlélete, és az ebből következő merész kezdeményezés egészen újszerű hatásokkal rendelkező vegyülethez vezethet.

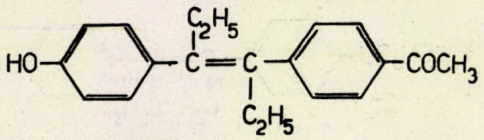




Az ösztrogénhatású természetes, valamint szintétikus vegyületek bázikus alkil-éterei a szív koszorús ereit, a koronáriákat tágító anyagok (19).

Progeszteron modellek:

A progeszteron modelljeivel kapcsolatos eddigi kutatások semmi jelentős eredményt nem hoztak. Linnel és Roushdi (20) már 1941-ben próbálkoztak különböző ketonokkal, pl. a

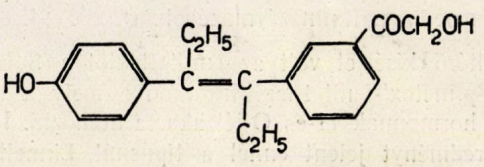


képletű stilbénszármazékkal, de az előállított vegyület nem volt hatásos. Linnell közleménye után, az utóbbi években megjelent néhány közlemény a progeszteron hatású vegyületek utáni kutatásról, de a vegyületek nem, vagy csak alig számottevő mértékben mutattak hatást. Az előállított vegyületeket az alábbi összeállításban láthatjuk: (l. 202. oldal).

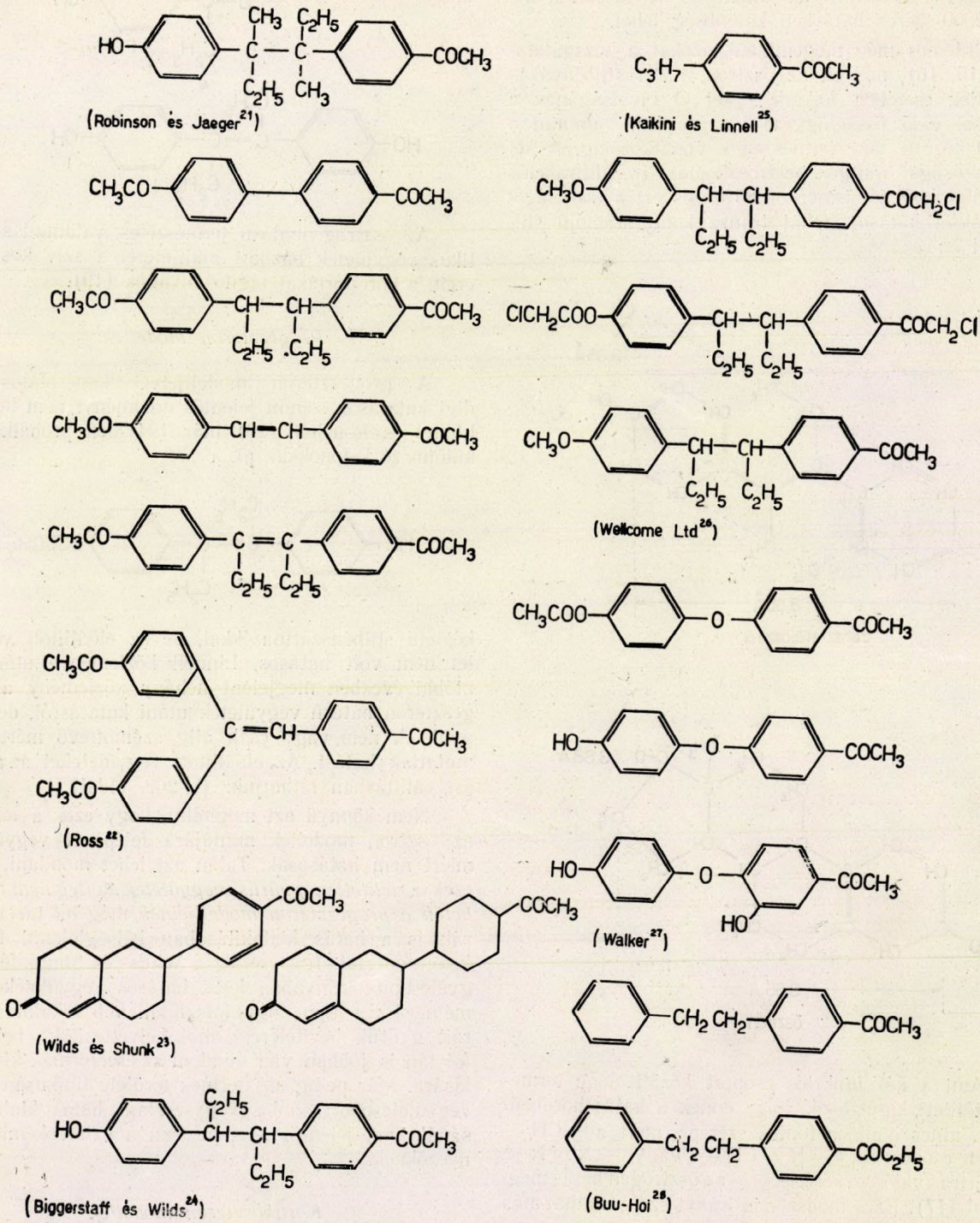
Nem könnyű azt megítélni, hogy ezek a teljesen az ösztron modellek mintájára felépített vegyületek miért nem hatásosak. Talán azt lehet mondani, hogy ezek a *telítetlen gyűrűs vegyületek elvileg nem tekinthetők a progeszteron modelljeinek,* még ha tartalmazzák is a hatás kialakításában kétségtelenül fontos keto-csoportot. Így esetleg a Wilds- és Shunk-féle vegyülettípus irányában lehet hatásos vegyületeket remélni. Ez a típus úgy látszik inkább alkalmas hidrált gyűrűk bevitelére, ahol helyettesítők belépése folytán is jobban van alkalom sztereoformák kialakulására. Már pedig a szterinek területe tipikusan olyan vegyületcsoport, ahol a gyógyszertani hatás kialakulásánál igen jelentős szerepe van a sztereokémiai tényezőknek.

Kortikoszteron modellek

Ennél a típusnál már kedvezőbb a helyzet, mint a progeszteron modelleknél, de lényegében gyógyszeresen használható vegyületet eddig nem sikerült találni. Az első kísérletek ennél a modellnél is Linelltől származnak. Első vegyülete egy stilbén-oxiacetát volt:



Progeszteron modellek



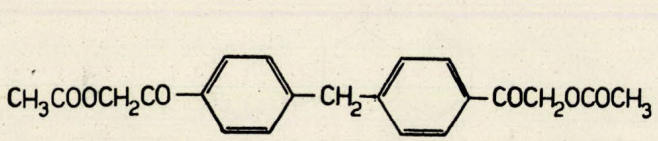
Ez a vegyület 200-szor volt kevésbbé aktív, mint a dezoxikortikoszteronacetát. Az elmult évek folyamán sikerült számos olyan vegyületet előállítani, melyek valamelyes hatást mutattak. Az előállított vegyületek nagy része oxiacetil vagy acetoxiacetil csoportokat tartalmazó különböző stilbén származék volt, kisebb részben pedig naftalinszármazékok. (l. 203—4. oldal.)

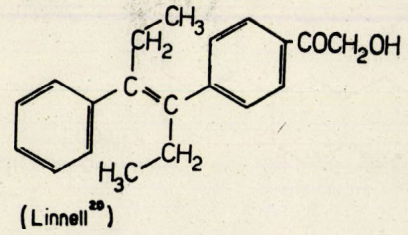
Eltérő kísérlet volt az említettektől a Satriana-féle 3-p-metoxi-fenil-4-fenil-hexanon-2, mely a természetes hormonnak 11-es O-jét akarta utánozni. Lényeges eredményt jelent ennél a típusnál Linnell legújabb vegyülete, mely hatásosságában — különböző testeken nézve — a dezoxikortikoszteronacetátot elérte.

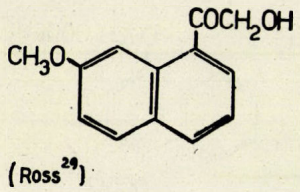
A kortinhatású modellek kutatása tehát helyes irányban halad előre. Sikeresnek azért mondható, mert az oxiacetil, ill. acetoxiacetilcsoportnak helyes alkalmazásával sikerült hatékony vegyületeket találni. Bizonyára azok a vegyületek fognak a várakozásnak megfelelni, ahol a kutatók a 17-es, de különösen a 11-C-nek β-konfigurációját, mint a hatás hordozóját, fogják figyelembe venni.

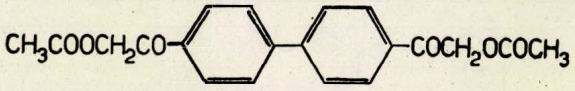
Androgén hatású hormonmodellekkel tudomásom szerint kísérletek eddig nem történtek.

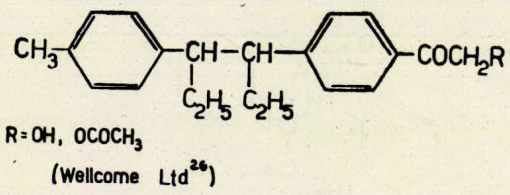
Kortikoszteron modellek.

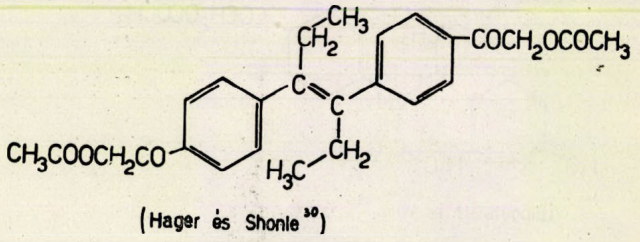






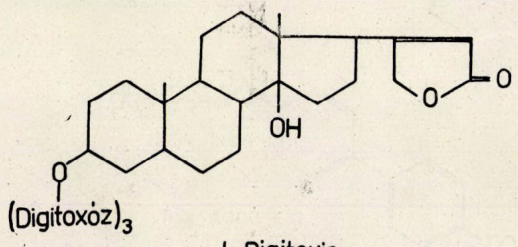




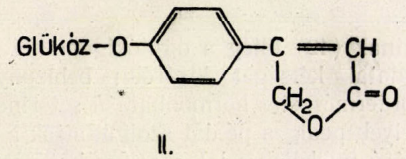


Digitálisz-modellek.

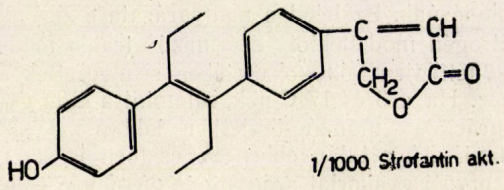
Noha felmérhetetlen jelentősége lenne egy a természetes glikozidákkal azonos értékű modellvegyületnek a szintézise, — mégis alig történtek próbálkozások ebben az irányban. A legrégibb ilyen kísérletek Ruzicka, Reichstein (36) és Elderfieldtől (37) származnak, akik úgy igyekeztek kardiotónikus hatású vegyületekhez eljutni, hogy különböző, könnyebben hozzáférhető szterinekre α β-telítettlen laktongyűrűt építettek fel. Néhány ilyen vegyület rendkívül nagy dózisban mutatott is valamelyes hatást, de ez messze elmaradt a természetes hatóanyagok mögött. Olyan kísérletekről, melyek kifejezetten digitálisz-modellekkel folytak volna, mindössze két közlemény jelent meg. Az egyik Linnell és Said-tól származik (38), akik a II. sz. vegyülettel próbálkoztak:



I. Digitoxin

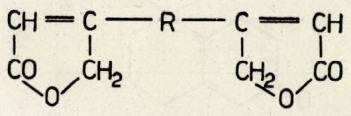


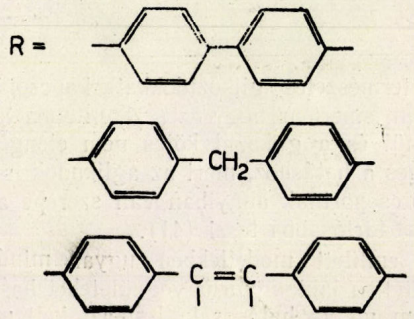
II.



III.

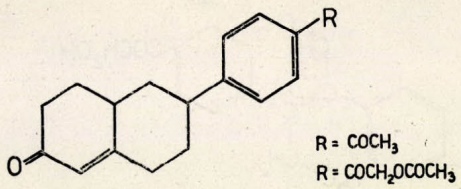
A másik próbálkozás Campbell és Hunt-tól származik (39), akik Linellel egyidőben állították elő az előbbi III-mal jelzett vegyületet és ugyanennek hidrált származékát, valamint néhány telítettlen dilaktont. Bár a vegyületek pozitív Legál-próbát adtak, hatásukról a szerzők nem tesznek említést:

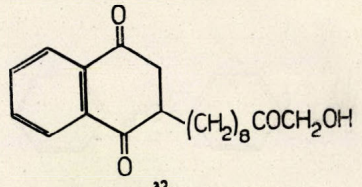




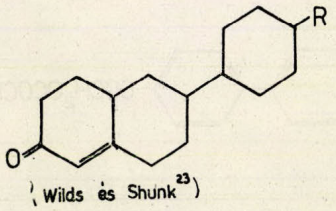
Az elmult években Giarman (40) több antibiotikus hatású laktont vizsgált meg kardiotónikus hatásra, de ezek 1—2.000-szer gyengébbek voltak, mint a strofantin.

Kortikoszteron modellek.

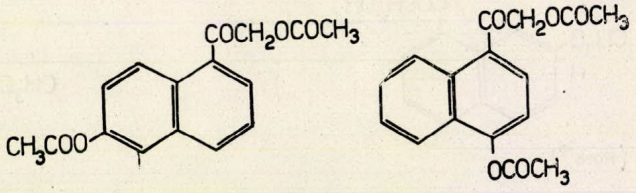




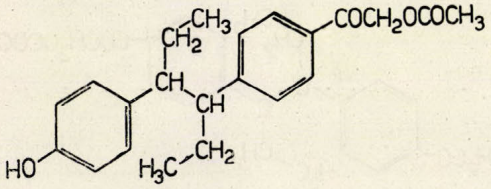
(Fieser és Turner[32])



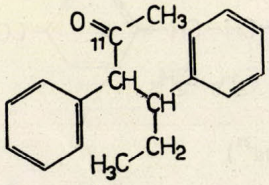
(Wilds és Shunk[23])



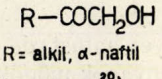
(Price és Kaplan[33])



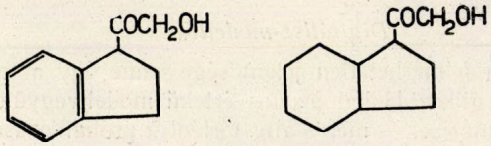
(Biggerslaff és Wilds[24])

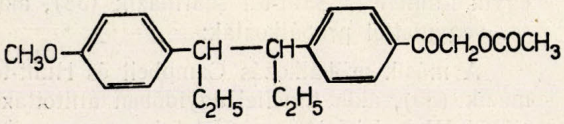


(Satriana[34])

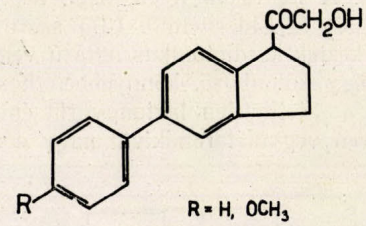


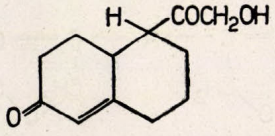
(Linnell és Roushdi[20])



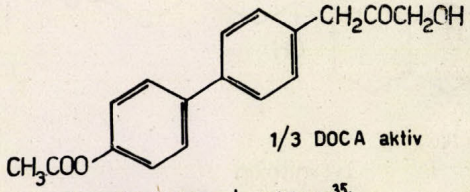


(Wellcome Ltd[26])





(Longe és Burger[31])



(Linnell, Mathieson és Williams[35])

A természetes glikozidokkal kapcsolatban már régebben ismert az, hogy az $\alpha\,\beta$-telítetlen laktongyűrű feltétlenül és a glikozid kötés nem elengedhetetlenül szükséges a hatáshoz, mert az aglikonok is hatásosak. A cukorcsoportnak annyiban van szerepe a hatásban, hogy azt tartósabbá teszi (41).

Az említett modellekben ugyan mindkét szerző a β-telítetlen laktongyűrűs vegyületeket használt, ezek még sem voltak hatásosak. Igy azt kell mondanunk, hogy nem, vagy legalábbis nem egyedül a telítetlen laktongyűrűhöz van a hatás kötve. Az utóbbi évek vizsgálatai a szterinek kutatásával kapcsolatban olyan sztereokémiai eredményekhez vezettek, melyek magyarázatot szolgáltathatnak erre a kérdésre. Reichstein és munkatársainak (42) főleg a digitoxigeninnel kapcsolatos vizsgálatai kétséget kizáróan bebizonyították, hogy a többi természetes hormonhatású szterinektől eltérőleg (melyek pedig a példát szolgáltatták a kardiotónikus hatású modellekre is) a szívre ható szterinekben — a többiektől eltérően — a C/D gyűrűk ciszkapcsolódásúak. Ez lehet a magyarázata annak, hogy az ösztrogén modellektől származó transz-modellek még $\alpha\beta$-telítetlen laktonok esetében sem vezettek eredményhez. Ha a 3 és 17 C-nek, valamint a C/D gyűrűk konfigurációját utánzó telítetlen laktonokat sikerül előállítani, akkor talán ebben az esetben is sikerülni fog az orvosi gyakorlat számára is megfelelő szintétikus kardiotónikus hatású vegyületet nyerni.

IRODALOM:

1. Cook és Dodds: Proc. Roy. Soc. Ser. B. *114* 272 (1934)
2. Dodds, Goldberg, Lawson és Robinson: Nature *141* 247 (1938)
3. Varga és Kovács: Berichte *75* 794 (1942)
4. Földi és Fodor: Berichte *74* 589 (1941)
5. Rubin és Wishinsky: J. Am. Chem. Soc.: *66* 1944 (1948)
6. Solmssen: Chem. Rev.: *37* 481 (1945)
7. Dodds, Goldberg, Lawson és Robinson: Proc. Roy. Soc. Ser. B.: *127* 140 (1939)
8. Wilds és McCromarck: J. Am. Chem. Soc.: *70* 884 (1948)
9. Wilds és McCromarck: J. Am. Chem. Soc. *70* 4127 (1948)
10. Shoppee: Nature *160* 64 (1947) és *161* 207 (1948)
11. Miescher: Chem. Rev.: *43* 367 (1948)
12. Solmssen és Wenis: J. Am. Chem. Soc.: *70* (1948)
13. Salzer: Z. physiol. Chem. *274* 39 (1942)
14. Richtzenhain: Chem. Ber. *81* 94 (1948)
15. Carlise és Crowfort: Soc. *1941* 6
16. Schueler: Science: *103* 221 (1946)
17. Keasling és Schueler: J. Am. Pharm. Ass. *39* 87 (1950)
18. Buu-Hoi: Rec. Trav. Chim.: *68* 759 (1949)
19. Cavallini és Massarani: Il farmaco: *4* 397 (1949) *6* 291 (1951)
20. Linnell és Roushdi: Quart. J. Pharm. Pharmacol.: *14* 270 (1941)
21. Jaeger és Robinson: Soc. *1941* 536
22. Ross: Soc. *1945* 536
23. Wilds és Schunk: J. Am. Chem. Soc. *72* 2388 (1950)
24. Biggerstaff és Wilds: J. Am. Chem. Soc. *71* 2132 (1949)
25. Kaikiri és Linnell: Quart. J. Pharm. Pharmacol. *20* 113 (1947)
26. Wellcome Ltd. USP 2, 376.415 (1945) CA. *39* 3633 (1945)
27. Walker: Soc. *1942* 347
28. Buu-Hoi és Royer: Bull. Soc. Chim. France: *1947* 820
29. Ross: Soc. *1945* 538
30. Hager és Shonle: J. Am. Chem. Soc. *68* 2167 (1946)
31. Long és Burger: J. org. Chem. *6* 852 (1941)
32. Fieser és Turner: J. Am. Chem. Soc. *69 2338* (1947)
33. Price és Kaplan: J. Am. Chem. Soc. *69* 2261 (1947)
34. Satriana, Loter és Baizer: J. Am. Chem. Soc. *73* 866 (1951)
35. Linnell, Mathieson és Williams: Nature *167* 237 (1951)
36. Ruzicka és Reichstein: Helv. *24* 76 (1946)
37. Elderfield: Pharm. Acta Helv. *21* 311 (1946)
38. Linnell és Said: J. Pharm. Pharmacol. *1* 148,151 (1949)
39. Campbell és Hunt: Soc. *1951* 956 960
40. Giarman: J. Pharm. Exp. Ther. *94* 233 (1948) *96* 119 (1949)
41. Reichstein: Angew. Chem. *63* 412. (1951)
42. Turner: Chem. Rev. *43* 1 (1948)

Mono, di és trimetilamin meghatározása egymás mellett

SZEKERES LÁSZLÓ*

Az ammoniumklorid és formaldehid egymásra hatásánál keletkező metilamin állandó kísérő anyaga a di- és trimetilamin.[1] Minthogy az ipari felhasználásra kerülő metilaminnál gyakran igen fontos a teljes tisztaság, a metil és társaminok meghatározása az ipart érdeklő kérdéssé lépett elő. Ez utóbbi körülmény indított arra, hogy a metil és társaminok egymás melletti meghatározásával foglalkozzam.

Az irodalom adatai szerint általában ötféle alapelv szerint lehet a metil és társaminokat egymás mellett meghatározni.

Az első csoportba tartozó eljárások azon a preparatív, szerves kémiában is jól ismert tényen alapszanak, hogy a kloroform jól oldja a di- és trimetilaminklórhidrátot, míg a metilaminklórhidrátot nem oldja.[2]

A második csoportba tartozó meghatározások az említett aminok Pt és más fémekkel képzett kettőssóinak aminokként változó oldódási készségét használják az aminkeverék komponenseinek szétválasztására.[3]

A harmadik csoportba tartozó eljárások azon a kísérleti tényen alapulnak, hogy a mono- és a dimetilamin reagál formaldehiddel, míg a trimetilamin nem reagál. A metilaminból képződő trimetil-trimetilen-triamint és a dimetilaminból képződő tetrametil-metilen-diamint, forrpont meghatározás alapján, desztillációval szétválaszthatjuk, a trimetilamin pedig változatlanul maradván, közvetlenül meghatározható.[4]

A negyedik csoportba tartozó eljárások Duvillier[5] francia kutató munkásságán alapszanak. Duvillier az aminelegyből készített száraz szulfátokat abszolut alkohollal extrahálta és az alkoholos oldatba kerülő di- és trimetilaminszulfátokból bázist készítvén, a báziselegyet oxálsav-dietilészterrel reagáltatta. Minthogy a trimetilamin oxálsav-dietilészterrel nem reagál, a három amin szétválasztása a vázolt úton megtörténik.

Végül az ötödik csoportba sorolható eljárások az aminok azon közismert reakcióin alapulnak, melyek szerint salétromossav hatására a primer aminokból térfogatosan mérhető nitrogéngáz keletkezik, a szekunder aminok ugyanezen ágenssel nitrozaminokat adnak és a tercier aminok változatlanul maradnak. A gyakorlati kivitelezés az alábbiak szerint történik: Az aminelegy alkalitásának meghatározása után a vizsgálandó anyagot salétromossavval kezelik és a keletkezett nitrogéngázt térfogatosan mérik. A folyadékelegyből a dimetil-nitrózamint vízgőzzel átdesztillálják és tömény sósavval főzve dimetilaminklórhidráttá alakítják. E sóból a dimetilamin bázis nátronlúggal felszabadítható és átdesztillálható. Az eredeti reakcióelegyből a dimetil-nitrózamin átdesztillálása után a trimetilaminbázis szintén desztilláció révén nyerhető ki és határozható meg.[6] Weber és Wilson[7] a fenti el-

* Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Intézet.

1 Org. Synth. Vol. 1.

2 Knudsen, B. *42,* 4000. Bertheaume. C. r. *150,* 1251. *151,* 146.

3 Eisenberg, B. *13,* 1669.

4 Delépine. A. Ch. (7) *8,* 444—58.

5 Duvillier, A. ch. (5) 323.

6 Meyer—Jacobson. Lehrbuch der Org. Chem. 2 aufl. Bd. I. Teil. I. 345, 370. Leipzig 1907.

7 Weber, Wilson. J. biol. Chem. *35.* 398.

járást olyképpen módosították, hogy a vízgőzdesztillációval nyert dimetil-nitrózaminból a dimetilaminbázist sósavas közegben végzett cinkporos redukcióval és azt követő nátronlúgos kezeléssel nyerték ki.

A metilamin meghatározására, vagy a metilamin meghatározására a társaminok mellett, jól bevált van Slyke[8] eljárása. Minthogy van Slyke meghatározása is a salétromossav hatására keletkező nitrogén térfogatmérésen alapszik, a metilamin meghatározását társaminok mellett az összes korszerű kombinált aminmeghatározásnál van Slyke szerint végzik és csak a di- és trimetilaminmeghatározásnál eszközöltek a különböző szerzők változtatásokat.

Ha a különféle meghatározási csoportokat végigvizsgáljuk, már elméleti megfontolások alapján is megállapíthatjuk, hogy a módszerek egyrésze preparatív jellegű. Nem lehet ugyanis arra számítani, hogy a formaldehid és mono- valamint dimetilamin között, a dietil-oxalát és dimetilamin között lefolyó reakció kvantitatív megy végbe. Ha az említett reakciók kvantitatív lefutását biztosítani tudnánk is, akkor sem kerülhetnénk el a preparatív szerves kémiából jól ismert oldódási, s a frakcionált desztillációnál fellépő veszteségeket. Nem hanyagolható el az a körülmény sem, hogy az analitikában használatos anyagmennyiségekkel frakcionált desztillációt végrehajtani igen fejlett desztillációs technikát igénylő feladat, s a művelet számos hibaforrást rejteget.

Hasonlóképpen számos hibaforrást találunk azoknál az eljárásoknál is, melyek a különféle aminsók oldhatósági viszonyainak különbözőségén alapulnak. Ezeknél a módszereknél viszonylag igen nagy oldószermennyiségekkel kell dolgozni akkor, ha a metilaminsók mellől a társaminok sóit kvantitatív ki akarjuk oldani, s ez esetben nem lehetetlen bizonyos mennyiségű metilaminsó átoldása is. (Ha az analitikában szokásos anyagmennyiségeknél nagyobb mennyiségű anyagokkal dolgozunk, akkor e hibák relatíve csökkennek, viszont ez esetben a módszerek preparatív szerves kémiai jellegűvé válnak.)

A fenti megfontolások alapján a kitűzött feladat megoldására legcélszerűbbnek a salétromsavas reakciók, illetve eljárások vizsgálata bizonyult. E módszereknél azonban két nehézség is van. Elsősorban a trimetilamin részlegesen reagál salétromossavval a következő egyenlet értelmében:

$$(CH_3)_3N + HNO_2 = (CH_3)_2N\text{-}NO + CH_3\text{-}OH$$

A keletkező dimetril-nitróz-amin, ill. ennek elbontása után keletkező dimetilamin az eredetileg jelenlévő dimetilamin értékét befolyásolja. Másodsorban a dimetilamin kiértékelése nitrózaminon keresztül két desztillációt és egy sósavas főzést vagy cinkporos redukciót igényel. E műveletek is lehetnek hibaforrások amellett, hogy hosszadalmasak is és sok munkát igényelnek.

Ezért — az irodalomban közölt eredmények figyelembevételével — olyan módszer kidolgozására törekedtem, mellyel az ipar igényeit kielégítő pontossággal meghatározhatók egymás mellett a metil és társaminok, anélkül, hogy a módszer huzamosabb időt és bonyolultabb berendezést igényelne. E módszert az alábbiakban közlöm:

Meghatározzuk az aminelegy egy aliquot részének az alkalitását (0,1 n H_2SO_4), majd egy másik aliquot részből meghatározzuk Van Slyke szerint a monometilamint. Végül egy harmadik aliquot részből meghatározzuk a trimetilamint úgy, hogy híg ecetsavas közegben a monometilamint nátriumnitrittel elbontjuk, a dimetilamin ugyanekkor nitróz-aminná alakul, s a trimetilamin tapasztalataink szerint 98—99%-ban változatlanul marad. A trimetilamint tömény nátronlúgos kezelés után a reakció elegyből ledesztilláljuk és 0,1 n kénsavban felfogjuk. Az aminelegy alkalitásának értékéből kivonjuk a savegységben kifejezett mono- és trimetilaminértékeket és a maradék a savegységben kifejezett dimetilaminértéket adja.

Minthogy — a trimetilamin kis mértékű dekomponálódása miatt — a trimetilamintartalom egy részét dimetilamin értékben fejezzük ki, a talált dimetilaminértékek 1—4%-kal magasabbak a valóságosnál. Ezért megfelelő számú kísérlet elvégzése után — kellő statisztika birtokában — gyakorlati faktort állíthatunk be a dimetilamin számításánál, ami az említett hibát kompenzálni hivatott.

A monometilamin meghatározását van Slyk előírása alapján készült, megfelelő méretű készülékben, a közismert metodikával végezzük el.

Irányadó szempont a trimetilamin meghatározásánál az, hogy megakadályozzuk a trimetilamin — salétromossav hatására történő — részleges dekompozicióját. A meghatározás e részét a következő képpen végezzük el: Egy 300 ml-es főzőpohárba 30 ml vizet teszünk és hozzáadunk a titrálásra alkalmas higításban lévő aminelegyből 30—50 ml-t, tömény nátriumnitritoldatot (5 ml) és 15 ml jégecetet. Az elegyet vízfürdőn 15 percig óvatosan melegítjük, majd átmossuk Kjeldahl készülékbe és koncentrált lúggal meglúgosítva a trimetilamint 0,1 n kénsavba desztilláljuk.

A közölt vizsgálatoknál mono-, di- és trimetilaminból törzsoldatokat készítettem és ezekből kipipettázva végeztem a vizsgálatokat. A módszer kívánatos fejlesztése esetén olyan aminkeverékeket szándékozom a vizsgálatok céljaira felhasználni, melyek ammoniát is tartalmaznak, mert az ammoniumklorid és formaldehidből készülő metilamin-klorhidrát kísérő anyagai között az át nem alakult ammonium-kloridot mindig megtalálhatjuk, s az ammonia higanyoxidos eltávolítása nem mindig szolgáltat megbízható eredményeket. Azon kísérletekről, melyek az ammonia meghatározását — metil és társaminok mellett — hivatottak vizsgálni, egy későbbi dolgozatban óhajtok beszámolni.

A közölt vizsgálatokhoz az alábbi összetételű törzsoldatokat használtam:

Metilamin oldat 1000 ml = 6,74 g $CH_3 - NH_2$

Dimetilamin oldat 1000 ml = 7,17 g $(CH_3)_2NH$

Trimetilamin oldat 1000 ml = 9,04 g $(CH_3)_3N$.

A vizsgálatok eredményeit a mellékelt táblázat tünteti fel.

[8] D. D. van Slyke. J. of. biol. Chem. *9*. 195. *23*. 407. Pregl, Roth. Quantitative organische Mikroanalyse, 6. aufl. Wien, Springer Verlag. 1949. S. 211.

Bemért						Az amin elegy 0.5 n H_2SO_4 fogyasztása ml	$(CH_3)_3$ N 0.1 n H_2SO_4 fogyasztása ml	CH_3—NH_2 oxidációjából származó N_2 gáz ml (0°=t. 760 Hg mm = p)	Talált					
CH_3—NH_2 törzsoldat		$(CH_3)_2$ NH törzsoldat		$(CH_3)_3$ N törzsoldat					CH_3—NH_2		$(CH_3)_2$ NH		$(CH_3)_3$ N	
ml	g	ml	g	ml	g				g	%	g	%	g	%
10	0,0674	10	0,0717	10	0,0904	10,60	15,22	48,10	0,0665	98,72	0,07344	102,40	0,08980	99,34
20	0,1348	10	0,0717	10	0,0904	14,95	15,18	96,00	0,1329	98,50	0,07515	104,82	0,08956	99,07
10	0,0674	20	0,1434	10	0,0904	13,75	15,25	48,20	0,06668	98,93	0,1461	101,90	0,08997	99,53
10	0,0674	10	0,0717	20	0,1808	13,60	30,50	48,20	0,06667	98,93	0,07195	103,50	0,01799	99,53
20	0,1348	20	0,1434	10	0,0904	18,10	15,25	96,40	0,13335	98,92	0,1450	101,10	0,08997	99,53
10	0,0674	20	0,1434	20	0,1808	16,85	30,45	48,10	0,06654	98,72	0,1455	101,15	0,17965	99,37
20	0,1348	10	0,0717	20	0,1808	18,00	30,50	96,30	0,1332	98,82	0,07438	103,75	0,1799	99,53

Összefoglalás. A mono-, di- és trimetilamin meghatározását egymás mellett három párhuzamos vizsgálattal végezzük el. Elsősorban meghatározzuk az amin-elegy alkalitását, másodsorban van Slyke szerint meghatározzuk a monometilamint, s végül egy harmadik aliquot részben, ecetsavas közegben, enyhe kísérleti körülmények között — $NaNO_2$ segítségével — a monometilamint metanollá, a dimetilamint dimetil-nitrozaminná alakítjuk, s az elegyet meglúgosítva átdesztilláljuk a változatlan trimetilamint; ez utóbbit acidimetriásan mérjük. A dimetilamin értékét közvetve számíthatjuk ki az összes alkalitás, valamint a mono- és trimetilamin értékéből.

Ezúton is köszönetet mondok Fülöp József tudományosmunkaerő kartársnak a kísérletek folyamán nyujtott állandó, értékes technikai segítségéért.

A dolomit-feldolgozás hazai lehetőségeinek kérdése

BÁLINT ISTVÁN

Magyarország importja iparilag előállított magnéziumvegyületekben jelenleg több millió forintot tesz ki. A magnéziumvegyületeket természetes magnezitből állítják elő azokban az országokban, amelyek ilyen lelőhelyekkel rendelkeznek. De a természetes magnezitelőfordulások bár területileg nagyok, azonban ritkák és a legtöbb államban kiaknázható természetes magnezitelőfordulások nincsenek. Nagy kiterjedésű természetes előfordulások vannak a Szovjetunió, Ausztria, Csehszlovákia és Görögország területén.

A világ magnezittermelésében 1931-ig Ausztria vezetett, azóta az első ötéves terv folyamán a Szovjetunió került a világ termelői országainak élére.

A világ magnezit termelése 1000 tonnákban 1927—1934 év között

	Szovjet-Unió	Ausztria	Csehszlovákia	Görögország
1927.	106	356	84	84
1928.	120	310	87	104
1929.	133	438	101	84
1930.	152	304	71	68
1931.	246	179	39	49
1932.	334	134	34	45
1933.	368	164	40	45
1934.	482	258	23	51

A magnezitből ipari fontosságuk sorrendjében a következő termékeket állítják elő: szinter magnezit, kausztikus magnezit, magnéziumklorid, magnézium szulfát, továbbá vegytiszta és gyógyászati célokra szolgáló magnézium-készítmények. Az első helyen említett *szinter magnezit* a legfontosabb. Tűzálló-anyag (döngölő massza) és tűzálló tégla készül belőle, melyet mintegy 2600° C körüli olvadáspontja és 2000° C feletti lágyulása kiválóan alkalmassá tesz acélkemencék belső falazatának készítésére. Anyaga magnéziumoxid. Magnezitből, melynek anyaga magnéziumkarbonát, égetés által készül, épúgy, mint a mészkőből az égetett mész, a kalciumoxid. Mikép az égetett mész víz hatására, vagy akár a levegőben levő vízgőz hatására kalciumhidroxiddá alakul, úgy az égetett magnezit is hasonló körülmények között hidratizálódik. Minél magasabb hőmérsékleten történik a magnezit égetése, annál kevésbbé lesz hajlamos hidratizálódásra, illetve annál lassabban hidratizálódik. 1600° C körül a magnéziumoxid zsugorodik és hidratizálódási tulajdonságát elveszti. Hogy vízfelvétel, ami alak- és szilárdságváltozással jár, később ne következzen be, a tűzálló anyag céljaira készülő magnezitet, a szinter magnezitet 1600° C körül égetik.

A magnéziumoxidnak ezen a hőmérsékleten bekövetkező zsugorodása (szinterolása) elengedhetetlen feltétele a tűzállóanyag céljaira való felhasználhatóságnak. Az 1600 C fokon bekövetkező zsugorodás nem minden magnezit-kőzetnek tulajdonsága, vannak magnezit-kőzetek, amelyekből égetett magnéziumoxid ezen a hőmérsékleten nem zsugorodik. A kristályos magnezit-kőzetből égetett MgO zsugorodik, a tömör-magnezit-kőzetből égetett nem. A tömör magnezit-kőzet tisztább és éppen a kristályos magnezit-kőzet egyéb alkatrészeinek, főkép a vastartalomnak tulajdo-

nítható a zsugorodási hajlam. A tömör magnezit-előfordulások ritkábbak.

A kétféle típusú magnezit-kőzet összetétele az alanti összeállításból látható.

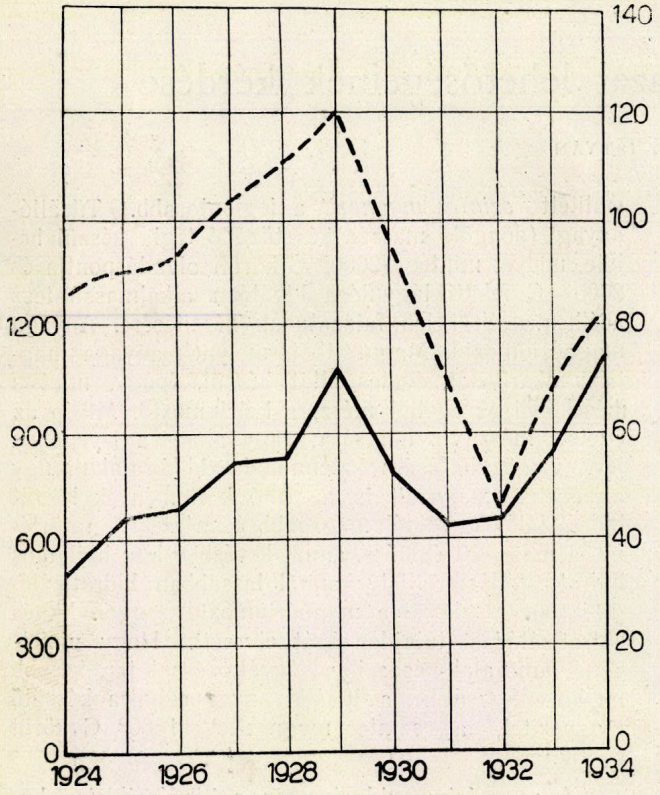
Kristályos magnezit

	MgO %	CO_2 %	CaO %	FeO %	Al_2O_3 %	MnO %	SiO_2 %
Zillertál-i	40,40	47,56	1,23	9,09	—	—	0,48
Radenthein-i	43,10	50,65	0,75	2,45	1,05	—	1,85
Veitsch-i	43,65	50,20	1,05	4·20	nyom	0,25	0,65

Tömör magnezit

	MgO %	CO_2 %	CaO %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	MnO %	SiO_2 %
Euböa-i	46,10	50,35	1,39	0,45	0,70	—	0,20
Kraubath-i	48,11	50,87	—	—	—	—	0,21

A világ magnezittermelésének tekintélyes részét, kb. 65%-át az acélgyártás céljaira használják fel, mint szintermagnezitet. A szoros összefüggés, ami az acélgyártás és a magnezittermelés között van, szemléltetően kitűnik az alanti ábrából:



Szaggatott vonal acélgyártás,
Kihúzott vonal magnezittermelés.

Alacsonyabb hőmérsékleten, 700—900° C között, szokták a kausztikus magnezitet égetni. Anyaga szintén magnéziumhidroxid, mely az alacsony hőmérsékleten történt égetés következtében aktív. Magnezitpadló, magnezitcement, könnyű épületeknek hőszigetelő anyag és magnéziumsók előállítására használják. A Budapesti Kénsavgyár ezen anyagból állítja elő keserűsó és klórmagnézium gyártmányait.

Több ipari állam, magnezit-kőzetben való szegénységének következtében, rátért egyéb magnéziumot tartalmazó kőzetek, illetve más magnéziumtartalmú előfordulásokból való magnéziumvegyületek, elsősorban magnéziumoxid termelésére.

A dolomit kémiai feldolgozásával szemben hazánkban többnyire az a vélemény, hogy a dolomit, mint a magnéziumvegyületek nyersanyaga, legfeljebb vegytiszta magnéziumsók, esetleg a kausztikus magnezit szükségletet elégítheti ki, de nem felel meg a szintermagnezit céljaira. Ez a nézet azonban téves. Erre mutatnak az irodalmi adatok,[1] melyekből kitűnik, hogy mind a természetben található tiszta tömör, pl. a görög magnezitből, mind a mesterségesen előállított magnezitből jó minőségű szinter (zsugorított) magnezit állítható elő és pedig úgy tűzálló-anyag, mint tűzálló tégla.

Erre mutat továbbá az a tény, hogy Anglia szükségletének 90%-át mesterségesen előállított magnezitből fedezi, az Amerikai Egyesült Államok pedig azóta növekedő termeléssel 1945-ben 40%-át fedezte. A Szovjetunió, mint a természetes kőzetből legtöbbet termelő állam, természetszerűleg nem foglalkozik mesterséges magnezit ipari előállításával. A mesterséges magnéziumoxidnak ez a nagymértékű ipari termelése az említett országokban, cáfolata egyúttal a dolomit-feldolgozással szemben hangoztatott annak az ellenvetésnek, hogy a kémiai műveletek során előállított magnezit drága és nem veheti fel a versenyt a külföldről — bár valuta ellenében — importált magnezittel.

Mesterséges magnezitet többféle nyersanyagból állítanak elő. Így a tengerparttal rendelkező országok tengervízből, a kálisóbányákkal rendelkező országok a kálisó-feldolgozás véglúgjaiból, a legtöbb helyen dolomitból, illetőleg tengervízből, vagy véglúgokból dolomit felhasználásával. Ezen anyagok közül hazánkban csak dolomit áll rendelkezésre.

A dolomit, mely tudvalevően a kalciumkarbonátnak és a magnéziumkarbonátnak kettős sója, Magyarországon igen elterjedt hegységeket alkot. Az ország egész területén fellelhető és előfordulásaiból könnyen, felszíni fejtés útján, tisztán termelhető ki. Tisztasága kőzeteknél szinte ritkaságszámba megy. Magyarországon a magnéziumvegyületek előállítására a dolomitot kell tekintenünk a legracionálisabban és leggazdaságosabban felhasználható nyersanyagnak.

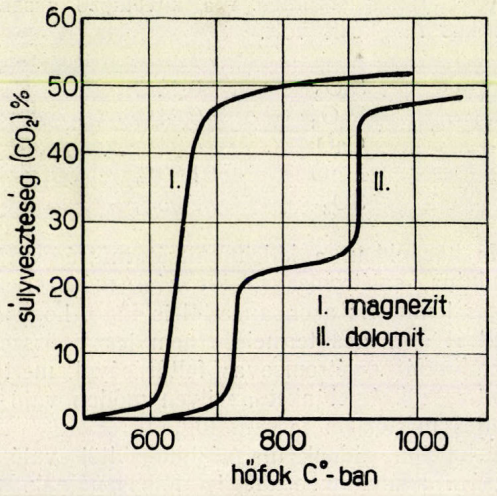
Hazai dolomitjaink tisztasága kitűnik két magyarországi dolomit elemzési adataiból:

Pilisvörösvári dolomit:		*Iskaszentgyörgyi dolomit:*	
$CaCO_3$	56.1%	$CaCO_3$	57.1%
$MgCO_3$	42.7%	$MgCO_3$	40.9%
R_2O_3	0.3%	R_2O_3	0.5%
SiO_2	0.2%	SiO_2	0.3%
$CaSO_4$	0.7%		

A dolomit $CaCO_3$ tartalma a stöchiometrikusnál többnyire nagyobb szokott lenni. A nyersdolomit kémiai anyagokkal szemben meglehetősen ellenálló. Higított savakban hidegen igen nehezen oldódik, forró savakkal azonban könnyen oldatba vihető. Kémiai feldolgozás előtt a dolomitot égetni szokták. Az égetés rendesen ugyanolyan módon történik, mint

a mészégetés. Alacsony hőmérséklet mellett a dolomitban levő $MgCO_3$ alakul át magnéziumoxiddá, míg a $CaCO_3$ legnagyobbrészt változatlan marad. Ezt az égetési módot félig égetésnek nevezzük és kb. 700° C az a hőmérséklet, melyet az ilyen égetés megkíván. Ha a dolomitot magasabb hőmérsékleten tovább égetjük, éspedig a mészégetés hőfokához hasonlóan 1100° C-on, akkor a dolomit teljes mértékben CaO és MgO-keverékké alakul át.

A magnezit és dolomit égetésénél való viselkedését az alanti ábrából látjuk:



A dolomit kémiai passzivitását kettős-só jellege okozza és amennyiben kettős só jellegét megszüntetjük, a dolomit kémiailag aktívvá válik. A kettős kötés meglazítására alkalmas, mint már előbb említettük, a magas hőmérsékletre való felhevítés. Lehetséges továbbá nedves úton való megszüntetése savakkal, amikor is a kalcium, mint kalcium-ion és a magnézium, mint magnézium-ion megy oldatba; az oldatból történik azután a magnéziumnak a kalciumtól való elkülönítése. Ez a művelet azonban olyan költséges, hogy hazánkban MgO ipari előállítására nem jöhet tekintetbe. Vegyszer fogyasztás nélküli nedves feltárásra jelenleg a Budapesti Kénsavgyárban folynak kisüzemi kísérletek.

Az irodalomból kétféle eljárás ismeretes, amely nyers dolomitból közvetlenül magnéziumvegyületeket állít elő. Az egyik porított dolomitot vízzel feliszapolva, annak magnéziumtartalmát közönséges hőmérsékleten, magas nyomású szénsavval mint magnézium hidrokarbonátot viszi oldatba. A másik magas, 260° C körüli hőmérsékleten klormagnézium oldat és magas nyomású szénsav együttes hatásának teszi ki a dolomitot, amikor is vízmentes magnéziumkarbonát keletkezik, a dolomit kalciumtartalma pedig mint kalciumklorid oldatba megy át. A két irodalomban említett eljárás jelentőségét csökkenti, hogy ezeket a gyakorlatban nem sikerült keresztülvinni.

Az égetett dolomitból a legtöbb eljárás nem teljesen tiszta MgO előállítását célozza, hanem a magnéziumoxid dúsítását oly mértékben, hogy az adott célra megfelelő legyen. A MgO dúsításának elérésére a kémiai eljárások mellett, ajánlanak mechanikus, úgymint iszapolási, szitálási, flotálási műveleteket is. Az egyik ilyen eljárás dolomit kiégetése magas hőmérsékleten, mikoris a keletkező kalciumoxid könnyen hidratizálódik, a magnéziumoxid nem. A továbbiakban az ily módon égetett dolomitot feliszapolja, és a keletkező kalciumhidroxidot átszitálással távolítja el.[2] Más eljárás szerint dolomitot félig égetnek és a magnéziumoxidot flotációval választják el.[3] Vagy dolomitot tökéletesen kiégetünk és vízzel hidratizáljuk, a kalciumhidroxidot leiszapoljuk.[4] További módszer dolomitot félig égetünk és a keletkezett magnéziumoxidot hidroxiddá, vagy bázikus karbonáttá alakítjuk át és ezt a kalciumkarbonáttól szélszitával választjuk el.[5]

A mechanikai elválasztási eljárások iparilag sehol sincsenek megvalósítva.

Az égetett dolomit magnézium és kalciumtartalmának elválasztására ajánlott kémiai eljárások főképen az alábbiakban felsorolt kémiai folyamatokon alapulnak.

Magnéziumklorid oldatából feliszapolt égetett mésszel (oltott mésszel) magnéziumhidroxid választható le a következő egyenlet szerint:

$$MgCl_2\ aqu + Ca(OH)_2 = CaCl_2\ aqu + Mg(OH)_2 \qquad 1,$$

vagy égetett dolomit felhasználásával:

$$MgCl_2\ aqu + CaO + MgO = CaCl_2\ aqu + 2\,Mg(OH)_2 \qquad 1a,$$

Ez a viselkedése azon alapul, hogy a magnéziumhidroxid kb. 1000-szerte rosszabbul oldódik vízben, mint a kalciumhidroxid.

A magnéziumkarbonát éspedig a magnéziumkarbonátnak a 3 kristályvizes ($MgCO_3 3H_2O$) módosulata kalciumklorid oldatából kalciumkarbonátot választ le és magnéziumklorid megy oldatba a következő egyenletek szerint:

$$CaCl_2\ aqu + MgCO_3\ 3H_2O = MgCl_2 + CaCO_3 \qquad 2,$$

vagy

$$CaCl_2\ aqu + Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCl_2\ aqu + CaCO_3 \qquad 3,$$

az egyenlet azt mondja, hogy ha magnesiumhidroxidot kalciumklorid oldatában feliszapolunk és szénsavat vezetünk a rendszerbe, magnéziumklorid oldat keletkezik és kalciumkarbonát válik ki csapadék formájában. Ha magnéziumhidroxid helyett égetett dolomitot (kalciumoxid és magnéziumoxid keverékét) használjuk, akkor a vízben bekövetkező hidratizálódás után a

$$CaCl_2\ aqu + MgO + CaCO_3 + 2\,CO_2 = Mg(HCO_3)_2\ aqu + CaCO_3 \qquad 3a.$$

egyenlet értelmében történik az átalakulás.

Félig égetett dolomit a következő:

$$CaCl_2 + MgO + CaCO_3 + CO_2 + aqu = MgCl_2 + 2\,CaCO_3 + aqu. \qquad 3b,$$

egyenlet értelmében reagál. Ez a viselkedés azon alapszik, hogy a magnéziumkarbonát kb. 10-szer olyan jól oldódik, mint a kalciumkarbonát. Sokkal nagyobb az oldékonyság közötti különbség, ha szénsavtartalmú oldattal dolgozunk, amikor lehetőség van a magnéziumhidrokarbonát keletkezésére, mert a magnéziumhidrokarbonát több, mint 100-szor olyan jól oldódik, mint a kalciumhidrokarbonát, tehát a 3. egyenletek értelmében történő konvertálásnál célszerű szénsav felesleget használni.

A magnéziumkarbonát szénsavtartalmú vízben közepesen oldódik, így 1 atm. szénsavnyomáson 1 liter vízben 13 g MgO (mint magnéziumhidrokarbonát) van, 3 atm. szénsavnyomásnál 18 g és 6 atm. nyomásnál 24 g MgO. Ezek az adatok 12° C-ra vonatkoznak. A jobb oldékonyság magnéziumhidrokarbonát keletkezésére vezethető visza. Égetett dolomit alkalmazása esetén a következő egyenlet szerint folyik le a kémiai folyamat:

$$CaO + MgO + 3CO_2 + aqu. = Mg(HCO_3)_2\ aqu + CaCO_3 \qquad 4,$$

vagy félig égetett dolomit felhasználása esetén

$$CaCO_3 + MgO + 2\ CO_2 + aqu. = 2\,Mg(HCO_3)_2\ aqu + CaCO_3 \qquad 4a.$$

A magnéziumhidrokarbonát oldatok forralásra széndioxid távozásával bázisos magnéziumkarbonát kiválása közben, elbomlanak.

A magnéziumhidrokarbonát alkáli karbonátokkal és ammóniumkarbonátokkal kettős sókat képez, amelyek jobban oldódnak, mint a magnéziumhidrokarbonát. Ezen oldatok forralásánál is bázisos magnéziumkarbonát válik ki.

Magnéziumklorid oldata autoklávban, magas hőmérsékleten, kalciumkarbonáttal és szénsav bevezetésével, vízmentes magnéziumkarbonát keletkezése közben, kalciumklorid oldatává alakul át a következő egyenlet szerint:

$$MgCl_2\ aqu + CaCO_3 = CaCl_2\ aqu + MgCO_3 \qquad 5,$$

Ez a viselkedés azon alapul, hogy a vízmentes magnéziumkarbonát a kalciumkarbonátnál rosszabbul oldódik.

Az 1. és 1/a. egyenletben kifejezett kémiai átalakulások mint már említettük, azon alapulnak, hogy a kalciumhidroxid vízben sokkal jobban oldódik, mint a magnéziumhidroxid.

A két hidroxid oldékonyságának ez a nagymértékű eltérése számos eljárásnak képezi alapját.

Legegyszerűbbnek látszik az égetett dolomitnak vízzel kalcium- és magnézium-hidroxiddá való átalakítása és a kalciumhidroxidnak vízzel való kioldása. A magnéziumhidroxid mint oldhatatlan csapadék marad vissza.[6]

Vannak eljárások, melyek a kalciumoxidot olyan vegyület formájában viszik oldatba, melyek vízben a kalciumhidroxidnál jobban oldhatók. Ilyen a cukoroldatokkal való CaO kivonása[7] kalciumszaharát formájában. Ilyen hatású továbbá a fenol és hasonló organikus anyagok vizes oldata is.[8] A kalciumszaharátból a cukrot, illetve kalciumfenolátból a fenolt szénsav bevezetésével regeneráljuk és így újból kalciumoxid kivonására lesz felhasználható.

Égetett dolomit kalciumoxid tartalma megfelelő mennyiségű savval oldatba vihető, míg a magnéziumoxid tartalma változatlan marad.

Ezek közül gyakorlati megvalósításra annak van esélye, amely a dolomit kalcium tartalmát salétromsavval vonja ki és mint kalciumnitrátot viszi oldatba. Ezt a kalciumnitrátot műtrágyának dolgozzák fel.[9]

Sósavas és kénsavas kivonási eljárásokat csak vegytiszta készítmények előállítására alkalmaztak. Az említett eljárások közül a Budapesti Kénsavgyárban kísérletek folytak égetett dolomit kalciumoxid tartalmának sósavval való kivonására.

A kísérletek eredménye a következő összetételű kausztikus magnézit volt.

SiO_2	0,48%
R_2O_3	0,64%
CaO	4,94%
MgO	91,89%
SO_3	2,05%

Ha hazánkban a kalciumnitrát műtrágyagyártás megindulna, salétromsavas kivonási módszer is lehetséges lenne. Ez azonban attól is függ, hogy a kalciumnitrát esetleges termelése nem lesz-e összekötve a nyersfoszfát salétromsavas feltárásával, mert kalciumnitrátszükségletünket az ilyen módon való gyártás teljes mértékben fedezni fogja.

A kalciumoxidnak magnéziumoxidtól való elválasztására ammóniumsókat is felhasználnak. Ezek ugyanolyan megítélés alá esnek, mint a savas eljárások, tehát Magyarországon számba nem jöhetnek.

Kalciumoxid és magnéziumoxid elválasztására felhasználják még a kénhidrogént is, amelynek savanyú kalciumsója, a kalciumbiszulfid kitűnően oldódik. Ha égetett és vízzel feliszapolt dolomit-tejbe kénhidrogént vezetnek be, a kalciumhidroxid oldatba megy és a csapadékban levő magnéziumhidroxidtól elválasztható. Ezt az eljárást szintén nagyiparilag is keresztülvitték és az így előállítható magnéziumhidroxidból tűzálló anyagot készítenek.

Az 1. egyenlet szerint az égetett mész, illetve oltott mész klórmagnéziumoldatból $Mg(OH)_2$-t választ le.

A leváló $Mg(OH)_2$ csapadék kocsonyásan válik ki, úgy, hogy a szűrésnél bizonyos technikai nehézségek mutatkoznak. Nehezen szűrhető a tengervízből, valamint a klórmagnézium véglúgokból előállított magnéziumhidroxid is. Ezen nehézségek leküzdésével igen sok kutató foglalkozott. A szűrhetőség emelésével növekszik a klórtartalomtól való kimosás lehetősége is, ami azért fontos, mert a magnéziumhidroxidból készült szintermagnezit használhatóságát a klórtartalom károsan befolyásolja.

Az 1a. egyenlet szerint: Klórmagnéziumoldat megbontására égetett mész helyett égetett dolomitot használunk. Az égetett dolomit kalciumoxid tartalma hasonló hatást fejt ki, mint mikor oltottmeszet alkalmaztunk. Ebben az esetben az égetett dolomit magnéziumoxid tartalma még annak mésztartalmával sztöhiometrikusan egyenértékű magnéziumhidroxiddal dúsul. Ha magnéziumklorid helyett magnéziumszulfát oldatot használunk, akkor a mész szintén levá-

laszt magnéziumhidroxidot, azonban ilyen esetben a leváló magnéziumhidroxid a szintén nehezen oldható és szintén a csapadékba kerülő gipsszel lesz szennyezve. Híg magnéziumszulfát oldatokból (pl. tengervízből) azonban, amelyek nem tartalmaznak több szulfát-iont, mint amennyi a kalciumszulfát oldékonyságának megfelel, a magnéziumhidroxid kalciumszulfát szennyeződéstől mentesen is előállítható.

A fentieket gyakorlatilag a kálisótelepek bányatermékeinek feldolgozásánál keletkezett véglúgok, valamint tengervíz feldolgozásánál hasznosítják. Angliában és az Amerikai Egyesült Államokban sok telep termel a fent ismertetett elvek szerint magnéziumoxidot. Németország a kálitelepek véglúgjaiból égetett dolomit felhasználásával szintén termel ilyen módon[10] magnéziumoxidot.

A szűrési nehézségek leküzdésére vonatkoznak a következő javaslatok:

A Harb. Chemische Werke[11] azt ajánlja, hogy a dolomit égetése olyan hőmérsékleten történjék, mely égetési hőmérséklet a keletkezett magnéziumoxid vízzel szemben való aktivitását lecsökkenti, de kalciumoxid tartalma még könnyen oltott mésszé alakul át. Ha ilyen égetett dolomitot használunk fel a magnéziumkloridból való leválasztáshoz, akkor a keletkezett magnéziumhidroxid magnéziumoxid keverék szűrhetővé válik.

Másik javaslat szerint bórsav jelenlétében szűrhető $Mg(OH)_2$ válik ki[12] Klöckner Werke A. G. javaslata szerint ammóniumsók jelenlétében szűrhető $Mg(OH)_2$ keletkezik.[13]

Az eddig felsorolt eljárások, melyek közül legfontosabbak a legutóbb tárgyaltak — a sóoldatok felhasználásával történők, — az égetett dolomit kalciumtartalmát viszik oldatba, míg annak magnéziumtartalma mint magnéziumoxid, illetve hidroxid visszamarad. A két termék egymástól szűréssel választható el.

A dolomit feldolgozására ajánlott eljárások egy másik csoportja azon alapszik, hogy a magnéziumkarbonát és hidrokarbonát lényegesen jobban oldódik, mint a megfelelő kalciumkarbonát-sók. A dolomit feldolgozásánál ezt a körülményt felhasználva a dolomit magnéziumtartalmát viszik oldatba és a dolomit kalciumtartalmát oldhatatlan kalciumkarbonáttá alakítják át. Ezen eljárások alapelve a 2. és 3. kémiai egyenletekben vannak lefektetve. Tekintettel arra, hogy a dolomit kalciumtartalmát mint kalciumkarbonátot választják el magnéziumtartalmától, ezek az eljárások félig égetett dolomitból is kiindulhatnak.

Az egyik legrégebbi eljárás az ú. n. Pattinson-féle,[14] több mint 100 éves. Az égetett dolomitból vizes szuszpenzióba szénsav bevezetésével magnéziumhidrokarbonát oldatot állítanak elő, a leszűrt oldatot felforralás által oldhatatlan bázisos magnéziumkarbonáttá alakítják át. Ez az anyag kiindulási alapul szolgálhat egyéb magnéziumvegyület előállítására. Ennek az eljárásnak az a hátránya, hogy nagy folyadékmennyiséggel dolgozik, így 1 kg magnéziumoxid előállításához kb. 100 kg folyadékot kell megmozgatni és felforralni.

Az eljárás továbbfejlesztése iparilag kihasználható mértékben a Hambloch-Gelleri eljárás, mely azon alapszik, hogy alkali karbonátok, vagy ammóniumkarbonátok jelenlétében a magnéziumkarbonát oldékonysága növekszik, ami által a fentebb említett hátrány, nevezetesen a nagy folyadékmennyiség mozgatása és felforralása, kisebb mértékű lesz. A javított Pattinson-Hambloch-Gelleri eljárás szerint Rhein. Westf. Kaliwerken Dornapban kísérleti telepet állított fel, amely elég jó technikai eredménnyel dolgozott és naponta 800 kg magnéziumoxidot termelt. Nehézséget okozott a reakciós tornyok eltömődése erős kristálykéreg-képződés folytán, valamint a szűrőkendők eldugulása és gyors elhasználódása. Arra, hogy a kísérleti üzem kálium-nátrium vagy ammóniumkarbonáttal dolgozott-e, adat nincs. A kísérleti üzem eredményeiből az eljárás gazdaságossága kedvezően ítélhető meg, kalkuláció azonban nem áll rendelkezésre.

A Pattinson eljárás tovább fejlesztését célozza Obuchow, Lapin, Telescevszkij, Szmirnov szovjet kutatók ajánlata, kik a folyamat alatt keletkező magnéziumhidrokarbonát oldatnak forralással történő kezelése helyett — elektrolizálását javasolják, mikor is a katódon $Mg(OH)_2$ válik ki.[15]

Egy másik szovjet kutató Seljagin a szénsavas kezelést organikus szulfósavak jelenlétében végezteti el.[16]

A Maison Camnis Duchemin S. A. a magnéziumhidrokarbonát oldatot forralás helyett $Mg(OH)_2$-al hidegen kezeli és így választja le a bázisos magnéziumkarbonátot.[17] Ilyenféle megoldás van F. S. Joung szabadalmában.[18]

Az eredeti Pattinson eljárást főleg gyógyászati magnéziumkarbonát és magnéziumoxid előállítására használják. A bázisos magnéziumkarbonátból hőszigetelő anyagokat is nagymértékben állítanak elő, és e célból 15% azbeszttel keverik. Ilyen hőszigetelő anyagot előállító telep az Egyesült Államokban 9 helyen van. Tengervízből magnéziumhidroxidon keresztül termelt bázisos magnéziumkarbonátból az Egyesült Államokban klórmagnéziumot is állítanak elő, melyet fémmagnéziummá dolgoznak fel.

Érdekes eljárások azok, melyek magnéziumsókból magas hőmérsékleten vízgőz hatására állítanak elő magnéziumoxidot. Így magnéziumkloridból melléktermékül sósavat, míg magnéziumszulfátból kénsavat nyerve állítanak elő magnéziumoxidot.

A természetes kieseritből Németországban Hattorfban állítanak elő ily módon kénsavat és magnéziumoxidot.

A Pattinson-eljárás alapelvét, nevezetesen a magnéziumkarbonát vízben való nagyobb oldékonyságát a kalciumkarbonáttal szemben, felhasználhatjuk arra a célra, hogy kalciumklorid oldatból klórmagnéziumoldatot készítsünk. A dolomit kalcium és magnézium tartalmának elválasztására ez is járható út. Alkalmazásuk a 4. egyenlet elvei szerint történik.

A kalciumklorid lúgokból égetett dolomittal és szénsavas bevezetésével készített klórmagnézium-lúg kalciumtartalma teljesen csak feles mennyiségű MgO felhasználásával választható le.[19]

A klórkalcium-oldat felhasználásával az égetett dolomitból klórmagnézium-oldat készíthető. Azonban a magnézium vegyületek közül nem ez a legfontosabb, hanem a magnéziumoxid. Láttuk az előzőkben, hogy klórmagnézium oldatából égetett mésszel vagy

égetett dolomittal magnéziumhidroxid (1. egyenlet) vagy magnéziumoxid és hidroxid keveréke állítható elő. A két folyamat összekapcsolásával, tehát dolomitból vegyszer fogyasztása nélkül magnéziumoxid állítható elő. A lejátszódó folyamatok a következők:

Dolomitot égetünk:

$$2\,MgCO_3\,CaCO_3 = 2\,MgO + CaO + 2\,CO_2 + 2\,CO_2$$

Az 1a. egyenlet szerint égetett dolomitot klórmagnézium oldattal reagáltatunk

$$MgCl_2\ aqu + MgO + CaO = CaCl_2\,aqu + MgO + Mg(OH)_2$$

a kalciumklorid oldatot égetett dolomittal szénsav bevezetése által a 3a. egyenlet szerint

$$CaCl_2\ aqu + MgO + CaO + 2\,CO_2 = Mg\,Cl_2\ aqu + 2\,CaCO_3$$

ismét átalakul klórmagnézium oldatává. A lefolyó kémiai reakciók végeredményeképpen csak a dőlt betűvel szedett vegyületek kerülnek ki a rendszerből, melyet a

$$2\ MgCO_3 . CaCO_3 = 2\ MgO + 2\ CaCO_3 + 2\ CO_2$$

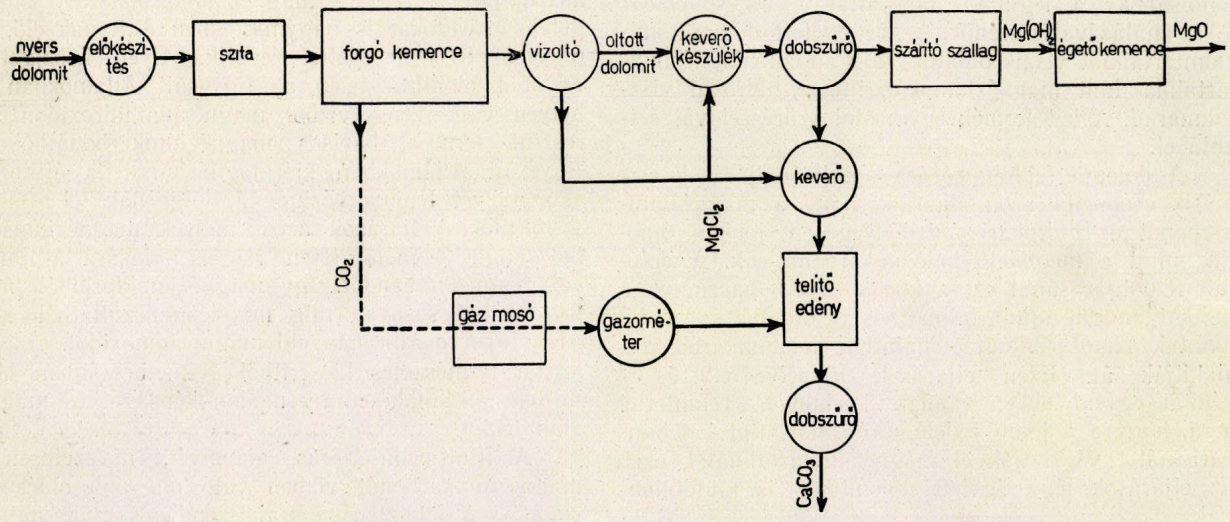
egyenlettel fejezhetünk ki. (Feltételezve, hogy a keletkező MgO és $Mg(OH)_2$-keveréket égetéssel MgO-vá alakítjuk át.)

A dolomit égető kemence széndioxid dús gázainak felhasználásával készíthető a dolomitból $Mg(OH)_2$ majd ebből kausztikus magnezit, magnéziumsók és szinter magnezit.

Németországban az eljárás szerint több helyen is nagyobb arányú kísérleti üzemet állítottak fel. A német kísérleti telepek adataiból a klórmagnézium-dolomit eljárás gazdaságosságára is vonható le következtetés. 1936-ban Németországban a kausztikus magnezit piaci ára tonnánként 90.— Rmk, a szinter magnezité pedig 110 Rmk volt. Ugyanakkor az eljárás szerint gyártott kausztikus magnezit előállítási költsége, beleértve az amortizációs költségeket is 65 Rmk, a szinter magnezit-é pedig 90 Rmk. Egy másik, ugyancsak ezen eljárás szerint dolgozó kísérleti üzemben a szinter magnezit előállítási ára 100 Rmk. volt.

Az elkerülhetetlen üzemi veszteségek pótlására Németországban klórmagnézium-lúgot (kálisók feldolgozásának véglúgjait) használnak fel, de felhasználható klórkalcium lúg is, mely számos gyártás hulladék anyaga, továbbá a sósav is. Ez utóbbit használja fel Klöckner Werke A. G. és O. Kippe oly módon, hogy égetett dolomitból sósavas kivonással MgO-t állít elő, és a melléktermékül keletkezett kalciumkloridot használja fel a veszteségek pótlására.

A klórmagnézium-dolomit eljárás vázlatos rajzát a következőkben adjuk. (3. ábra.)



Ezen eljárás gyakorlati kivitelére a Budapesti Kénsavgyárban jelenleg félüzemi kísérletek folynak. A félüzemi kísérletek dolomitból való klórmagnézium és keserűsó előállítását is célozzák, de kiterjednek kausztikus és szintermagnézium alapanyagát képező magnéziumhidroxid, illetőleg magnéziumkarbonát ipari előállításának lehetőségére is.

Összefoglalva az előadottakat, megállapíthatjuk, hogy Magyarországon hazai nyersanyagokból való magnéziumvegyületek előállítását feltétlenül kutatás tárgyává kell tenni. A számbajöhető eljárások közül megítélésem szerint érdemes a flotálási kísérletek lefolytatása, esetleg a vízzel való kalciumhidroxid kivonására vonatkozó kísérletek, ha arra alkalmas vízzel valahol az országban rendelkeznénk. Azonkívül a Pattinson-eljárás, és az azon alapuló egyéb eljárások (Hambloch—Gelleri-féle stb.).

Kutatás tárgyává kell tenni továbbá a mesterséges magnezitből való szinter-magnezit és abból tűzálló anyag és tűzálló tégla gyártásának feltételeit.

Hazánkban több irányban folynak már kísérletek, melyek e fontos kérdés gyakorlati, gazdaságos megoldását célozzák. A külföldi tapasztalatok csak elvi vonatkozásban állnak rendelkezésre, az eljárások részletei ismeretlenek. Ezeket hazai kutatóink-

nak kell felderíteni. A kutatóknak, a magyar népgazdaság lehetőségeire támaszkodva, különös tekintettel kell lenniök — olcsó ásványi nyersanyag pótlásáról lévén szó — a kitermelés gazdaságosságára. Hogy melyik eljárás lesz hazai viszonyainknak a legmegfelelőbb, előre megmondani nehéz, nem is lehet és nem is célunk. A külföldi termelést áttekintve azt látjuk, hogy ez a kérdés a termelő államokban sincs véglegesen eldöntve, mert egy és ugyanazon termelő telepen magnéziumoxid előállítása dolomitból különböző eljárások szerint folyik. Esetleg az egyes eljárások egymást egészítik ki, és így leggazdaságosabb a termelés.

Magnezitszükségletünk ma is számottevő és ez a szükséglet minden bizonnyal emelkedni fog. Nehézipari és ezzel együtt acéltermelésünk tervgazdaságunk központi kérdése. Több acéltermelés pedig több magnezitfogyasztást jelent. Tervezett magnéziakohónk is valószínűleg nem közvetlen dolomitból, hanem magnéziumsóból fog kiindulni. A magnéziumvegyületeknek egyéb ipari felhasználása is lehetséges. A magnéziumvegyületek fontos szerepe és növekedő jelentősége indokolttá teszi, hogy a dolomitból való mesterséges magnezit előállításának problémáját kutatóink egyik központi feladatuknak tekintsék.

IRODALOM:

[1] Konopicky K. und H. Kassel Ber. Dtsch. Keram. Ges. 17 (1936) S 465/83, s bes. S 482/83. (Schrifttumsverzeichnis.) Konopicky K.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 18. (1937) S 419/27. Th. Schauer, Sprechsaal 71 (1938) S. 629. J. C. Hicks and Ben Davies, Iron Age 164 (1949). Nr. 6. S. 98/105 u. 157/58.

[2] DRP. 289.710.

[3] USP. 1,273.110.

[4] USP. 1,532.500.

[5] DRP. 419.420.

[6] USP. 1,436.230.

[7] DRP. 11.456.

[8] DRP. 744.926.

[9] FP. 501.967, DRP. 590.855, Szovjet Pat. 34.454.

[10] DRP. 11.321. és DRP. 291.913.

[11] DRP. 305.448. és 533.145.

[12] DRP. 661.173.

[13] F. P. 799.299.

[14] E. P. 9.102.

[15] Szovjet Pat. 45.921, 48.219.

[16] Szovjet Pat. 34.454.

[17] F. P. 708.712.

[18] E. P. 25.776.

[19] USP. 1,978.403 és 2,013.334. sz. szabadalmakban ezen hátrány kiküszöbölésére az átalakítás két fázisban való végzését javasolják.

Olajellennyomású — tömszelencés autokláv használata

FARKAS PÉTER

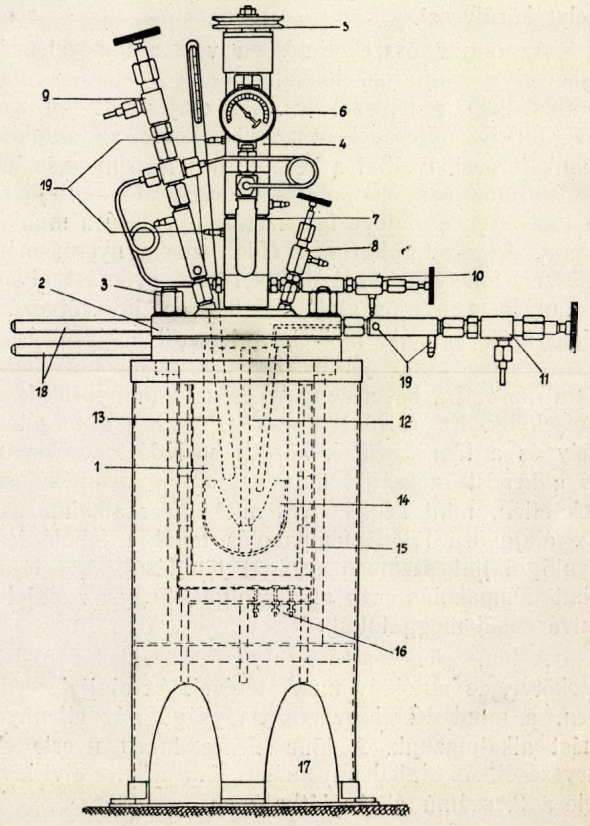
A fejlett vegyipar ma már sok esetben alkalmaz nagynyomású berendezéseket. E cikkben a laboratóriumokban alkalmazott készülékek gyakorlati kérdéseivel kívánok foglalkozni. Ma a magyar ipar különböző nagynyomású készülékeket állít elő.

A leggyakrabban használt típus a keverős álló kivitelű olajellennyomású tömszelencés autokláv.

Használt típusok a keverős állóautokláv, forgóautokláv, rázóautokláv és a fekvő keverősautokláv.

Miután a hazai laboratóriumok és kutató intézetek, a legtöbb esetben az álló kivitelű keverős autoklávot használják, e készülék üzemi használatát kívánom ismertetni.

Az autokláv az 1. számú ábrán látható. Fő részei, a fűtést szolgáló hődrótos kemence, a rozsdamentes vagy saválló acélból készített csésze, a kúpos tömítésű fedél, olajellennyomású vízhűtéses, fémpalkolású tömszelence és a csészét összekötő nagy szilárdságú anyáscsavarok, finomszabályozású tűszelepek, nyomásmérő, keverőmű, összekötő csővezetékek. Az autóklávot a gyártó mű, összeszerelt állapotában, nyomás és üzemi próba elvégzése után szállítja. A



1. ábra.

1. Autokláv alsórész; 2. Fedél; 3. Fedélcsavarok; 4. Tömszelence; 5. Szíjtárcsameghajtás.; 6. Feszmérő; 7. Olajtároló; 8. Gáz-gőzleeresztő szelep; 9. Gázbevezető szelep; 10. Olajlefuvató szelep; 11. Próba-szelep (folyadékból); 12. Szívócső; 13. Hőmérő; 14. Ankerkeverő; 15. Elektromos fűtés és szigetelés; 16. Elektromos fűtéscsatlakozás; 17. Leerősíthető lábazat; 18. Kiemelőrudak; 19. Hűtővízcsatlakozás.

leszállításkor a készülékhez gépútlevelet, használati útasítást és műszaki leírást ad.

Az autoklávot, — miután nagy nyomással dolgozunk, — az előírásoknak megfelelően úgy kell elhelyezni, hogy a laboratóriumi személyzet biztonsága, ne legyen veszélyeztetve.

Legcélszerűbb a készüléket szabad fal előtt elhelyezni úgy, hogy minden oldalról könnyen hozzáférhető legyen. Erre azért is szükség van, hogy megfelelő méretű villáskulccsal a kötőcsavarok meghúzása, akadály nélkül elvégezhető legyen. A készülék könnyebb kezelhetősége miatt tanácsos az autokláv fölé egy emelőcsigát elhelyezni, minek segítségével a készüléket, illetve fedelét fölemelhetjük és a szerelést ezáltal nagymértékben megkönnyíthetjük.

A fűtéshez és a készülék működtetéséhez szükséges áramról csatlakozást kell biztosítani.

A fűtőáram feszültsége és az áramfelvétel a készülékre rá van festve. Az autókláv üzeméhez szükség van hűtővíz biztosítására, és az elvezetésére is. Ajánlatos az autoklávot állványánál fogva, anyás csavarokkal, a padlózathoz rögzíteni, hogy a kezelhetőség, csavarok meghúzása, biztosítva legyen.

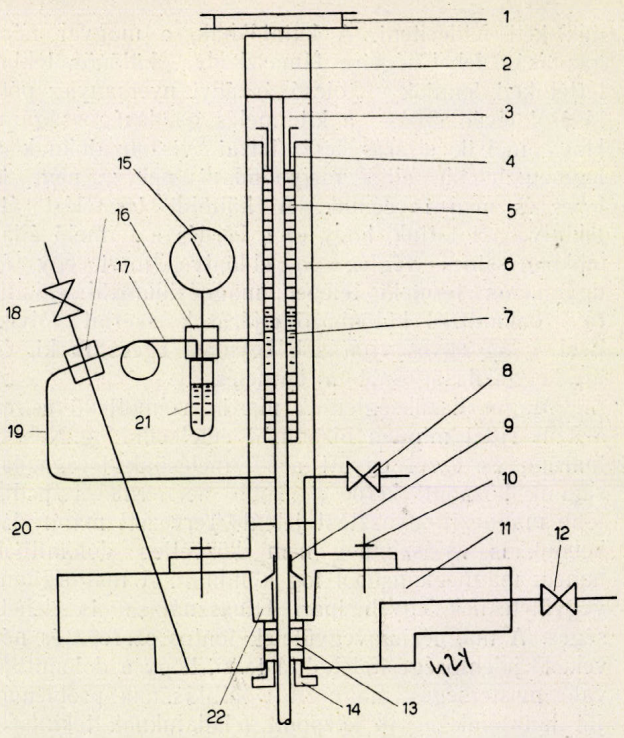
Az olajellennyomású tömszelencés autokláv üzeméhez semleges gáz alkalmazására (N_2, CO_2) a legtöbb esetben szükség van. Érthetőség miatt az olajellennyomású tömszelence elvének ismertetését szükségesnek tartom.

A tömszelencén át a készülék munkaterébe nyúlik, a polírozott, nagy pontossággal megmunkált keverőtengely. A készülékben levő nagynyomású gőzök és gázok ellen kell a tömszelencének tökéletes tömítést biztosítani.

A tulajdonképpeni tömítést, magas viszkozitású, jó kenőképességű olaj biztosítja, amely a keverőtengelyt körülveszi.

Az olajöv összeköttetésben van a tömszelencén elhelyezett olajtároló tokkal, amelyből állandó olajpótlást kap a tömszelence. Az olajtároló egy zárt tok, amely acélcsővel össze van kötve az autokláv munkaterével. Ezáltal a készülékben lévő nyomás hat az olajtárolóban levő olajra és ezen át az olajövre. A tömszelence olajöve így azonos nyomású a munkatérrel. Az olajtárolón van elhelyezve a nyomásmérő műszer, amelyen a készülékben levő nyomást olvashatjuk le. Az olajöv alatt és felett, speciális ötvözésű fémgyűrűk vannak, melyek a keverőtengelyen és a tömszelence falán jól felfekszenek. A nyomás hatására az olaj a keverőtengely és a tömítőgyűrűk közé préselődik. Ez az olaj filmréteg, részben a forgótengely és a tömítőgyűrűk közötti súrlódást csökkenti, és a kenést szolgálja, másrészt a nagynyomású gázok ellen, mint képlékeny tömítés nyer alkalmazást. Az olajgyűrű fölötti fémpakolás tehát a felfelé irányuló olajjal szemben szolgál tömítésül. Az olajöv alatti fémpakolás csak arra szolgál, hogy az olaj leszivárgását meggátoljuk.

A tömszelence alsó része, csővezetékkel van összekötve, az autókláv munkaterével. Az olajjal szemben, a munkatérrel azonos nagyságú gáz ellennyomást alkalmazunk. A tömszelence innen nyerte elnevezését. Az olajellennyomásos tömszelence elvi kivitele a 2. számú ábrán látható.



2. ábra.

1. Meghajtott kerék; 2. Tengely csapágyazás; 3. Tengely; 4. Tömszelence csavar; 5. Fémtömítő-gyűrűk; 6. Tömszelenceház; 7. Olajöv; 8. Olajleeresztőszelep; 9. Olajszóró-harang; 10. Tömszelence kötőcsavar; 11. Autokláv fedele; 12. Gáz-gőz-leeresztő szelep; 13. Alsó tömítés; 14. Alsó tömítés csavarja; 15. Nyomásmérő; 16. Keresztcsatlakozás; 17. Összekötő csővezeték; 18. Gázbevezető-szelep; 19. Ellennyomás csővezetéke; 20. Visszacsepegő-hőkicserélő; 21. Olajtároló-tok; 22. Olajgyűjtő-tér.

A tömszelencén átnyúló tengely, az autokláv fedeléből kiképzett alsó tömítéssel még zárva van, az esetleges felhabzásokból származó anyagok tömszelencébe hatolásának meggátlása végett. Az alsó tömszelence szolgál arra is, hogy a leszivárgott olaj ne tudjon a munkatérbe befolyni. A tengely mellett leszivárgott olaj egy erre a célra speciálisan kiképzett térbe gyűlik össze, az esetleges lekondenzált anyaggal együtt. Az olajtérben felgyülemlett olajos folyadékot időnként, az olajlefuvató szelepen át, le kell ereszteni. A szelepet fokozatosan kinyitjuk és csak addig és olyan mértékben tartjuk nyitva, hogy a folyadék eltávozhasson. Ha már gőzök távoznak, azonnal el kell zárni a szelepet. A legtöbb esetben az olajoldó anyagokkal dolgozáskor merültek fel kérdések a készülékek üzemeltetésével kapcsolatban. Az autokláv háromféle módon való alkalmazását kívánom ismertetni. E három mód ismerete lehetővé teszi ezidáig alkalmazott eljárások lefolytatását.

1. Ha a feldolgozásra kerülő anyag és művelet, illetve a reakció megengedi, célszerű egy nitrogén, vagy szénsav palackról csatlakozást létesíteni acélcsővel, megfelelő hollandi anyákkal, a készülék gázbevezető szelepéhez. A készülék üzembehelyezése előtt gázt vezetünk be az autokláv munkaterébe. A bevezetett gáz nyomásának nagysága attól függ, milyen nagyságú nyomás mellett kívánunk üzemszerűleg dolgozni. A semleges gáz az autokláv felső terében és a tömszelence alsó részében, valamint az olajtárolóban nyomódik üzem közben. Így meggátolja azt, hogy nagyobb mennyiségű gőzök jussanak a fent említett terekbe.

2. Ha a feldolgozásra kerülő anyag, illetve a folyamat nem teszi lehetővé a semleges gáz alkalmazását, tehát a nyomást a fűtés által létrejött gőzfázis hozza létre, az alábbiak szerint kell eljárni.

Az olajtárolótok és a gázbevezető szelep közötti csőcsatlakozást lebontjuk. Az olajtárolótok menetes csonkjára csatlakozást létesítünk a nitrogén, vagy szénsav palackról, egy csőkapilláris és nyomáscsökkentő, valamint nyomástmérő közbeiktatásával.

A gázbevezető szelep szabadon maradt menetes csonkját — vakhollandi — anyával lezárjuk. Az autoklávot ezekután lehet felfűteni. A gőzfázis létrehoz egy fokozatosan emelkedő nyomást a hőfok függvényében. Ennek a nyomásnak megfelelően kell a szénsav, illetve nitrogén nyomást szabályozni az olajtárolóban. A külső gáznyomás, lehetőleg azonos nagyságú legyen az autókláv belső nyomásával. Bizonyos mértékű eltérés és az olajtároló és a munkatér nyomása között megengedhető. A gőzfázis nyomásával ellennyomást tart a bevezetett gáz.

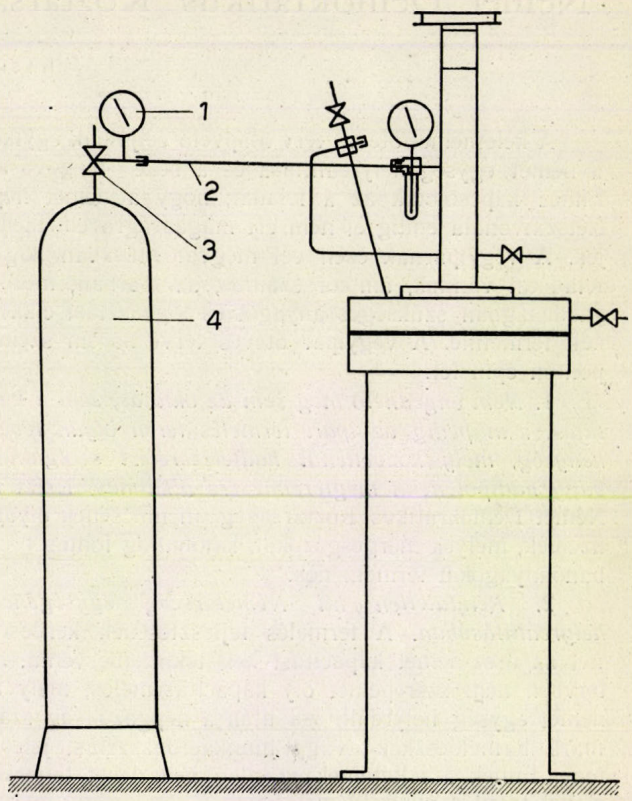
A készülék üzemenkívül helyezésénél, a gáznyomást fokozatosan kell — a belső nyomás csökkenésének megfelelően — redukálni.

3. Gyakran dolgoznak a kutatók olajoldó anyagokkal is az autoklávban. Az alkohol, benzin stb. olajoldó anyagok gőzei, olajellennyomásos autokláv kenőolaját a tárolótokban és a tömszelencében is felhígítják, illetve lemossák.

Ezzel a tömítést szolgáló olajzár szerepe megszűnik. Ebből az adódhat, hogy a tengelyen bemaródás jöhet létre. Ha az olaj filmréteg lemosódik, a készülékben levő gőzök és gázok, a tömszelencén át, kiszivárognak. A gőzök ugyan lacsapódnak a hűtött tömszelencében, de a nagy belső nyomás az anyagot kinyomja a tömszelencén át.

Olajoldó anyagokkal való dolgozás esetében az autoklávot a 2. pont alatt ismertetett szerint kell szerelni. A készülékben létrejött nyomással szemben az olajnyomást a bevezetett gázzal hozhatjuk létre. Ezzel az olajoldó anyagok gőzei nem hatolhatnak be sem az olajtárolóba, sem a tömszelencébe. A készülék bekötése a 3. számú ábrán látható. Ha esetleg előfordul az, hogy az olajoldó anyag a tömszelencébe, illetve az olajtárolóba jutott, az alábbiak szerint kell eljárni. A készülék üzemével azonnal leállunk. A keverő forgatását megszüntetjük, de a vízhűtést működtetjük. A készülékben levő nyomást a készülék lassú hűtésével csökkentjük. E célból az autóklávot a fűtőkemencéből kiemelhetjük. Vízzel hűteni az autoklávot nem szabad, mert az acél kristályszerkezete megváltozik.

Ha a készülék már lehűlt és a nyomást lecsökkentettük, az olajtároló tokot lecsavarozzuk és a felhígult olajat, vagy olajoldó anyagot, amely a tokban lekondenzált, kiöntjük és jó minőségű gépolajat öntünk a tokba, majd visszacsavarozzuk helyére. Az olajtartótok és a gázbevezetőszelep összekötő csővezetékét le



3. ábra.

1. Nyomásmérő; 2. Csőkapilláris; 3. Gázpalack szelepe; 4. Gázpalack.

kell venni és külső nitrogén vagy szénsav nyomással az olajat benyomatjuk a tömítőgyűrűk közé. Előzőleg a tömszelence szorítócsavarját fel kell lazítani. A nyomatás alatt célszerű a keverőt járatni, hogy az olaj kellő mennyiségben tudjon a tömszelencébe, a tömítőgyűrűk közé préselődni. Ha az olaj megjelenik a tömszelence szorító csavarjának tetején, a további nyomatás nem szükséges. A gázvezetéket lebontjuk, az összekötő csővezetéket eredeti helyére visszacsavarozzuk és a tömszelence szorító csavarját meghúzzuk.

A készüléket ismét üzembe helyezzük a 2. pontban leírtak betartása mellett.

Többízben tapasztaltam, hogy meggondolatlanul nem hozzáértéssel, a tömszelencét szétszedték a karbantartók. Ebből az adódott, hogy a keverő tengely megsérült, a fém tömítőgyűrűk eltörtek. Az olajszóró harang nem megfelelő helyre került és a készülék üzemképtelenné vált. A tönkrement készüléket, visszsza kellett szállítani a gyártó üzembe, javítás végett. Ezáltal több hónapra kiesett az autokláv a kutató munkából és a tervszerű kutatás ezáltal akadályoztatva lett.

Fontos, hogy a tömszelence szétszedéséhez csak megfelelően képzett szakember fogjon hozzá.

Német Demokratikus Köztársaság vegyiparának ötéves terve.*

HASKÓ LAJOS

A keletnémet ötéves terv alapvető céljainak egyike a német egység helyreállítása és a béke megóvása. Ehhez kapcsolódik az a feladat, hogy a német nép életszínvonala eddig el nem ért magasságra emelkedjék. A vegyiparnak ezen cél megvalósításában nagy feladatai vannak, amikor számos, az iparban, mezőgazdaságban szükséges anyagot és fogyasztási cikket kell termelnie. A vegyipar ötéves terve három szempontón épül fel:

1. *Nem engedhető meg sem az oktatás, sem a kutatás, sem pedig az ipari termelés terén olyan tevékenység, mely közvetlenül hadfelszerelést szolgálná, vagy hadipotenciál megteremtésére alkalmas.* Ezért a Német Demokratikus Köztársaságban nincsenek olyan üzemek, melyek mérgesgázokat, katonailag fontos robbanóanyagokat termelnének.

2. *Rendületlen hit Németország egységének helyreállításában.* A termelés fejlesztésének kérdésénél az össz-német kapacitást kell tekintetbe venni. A tervben nem szerepelhet oly kapacitásemelés, mely a német egység helyreállítása után a népgazdaság számára termelőeszköz-, vagy munkaerőpazarlást jelentene. Ennek a feltételnek jelenleg nem lehet teljesen eleget tenni a nyugatnémet árucsere nehézségei miatt, mert az ipar nélkülözhetetlen szükségleteit fedezni kell.

3. *A termelés csak saját nyersanyagforrásra épülhet fel és megvalósítását saját erőkből kell végrehajtani.* Így például a tervben nem szerepel nagyméretű kőszénkátrány feldolgozó üzem létesítése, minthogy jelentős kőszénelőfordulások a Német Demokratikus Köztársaságban nincsenek. Helyesebb ezt a területet a szomszédos és baráti Lengyelországnak átengedni. Ezen elvnek megfelelően az importot a legszükségesebb mértékre kell korlátozni, nehogy a kivitel árán oly termékeket kelljen importálni, melyeket a hazai ipar is elő tud állítani. Ezért kezdték meg már a kétéves terv alatt szintetikus zsírsavgyárak építését.

Az ötéves terv folyamán a keletnémet vegyipar termelési értéke az 1950. évinek 182%-ára, 7 milliárd márkára fog emelkedni. Ugyanekkor a nyugatnémetországi vegyipar 1951. évi termelési értéke 1936. évhez viszonyítva 140%. A Német Demokratikus Köztársaság vegyipara már 1950-ben 167%-ot ért el és az ötéves tervben 300%-ra fog emelkedni. (1936 = 100.) Nyugatnémet vegyipar 1,5 millió márkát gyüjtött össze a főiskolák és kutató intézetek támogatására és ugyanannyit remél kapni kormányától. A Német Demokratikus Köztársaság ötéves terve kutatás céljára 400 millió márkát irányzott elő, melynek jelentékeny része a kémiai kutatásra esik. A főiskolák külön támogatást kapnak. Amíg a nyugatnémet vegyipar termelését a megszállók bizonyos cikkekre korlátozzák és jövője a világpiaci verseny esélyeitől függ, addig a Német Demokratikus Köztársaság vegyiparát semmi sem korlátozza és a termelés mértékét a terv előírja és biztosítja. A nyugatnémet vegyipar azon siránkozik, hogy 500 milliós beruházását saját erejéből nem tudja végrehajtani és ezért külföldi tőkét kell igénybe vennie és így azok ellenőrzése alá kerül. A Német Demokratikus Köztársaság vegyipara sokszorosan nagyobb beruházását az ötéves terv biztosítja.

Az ötéves terv kijelölte a vegyipar súlyponti feladatait. A szervetlen vegyipar évi 550 ezer tonna kénsavat, 300 ezer tonna marónátront és 640 ezer tonna szódát fog termelni. Ez a terv nem az ismert és régen használt eljárásokon alapul. Így a kénsavgyártási tervet a bőven rendelkezésre álló szulfátok felhasználásával kell végrehajtani. Anhidrid alapú kénsavgyár építés alatt van. Nagyüzemi kísérletek folynak magnéziumszulfátból való kénsavgyártásra.

A műrostgyártás fejlesztéséhez nagymennyiségű marónátron is szükséges. Az ötéves terv első alaptételének szemelőtt tartása miatt tekintettel kell lenni a keletkező klór-tömegekre. Ezért az elektrolitikus marónátrongyártást korlátozni kell, de kutatás folyik a klór békés ipari felhasználása érdekében. A marónátron jelentős részét már ma is szóda kausztifikálása útján állítják elő, s ezt a jövőben fokozni fogják. Ezenkívül más utakat is kell keresni a szükséglet fedezésére.

A szervetlen vegyipar ötéves tervének egyik fontos feladata a káliipar melléktermékeinek értékesítése. Így a magnéziumkloridot és kizeritet fel kell használni. Az ezirányú kutatás a terv keretében már meg is indult.

A kénsavgyártás problémájához kapcsolódik a nyersfoszfátok feltárása. Sósavas, salétromsavas és termikus feltárásra vonatkozó kísérletek már túl vannak a kezdeten és a technikai megoldások felé haladnak.

Fontos és súlyos problémát kell megoldania a szerves alapanyagiparnak is. Kőszénkátrány — az arómás vegyületek forrása — nem áll rendelkezésre. Értékes nyersanyagforrás azonban a barnaszén. Tanulmányozni kell tehát a barnaszén lepárlást különböző körülmények között, hogy ne csak fenolok, hanem más arómás vegyületek, így arómás szénhidrogének is nyerhetők legyenek. Ugyancsak foglalkozni kell alifás szénhidrogének aromatizálásával és fel kell használni a szénoxid-kémia eredményeit. A barnaszenet tehát oly nyersanyagforrásnak kell tekinteni, melynek nemesítése útján minden előállítható, amire a modern vegyiparnak szüksége van.

Hasonló a helyzet a polimér-kémia területein. Az acetilén-kémia eredményeit fel kell használni a műanyag, különösen a szintetikus rostok — orlon, nylon és perlon típusok — előállítására. De fel kell használni a természetes pentoz tartalmú nyersanyagforrásokat: fát, szalmát, tőzeget új furfurol- és furán-kémia kifejlesztésére. Ez utóbbi lehetővé teszi oly közbeeső termékek előállítását, melyeket benzolból — ennek hiánya miatt — az ipar előállítani nem tud.

A barnaszén-kémia összefügg egy még nagyobb és nehezebb kérdéssel: a koksz kérdésével. A szén-

* Prof. dr. H. Bertsch. „Aufgaben und Bedeutung der Chemie im Fünfjahrplan" cikke után. Chemische Technik, 1952/1.

helyzet az egész világon súlyos. Baráti államoktól nem várható, hogy a kohászat és vegyipar ezirányú szükségletét teljesen ellássák. A saját és importált kokszot tehát gazdaságosan kell felhasználni. Felül kell vizsgálni mindazon vegyi folyamatokat, ahol a szén nem végez direkt redukciót. Nem engedhető meg például, hogy a szódagyártás CO_2 szükségletének ellátására a mészégető kemencében koksz felhasználása maradjon meg. Ki kell alakítani olyan újtípusú kemencéket, melyek esetleg generátorgázzal fűthetők. Szükség esetén az egész szódaipart át kell állítani. Foglalkozni kell nemcsak azzal, hogy mily módon lehet barnaszénből hamuszegény, szilárd kohókokszot előállítani, hanem azzal is, hogy a barnaszén gázosítása útján miként lehet oly termékeket előállítani, amelyek közvetve kokszot helyettesíthetnek.

Végül a szilikát-kémia feladata, hogy eljárásokat dolgozzon ki kiváló tűzállóanyagok előállítására.

Mindezen feladatok megoldásának előfeltétele a készülékszerkesztés és minőségfejlesztés. Ehhez a kémiai és mérnöki tudás szorosabb egyesítése szükséges. A vegyészképzés célja nem lehet egyoldalú specialisták termelése, hanem az oktatásnak lehetőleg széles alapúnak kell lenni, hogy az előbbi célt szolgálhassa. Meg kell teremteni a gépipar szerkesztőinek és mérnökeinek tapasztalatcseréjét, hogy a vegyész elgondolásai a gyakorlatba átvihetők legyenek. Ugyancsak fontos a vegyipar üzemi dolgozóinak szakmai képzése. Nem engedhető meg, hogy a munkás a vegyipar készülékeivel dolgozva ne tudja, hogy azokon belül mily folyamat megy végbe.

Fentiekből következik, hogy úgy a felső, mint a szakoktatást nagy mértékben fejleszteni kell. Máris megállapítható, hogy a vegyipar dolgozói között a továbbképzés mozgalma nagy lendülettel meginduit. A Német Demokratikus Köztársaság kormányzata ennek a mozgalomnak minden támogatást megad a dolgozók életszínvonalának emelésével, jutalmak és kitüntetések juttatásával.

Nafténsav előllítása és felhasználása

LENGYEL TAMÁS és SALUSINSZKY LÁSZLÓ*

Majdnem kétévtizedes szünet után a magyar ásványolajipar újból megkezdi a nafténsav előállítását, lényegesen nagyobb méretekben, mint a felszabadulás előtt. Mivel így a vegyipar részére a közeljövőben jelentős mennyiségű nafténsav fog rendelkezésre állni, hasznosnak látszik a nafténsav előállítását és felhasználási lehetőségeit röviden vázolni.

Egyes nyersolajok kisebb-nagyobb mennyiségű savas alkatrészeket tartalmaznak, ezek a nyersolaj desztillációjánál főleg a petróleum, gázolaj és könnyűolaj frakciókban jelentkeznek. Tekintettel arra, hogy a magas savszámú termékek korróziót okozhatnak és ezenkívül egyéb káros tulajdonságokkal is rendelkeznek, a savas vegyületeket — amelyeket általában nafténsavaknak nevezünk — az ásványolajpárlatokból el szokták távolítani. A nafténsavak eltávolíthatók kénsavas kezelés utáni lúgozással, az így kapott szappanok azonban a szulfurált naftén-szappanok mellett, egyéb, a kénsavas kezelésnél keletkezett szulfosav szappanját is tartalmazzák. A lúgból kiváló szappanokat nafténszulfoszappanoknak nevezik és emulgátorként kerülnek felhasználásra.

A szulfoszappanoknál lényegesen nagyobb mennyiségben nyerhető a termékek közvetlen lúgozásával az ásványolajfinomítás melléktermékeként nafténsav. A savas párlatok lúgos mosásánál lúgként nátronlúg, vagy nátriumkarbonát használható. A párlatok lúggal való kezelése után a nafténsav nagyrésze lúgban szappanként oldódik és ennek megfelelően az ásványolajpárlatok savszáma csökken.

Az így kapott szappanoldatokból általában kénsavval szabadítják fel a nafténsavat. A nafténsav felszabadítása történhet szénsavval is nyomás alatt, amikor a lúgoldat bikarbonátként regenerálódik és újra felhasználható.

A felszabadított nafténsavak tulajdonsága és összetétele nagymértékben függ a nyersolaj eredetétől és a nafténsavak forrpontjától. A mellékelt táblázat a nafténsavak savszám-értékét közli (1, 2, 3).

1. TÁBLÁZAT.

Nafténsavak savszáma.

Nyersanyag	Savszám
Petroleum	200—250
Gázolaj	120—180
Orsóolajpárlat	80—100
Gépolajpárlat	60— 80

A nafténsavakat rendkívül sok célra használják és a számos szabadalom is bizonyítja a nafténsav keresett voltát. Az utóbbi évtizedben közölt irodalmi adatok szerint a nafténsav a következő célokra használható fel:

a) kenőolajadalékanyagként,
b) szikkativként,
c) emulgáló és emulzióbontó anyagként,
d) impregnálóanyagként,
e) szerves ipari nyersanyagként,
f) katalizátorként,
g) növényvédőszerként,
h) egyéb ipari célokra.

* Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém.

a) Kenőolajadalékanyagok

A kenőolajok nyomásállóságát Pb naftenát nagymértékben emeli (4). Hasonló hatása van 2% Co naftenátnak (5) és 0,1—5% nafténsavészternek is (6). A Co naftenátnak detergens hatása is van (7) és detergensként hat alifás kétértékű alkoholok szulfonaftenátja (8). Az alkilammonium, a Zn és Cr naftenát korroziós inhibitorként kerülhet felhasználásra (9, 10, 11).

b) Szikkativok

A nafténsav fémszappanjai általában jó szikkatív hatásúak (12, 13, 14). Különösen bevált 0,5%-os töménységben a Co és Pb naftenát (15, 16) és egyes festékekhez cinkoxid tartalmú Zn naftenát (17). Szilikon gyanta festékek szikkatív alkotórészeként 0,4%-os töménységű Co, Zn, Mn és Fe naftenátot alkalmaztak (18).

c) Emulgáló, ill. emulzióbontó anyagok

A nafténsav különböző fémszappanjai, valamint a szulfurált nafténsav fontos alkatrésze az emulziós olajnak, különösen ahol az emulziókat nagy hígításban szokták felhasználni, pl. nyári gyümölcsfaolajok esetében (19, 20, 21, 22). Az emulgáló hatást emeli egyéb emulgátoroknak pl. szekunder alifás alkohol kénsavas észterének egyidejű használata (23). TiO_2 tartalmú festékek diszpergálására 1%-os Cu, Pb, Zn naftenátot ajánlottak (24).

A nafténsav már kis mennyiségben is bont el stabil emulziókat és nagy mennyiségben használják pl. nyersolaj-emulziók bontására, de egyes fémnaftenátoknak is van bizonyos körülmények között emulzióbontó hatása, így a kenőolaj-furfurol emulzió 0,5% Ca naftenáttal bontható meg (25, 26).

d) Impregnáló anyagok

Nagyon elterjedt a fémnaftenátok felhasználása fa impregnálásra (27, 28, 29, 30, 31, 32, 33). A Cu naftenát hatását Hg naftenátoldattal lényegesen emelni lehet (34). Egyes fák hőszigetelő tulajdonságát is emeli a fémnaftenáttal való impregnálás (35) és a 0,5—1%-os Cu naftenáttal impregnált kátránypapír a vízgőzzel szemben jó ellenállást mutat (36).

A textiliparban csávázásra és impregnálásra kerülnek a fémnaftenátok felhasználásra (37, 38, 39), a textil-festészetben pedig pácnak alkalmazzák a Cu, Zn és a Cd naftenátokat (40, 41). A Zn, Cu és Hg naftenát oldatok a textil- és bőráruk penészesedését is meggátolják (42, 43, 44).

e) Szerves ipari nyersanyagok

MoO_3 katalizátor jelenlétében nafténsavakból nafténeket nyerhetünk (45), Co, Cu és V-sók jelenlétében hidrogénezéssel alkoholokat állíthatunk elő (46). Az allilnaftenátok hevítéssel polimerizálhatók és ezek a polimerizátumok mint mesterséges kenőolajok használhatók fel (47). A Ca naftenát aszfaltpótlókban kötőanyagként (48) és papírgyártásnál töltőanyagként (49) szerepel.

f) Katalizátorok

Sok reakciónál katalitikus hatást fejtenek ki a nafténsavak és származékaik, így a Mn naftenát szerves peroxidokat bont (50) és katalizálja a parafin és egyéb nagy molsúlyú ásványolajtermékek oxidációját (51, 52).

A Co naftenát katalizálja a p-xilol tereftálsavvá való oxidációját (53) és a normál alkénoximetil poliamidok polimerizációját (54). A Cu naftenát a cellulóze oxidációját katalizálja és ásványolajban való oldhatóságát transzformátorolajok oxidációs vizsgálatánál is fel lehet használni (55, 56).

A Ca naftenát lenolaj transzeszterifikálásánál használható katalizátorként (57). A poliorganosilozan előállításánál a Pb naftenát szerepel katalizátorként (58), a dinitroparafin előállítását 0,1%-os fémnaftenát teszi lehetővé (59).

g) Növényvédőszerek

Egyes növényvédőszerek emulgátoraként való felhasználásán kívül, a naftenátoknak közvetlen növényvédő hatása is van. Így az NH_4 naftenát oldat rovarok lárváinak és petéinek irtására kerül alkalmazásra (60), az 1%-os Zn naftenáttal való tavaszi permetezés pedig a növényeket a lisztharmattal szemben védi meg (61). Ugyanerre a célra 0,05%-os töménységben Pb és Hg naftenátot is javasoltak (62).

h) Egyéb ipari felhasználások

A felsoroltakon kívül még rendkívül sok célra javasoltak és ténylegesen is alkalmaznak különböző naftenátokat. A gumiiparban a nafténsav a sztearin pótlásán kívül peptizáló reagensként alkalmazható (63), a nafténsavamidok és észterek a műgumi plaszticitását növelik (64, 65). Gyantás polixiloxán vulkanizálására Pb, Sn, Mg és Co naftenátok alkalmazhatók (66).

Az Sn naftenát egyes műgyanták öregedését akadályozza meg (67). Tetrafluoretán stabilizálásra 0,5%-os Co naftenát használható fel (68). Az ásványolajiparban a Cu naftenát kén, ill. hidrogén megkötésére kerül felhasználásra (69, 70, 71), a nafténszappanoldat pedig ciklikus és alifás szénhidrogének szétválasztásánál mint szelektív oldószer használható fel (72). Egyértékű 20 szénatomos alkohol és nafténsav észterét hidraulikus folyadékként is javaslatba hozták (73).

A sellak plaszticitását nafténsav feloldásával növelhetjük (74), albumin alkoholos oldatát szulfonafténsav-oldattal kezelve plasztikus anyagot nyerünk (75). Al naftenát a papíriparban gyantapótló anyagként használható fel (76), ásványolajokban 1—2%-os töménységben oldva megszünteti a nyírófeszültségnek a sebességtől való egyenes arányú függését (77). A vasércek flotálásánál a nafténsav habképző reagensként kerül felhasználásra (78).

Összefoglalás

A nafténsav gyártásának bevezetésével a magyar iparnak egy sok célra felhasználható nyersanyag áll rendelkezésére, amely nagymértékben elősegítheti fontos import anyagoknak hazai előállítású anyagokkal való pótlását.

IRODALOM.

1. Engler—Höfer: Das Erdöl. Zweite Auflage. IV. Band. 2. Gruse and Stevens: Chemical Technology of Petroleum. 3. Kalichevsky—Stagner: Chemical Refining of Petroleum. 4. Simard, Russel és Nelson: Ind. Eng. Chem. 33, 1352—9. 5. Morway—Zimmer U. S. P. 2379245. June 26. 1945. 6. C. F. Prutton U. S. P. 2417088. March. 11, 1947. 7. Krein, Lipstein és Alexandrov: Neftyanoje Khoz. 26, 6, 43—50. (1948). 8. Mikeska (Stand. Oil Developm. Co.) U. S. P. 2293265. Aug. 18. 1943. 9. G. F. Rouault U. S. P. 2430951. Nov. 18. 1947. 10. Loszikov, Khalif és Alexandrova: Neftyanoje Khoz, 26, 8, 47—52. (1948). 11. Vermann, Khanna, Das Gupta és Nair: J. Sci. and Ind. Research (India) 7 B, 9, 144—8 (1948). 12. Montreal Paint and Varnish Production Club, Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs 220, 489—92 (1942). 13. Rutherford U. S. P. 2360283. Oct. 10. 1944. 14. Mach és Klabsattel U. S. P. 2409774. Oct. 22. 1946. 15. H. Packer és L. M. Christensen: Am. Paint J. 34, 42— (1950). 16. Oel und Chemie—Werke A. G.: Congr. techn. intern. ind.peintures inds assoc. 1, 451—3. (1947). 17. K. E. Long (The Harshaw Chem. Co.) U. S. P. 2229511. Jan. 21. 1941. 18. F. Chapman: J. Oil and Colour—Chemistry Assoc. 31. 205—16. (1948). 19. Pospelova és Rehbinder: Acta Physicochim Sz. Sz. Sz. R. 16, 71—87 (1942). 20. Carter és Coppock U. S. P. 2433646. Dec. 30. 1947. 21. R. M. Dvorecskaja: Kolloid Zsurn. 11, 311—13. (1949). 22. Damarell és Urbanic: J. Phys. Chem. 48, 125—33 (1944). 23. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij Dutch P. 64891. Dec. 15. 1949. 24. Fischer, Trautmann és Friedmann: Am. Paint Journ. 34, 13, 70—78. (1949). 25. M. Buis U. S. P. 2516614. July. 25. 1950. 26. Buis és Belchetz (Shell Dev. ment Co.) U. S. P. 2383768. Aug. 28. 1945. 27. W. A. Edwards: Paint Technol. 14, 351—3. 1949. 28. Minich és Goll: Proc. Am. Wood-Preservers' Assoc. 1948. 72—80. 29. Bayley és Weatherburn: Can. J. Research 25 F 209—20. (1947). 30. Richards és Addams: Proc. Am. Wood-Preservers' Assoc. 1947. 4158. 31. R. M. Baechler: Proc. Am Wood-Preservers' Assoc. 1947. 58—93. 32. R. Krause: Forest Products Research Soc. 29, 8 (1948). 33. Speckman és Tippo: Ind. Eng. Chem. 40, 1301—8. (1948). 34. Berry és Cater: Empire Forestry J. 20, 179—80. 1941. 35. G. N. Walcott: J. Econ. Entomol 40, 124—9. (1947). 36. A. Szvarz U. S. P. 2496566. Febr. 7. 1950. 37. Dumbar és Weston: Brit P. 573834. Dec. 7. 1945. 38. R. E. Horsey U. S. P. 2468068. Apr. 26. 1949. 39. B. Farrer: Brit Columbia Research Council Tech. Bull. 11, 72. 40. Schiller U. S. P. 2364391. Dec. 5. 1944. 41. Widaly: Seifensieder Ztg. 69, 211—12. (1942). 42. A. Minich: Rayon Textile Monthly 28, 11. 92—93 (1947). 43. E. A. Bried U. S. P. 2497579. Febr. 14. 1950. 44. M. W. Westgate: Natl Paint, Varnish Lacquer Assoc. Sci. Sect. Circ. 719. 13. (1947). 45. Candea és Khün: Chimie et Industrie 45, Spec. No 52—7. Marz. 1941. 46. Candea és Kühn: Oel u. Kohle 37, 300—1. 1941. 47. Adelson és Dannenberg U. S. P. 2482606. Sept. 20. 1949. 48. Hayward és Lee: Surveyor 108, 378 (1949). 49. G. Hiescu: Rev. Tech. AGIR, Chimie 3, 129—32. 50. Berezovszkaja és Varfolomeva: J. Phys. Chem Sz. Sz. Sz. R. 18, 321—8. (1944). 51. C. N. Zellner U. S. P. 2486454. Nov. 1. 1949. 52. Csiskovszkij, Velikovszkij, Spah, Arunov Sz. Sz. Sz. R. P. 67691. Dec. 31. (1946). 53. Bowden, Henderson és Robinson Brit. P. 623836. May. 24. 1949. 54. Imperial Chemical Industries Ltd. Brit. P. 604902. July. 12. 1948. 55. Bartlett és Goll: Am. Dyestuff Reptr. 34, 225—7. 1945. Zürcher és Lüder: Bull. Assoc. suisse élec. 41, 511—15. (1950). 57. Reutenauer és Sisley: Oleaginaux 3, 305—9. (1948). 58. De Coste U. S. P. 2516047. July 18. 1950. 59. Nygaard és McCracken U. S. P. 2489151. Nov. 22. 1949. 60. Urazovszkij és Tyutyunnikov: Trudi Kharkov. Kim. Techn. st. im. S. M. Kirova 4, 116—118. (1944). 61. O. N. Juganova: Vinodelie i Vinogradsztve Sz. Sz. Sz. R. 6, 6, 32—33. (1946). 62. Minich és Goll: Paint Oil Chem. Rev. 109, 24, 6—7. 36—37. 63. Piper és Scott: J. Rubber Research 17, 135—44. (1948). 64. Kellog és Sernink U. S. P. 2415356. Febr. 4. 1947. 65. H. B. Kellog U. S. P. 2438753. March. 30. 1948. 66. British Thompson-Houston Co. Ltd. Brit P. 597834. Febr. 4. 1948. 67. H. E. Albert U. S. P. 2476833. July. 19. 1949. 68. E. I. du Pont de Nemours and Co. Brit. P. 620296. March. 23. 1949. 69. C. O. Hoover U. S. P. 2430982. Nov. 18. 1947. 70. C. O. Hoover U. S. P. 2430981. Nov. 18. 1947. 71. Bert Folda U. S. P. 2510031. May. 30. 1950. 72. Bond és Savoy U. S. P. 2428695. Oct. 1947. 73. Montgomery és Klein U. S. P. 2512255. June 20. 1950. 74. Bassford U. S. P. 2338892. Jan. 11. 1944. 75. Voszhreszenszkij és Porosin Sz. Sz. Sz. R. P. 56761, Marc. 31. (1940). 76. Harrison: Proc. Tech. Sect. Paper-Makers' Assoc. Gt. Brit. a. Ireland 22, 177—81. (1941). 77. Deryagin és Kuzakov: Sz. Sz. Sz. R. Acta Physicochim. 20, 35—46 (1945). 78. Kuzuhara, Shimada és Asakura: J. Soc. Chem. Ind. Japan 46, 549—52. (1943).

Hozzászólások

SZ. N. VOLFKOVICS AKADÉMIKUS:
Szervetlen műtrágyák előállításának útjai c. előadásához*

Huttkai Sándor (Peremarton):

Üzemi tapasztalataink szerint a tiszta kolaflotátum kötési ideje rendkívül érzékenyen függ a feltáró savtól. Minthogy ez a körülmény az üzemkapacitás kihasználását lényegesen befolyásolja, az iránt szeretnék érdeklődni, hogy a Szovjetunió szuperfoszfát üzemei milyen kénsavkoncentrációt és hőfokot használnak a keveretlen kólafoszfát feltárásánál, és minimálisan milyen szilárdulási időt tudnak elérni.

Balla Béla (Nehézvegyipari Kutató Intézet):

Megragadom az alkalmat, hogy Volfkovics professzor elhangzott előadásával kapcsolatban néhány kérdést tegyek fel, melyek megoldása a magyar műtrágyaipar szempontjából alapvető fontosságú.

Hasonlóan az Októberi Forradalom előtti Oroszországhoz, a felszabadulás előtti Magyarországot is agrárállamként tartották nyilván, anélkül azonban, hogy fejlett műtrágyaiparral rendelkezett volna. A szocialista mezőgazdaság szempontjai minden tekintetben kielégítő, modern műtrágyaipar alapjait ötéves népgazdasági tervünkben kell leraknunk.

Ezzel kapcsolatos első kérdésem a következő:

Ez év nyarán a Magyar Tudományos Akadémia keretében bizottság alakult, melynek feladata volt kijelölni a magyar műtrágyaipar fejlesztésének irányvonalát. A bizottság tagjai — a vegyipar és az agrokémia képviselői — a közös munka során nem tudták véleményeiket összhangba hozni. Az agrokémikusok véleménye szerint ugyanis az arány a magyar talajok számára szükséges egyes tápanyagok között a következő: 1 : 0,6 : 0,7 = N : P : K.

* Megjelent a Magyar Kémikusok Lapja 1952. 3. számában.

Ez az arány a világ műtrágyatermelésének statisztikai adataival egybevetve teljesen szokatlannak látszik. Megjegyzendő, hogy ez az arány Magyarországon csak oly módon volna elérhető, ha foszfátműtrágya-termelésünket erősen csökkentenénk, vagy a nitrogénipar kapacitását olyan mértékben fokoznánk, amilyen a legközelebbi jövőben keresztülvihetetlen.

A nyugati államok műtrágyatermelésében mutatkozó arány éppen fordítottja a magyar agrokémikusok által ajánlotténak. A talajba juttatott P_2O_5 mennyisége sohasem kisebb, mint a nitrogéné, általában több, sokszor a kétszerese.

Mivel sajnos Unanjánc könyve sem tartalmaz adatokat a Szovjetunió műtrágya-gyártásáról és felhasználásáról, szeretném az előadótól megkérdezni, hogy a Szovjetunióban milyen a talajba juttatott tápanyagok közötti arány.

A második kérdésem a következő:

Magyarország kis területe folytán nem termelhet sokféle műtrágyát, mert így az ipar kapacitása szétforgácsolódnék. Helyes-e, ha foszfátműtrágyaiparunkat a szuperfoszfát, a dikalciumfoszfát, illetőleg a dikalciumfoszfátot tartalmazó kevert műtrágyák irányában fejlesztjük? Azért gondolunk elsősorban a dikalciumfoszfátra és nem a termofoszfátokra, mivel így a foszfát- és nitrogénipar közösen fejleszthető, és olyan értékes melléktermékek kinyerése válik lehetővé, amelyek a magyar kriolit és alumíniumfluoridgyártás megvalósítását teszik lehetővé.

A nitrogénműtrágyák területén, az ammonnitrát eddigi termelése mellett kalciumnitrát előállítására gondoltunk.

Kálisó-lelőhelyek Magyarországon sajnos nincsenek.

Az ötéves terv végére tehát műtrágyaiparunk szuperfoszfátot, dikalciumfoszfátot, ill. dikalciumfoszfátot tartalmazó kevert műtrágyákat, ammonnitrátot, kalciumnitrátot termelne.

Szeretném megkérdezni, hogy a mi viszonyaink figyelembevételével Volfkovics professzor szükségesnek tartja-e egyéb műtrágyák előállítását, és ha igen, melyeket. Agrokémikusaink ugyanis lassan ható műtrágyák gyártását javasolják, pl. a kevés kénsavval feltárt nyersfoszfátét, főkép pedig a mésznitrogént.

Bács László (Budapesti Kénsavgyár):

Bár az előző előadásokon felvetett kérdéseim bizonyos fokig tisztázódtak, mégis szeretném megkérni Volfkovics akadémikus elvtársat, hogy az alább összefoglalt kérdéseimre szíveskedjék véleményét közölni:

Mi a véleménye a kolafoszfátnak a talajra való közvetlen kiszórásával kapcsolatban?

A kolafoszfát hatását mennyire javítja, ha istállótrágyával keverjük össze?

Milyen arányban használjuk a mi talajainkhoz hasonló szovjet talajokon a foszfor-, a nitrogén- és a kálium-műtrágyákat?

Milyen gyakorlati tapasztalataik vannak a Szovjetunióban a granulált szuperfoszfát hatásfoka és a közönséges szuperfoszfát hatásának viszonyáról?

A szuperfoszfát ammóniával való közömbösítésének mi a technológiai folyamata?

Szeretném tisztázni, mi a véleménye Volfkovics akadémikus elvtársnak a nálunk keletkező kb. 10%-os bórsavtartalmú gipsznek a szuperfoszfáthoz való keveréséről, célszerűbbnek látja-e ennek közvetlenül talajjavító műtrágyaként való felhasználását?

A kolafoszfát feltárásnál a jobb fluorkitermelés érdekében szükségesnek lát-e sziliciumdioxid adagolást.

Sz. N. Volfkovics akadémikus válasza:

Először a szuperfoszfátgyártással kapcsolatos kérdésekre adok választ. Huttkai kartárs kérdésére közlöm, hogy a kolafoszfát feltárására használt eljárások részletesen le vannak írva Dubovickij és Seresevszkij „Szervetlen műtrágyák technológiája" című könyvében. Magam részéről ehhez csak azt teszem hozzá, hogy igen fontos a kénsavkoncentráció pontos betartása.

Most tanulmányozzák az üzemekben azt a módszert, amelyben a stöchiometriai aránynál 10—15%-kal több kénsavat használnak, majd a savfelesleget közömbösítik. Ennek célja az utóérés 20—25 napos időtartamának csökkentése.

Arra nézve, hogy célszerű-e a szuperfoszfátgyártásnál precipitált sziliciumdioxidot adagolni, kísérleteket végeztek a Szovjetunióban, de ezek negatív eredménnyel jártak, mert a folyamat túlságosan bonyolult. A kísérletekre egyrészt igen finomra porított homokot használtak, másrészt a fluorsók kinyerésénél keletkezett precipitált kovasavat. A sziliciumfluorid alakjába való fluorkitermelés egész kis mértékben fokozódott, a ráfordított munka pedig lényegesen több lett, és így a folyamat lényegesen bonyolultabbá vált.

Kalciumkarbonát hozzáadását is tanulmányozták a Szovjetunióban, de ez sem hozott olyan eredményt, amilyet reméltek; csak csekély hatás mutatkozott. Ezt a módszert csak kettős foszfátnak nehezen feltárható apatitból való előállítása esetén alkalmazzák.

Az ilyen kénsavfelesleget tartalmazó terméket mész, csontliszt, foszforit vagy ammónia hozzáadásával közömbösíteni kell.

Az apatit közvetlen felhasználása eredménytelen volt még savanyú talajokban is. Véleményem szerint az apatit a foszforgyártás legjobb kiindulási anyaga, de nyersapatit alakjában nem helyettesítheti közvetlenül a foszforitot vagy a csontlisztet. Éppen ezért mint vegyész (és nem mint mezőgazdász) állítom, hogy nem célszerű a kolafoszfátot istállótrágyával keverni, mert eközben nem tárodik fel.

A granulált szuperfoszfát alkalmazása, amit a Szovjetunióban kolhozokban és szovhozokban nagy területeken kipróbáltak, jó eredménnyel járt különféle savanyú (podzol és vörösagyag) talajokon, alkálikus talajokon azonban a hatás csekély. Terméssszaporulat figyelhető meg a poralakú szuperfoszfáthoz viszonyítva granulált szuperfoszfát alkalmazása esetén. Ezt a vegyésznek úgy magyarázhatjuk meg, hogy a granulált szuperfoszfát jobban szóródik szét, jobban raktározható és tárolható, kisebb mértékben érintkezik a talaj vas- és alumíniumoxidjával, úgyhogy azok kisebb mértékben tudják lekötni a foszforsavat oldhatatlan alakban.

Az agrokémikusoknak az a véleménye, hogy a nátriumtartalmú alkálikus talajokra 2—5 mm-es szemcsenagyságnál lényegesen kisebb granulákra van szükség.

A folyamatos gyártásra nemcsak az új gyárakban, hanem a régiekben is áttérnek, éspedig olymódon, hogy a kénsavval való összekeverést folyamatossá teszik.

A szuperfoszfát gyártása terén a további fejlődés iránya a granulált szuperfoszfát gyártása, továbbá az elszívatás fokozása, ami lehetővé teszi gázalakú sziliciumfluorid kinyerését.

Schermann professzor a készülékek fejlődésének iránya felől érdeklődött. Uj szuperfoszfát gyárak főképp folyamatos kamrával, továbbá folyamatos közömbösítő és granuláló berendezéssel épülnek. Kettős szuperfoszfát gyártásában célszerű a futószalag.

Régebben kifogások és panaszok hangzottak el a mezőgazdaság részéről, hogy a szuperfoszfát túlságosan tömör. Amikor azonban a fizikai-kémiai előírásokat és különösen a közömbösítést betartották, ezek a panaszok megszűntek.

Bács kartárs kérdésével kapcsolatban célszerűbbnek tartom, ha a gipszet nem a benne lévő bórsavval együtt keverik a szuperfoszfáthoz, hanem a bórsavat előbb kivonják belőle. Lehetséges, hogy magyar viszonyok között, kis gipszmennyiségről lévén szó, amely a szuperfoszfátba kerülne, az első megoldás is gazdaságos lenne.

A kriolitot ma a Szovjetunióban nem a szuperfoszfát-gázokban lévő sziliciumfluoridból állítják elő, hanem kalciumfluoridból előállított hidrogénfluoridból. Mivel azonban a szuperfoszfát gyártás közben nagy mennyiségben keletkezik nátriumfluorid, most folynak az előkészületek ennek a kérdésnek megoldására és a feleslegnek kriolittá és egyéb fluoridokká való feldolgozására.

A lengyel delegátus kérdésére azt válaszolhatom, hogy a cseppfolyó ammóniával való trágyázás számos nehézséggel és nagy veszteségekkel kapcsolatos. Folyékony ammónia alkalmazása a poralakú műtrágya kiszórására szerkesztett vetőgépek átalakítását kívánná. A tőzegnek ammóniával való telítésére vonatkozó kísérletek jó eredménnyel jártak, azonban az eljárást műszaki-gazdasági nehézségek miatt nem vették gyakorlatba. Kipróbálták a tőzegnek ammóniával és foszforsavval való telítését, ezáltal kiváló hatású kombinált trágya nyerhető.

Balla kartársnak arra a kérdésére, vajjon a magyarországi viszonyok között célszerű-e az 1 : 0, 0,6 : 0,7 arány a foszfor, a kálium és a nitrogén között, határozott választ adni nem tudok, mert nem ismerem eléggé a magyarországi talajviszonyokat és a magyar mezőgazdasági termelés profilját. Ezek a kérdések legjobban Prjanizsnikov akadémikus „Agrokémia" és „Műtrágya" című tankönyveiben vannak ismertetve.

Fodor kartársnak arra a kérdésére, hogy érdemes-e Magyarországon kettős szuperfoszfát gyártásával foglalkozni, az a válaszom, hogy véleményem szerint ez a kérdés Magyarországon nem nagyon lényeges, mert a kétszeres szuperfoszfát gyártása bonyolultabb és a P_2O_5-ra vonatkoztatva 10—15%-kal drágább a közönséges szuperfoszfátnál.

Azzal a kérdéssel kapcsolatban, hogy célszerű lenne-e a káliumklorid konverziója kéndioxiddal oxigén és katalizátor jelenlétében, az a véleményem, hogy a kénsavval való konverzió gazdaságosabb.

A foszforgipsz jobb szűrhetőségét oly módon lehet biztosítani, hogy magasabb hőmérsékleten, 70—90°-on szűrünk.

Szántó kartársnak azt válaszolom, hogy a Szovjetunióban a kísérleti intézmények a különféle műtrágyákkal pontosan meghatározott terv alapján dolgoznak. A kísérleti intézmények vezetői minden tavasszal értekezletet tartanak, és megállapítják a pontosan betartandó tervet.

Hozzászólások

BALLA BÉLA: Fluorgazdálkodásunk időszerű kérdései c. előadásához*

Szádeczky-Kardoss Elemér (Eötvös Loránt Tudomány Egyetem):

Az előadó kartárs említette, hogy Magyarországon nem fordul elő folypát. Újabb vizsgálataink ezt az állítást megdöntötték, mert ez év nyarán folypátra találtunk.

Nehézség, hogy a telér kvarctartalmú, ami pedig, kriolit előállításáról lévén szó, kedvezőtlen. A vegyészek azonban az ammóniumfluoridos reakcióval segíteni tudnak. Ezt azért jegyzem meg, hogy a további munkában már ezt is számításba lehessen venni.

Huttkai Sándor (Peremarton):

Balla kartárs a peremartoni viszonyok tanulmányozása alapján készítette el értékes tanulmányát, amelyben meglehetősen alaposan bírálta a mi fluorüzemünket. Hangsúlyoznom kell, hogy a fluort valóban kellemetlen melléktermékneknek tartottuk mindaddig, míg az alumíniumipar számára fontossá nem vált. A veszprémi Nehézvegyipari Kutató tevékenysége alapján a gázlé kezelését alaposan megvizsgáltuk, és tanácsaikat megfogadva jórészt kiküszöböltük a Balla kartárs által említett hibákat. Többek között az elevátor lassú működését is sikerült megjavítani. Abban az időben, amikor Balla kartárs nálunk kísérletezett, tiszta afrikai foszfáttal dolgoztunk. Ez hígan folyt, s az elevátor nem volt erre szerkesztve. Amióta kolafoszfáttal keverjük, a keveréssel a rendes 3 perces időt érjük el.

A másik kérdés a hőfok növelése. Ennek következtében a kapu bélését többször kell kicserélni. 50—52°-ra növeltük a sav hőmérsékletét, és keressük a

* Megjelent a Magyar Kémikusok Lapja 1952. 4. számában.

határt, amely normális gyártási viszonyok mellett még megengedhető.

A koncentráció fokozására azért nem láttunk eddig lehetőséget, mert a szuperfoszfát konzisztenciáját nagy mértékben rontja, úgyhogy megfontolandó, nem tudjuk-e a normális fluorkitermelést más eszközökkel elérni.

Tervbe vettük, hogy az átlag 90% vizet tartalmazó kovasaviszapból kinyerjük a gázlét, és hozzáadjuk a tornyokból kifolyó gázléhez. A beállított három centrifugával a gázlé 45—50%-át lehetne kinyerni. A kovasaviszap még mindig tartalmaz jelentékeny mennyiségű fluort, kérdés, hogy ezt a Körting-szivattyúba be tudnánk-e bocsátani. Ha pedig a kovasaviszapot a feltárandó nyersfoszfáttal keverjük el, kérdés, hogy elérjük-e így a szabványban előírt, vízben és citromsavban oldható foszformennyiséget.

Oláh György (Műegyetemi Szerveskémiai Intézet):

A szuperfoszfát gyártás melléktermékeként kinyerhető HF-nak, mind vízmentes, mind vizes állapotban igen nagy jelentősége lenne hazai iparunkban nemcsak a kriolit előállítás, hanem szerves vegyipari felhasználás szempontjából is. Szerves fluorvegyületek előállítása területén folyó kísérleteink eredményeképen már eddig is több, a gyógyszer- illetve színezékipar szempontjából jelentős vegyület előállítását dolgoztuk ki, és remény van egyéb vegyülettípusok, így többek között freon típusú vegyületek hazai körülmények között való előállításának megoldására. Mindezekben a szintézisekben a fluor átvivők alkálifluoridok, ill. bórfluorsav, ami lehetővé teszi a közönséges apparatív anyagok alkalmazását, és a HF előállítás megoldása esetén hazai körülmények között könnyen hozzáférhetők lesznek.

Kérdés: Milyen szerkezeti anyagból készül a szuperfoszfát kamrából felszabaduló gázokat szállító szívóventilátor?

Bács László (Budapesti Kénsavgyár):

A szovjet irodalom 7—8 kg nátriumszilikofluoridkitermelést közöl 1 tonna szuperfoszfátra számítva. Nálunk ez az érték 2,5—3 kg. Véleményem szerint ennek növelése érdekében, a szuperfoszfát gyártásban a feltárásban folyamatossá kellene tenni a bekeverést. Ezáltal növelni tudnánk a fluorgáz mennyiségét egyrészt magában azáltal, hogy folyamatosan végezzük a bekeverést, másrészt azáltal, hogy folyamatos keverőben magasabb hőfokú savat használhatunk, és így több gáz távozik.

A kolafoszfát esetében sziliciumdioxid adalékra van szükség, mert a kolafoszfátban 3—3,2% fluor mellett mindössze 0,5% sziliciumdioxid van, ami pedig kevesebb a szilikofluorid sztöchiometrikus szükségleténél. Esetleg kismennyiségű kalciumkarbonát adagolásával lehetne a fluorkitermelést fokozni. Kétségtelen, hogy a keletkező szénsav több fluorgázt vinne ki a termékből. Ez a megoldás persze fokozza a kénsavfogyasztást, ami azonban kalkuláció kérdése.

Oláh György kartársnak válaszolva a ventilátor kérdésben megemlítem, hogy most bronzból készült ventilátorokat alkalmazunk, azonban a Szovjetunióban a ventilátorok közönséges öntöttvasból készülnek, és hosszú ideig üzembiztosak.

Sz. N. Volfkovics szovjet akadémikus:

A szuperfoszfát gyárakban kriolitnak hidrogénszilikofluorid tartalmú gázokból való előállítása közben két kérdés okoz igen nagy nehézséget: a 0,4%-nál nem nagyobb sziliciumdioxid tartalom (az alumíniumipar számára) és a termék rossz szűrhetősége. A szovjet tapasztalatok azt bizonyítják, hogy a kriolitot fluorgázokból az ammónia-eljárás szerint is, és a szóda-eljárás szerint is elő lehet állítani.

A kriolit termelés fokozható, ha áttérünk a folyamatos szuperfoszfát gyártásra.

Jól működő gyárakban 6—8 kg nátriumszilikofluorid nyerhető 1 tonna szuperfoszfátra.

Foszforsavnak kénsavval vagy sósavval való előállítása esetén a fluornak több mint 90%-a nyerhető ki.

Célszerű kriolit mellett alumíniumfluoridot és nátriumfluoridot is előállítani.

Érdeklődésre tarthat számot mesterséges kalciumfluorid előállítása is $CaCO_3$ vagy $Ca(OH)_2$ hidrogénszilikofluoridban való oldása útján.

Egészében véve Balla kartárs előadása helyesen világítja meg a fluor előállítás útjait. Rá kell azonban mutatni, hogy ebben a munkában a kolloid csapadékok elleni harc nagy nehézségeket okoz, különösen a kolloid sziliciumdioxid és a kriolit kinyerésénél.

Örömmel állapítom meg, hogy Magyarországon ezen a téren komoly kutatásokat végeznek, amelyeket természetesen tovább kell folytatni és el kell mélyíteni.

Dr. Freund Mihály elnök:

Köszönjük Volkovics elvtárs hozzászólását. Ebből is látjuk, hogy mennyire elmaradtunk, és mennyit kell még tanulnunk a szovjet tudománytól. Nálunk folytonos üzemi műtrágyagyártásról szó sincs, és a fluorvegyületek sokféleségét sem állítjuk elő. Hálásak vagyunk, hogy alkalmat adott további tapasztalatcserére.

Magam részéről még egy kérdésem volna. Az organikus ipar számára rendkívül érdekes a száraz hidrogénfluorid előállítása.

Kérdezném, hogy milyen módon lehetne közvetlenül előállítani száraz hidrogénfluoridot. A berendezés is egyszerűbb, közönséges vas készülék is megfelel.

Horváth Tibor (Nehézvegyipari Kutató Intézet):

A kovasav visszaadagolással kapcsolatban megemlítem, hogy ez a termék rendkívül aktív, nagy felületű kolloid. Ezzel kapcsolatban javaslatot tettem, hogy vizsgálják meg ennek a lehetőleg tiszta alakban való kinyerési lehetőségét és fehér koromként való alkalmazását a gumiiparban. Ez ugyanis a műgumi esetében a lángkoromnál értékesebb aktív töltőanyagnak bizonyult. Egyszerű beszárítás után, ha — amire komoly esély van — nincs más szennyezés, indokolt lenne nagyobb mennyiséget előállítani, és a gumigyárakban próbagyártásokat végeztetni.

Dr. Votiski Zoltán (Ipari Robbanó)

Az általunk alkalmazott eljárással gyártott kriolit 5% sziliciumdioxidot tartalmaz. Ez nem az eljárás hibája, mert már állítottunk elő ½%-nál kevesebb kovasavat tartalmazó kriolitot is. Azért került 4—5% kovasavtartalom a kriolitba, mert rosszul szűrtek a szűrők, utólag sok kovasav került a gázlébe, ami a nátriumkarbonát hozzáadására nem oldódik. Ha ezt kiküszöböljük, az ezzel az eljárással készült kriolit felhasználható lesz minőségi alumíniumgyártásra.

Tamási József (Budapesti Kénsavgyár):

A sziliciumoxidot mi már elválasztottuk, és megfelelő tisztítás után átadtuk a Gumiipari Kutató Laboratóriumnak, ahol kísérletek folynak ebben az irányban.

Balla Béla:

Örömmel vettem tudomásul Szádeczky-Kardoss professzor bejelentését, amely szerint Magyarországon kalciumfluorid lelőhelyek vannak.

Huttkai kartárs felszólalására válaszolva örülök, hogy ilyen hamar kézzelfogható, tonnában kimutatható eredményei mutatkoznak peremartoni együttműködésünknek.

A szuperfoszfát gyártás gázainak mosása során keletkezett sziliciumdioxid kocsonya további kezelésére az egyik megoldás a feltárás folyamatába való visszavezetés. Ezáltal ebből az igen kis, 30—40% szárazanyagtartalmú anyagból az adherált fluor megmenthető volna.

Ami a gumiiparban töltőanyagként használt sziliciumoxidot illeti, ezt célszerű a 17. reakcióegyenlet alapján előállítani. Azonos fluor mennyiségeket alapulvéve a kitermelhető sziliciumdioxid mennyisége kétszerese a 44. reakcióegyenlet szerintinek. Emellett ezt a csapadékot a kriolitgyártás szemponjából is jobban szűrhető alakban kell előállítanunk, tökéletesebb mosásáról kell gondoskodnunk.

Oláh kartárs több kérdést intézett hozzám a hidrogénfluorid előállításával kapcsolatban. A hidrogénfluoridot a 17. reakcióegyenlet értelmében keletkező ammoniumfluoridból, mint a kriolitgyártás közbenső termékéből lehet majd előállítani. Az ammoniumfluorid kristályosítható. Arra, hogy mennyire lesz vízmentes a felszabaduló hidrogénfluorid, nem tudok felvilágosítást adni.

Ami a mennyiségeket illeti az organikus, illetve a műanyagipar szempontjából, úgy érzem, hogy a szükséglet tekintélyes része fedezhető lesz, ha a foszfátműtrágyaipar dikalciumfoszfát gyártásával fog fejlődni. Tiszta kálium-, kalcium- és nátriumfluorid előállítása ismét ammoniumfluoridból kiindulva oldható meg nátronlúg, kálilúg és mész adagolásával.

Bács kartárs első kérdésére válaszolva egyetértek vele abban, hogy a folyamatos feltárást kell mindenképpen előtérbe hozni, hiszen az a javaslat, melyben Peremartonban az 5—6 perces feltárási időtartamok lerövidítésének szükségességét hangsúlyoztam, bizonyos értelemben egy lépés volt a folyamatos kénsav és nyersfoszfát beadagolás felé. A leglényegesebb azonban az alkalmazott kénsav hőmérséklete.

Mindannyiunk nevében köszönöm Volfkovics elvtárs hozzászólását, amelyben megvilágította a fluorvegyületek előállításával kapcsolatban ránk váró feladatokat, és örülök, hogy módot adott arra, hogy a kriolitgyártással kapcsolatban kicserélhessük tapasztalatainkat, és közeli összeköttetésbe kerüljünk.

Votiski kartárssal nem értek egyet. Nem vitatható, hogy Peremartonban a 46. reakcióegyenlettel gyártott kriolit kovasavtartalmának egy része fizikai okokkal — a homok és kavicsszűrők tökéletlenségével — magyarázható, de kísérleteket végeztünk olyan értelemben, hogy a hidrogénszilikofluoridhoz a 46. egyenlet alapján szükséges egész Na_2O-ot szóda és nátriumaluminát helyett csak szóda alakjában adagoltuk. Az eredmény sajnos az volt, hogy igen komoly mennyiségű kovasavcsapadék vált le az előzőleg teljesen tisztára szűrt hidrogénszilikofluorid oldatból. Ezt a kérdést Peremartonban közeli vizsgálat tárgyává kellene tenni.

Hozzászólások

BALLA BÉLA, MAJDIK FERENC:

A foszfátműtrágyaipar új eljárásai, különös tekintettel a nyersfoszfátok salétromsavas feltárására c. előadáshoz*

Prettenhoffer Imre (Öntözési és Talajjavítási Kutató Intézet):

A végzett kísérletek egyik reakció egyenlete szerint nagy mennyiségű gipsz képződik melléktermékként. Kérdés, hogy ez az anyag milyen mennyiségben fog rendelkezésre állni, tekintettel arra, hogy azt talajjavításra lehetne alkalmazni. A szikes, szódás talajok nitrogén trágyázása szempontjából kívánatos volna kalciumnitrát műtrágya gyártása.

Bács László (Budapesti Kénsavgyár):

Végzett-e a Nehézipari Kutató Intézet a salétromsavval történő dikalciumfoszfát gyártása mellett sósavas feltárásra is kísérleteket? Iparunk nagy sósav-feleslegge rendelkezik és ennek felhasználása nemzetgazdasági szempontból döntő fontosságú kérdés.

Dr. Scherman Vilmos egyetemi tanár:

Országunk jelenlegi sósav-feleslegével egy másik kérdést is meg lehetne oldani, mégpedig csontból lehetne előállítani precipitátot és melléktermékként osszeint nyerhetnénk, amelyből különböző minőségű zselatinféleségek állíthatók elő. Az osszein-zselatin az egész világon igen keresett és exportja érezhető mértékben javítaná külkereskedelmi mérlegünket.

* Megjelent a Magyar Kémikusok Lapja 1952. évf., 2. számában.

Sz. N. Volfkovics szovjet akadémikus:

Megállapítja, hogy az előadó jól ismertette a foszfátműtrágyaipar egyes eljárását. Egyetért a megjelölt és a kutatási munka során megvizsgált munkamódszerekkel.

Bács elvtárs hozzászólására válaszolva megjegyzi, hogy a sósavval való feltárást a dikalciumfoszfát gyártásának csak akkor tartja helyesnek, ha olcsó sósav áll ipari feleslegként vagy hulladéktermékként rendelkezésre. Megemlíti, hogy a szovjet szakirodalomban mintegy 15 közlemény jelent meg foszfátoknak salétromsavval való feltárása vonatkozóan.

Balla Béla előadó:

Köszönetet mond Volfkovics akadémikus értékes hozzászólásáért és kijelenti, hogy tudományos munkásságát a Nehézvegyipari Kutató Intézetben ismerik, és annak eredményeit kísérleteik során állandóan alkalmazták. Salétromsavas eljárás kikísérletezésénél döntő szempont volt, hogy hazai viszonylatban a kénsavat import pirit nyersanyagból állítják elő.

Prettenhoffer kartársnak válaszolva rámutat arra, hogy az említett reakcióban képződő gipsz mennyisége kevés ahhoz, hogy talajjavítási célokra felhasználják. A hazai kalciumnitrát-gyártás agrokémikusaink kívánságára remélhetőleg hamarosan meg fog indulni.

Bács és Schermann kartársak a pillanatnyi sósav-feleslegek hasznosításának kérdésével foglalkoztak. A nyersfoszfátok sósavas feltárásával kapcsolatban elhangzott indítvány tekintetében egyetért Volfkovics elvtárssal. Tudomása szerint az ipar sósavfeleslege csak időszakos jellegű.

Egyesületi hírek

Munkabizottságok.

A Magyar Kémikusok Egyesülete március-április hónapban 13 munkabizottságot szervezett, melyeknek feladata vegyiparunk egyes súlyponti kérdéseinek a megtárgyalása, azzal a céllal, hogy minden munkabizottság javaslatot tegyen az illetékes minisztériumnak azon legjobb és leggazdaságosabb gyártási technológia kiválasztására, mely hazai viszonylatban megvalósítható.

A munkabizottságok a következők:

1. Szuperfoszfát-gyártás melléktermékeinek kinyerése és hasznosítása, különös tekintettel a kriolittermelés fokozására.
2. A kevert műtrágya-gyártás kérdései.
3. A kénsavgyártás új alapanyagai.
4. Műanyag szerkezeti anyagként való felhasználása.
5. Sósavas pácolás bevezetése.
6. Import növényvédőszerek hazai előállítása.
7. PVC feldolgozási problémák.
8. Kohászati szintétikus magkötő anyagok.
9. Etilén-bázisok megteremtése, ill. kiszélesítése.
10. A leggazdaságosabb klóralkáli elektrolízis eljárás megállapítása hazai viszonyaink mellett.
11. A klórozásnál használt szerkezeti anyagok megállapítása és vizsgálata.
13. A klór hasznosítási területének kibővítése.

Ezek közül eddig hét munkabizottság tartott értekezletet, amelyeken az illető tárgykör meghívott szakértői már eddig is több oly problémára világítottak rá, melyek máskép nem kerültek volna ilyen formában megvitatásra.

Hogy konkrét példákat hozzak fel, ismertetem néhány munkabizottság programmját:

A hazai kriolit-gyártás fejlesztése munkabizottság munkaprogrammja:

Az Ipari Robbanóanyaggyár által eddigi eljárással szuperfoszfátból gyártott kriolit felhasználási lehetőségének kutatása az alumíniumiparban, tekintettel annak magas kovasav és kötöttvíz tartalmára, annak megállapítására, hogy ezzel az eljárással lehetséges-e oly kriolitot gyártani, amit az alumínium-ipar használni tud.

Továbbá az irodalomban található más kriolit előállításoknak hazai viszonylatban való használhatóságának és gazdaságosságának felülbírálása.

*A sósavas pácolás*sal foglalkozó munkabizottság feladata eldönteni, hogy a fémmegmunkáló gyáraknál felületi kezelésképen a régebben használt kénsavas pácolás helyett a sósavas pácolás jobb-e, gazdaságosabb-e, a keletkezett melléktermékek hasznosíthatósági szempontjait is figyelembe véve.

A leggazdaságosabb klóralkáli elektrolízis eljárás megállapításával foglalkozó munkabizottság feladata eldönteni, hogy a diafragmás elektrolizáló cella és a higanyos cella közül nálunk melyik fajta cellatípus megépítése célszerűbb, különös tekintettel a hazai lúgfelvevő piac nátronlúg minőségi követelményeire.

Az impor növényvédőszerek hazai előállítása munkabizottság munkaprogrammja a hazai növényvédőszerek minőségi kérdéseinek a megtárgyalása, és az import növényvédőszerek hazai előállítása, a hazai növényvédőipar fejlesztése stb.

Az előbb felsorolt példák mutatják, hogy a munkabizottságok fontos, eddig importált nyersanyagok kérdését hivatottak megoldani, mint pl. a kriolit-kérdést az alumíniumipar számára, az import növényvédőszerek problémáját a mezőgazdaságunk számára stb. Továbbá feladatuk a technológiai eljárások gazdaságossági felülbírálása, mint pl. a sósavas-kénsavas pácolási eljárás, és a kióralkáli elektrolízisnél a diafragmás és higanykatódos cellafajták esetében stb.

Nem célja azonban a munkabizottságoknak ezeknek az eljárásoknak, problémáknak a részletekbemenő kidolgozása, hanem ezeknek elvi jelentőségű megoldása után alkalmazott határozatokat javaslatba foglalva az illetékesekhez való eljuttatása.

H. Gy.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (4035) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelenik; 1400 példányban.

Pályázati hirdetmény

A Veszprémi Vegyipari Egyetem pályázatot hirdet a Fizikai tanszéken üresedésben lévő egy egyetemi tanári és a géptan tanszéken üresedésben lévő egy egyetemi tanári állásra azzal a további feltétellel, hogy mind a két esetben az állás elnyerésére a pályázó — a pályázatok elbírálása szerint — a tanári állás helyett tanszékvezető docensi állásra is kinevezhető.

Az egyes tanszékekhez tartozó tárgyak évfolyamonként az alábbi elméleti és gyakorlati óraszámban tartandók:

I. félév

	Fizika	Géptan
I. évf.	3+1	—
II. évf.	3+1	Gépelemek 2+1
III. évf.	—	Hőerőgépek 3+2

II. félév

	Fizika	Géptan
I. évf.	3+1	—
II. évf.	—	Géptan 2+3 Elektotechnika 2+1
III. évf.	—	—

A pályázatokat a hirdetménynek a Magyar Közlönyben történt megjelenését követő 3 héten belül kell a Veszprémi Vegyipari Egyetem dékánjához (Veszprém, Schönherz Z.-u. 12.) beadni.

Az állás után a 204/1951. (XII. 2.) M. T. sz. rendelet 653-as kulcsszámú egyetemi tanári állásnak megfelelő 2530.— Ft, ill. tanszékvezető docenssé való kinevezés esetében a 656-os kulcsszámú állásnak megfelelő 2120.— Ft. havi illetmény jár.

A pályázatoknak tartalmaznia kell:

1. A pályázó jelenlegi munkahelyét, beosztását, besorolását és fizetését;
2. Eddigi szakmai munkájának és a munka eredményeinek részletes ismertetését;
3. Tudományos és oktató munkájának részletes ismertetését;
4. A pályázó által írt könyvek és tanulmányok pontos felsorolását;
5. A pályázónak a tudományos és oktató munkára vonatkozó jövőbeni terveit.

A pályázathoz mellékelni kell:

1. Részletes önéletrajzot 2 példányban;
2. Az oklevelek hiteles másolatát;
3. Az egyetemről kapott (ill. beszerezhető) és pontosan kitöltött kérdőívet.

A pályázatra vonatkozóan felvilágosítást ad az egyetem dékánja, ill. az egyetemi titkár munkanaponként a hivatalos órák alatt.

Veszprém, 1952. május 8.

Dr. Polinszky Károly s. k.
dékán.

A KERÁMIAI ÉS ÜVEGIPAR,
AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR
számára állandóan szállítunk
legkülönbözőbb fajtájú
MÁZAKAT ÉS FRIKETTEKET
(RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET,
FESTŐANYAGOKAT
ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak, több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.

CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok
behozatali és kiviteli r.-t.
Praha II. Panská 9.
CSEHSZLOVÁKIA

Ára: 5·— Ft



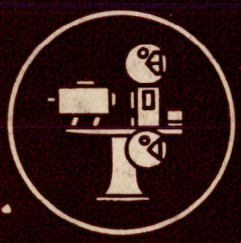
Elektromos kemencék



Szilitrudak



Szénkefék



Ivszenek

Siemens-Plania
Elektrotechnische A·G
Berlin-Lichtenberg

Kiállítunk az őszi lipcsei technikai kiállításon, VII. csarnok, 217—221. sz. helyen szeptember 7—19-ig.

Dupla Nué
E 710. N/4
674

Magyar Kémikusok Lapja

KÖZPONTI TECHNOLOGIAI KÖNYVTÁR

8

MKL. VII. ÉVFOLYAM 8. SZÁM 225—256 OLDAL BUDAPEST, 1952. AUGUSZTUS

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségének III. közgyűlése 225
2. *Sztaniszlav Landa:* Motorhajtóanyagok előállítása hidrogénezéssel 226
3. *Erich Krausse:* Különleges centrifugák alkalmazása a vegyiparban 232
4. *Gráf László:* Kőolajemulziók jelentősége, keletkezése és bontása vegyszerrel nagy hőmérsékleten nyomással 235
5. *Schrodt István:* Melegátszármaztatás csöveken belül és azokon kívül áramló légnemű és cseppfolyós folyadékok között 241
6. *Báthory József:* Normál szénhidrogének előállítása karbamidos extraktív kristályosítással 251

Содержание:

1. III. Заседание Союз Технических и Научных Обществ. 225
2. Ланда Станислав: Синтез моторных топлив и гидрогенизаций 226
3. Эрих Крауссе: Применение особых центрифуг в химической промишленности 232
4. Ласло Граф: Значение нефтяных эмулсий, их возникновение и расшепление химикатами при высоких температурах и при высоких давлениях 235
5. Иштван Шродт: Теплопередача между газовыми и жидкими потоками, внутру и вне трубок 241
6. Йозеф Батори: Синтезы нормальных углеводородов с экстрактивной карбамидной кристаллизацией 251
7. Известия.
8. Литературный обзор.

Inhalt:

1. Die III. Versammlung des Verbandes der technischen und naturwissenschaftlichen Vereine 225
2. *Stanislav Landa:* Herstellung von Motor-Treibstoffen durch Hydrieren . 226
3. *Erich Krausse:* Specialzentrifugen für die chemische Industrie 232
4. *Ladislaus Gráf:* Die Bedeutung und Bildung von Mineralölemulsionen und ihre Zerlegung mit Chemikalien bei höherer Temperatur unter Druck 235
5. *Stephan Schrodt:* Wärmeaustausch zwischen innerhalb und ausserhalb der Röhren strömenden Gasen und Flüssigkeiten 241
6. *Joseph Báthory:* Die Herstellung von normalen Kohlenwasserstoffen durch Krystallisation mit Harnstoff. 251

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

VII. évfolyam, 8. szám. 1952. augusztus 5.

Magyar Kémikusok Lapja

Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetségének III. közgyűlése

A MTESZ június 21- és 22-én tartotta a III. közgyűlését, amelyen a tagegyesületek részéről ezer kiküldött jelent meg, hogy az MTESZ elnökségének beszámolóját meghallgassa és a további feladatokat az egyes egyesületek vezetősége részére közösen kitűzzék. A hozzászólók nagy száma mutatta azt az érdeklődést, amelyet az egész műszaki értelmiségünk ezen közgyűléssel szemben tanusított.

Osztrovszki György elvtárs megnyitó beszédében kritikát gyakorolt az MTESZ és ezen keresztül az egyes egyesületek működése felett. Ezen kritika számos pontja érinti a Magyar Kémikusok Egyesületének működését is. Így hiányolta azt, hogy egyesületünk a hazai nyersanyagbázis kiszélesítésével kapcsolatos munkába nem kapcsolódott bele. Ennek okát abban látja, hogy az alapanyagok előteremtésével foglalkozó egyesületek, a Bányász-Kohász Egyesület, a Földtani Társulat és a Kémikusok Egyesülete között nincs meg a megfelelő összekötő kapocs, és így nem rendelkezünk azzal a szervezettel, amely az ország kémizálásának kérdését összefüggésében vizsgálja. További fontos feladatok várnak az egyesületünkre energiahordozóink racionális felhasználása és az egész energiagazdálkodásban folytatott műszaki politikánk kidolgozása terén. Ehhez kapcsolódik az a munka, mely vízgazdálkodásunk, iparvidékek vízellátásának és az ipari szennyvízproblémák megoldása terén vegyészeinkre vár.

Az MTESZ II. közgyűlése 1950. júliusban zajlott le, amikor Vas Zoltán elvtárs jelölte meg a műszaki egyesületek feladatait és hívta fel a figyelmet azokra a kérdésekre, amelyek, mint az egyes népgazdasági ágak műszaki fejlesztési tervében szereplő legfontosabb műszaki feladatok, az egyesületek munkájának feladatát kell hogy képezzék.

Osztrovszki elvtárs a II. közgyűlés óta eltelt idő munkáját kiértékelve megállapította, hogy az elkövetett hibák nem olyan súlyosak, hogy elhomályosítanák az egyesület munkájának eredményeit. Megállapította, hogy a párt és a kormányzat, valamint a Szovjetunió segítségével jó irányban fejlődik az MTESZ tevékenysége és a nagy lendülettel meginduló munkával sikerült a hiányok nagy részét kiküszöbölni.

Beszéde végén kitűzte azokat a feladatokat, amelyek az elkövetkezendő időkben a műszaki és tudományos egyesületekre várnak:

a) minél eredményesebben befejezni az ötéves tervet,

b) műszaki és tudományos vonalon minél jobban előkészíteni a második ötéves terv megindulását,

c) nagyobb figyelmet fordítani a műszaki és tudományos értelmiség ideológiai fejlődésére és harcos materialista világnézetének kialakítására.

A beszámolót követő hozzászólások és vita érdekes keresztmetszetét adta iparunknak, de ugyanakkor megmutatta azt a fejlődést is, amely a tudományos egyesületeinkben az utóbbi években végbement és amely az egyesületekben dolgozó tagok lelkesedésének növekedésében jelentkezik. Az MTESZ III. közgyűlése kiértékelte azt, hogy a tudományos egyesületeink hogyan gazdálkodtak azzal a zerővel, amely műszaki értelmiségünkben rejlik és hogyan mozgósították ezeket az erőket népi demokráciánk megerősítésére.

Ha egyesületünk munkáját vizsgáljuk meg a kongresszus tükrében, úgy az munkánk több hiányosságára hívta fel figyelmünket. Valóban nem foglalkoztunk eleget a hazai nyersanyagforrások feltárásával, noha ezen a téren feladataink nyilvánvalóak. Kongresszusunk megszervezésével, anyagának leközlésével értékes tapasztalatokkal gazdagítottuk vegyészeinket, azonban az ott felvetett problémák megoldása, realizálása, sajnos elmaradt. Egyesületünk tagsága komoly építő kritikát gyakorolt a Mérnök Továbbképző Intézet munkája felett, azonban akkor, amikor az 1952—53. évi programm elkészült, így az ott elhangzottak eredménye már a következő évre nem volt értékesíthető. Értékes kezdeményezése volt az egyesületnek, amikor a rezonancia-elmélettel kapcsolatos vitát a Magyar Kémiai Folyóirat hasábjain, valamint előadásokon ismertette és rávilágított azokra az ideológiai tévedésekre, amelyek ezen kérdés megítélésénél jelentkeztek. Ugyanakkor azonban ezt a helyes kezdeményezést továbbfolytatni nem tudta.

Műszaki egyesületeink szervezettségüknél fogva komoly segítséget adhatnak mérnökeinknek feladataik megoldásában. Lehetővé teszik a Szovjetunió gazdag tapasztalatainak átvételét. A jól dolgozó társadalmi egyesületek megfelelően irányítják a szakmai továbbképzést, és megadják a lehetőségét műszaki értelmiségünk ideológiai fejlődésére. Lehetővé teszik a többi iparágak képviselőivel való együttműködést, a problémák közös megoldását, valamint áttekintést adnak iparfejlesztésünk kérdéseiről.

Ezért fontos egész műszaki értelmiségünk számára az MTESZ tagegyesületeinek jó munkája és ezért jelentett mindannyiunk részére nagy eseményt az MTESZ közgyűlése, amely az ott elhangzott kritikákkal nagy mértékben megjavíthatja egyesületeink közel jövőben végzendő munkáját.

Motorhajtóanyagok előállítása hidrogénezéssel.

SZTANISZLAV LANDA*

Csehszlovákia nem tartozik a gazdag ásványolajforrásokkal rendelkező szerencsés országok közé, azonban viszonylag sok, kémiai feldolgozásra alkalmas szene van. A németek már megszállásunk előtt felismerték, hogy barnaszenünk rendkívül alkalmas motorhajtóanyagok előállítására. Csehszlovákia már az első világháború után mérlegelte a moszti barnaszén kémiai feldolgozásának kérdését és külföldön kísérleteket is végeztetett szeneivel, de a gyártás megvalósítására nem került sor.

Mindjárt megszállásunk után a németek Moszt mellett megkezdték egy szintetikus benzingyár építését, mely nagysága alapján a legnagyobb szintetikus benzingyártó üzemek közé tartozott. Építkezésének befejezése után *egymillió tonna* hajtóanyagot kellett volna évente gyártania.

Annál az elhatározásnál, vajjon közvetlenül a szenet vagy az abból előállított kátrányt hidrogénezzék-e, a moszti területen bányászott szén nagy kátránytartalma volt a döntő tényező. Különösen a következő tárnák szene nagy kátránytartalmú:

Hedvika	14,3%
Kolumbus	11,7%
Quido I—III.	13,0%
Centrum	12,1%

Az ilyen szenek nem alkalmasak háztartási tüzelésre, mert éppen azok a kátrányos alkatrészek, amelyek a kémiai feldolgozásnál legértékesebbek, illanak el a tűztérben való elégetésnél sűrű, fekete füst alakjában, amely nemcsak nemzetgazdasági veszteség, hanem jelentékeny károkat is okoz a környezetben.

Nagy kátránytartalmú szén különösen alkalmas benzin gyártásra. Amikor Németországban megkezdték a motorhajtóanyagok előállítását, közvetlenül szenet hidrogéneztek. Hogy a szén a hidrogénező berendezésben áramoltatható legyen, kátránnyal péppé kell elkeverni. A szén közvetlen hidrogénezésének hátránya a berendezések nagy elhasználódása. Ezért a szenet sósavas mosással hamutól mentesítik, hogy a hamu tartalma 3% alá csökkenjen.

A viszonylag értékes 13% kátránytartalmú szén szolgáltatta az okot arra, hogy a németek Mosztban kátrányt hidrogénező üzem létesítését határozták el. A kátrányt a szén alacsony hőmérsékletű lepárlásával nyerték. A moszti üzem felépítését már megszállásunk előtt el kellett határozniok, mivel az ezzel összefüggő kérdéskomplexum áttanulmányozása, valamint egy ilyen kiterjedt üzem terveinek elkészítése több hónapos munkát igényel — és a németek az üzem építését már 1939 májusában elkezdték.

A szén osztályozása és lepárlása

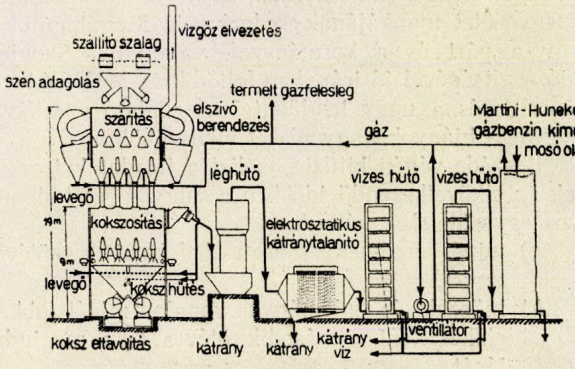
Az üzemek a környező bányákban fejtett szenet dolgozzák fel, melyet főleg 60 tonnás Talbot-rendszerű vagonokban szállítanak. Mivel a szén kőzeteket és törmeléket is tartalmaz, az egész mennyiségnek aprítása és osztályozása szükséges. A törmeléket villamos centrálében égetik el, a mely a köztársaság legnagyobb centráléja és nemcsak saját szükségletre állít elő villamos áramot, hanem kW órák százezreit adja naponta az ervenyici villanyműnek és az északcseh barnaszén bányáknak.

A 8—16 mm szemcsenagyságú szénből nyomás alatt működő generátorokban világítógázt állítanak elő, mellyel 135 km hosszú csővezetéket táplálnak a határmentén egészen Varnsdorfig és Zselezni Brodig.

A világítógáz nemcsak 35 várost lát el, hanem számos üveggyárat és más ipari üzemet is. A Sztálin-művek gázaival készülnek Prágát is ellátni és azokat a csővezeték mellett fekvő városokat is, amelyekben nincsenek állami gázművek.

A 16 mm-nél nagyobb szemcséjű szenet Lurgi-típusú kemencékben mintegy 700° hőmérsékleten párolják le. A kemencék két részből állnak. A szárítónak nevezett felső részében a szén, amely évi átlagban 29% vizet tartalmaz, kiszárad. Alsó részében — a karbonizátorban — kátrány, gáz és kátrányos víz párolódik le. A kiszárított szén egy sorozat szögletes nyíláson át áramlik a karbonizátorba. A szén kiszáradása és lepárlódása nem a falak által átadott hő hatására játszódik le, hanem a desztillációs gázok egy részének elégetésével. E gázok elégetése a szénnel töltött téren kívül elhelyezett égőkben történik. A füstgázok áthaladnak a nedves szénen, vízgőzzel telítődnek, amely a füstgázok egy részével a kéménybe távozik. A füstgázok áramoltatására két ventilátor szolgál, egyik szív, a másik nyom. A karbonizátoron át szintén öblítőgázt vezetnek és mivel ez a szénnel közvetlenül érintkezik, a 700 C°-os hőmérséklet a Fischer-féle alumínium retortával nyerhető kátrány mennyiség több mint 90%-ának lepárlására elegendő.

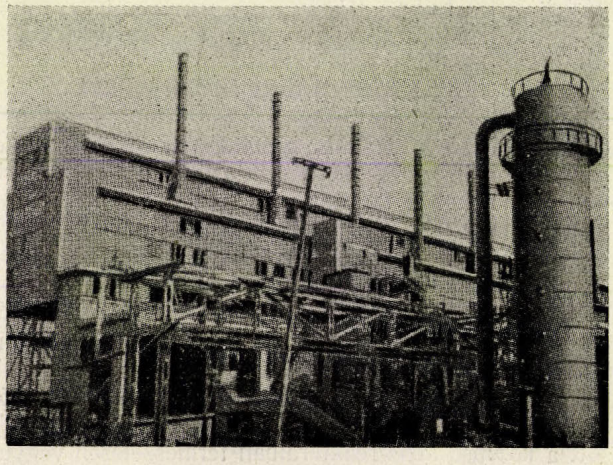
A kátrány három fokozatban cseppfolyósodik: a léghűtőben mint nehéz kátrány (fs. 1,053, dermedéspont 41°), az elektrosztatikus kátránytalanítóban (elektrokátrány, fs. 0,999, dermedéspont 27°, fenoltartalom 20%) és mint középolaj a vízes hűtőben (fs. 0,993 dermedéspont 6°, fenoltartalom 29%). A lepárlási gázból benzint mosunk ki a kátrányolaj segítségével. A karbonizátor aljáról távozó barnaszénkokszot



1. ábra: Lurgi rendszerű lepárló üzem

* Megjelent a „Chemnicky Obzor (Kémiai Szemle) 22. 154—162. oldalán.

széndioxidos hűtéssel dezaktiválják és lehűlés után osztályozzák. A vízmentes barnaszénkoksz összetétele: hamu 17—20%, szén 72—73%, hidrogén 1,5—1,7%, kén 0,7—1,4%, nitrogén 0,9—1,0%; égéshője 6400—6620 kal. A koksz egy részét hidrogén előállítására használják, 30%-át mint füstmentes tüzelőanyagot adják el. Érdekes, hogy a szemcse nagyságának csökkenésével növekszik hamutartalma és csökken az égéshője. A koksz igen jó tüzelőanyagnak bizonyul; egy kalóriája olcsóbb, mint a nyers széné, mert kályhákban csaknem kétszeres hatásfokkal tüzelhető el, mint a nyersszén.



2. ábra: Szénlepárlás az épületben elhelyezett öblítőgázas kemencékben. Az épület előtt elektrosztatikus kátránytalanító, hűtők és Martini—Hünecke mosó.

A kokszot nemcsak Csehszlovákiában fogyasztják, hanem Svédországban, Svájcban és Dániában is.

A szén lepárlásával kapcsolatban néhány megjegyzést kell tenni. Már az első világháború után számos cikk jelent meg nálunk, melyek füstmentes tüzelőanyagok gyártását sürgették, olyannyira, hogy a kormánynak is foglalkoznia kellett ezzel a kérdéssel, de megvalósításig akkoriban nem jutottunk el. Természetes, hogy ismét fel fog merülni ez a kérdés, mihelyt megszűnik az átmeneti szénhiány és Prága sűrű füstbe fog burkolódzni.

Minden fejlett ipari országban egyre több füstmentesen égethető tüzelőanyagot gyártanak. Ezt nemcsak a füstmentes tüzelőanyag jobb hasznosítása indokolja, mely a szén kémiai feldolgozását teszi szükségessé, nemcsak esztétikai oldala van a kérdésnek, nemcsak a füst által okozott anyagi károk teszik szükségessé, hanem mindenekelőtt egészségügyi szempontból igen jelentős. Ismeretes, hogy sok szénhidrogén, főleg a metilkolantrén, rákos megbetegedést okoz. Karcinogén szénhidrogének is vannak a kátrányban és ennek következtében a füstben is. Feltűnő, hogy főleg füsttel erősen szennyezett levegőjű városokban legelterjedtebb a rák.

A lepárlás további terméke a kátrányos víz (a szén súlyának 12—15%-a), amely literenként mintegy 8 g ammóniát, 10 g egyértékű fenolt és legalább azonos menyiségű kétértékű fenolt (pirokatechint, homopirokatechint) és más homológokat tartalmaz. Ezenkívül a gázvízben zsírsavak, ketonok és más, eddig meg nem határozott vegyületek is vannak.

Mivel ez a víz hatalmas mennyiségben keletkezik, a felsorolt és meg nem nevezett anyagok igen nagy alifás és aromás nyersanyaforrást jelentenek.

A lepárlási gázt mind a lepárló kemencék, mind a kátrányt desztilláló berendezések és a villamos centrálé kazánjainak fűtésére is használják. A gáz kb. 45% nitrogént és 8—11% CO_2-t tartalmaz, ezért fűtőértéke nem egészen 2000 kalória.

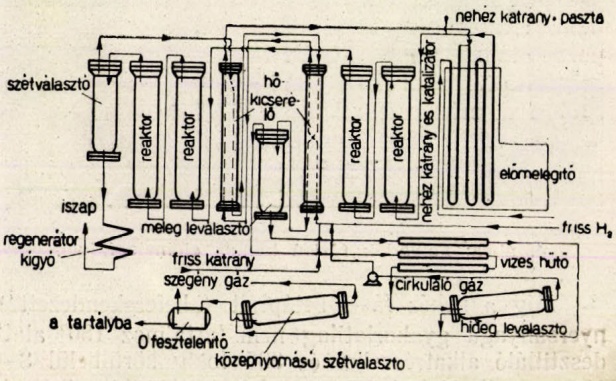
A hidrogénezés

A Lurgi-kemencékben előállított kátrányt, esetleg más vásárolt kátrányt, különösen a generátorokban előállított kátrányt, amelyet azelőtt egyszerűen csak eltüzeltek, most Escher—Wyss- vagy Hauboldrendszerű, vízszintes tengelyű centrifugákkal tisztítják először a durva, majd pedig a finom lebegő szennyezéstől.

A tisztított kátrányt szükség szerint keverik új és már használt katalizátorral, esetleg pakurával is. Dugattyús szivattyúk nyomják a kátrányt, illetőleg a kátrány és katalizátor paszta elegyét a hidrogénező reaktorokba és dugattyús szivattyúk nyomják ugyanide a hidrogént is.

A kátrány vagy pakura hidrogénezése nem egyszerű reakció, hanem számos egyidejűleg lejátszódó hidrogénező és dehidrogénező folyamat eredője. Ezeket a reakciókat molekulák hasadása (krakkolódás) és polimerizáció kíséri. A termék összetételét az határozza meg, hogy milyen mértékben játszódik le az egyik, vagy a másik reakció. A nagynyomású kátrányhidrogénezés tulajdonképpen krakkolás (hőbontás) hidrogén jelenlétében. A hidrogén visszaszorítja a kondenzációs reakciókat, megakadályozza a rövidebb telítetlen molekulák aszfaltszerű, vagy kokszszerű anyagokká egyesülését és bomlását, mert ezek hidrogén jelenléte nélkül igen könnyen képződnének a kátrányokból. A koksz és metán keletkezése jár a legnagyobb szabadenergia csökkenéssel, ezért ezek azok a termékek, amelyek legkönyebben keletkezhetnek. Ugyancsak fontos, hogy a hidrogénezés folytonos legyen és hogy a termodinamikai egysúly ne álljon be.

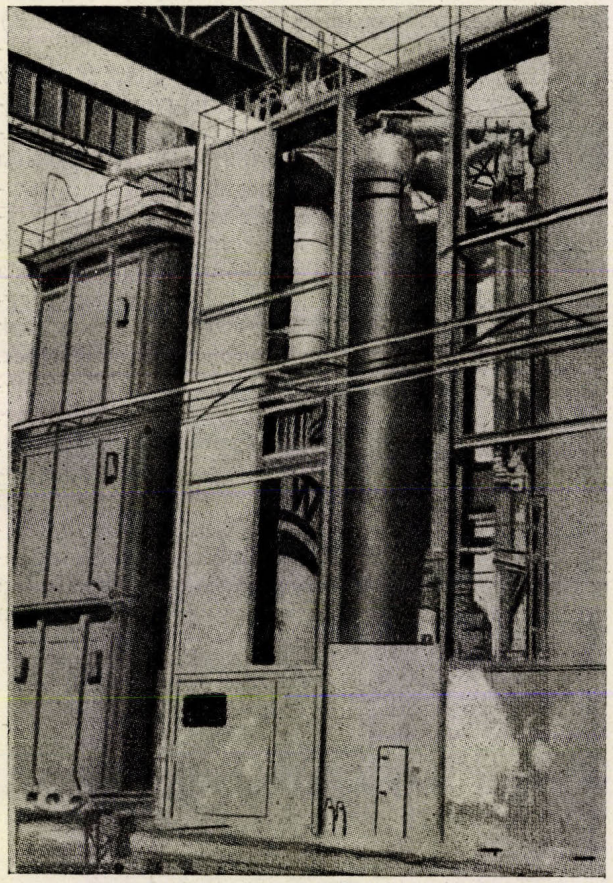
A hidrogénezésnél döntő tényező a hőmérséklet. Ha a hőmérséklet kb. 10 C°-kal emelkedik, a reakciósebesség kb. 50%-kal gyorsul meg. Ugyancsak fontos szerepe van a hidrogénezésnél a hidrogén nyomásának, nemcsak azért, mert termodinamikailag szükséges az egyensúly eltolására, hanem azért is, mert a nyomással nő a hidrogén oldhatósága az olajokban



3. ábra: Folyadékfázisú hidrogénezés vázlata.

és egyúttal a diffúzió sebessége is. A hidrogén nyomásának növelése hatásosabb hidrogénezést idéz elő és ennek következtében a reaktorok kapacitása nagyobbodik. Nemcsak a hidrogén abszolut nyomása fontos, hanem a hidrogén és az olajgőzök parciális nyomásának viszonya is. Ha katalizátor nincs a rendszerben, egyenlőtlen lesz a hidrogén eloszlás. Ennek következtében nemcsak hidrogénben szegény termékek keletkeznek, hanem kondenzációval és polimerációval kísért dehidrogénezés is történik.

A hidrogénezést nem egyszerre hajtjuk végre, hanem három egymástól elkülönített folyamatban és reaktor csoportban. A „nehéz" fázis reaktoraiban a nehézkátrány, valamint a párlási maradékok (esetleg pakura is) részlegesen kisebb forrási hőmérsékletű alkatrészekké hidrogéneződnek. A „nehéz fázis" nyerstermékét 320 C°-ig lepárolják, majd betáplálják a „középső fázis" reaktoraiba. A 320 C° felett forró párlási maradék két hőcserélőn halad át, utána a katalizátorpasztával keveredik és négy hidrogénező reaktorba jut. Ezek speciális nikkel-krómacélból készültek. Átmérőjük 1 m és hosszúk 18 m; itt játszódik le „a hasítás" a kátrány nehéz párlatát alkotó nagy molekulasúlyú vegyületek hőbomlása. A termék meleg elválasztón át és a regenerátor belső útján át áramlik a hűtőkhöz és a nyomásapasztókhoz.

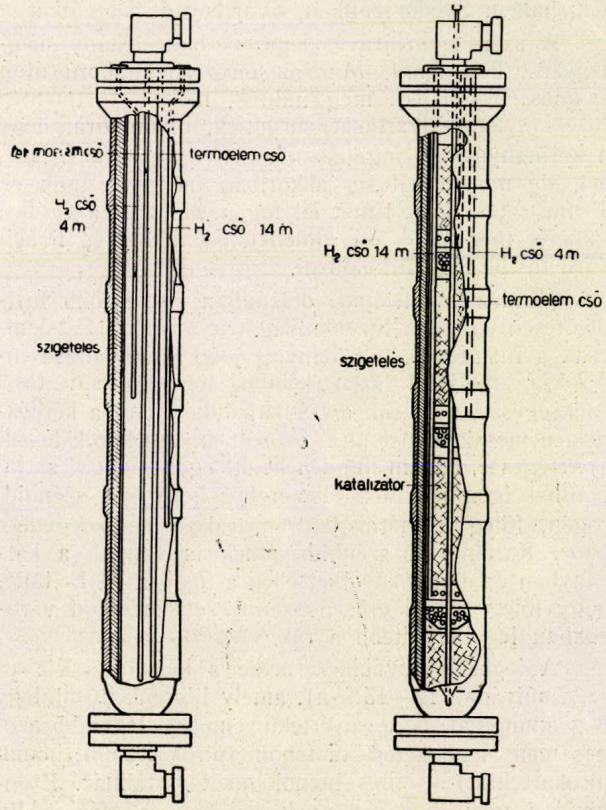


4. ábra: Folyadék fázisú kamra előmelegítővel.

Míg a nehéz fázis betáplált („befecskendezett") nyersanyaga gyakorlatilag nem tartalmaz 180° alatt desztilláló alkatrészeket és 335 fokig körülbelül 8—10% párolható le belőle, a nehézfázis reaktoraiból kikerülő termékből már kb. 10% desztillál 200 C°-ig és 360 C°-ig legalább 65%. A lepárolt „könnyű" termék összetétele erősen függ a hőmérséklettől, a betáplált nyersanyag minőségétől, a katalizátor összetételétől és egyéb tényezőktől. Folyékony termékek melleti minden fázis kamrájában gáz is keletkezik, amely metánból, etánból, propánból, butánból és izobutánból tevődik össze. Legtöbb a nehézfázis kamráiban keletkezik. A kátrány, vagy nyersolaj nehéz alkatrészei egyszeri áthajtással nem bomlanak el teljesen. Pipe-stillel elkülönítik belőle a könnyebben forró alkatrészeket, amelyeket a középső fázis kamráiba adagolnak, míg a desztilláció „nehéz" maradéka a nehéz kátrányhoz adagolva ismét visszajut a „nehézfázis" reaktoraiba.

A középső fázis kamrái

A kátrány nemcsak szénhidrogének elegye, hanem nitrogén-, kén- és oxigéntartalmú vegyületeket, főleg fenolokat is tartalmaz. Ilyen fenolok a kátrányban mintegy 20%-nyi mennyiségben vannak. Ezeknek a vegyületeknek az eltávolítása a „középső fázis" kamráiban történik. A „középső fázis" katalizátorral töltött négy reaktorában egyszeri átáramlás után eltávolodik az oxigén víz alakban, a nitrogén mint ammónia és a kén, mint kénhidrogén. Ezek a vegyületek mind a gázba jutnak és ezáltal a termék raffinálódik. A raffinálódás nagyon alapos. A raffináció mellett a középső fázis reaktoraiban természetesen vegyületbomlás is megy végbe, a nagyobb molekulasúlyú vegyületek kisebb molekulasúlyú vegyületekké hidrogéneződnek. Az az alapos átalakulás, amely a középfázis nyersanyagában játszódik le (ez a nyers-



5. ábra: Folyadékfázisú kamra.
6. ábra: Gőzfázisú kamra.

anyag 320 C°-ig forró kátrány középolajból, az „elektrokátrányból" és a nehézfázis középolajából tevődik össze), kifejezésre jut a fajsúly jelentékeny csökkenésében (0,935—0,925-ről 0,800-ra) és a 200 C°-ig elpárolható alkatrészek növekedésében (30—35%). A középső fázis termékét pipe-stillel bontják szét, elsősorban benzinné és diesel-olajjá, amely párlatok a könnyű fázis reaktorainak nyersanyagai.

A könnyű fázis kamrái

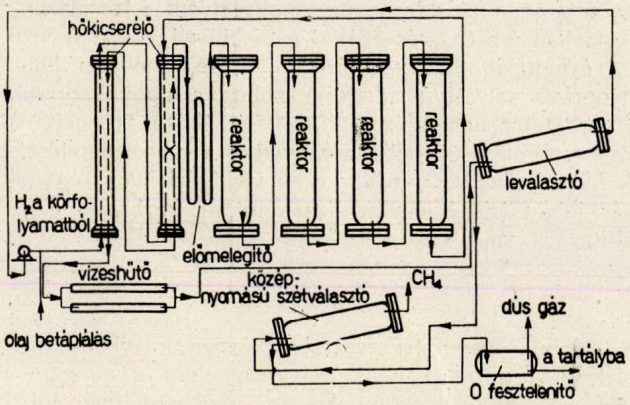
A könnyű fázis reaktorai a nehéz fáziséhoz hasonlóan elsősorban a nagyobb molekulasúlyú vegyületeket bontják kisebbekké. A diesel-olaj vagy petróleum itt benzinné bomlik. A gáz mellett a nyersanyagból egyszeri átáramlással 30—70% benzin képződik. Uj katalizátor 80% benzint is ad egy munkafolyamatban. Kalkuláció kérdése, hogy milyen időközönként kell a katalizátort váltani a reaktorokban.

Természetes, hogy a nyersanyag egész mennyisége ismételt átbocsájtással sem hidrogénezhető teljesen benzinné. M. Pier kimutatta, hogy az alapnyersanyag kémiai összetételének döntő befolyása van a hidrogénezés termékeinek összetételére. Bebizonyította, hogy közelítő pontossággal előre meg lehet határozni, milyen lesz a termékek összetétele a hidrogénezés után.

A könnyű fázis reaktorai tablettázott katalizátorral vannak megtöltve, amely 10% WS_2-t tartalmazó fuller-földszerű hordozóból (lényegileg alumíniumszilikát), készül. A katalizátort a németek 6434 számmal jelölték. A középső fázis reaktorait is tablettázott katalizátorral töltötték, mégpedig 100%-os wolframszulfiddal (WS_2), amelyet a németek 5058 számmal jelöltek. Később a wolframszulfidhiány miatt a katalizátort alumíniumoxid hordozó anyaggal keverten készítették.

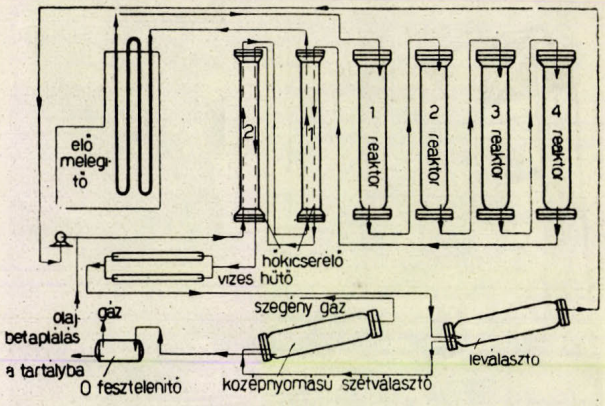
Utóbbi 8376 sz. katalizátor változat előnyös hatású raffináló katalizátornak bizonyult a középső fázis reaktorai számára és alumíniumoxidra felvitt 30% WS_2-ből és 3% nikkelszulfidból tevődik össze.

Csak a nehéz fázis reaktoraiban nincsen tablettázott, tehát nem áramló (fix) katalizátor, a desztillációs maradékkal együtt áramlik a finom szemcséjű hordozóanyagra leválasztott és a nehéz kátrányokhoz hozzákevert katalizátor, a vasszulfid. Utóbbit leválasztják a „nehézfázis" párlási maradékaiból és egy részét visszaadagolják a körfolyamatba.



7. ábra: Gőzfázisú hidrogénezés vázlata

Mintegy 320 atm. nyomás mellett hidrogéneznek. Legmagasabb a hőmérséklet (mintegy 500°) a nehézfázis reaktoraiban. A különböző nyersanyagok optimális hidrogénezési hőmérsékletét kísérletileg állapítják meg, a folyékony és gázalakú termékek összetétele és mennyisége alapján.



8. ábra: Krakkfázisú hidrogénezés vázlata

Bár a hidrogénezésnek egészben pozitív hőszinezete van, a reaktorokat melegíteni kell. A termékekkel távozó hőmennyiség egyrésze regenerálódik a hőcserélőkben, a szükséges többi hőmennyiséget gázzal melegített előmelegítőkkel adagolják. Csak a középső fázis reaktorainak nyersanyagát melegítik villamos árammal elő, mert folyamat közben ezekben a reaktorokban jelentős melegmennyiség szabadul fel. A megállapított optimális hőmérsékletet pontosan be kell tartani, ha a hőmérséklet emelkedik, hideg hidrogént adagolnak a reaktorokba, ha csökken, az előmelegítőket fűtik jobban.

Míg a beadagolt hidrogén 98%-os és nem egészen 2% nitrogént tartalmaz széndioxid nyomok mellett, a cirkulációból felszabaduló gáz 6—60% hidrogént, 12—25% metánt, 7—15% etánt, 4—24% propánt, 0,5—5% butánt és 1—15% C_5 szénhidrogéneket tartalmaz.

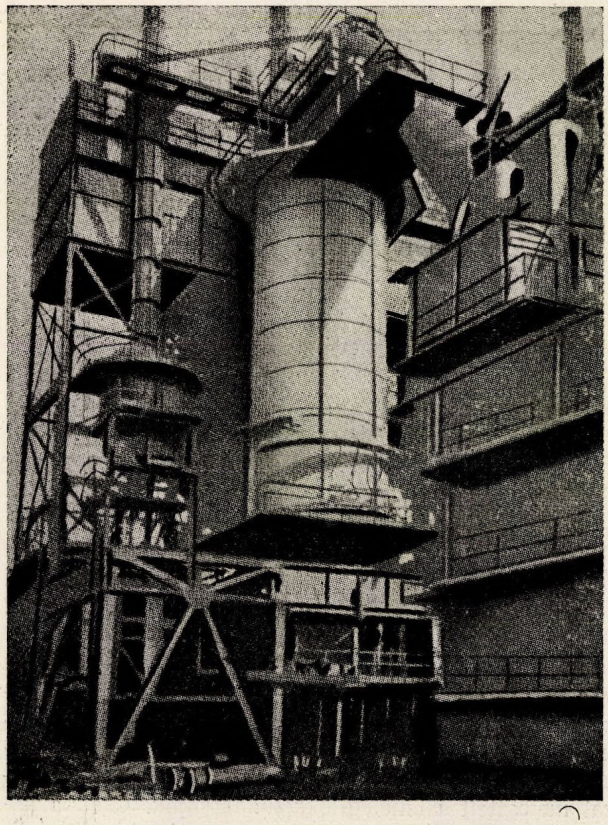
A hidrogén előállítása

A hidrogénezéshez szükséges hidrogént (1 tonna benzinre kb. 1000 m³ hidrogén szükséges) vízgázból állítják elő, a vízgázt pedig barnaszénkokszból, oxigénnel és vízgőzzel.

A vízgázt előállító Winkler-generátorok igen nagy teljesítménnyel épültek (20—25 ezer m³ vízgáz óránként). 1 tonna kokszból a kihasználás kb. 1200 m³ gáz ($CO + H_2$) és a legalább 98%-os tisztaságú oxigén szükséglet 0,33 Nm³ 1 m³ termelt gázra vonatkozóan. A vízgőz szükséglet kb. 1 kg/1 Nm³ termelt gáz.

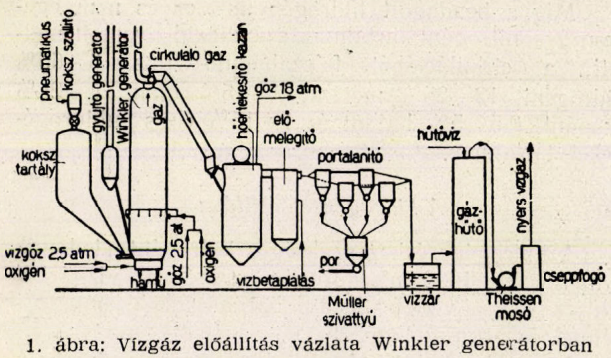
A 6 mm-nél kisebb, elgázosítandó kokszot a generátorrostélyra csigával viszik a tartályból. A vízgőzt és oxigént a rostély alá adagolják; ezek árama a kokszot felemeli és a generátorban lebegésben tartja. A lebegést elősegíti a vízgáz egy részének cirkulációja (0,16 m³/m³). A generátornak hengeres alakú kb. 30 m magas, alul kétnyílású hamukamrája van és alatta csigák a hamu eltávolítására.

A Winkler generátornak megvannak az előnyei és hátrányai. Legnagyobb előnye nagy kapacitása,



9. ábra: Winkler generátor gyújtó generátorral és hőértékesítő kazánnal

mely kb. 700—1100 kg tüzelőanyagnak felel meg m²-enként és óránként. Hátránya a gáz nagy áramlási sebessége miatt elszálló sok szénpor és hamu, amely könnyen odasül a generátor kupolájába, átszáll a

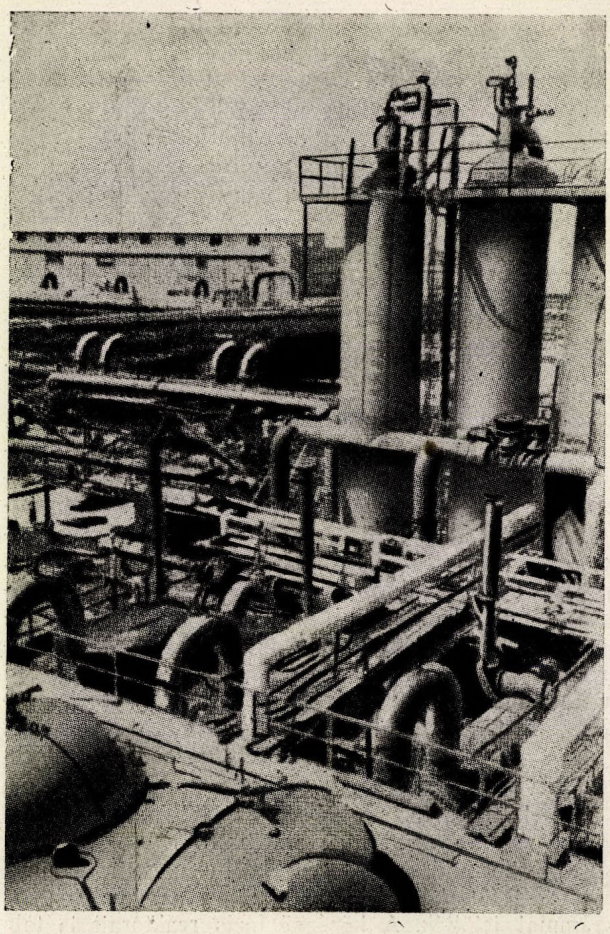


1. ábra: Vízgáz előállítás vázlata Winkler generátorban

termékgáz melegtartalmát hasznosító kazánba, sőt a hűtőkbe és Theissen-mosókba is. Ez oknál fogva nemcsak a tüzelőanyag veszteség jelentős, hanem nagyobb sebességeknél a szerkezeti anyag erős eróziója is bekövetkezhet. A por ülepítésére a hőcserélők után ciklonok szolgálnak. A hamu jelentős széntartalmának hasznosítása nehézségekbe ütközik, mert kevéssé reakcióképes (talán felületén hamuból álló védőréteg keletkezik) és nem égethető el könnyen portüzelési kazánokban.

A generátorban a szén 77—78%-a használódik fel. A Winkler-gáz összetétele általában a következő:

CO_2	25—26%
CO	29—30%
H_2	40—41%
$N_2 + CH_4$	3%



11. ábra: CO konverzió. Balra 2 konverter középen hőcserélő, jobbra telítő és hűtőtorony

A nyers vízgázt kénhidrogéntől mentesítik; ebből 6—7 g/Nm³ szokott lenni a gázban. Kénhidrogén megkötésre gáztisztító masszát használnak (a timföld előállítás hulladék vasoxidhidrátját), majd a gázt két fokozatban a hidrogén kompresszorok kisnyomású részeiben 10—12 atm. nyomásúra komprimálják. Az összenyomott vízgázt vízgőzzel telítik 15 m magas gyűrűkkel töltött telítőtornyokban, ahonnan hőcserélőkbe jut, majd előmelegítés után a konverterbe, ahol 450—550 C°-on a következő reakció játszódik le:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

A reakcióhoz vasoxidból és kromoxidból álló katalizátor szükséges. A széndioxidot nyomás alatt vízzel mossák ki. A széndioxiddal telített vizet turbina nyomja expanziós toronyba, ahol a nyomás lecsökken, felszabadul a CO_2 és ezáltal a vízből eltávozik. A víz az expanziós torony aljára folyik le, ahonnan kisnyomású szivattyú adagolja ahhoz a nagynyomású szivattyúhoz, amelyik a turbinával közös tengelyre van szerelve és ismét visszanyomja a mosók tetejére. A felszabadult CO_2 eddig csak védőgázként szolgált, bár joban is fel lehetne használni pl. karbamid előállítására, vagy egyéb célokra.

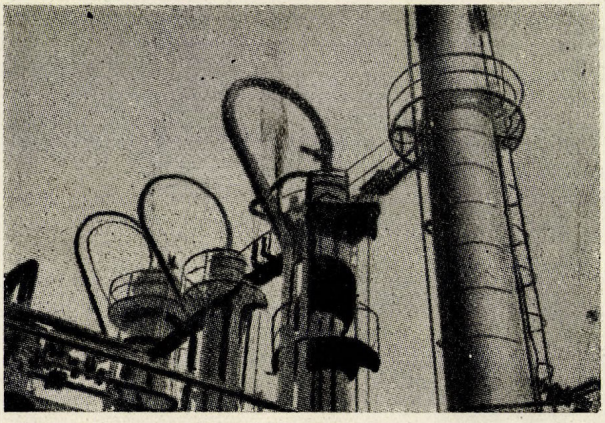
Stabilizáció

A hidrogénező rendszerből távozó folyékony termékekben gázok vannak oldva, amelyek a nyomásnak 320 atm.-ról való fokozatos csökkentésénél felszabadulnak. Ahogy a nyomás csökken, olyan mér-

tékben csökken az expandált gázban a hidrogéntartalom és növekszik a parafinszénhidrogének mennyisége. A gázok maradéka a folyékony termékből csak a rektifikációnál távozik el.

Minthogy a folyékony termékek telítettek és gyakorlatilag kén, valamint nitrogén vegyületektől mentesek, a termékeket nem kell kénsavval raffinálni, teljesen elegendő a lúgos tisztítás és vizes mosás. Csak a gyógyszertári használatra kerülő benzint raffinálják kénsavval, hogy az arómás szénhidrogéneket eltávolítsák belőle.

A hidrogénezéssel nyert termékek főleg a raktározásnál különös állandósággal tűnnek ki. Nem kell inhibitorokat hozzáadni, mint a krakkolással előállított benzinhez. A gyártott benzin oktánszáma a kiindulási nyersanyagtól függ, de pakura feldolgozásnál sem csökken 59 alá. Kátrányból készített benzineknél az oktánszám 70—72. Nyersolaj desztillációjával előállított benzinek oktánszáma 42—45 és alkohol, valamint benzol hozzáadásával sem lehet 72-es oktánszámot elérni. Hogy a finomítók elérjék a 67-es oktánszámot, ólomtetraetilt kell a benzinhez adniok. Azok az állítások, amelyek a szintetikus benzin rossz minőségéről szólnak, helytelenek. Sem a nyersolaj desztillációjával előállított benzin, sem a krakkbenzin minősége nem ilyen jó.



12. ábra: C_1—C_5 szénhidrogének rektifikálása (a kolonnák tetője).

A hidrogénezés termékgázait szilikagéllel való szárítás után nyomás alatt 4 kolonnában desztillálják és így csaknem tiszta gázokat állítanak elő: etánt, mely hűtőgépekben kerül felhasználásra —80 C°-ig, propánt, melyet aszfalt kivonására használnak kenőolajok előállításánál, vagy motorhajtógázt, melynek hozzávetőleges összetétele 15% etán, 56% propán, 56% bután és izobután. A motorhajtógáz fűtőértéke nagyobb, mint 25 000 kal/Nm³, oktánszáma is 100-nál nagyobb, ezért kiváló motorhajtóanyag. A folyékony gáz bizonyára nagy elterjedésnek fog örvendeni a jövőben világítógáz pótlására olyan vidékeken, ahol a lakosság ritka települése miatt nem fizetődik ki a világítógáz bevezetése.

Hőegyenleg

Ha figyelembe vesszük, hogy mekkora energiát kell felhasználni pusztán a szén szárítására, azt látjuk, hogy a leírt folyamatok hőszükséglete, amelyekkel igen értékes anyagokat lehet előállítani, nagyon kedvező. Állítható ez a Sztálin-művekben 1946-ban elért eredmények alapján, bár ezek akkor még nem voltak olyan kedvezőek, hogy példaként lehessen felhozni. Meg kell jegyezni, hogy 1946-ban a gyárat, amelyre 16 000 bomba esett, még nem hozták annyira rendbe, hogy a jövőben még jelentékeny javítások ne volnának eszközölhetők, melyek az anyag- és hőegyenlegek kedvezőbbé tételét jelentenék.

Ha az üzembe szállított szén, nyersolaj, pakura és kátrány kalóriaértékét 100%-nak vesszük, a gyárból kivitt késztermékek százalékban kifejezett kalóriaérték-megoszlása a következő:

motorhajóanyagok	16,031 %
koksz	22,942 %
világítógáz	1,482 %
elektromos áram	1,122 %
gőz (a bányáknak)	0,170 %
lágyítók	1,301 %
hidrogénezett nyersolaj	0,137 %
hídrogén palackokban	0,01 %
összesen	43,186 %

Sem az anyagegyenleg, sem a kalorikus egyenleg nem ad pontos képet a feldolgozott szénérték növekedéséről, tekintve, hogy a benzin kalóriája feltétlenül értékesebb, mint a nedves széné. Ugyanez a helyzet a koksznál is, ahol a kísérletek bebizonyították, hogy a háztartási tüzelésnél a kokszfogyasztás a szénfogyasztás felét teszi ki. Ezen felül számos anyag nem is szerepel az egyenlegben, mint például a fenolok, amelyeket butilacetáttal extrahálnak a gázvízből. Ahogy az egyértékű fenolok a gyógyszer, festék, műanyag, műgyanta ipar alapanyagai és más poliamidokat is állítanak elő belőlük, a kétértékű fenolok is fontos nyersanyagai lesznek a közeljövő vegyi iparának. A létérdekű fenolok, különösen a pirokatechin, eddig nem eléggé értékelt nyersanyagok nálunk. Szélesebb körű elterjedésüket nagy áruk akadályozta (250 kcs/kg), amelyet szintetikus előállításuk drágasága okoz. A gázvíz nemcsak fenolokból, krezolokból és homológokból, hanem kétértékű fenolokból is tízezer tonnák gyártását teszik lehetővé.

A németek ismerték a kétértékű fenolok fontosságát és a háború alatt Mosztból szállított fenol elegyből szintetikus műgyantákat állítottak elő Hoechstben és Ludvigshafenben. Az egyértékű fenolokból korábban és eddig gyártott mesterséges gyanták a természetes gyantákat csak kis mértékben helyettesíthetik. Viszonylag rövid kutatási munka kellett nálunk csak ahhoz, hogy olyan gyanták mesterséges előállítását dolgozzuk ki, amelyek már nem pótanyagok és sok szempontból felülmúlják a természetes, külföldről behozott gyantákat.

A nagy ionkicserélő hatású gyanták (víz lágyítására) további termékei a pirokatechinnek, olyan anyagok, amelyeket eddig nem állítottunk itthon elő.

Zárszó

A teljesség kedvéért meg kell emlékezni a benzin áráról. Az eladási ár magas, de ha a Sztálin-művek ingyen adnák a gyár kapujában a benzint, akkor is egy liter 4,96 Kcs-be kerülne.

A növekvő benzinszükséglet és a már most is jelentkező hiány az USA-t is arra kényszeríti, hogy komolyan foglalkozzék a benzinnek szénből való előállításával. Hosszú laboratóriumi és kísérleti üzemi

munkával, amelyben nemcsak az állam, hanem magáncégek is részesek, készülnek a nagyipari megvalósításra. Az a tény, hogy az olajcégek az USA-ban szénbányákat vásárolnak, a benzingyártás új irányára mutat. A vízgáz szintetikus átalakítása benzinné az egyik, a szén hidrogénezése a másik irány, amellyel az USA-ban komolyan foglalkoznak. Bár a hidrogénezés Berthelot idejétől, aki először készített szénhidrogénezéssel benzint, nagy fejlődésen ment át, a mai technológia sem jelent végleges helyzetet. Kátrány hidrogénezése egybekapcsolva a barnaszénkokszból készített vízgáz szintézisével ugyancsak olyan út, amellyel kis mennyiségű szénből nagy mennyiségű benzint lehet előállítani mindazokkal a termékekkel egyetemben, amelyek a kátrányos vizeinkben vannak és iparunk számára nagy jelentőségűek.

Dr. Varga József budapesti műszaki egyetemi tanár személyesen előadott kérésére dr. Ing. Stanislav Landa, a prahai Technikai Főiskola Szén és Ásványolaj technológiai tanszékének tanára, a Moszt-i Sztalinovi Závodi volt igazgatója, hozzájárult ahhoz, hogy e közleménye a Magyar Kémikusok Lapjában magyar fordításban megjelenjen.

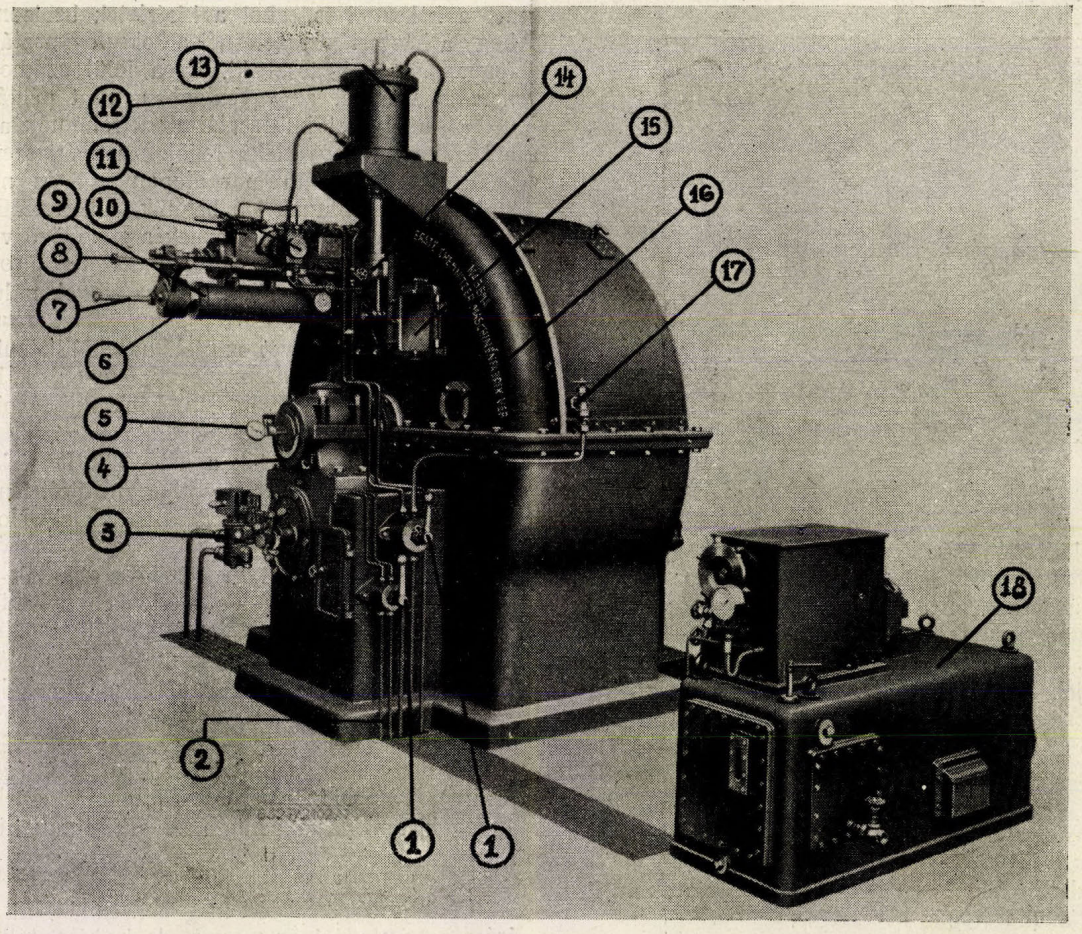
Különleges centrifugák alkalmazása a vegyiparban.

ERICH KRAUSSE*

A vegyi és rokoniparokban a legfontosabb munkafolyamat a folyadékok egymástól való szétválasztása és szilárd anyagok elválasztása folyadékoktól.

Ott, ahol nagy mennyiségű finom szemcsés, rostos, illetve kristályos termékek (pl. sók) folyadéktól való szétválasztására, vagy ülepítésére van szükség, a feladatot különleges gép van hivatva elvégezni. Ez a gép az ú. n. nagyteljesítményű vízszintes tengelyű centrifuga.

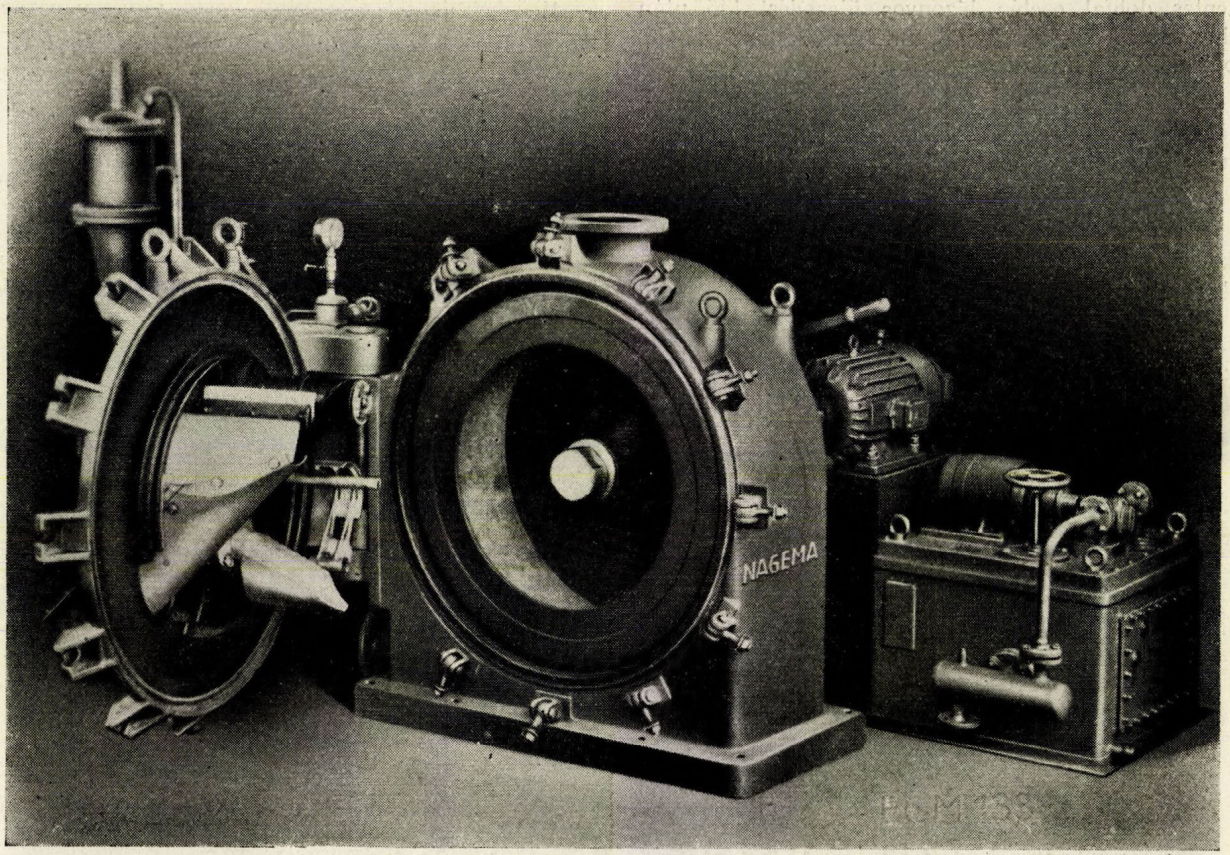
Ezt a géptípust főképpen a vegyi és rokon nagyipari üzemek használják, nevezetesen kálisó-, salétrom-üzemek, továbbá keményítő, olaj- és festékgyárak



1. ábra.

1. Átváltó szelepek. 2. Csővezeték az olajnyomást előállító géphez. 3. Töltést szabályozó szelep. 4. Fehérfém csapágy. 5. Sebességmérő. 6. Kanáltengely. 7. Kapcsoló rúd. 8. Kormányrúd. 9. Leszedő. 10. Henger a vízszintes mozgatáshoz. 11. Átváltószerelvény. 12., 13. Henger a függőleges mozgatáshoz és átváltóhenger. 14. Kanalas ürítő szabályozó szelep. 15. Nézőüveg. 16. Töltőcső csatlakozás. 17. Feszítő szerkezet szabályozó szelep. 18. Olajnyomású vezérlő automata.

* Chemnitz.



2. ábra.
Nagyteljesítményű speciális centrifuga, vízszintes elhelyezésű, egy oldalon csapágyazott dobbal, nyitott állapotban.

stb. A vegyészek évről évre növekvő igényekkel lépnek fel ezeknek a különleges centrifugáknak a teljesítőképességével szemben, minekfolytán a gépszerkesztők azt állandóan tökéletesíteni és alkalmazását minél szélesebb körben kiterjeszteni igyekeztek.

Ülepítő centrifugák, vagyis olyanok, amelyeknek dobja tömör, simafalú, rendszerint nagy fordulatszámmal járnak, míg a lyukgatott falú centrifugák dobjának fordulatszáma kisebb lehet. Az ülepítő centrifugák fajsúlykülönbségeken alapuló ülepedés elvén működnek és a folyadék részére egy fölöző csővel, a szilárdabb réteg eltávolítására pedig ürítőszerkezettel vannak ellátva. A szűrőcentrifugák dobja rendszerint lyukgatott és szűrőszövettel van borítva. Különleges esetekben a dob peremét és fenekét is szűrőszövettel borítják, pl. akkor, ha rövid idő alatt nagymennyiségű folyadékot kell szilárd alkatrészeitől elválasztani. A leülepedett anyag eltávolítása (lehámozása), vagy az általánosan használt hámozókéssel, vagy pedig önműködő berendezéssel történik.

A végzett beható kísérletek azt igazolják, hogy a hámozókések alkalmazásával a kristályok töredezése alig kerülhető el, míg az önműködő kanalazó berendezés használatával a töredezés sokkal kisebb mértékű és az utóbbinál a lóerőszükséglet is kisebb.

A centrifugát lehet félautomatikusan, vagyis részben kézi erővel, de lehet teljesen automatikusan működtetni. A kétféle működtetésnél irányadók a szétválasztandó anyag tulajdonságai.

A különböző munkamenetek, ú. m. töltés, folyadék-ürítés, kristályok mosása, szilárd részek eltávolítása stb. elvégzésére olaj-nyomás szolgál. Ezt a centrifuga talapzatánál elhelyezett olajszivattyúval, vagy különálló berendezéssel állítják elő.

A közölt ábrák közül hivatkozunk az 1. sz. ábrára, mely egy korszerű kétoldalt csapágyazott, nagyteljesítményű centrifuga működésének részletes megértését teszi lehetővé. Ezzel kapcsolatban kitérünk a szerkezet egyes részeinek részletes ismertetésére is.

Az olajnyomású vezérlő automata a nagynyomású olajat a centrifuga különböző munkahelyeihez szállítja, melyek a töltőszelep, a kiürítő és mosócső nyitó- és záró-, a hámozó berendezés indító- és állítószerkezetét hozza működésbe.

Az automata berendezést üzemen kívül helyezhetjük anélkül, hogy a centrifugát le kellene állítanunk. Ez tovább működhet kézi vezérléssel és pedig minden munkamenet egymástól függetlenül és bármely időben indítva, vagy leállítva.

Erre a célra szolgálnak az 1-el jelzett átváltó szelepek.

Egy elmésen elhelyezett szerkezet arra is ügyel, hogy a töltést azonnal beszünteti, mihelyt a megfelelő mennyiségű szilárd anyaggal megtelt a centrifuga. Erre a célra szolgál a 3-al jelölt töltésszabályozó szelep, Ez úgy teljes, mint félautomata műveletnél működésbe lép, mihelyt a kívánt szilárd anyagmennyiség a centrifuga dobban jelen van. Ugyanezzel a szeleppel utántöltés is végezhető, abban az esetben, ha a dob megfelelően megtöltve még nem volna.

Az 1-el jelölt szabályozószeleppel az ürítő és mosócsövet lehet működésbe hozni, úgy hogy pl. lyuk-

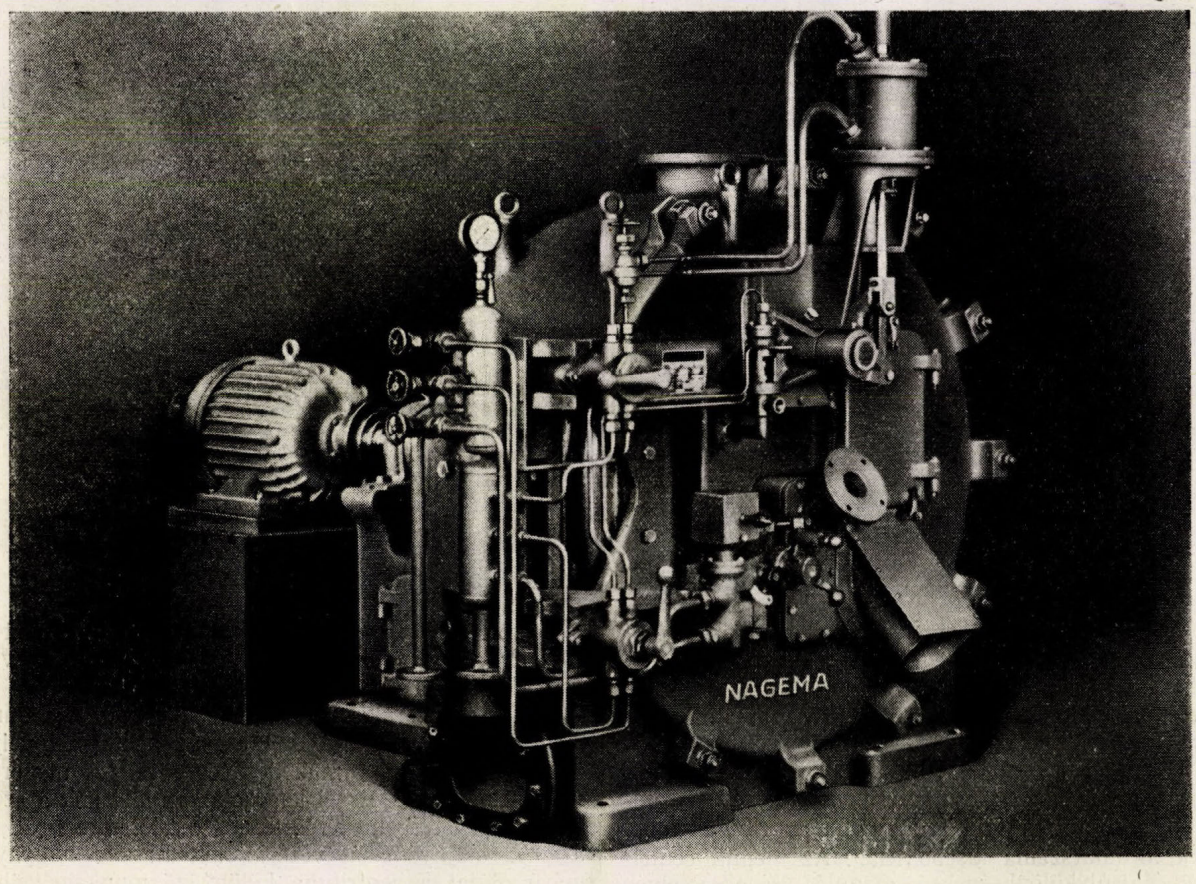
mentes dobfal esetén bizonyos ülepedési idő után mintavételt lehet eszközölni, amelyből megállapítható, hogy a folyadék kellően tiszta-e.

A 14-el jelzett szabályozó szeleppel a kanalas kiürítő szerkezetet lehet működésbe hozni, úgy hogy lyukgatott dob esetében bármikor próbamintát lehet venni a szűrt, száraz anyagból.

Meg kell még jegyeznünk, hogy a teljes automatikus működtetés esetében a centrifuga számtalan, itt fel nem sorolt műveletre is alkalmazható és ezen üzemközben is tetszésszerinti vastagságig végezhetjük.

Különös figyelmet érdemel a gépen eszközölt újítás, mely szerint az oldalfedél csuklókon (1. és 2. sz. ábra) nyitható és a háztól könnyűszerrel elfordítható. Ezáltal a centrifuga belseje szabaddá lesz és könnyen hozzáférhető, a tisztítás könnyű és a szűrőzsák könnyen cserélhető, miáltal jelentős időmegtakarítás érhető el.

A centrifuga háza köröskörül teljesen zárt, úgyhogy a kezelőszemélyzet nem kerülhet érintkezésbe



3. ábra.
Nagyteljesítményű speciális centrifuga, vízszintes elhelyezésű, egyoldalon csapágyazott dobbal.

bármely fent leírt művelet elvégezhető anélkül, hogy az automata működését befolyásolná.

Például említjük meg, hogy az ide-oda mozgó hámozókanál sebessége 0-tól a megengedhető legszélső értékig úgy szabályozható, hogy az teljesen egyenletes fokozatnélküli legyen, a levett réteg vastagsága pedig tetszés szerint beállítható.

Ez a szabályozás úgy üzemen kívül, mint üzemközben is elvégezhető és pedig kézi szabályozású szelepekkel. A kanalak függélyes irányú emelése korlátozható és rögzíthető. Ezáltal a pép hámozását sem a forgódobbal, sem pedig a benne lévő anyaggal és az oldószer gőzök nem hatnak károsan a kezelőszemélyzetre.

A dob acélból készül, lyukgatással, vagy anélkül a szétválasztandó anyagtól függően. A különlegesen erősen méretezett acéltengely két oldalon csapágyazva van. A csapágyak úgy vannak kialakítva, hogy a tengely lengő és rezgő mozgását felfogják. A meghajtó elektromotor a szükséges fordulatszámot biztosítja. Az elektromotor lóerőszáma nincs előre megállapítva, ez mindig a dob fordulatszámától, továbbá a feldolgozásra kerülő anyagtól függ.

Kőolaj emulziók jelentősége, keletkezése és bontása vegyszerrel nagy hőmérsékleten és nyomáson

GRÁF LÁSZLÓ

1. Nincs olyan bányatermék, amely kémiai értelemben teljesen tisztán, szennyeződésmentesen kerül a külszínre: a felhasználás, vagy a feldolgozás helyére. A kőolaj a legtisztább nyersanyagok közé tartozik, de legtöbbször a kitermelt kőolajban is vannak idegen, szennyező anyagok. A kőolajat szennyező anyagok között leggyakrabban és legnagyobb mennyiségben a víz fordul elő. A víz a kőolajtermelés meddője és kísérője, ami természetes is, mert a kőolaj keletkezése vízben megy végbe és a kőolaj víz felett, vízzel közvetlenül érintkezve helyezkedik el alkalmas geológiai viszonyok esetében. A víz (a rétegvíz) a kőolaj kitermelésében is fontos és helyes termelési módszerek mellett nagyon hasznos szerepet játszik. Nem is tekinthető szennyeződésnek az a kőolajjal együtt külszínre került víz, amely az olajtól elkülönül és egyszerű elválasztó, vagy ülepítő tartályból leengedhető. A víz azonban a kőolajjal nagyon gyakran emulziót képez, amelyből a víz egyszerű ülepítéssel nem választható le. A kőolajemulziók, néhány (inkább érdekességnek tekinthető) kivételtől eltekintve „víz az olajban" típusúak, amelyekben tehát a víz cseppek alakjában van az olajban, mint külső folytonos közegben (diszperziós közeg) eloszolva (diszpergálva).

2. *A hazai kőolajok szennyeződése* gyakorlatilag csak emulzió keletkezésére vezethető vissza és mind a zalai, mind az alföldi kőolajok emulziótartalma, vagyis tisztátalanságtartalma technikai vonalon komoly nehézségeket, gazdasági szempontból pedig tetemes károkat okoz. Könnyen belátható, hogy az emulziós kőolaj feldolgozásakor következő károk és zavarok lépnek fel:

a) az emulzióban levő víz felmelegítése és elpárologtatása tetemesen emeli a kőolajlepárlás fűtőanyag szükségletét,

b) az emulzió a lepárlótorony szigorúan állandó értéken tartandó üzemviszonyait változtatja meg különösen akkor, ha az emulzió egyenetlenül, dugószerűen kerül a csőkemencébe és ezáltal komolyan veszélyezteti a frakcionálás élességét és a termékek minőségét,

c) emulziós olaj lepáriásakor a csőkemence csöveiben nagyobb a koksz-lerakódás veszélye, mert a víz nagy fajhője és párolgási hője miatt nagyobb a fűtőfelületek terhelése és az emulziók nagyobb asztalttartalma miatt a kokszosodási hajlam is nagyobb.

d) Az emulzió vízében oldott oxigén és szénsav a tartályok, vezetékek és a lepárló berendezés belső felületének korrozióját okozza. Ennél a lassan lefolyó korróziónál sokkal nagyobbmérvű és rövid időn belül is lyukadásokhoz vezető korróziót okoz az emulzió vízében oldott kloridokból — különösen magnéziumkloridból — a melegítéskor távozó sósavgáz.

A kőolajemulzió azonban nemcsak a feldolgozóipar részére jelent terhet és problémát, hanem a kőolajtermelés és szállítás zavartalanságát is veszélyezteti, mert

a) akadályozza a termelt kőolaj mennyiségének a meghatározását, különösen azáltal, hogy az emulzió egyenetlenül van eloszolva az olajban és az emulzióban a víz és olaj viszonya tág határok között változik,

b) növeli a szeparátorok és tartályok tisztításának költségeit,

c) az emulziós olaj szállítása emeli a szállítás költségeit és az emulziónak sokszor 70%-át alkotó víz, értéktelen anyagként nemcsak feleslegesen terheli a szállítást végző szivattyúkat, hanem korróziót okozva a szállítóberendezések és a távvezeték élettartamát is csökkenti,.

d) az emulzióban levő olaj árát a finomító csak részben fizeti meg és a tisztátalanságtartalomnak egy bizonyos határérték fölé való emelkedése a kereskedelmi szerződésben kikötött büntető szankciók alkalmazásával jár.

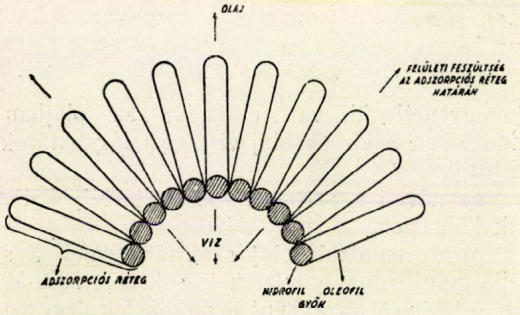
A kőolaj tisztátalanságtartalmának a csökkentése, vagyis a kőolajemulziók keletkezésének a megakadályozása és a képződött emulziók megbontása tehát a kőolajtermelő- és feldolgozóipar közös érdeke, de ezen túlmenően végeredményben népgazdaságunk érdeke is. Mielőtt azonban a zalai olajmezőkön sikerrel alkalmazott emulzióbontó eljárásokat ismertetnénk, röviden összefoglaljuk a kőolajemulziók keletkezésének és megbontásának elméleti alapjait.

3. *A víz és olaj* az anyagoknak két ellentétes jellegét, a hidrofil és oleofil jelleget képviselik. E két folyadék még erélyes összerázás után is teljesen elkülönül és egymásban gyakorlatilag oldhatatlan. (Az olajban oldott víz töménysége 0,01% körül mozog és a vízben oldott kőolajpárlat menyisége olyan kevés, hogy kísérletileg pontosan meg sem határozható.) A poláros vízmolekulák között működő nagy vonzóerő mintegy kipréseli, kilöki a vízmolekulák közé került apoláros felépítésű szénhidrogénmolekulákat, amelyek között ható diszperziós természetű kohéziós erő lényegesen kisebb.

Víz és olaj, és általában két nem elegyedő folyadék csak akkor alkothat stabil emulziót, ha olyan anyagok is jelen vannak, amelyek az emulzió keletkezését elősegítik és az emulzió állandóságát biztosítják. Ezeket az anyagokat emulgáló vagy stabilizáló anyagoknak nevezzük.

Vízzel állandó emulziót alkotó kőolajban a naftén-savak, vagy aszfalt és gyantaszerű anyagok az emulgátorok. Ezek a kőolajban lévő nagy molekulasúlyú anyagok szénen és hidrogénen kívül még oxigént, ként vagy nitrogént is tartalmaznak és éppen ezek az aránylag kis mennyiségben szereplő elemek az apoláros szénhidrogénmolekula egyes részein poláros jellegű csoportokat alkotnak. Az aszfaltok, a gyanták és a nafténsavak kémiai felépítése tehát azzal jellemezhető, hogy túlnyomórészt oleofil részből álló molekulájuk hidrofil részt is hord. A molekuláknak ez a kettős apoláros és poláros (oleofil és hidrofil) jellege az emulgáló anyagok közös sajátsága és így ez a kőolajemulziók képződése szempontjából döntő jelentőségű. Ezek a molekulák ugyanis a víz és olaj határfelületén

adszorbeálódnak és ott irányítottan helyezkednek el, mert hidrofil részük a vízbe, oleofil részük pedig az olajba merül (1. ábra).



1. ábra.
Adszorpciósréteg (aszfaltburok) szerkezete a kőolajemulzióban.

A víz és olaj határfelületén az emulgáló anyagok molekuláiból létrejött adszorpciós réteg szerepe az emulzió keletkezésében és állandósításában a következő tényekre vezethető vissza:

a) a víz és olaj érintkezési felületén felhalmozódó molekulák Gibbs-féle egyenlet értelmében csökkentik a határfelületi feszültséget és azt a munkát, amely az emulzióképződéshez a felületnövekedés következtében szükséges,

b) az emulgátor molekulákból álló adszorpciós réteg (hártya) szilárdsága és tömörsége mechanikailag is megakadályozza a cseppek egyesülését,

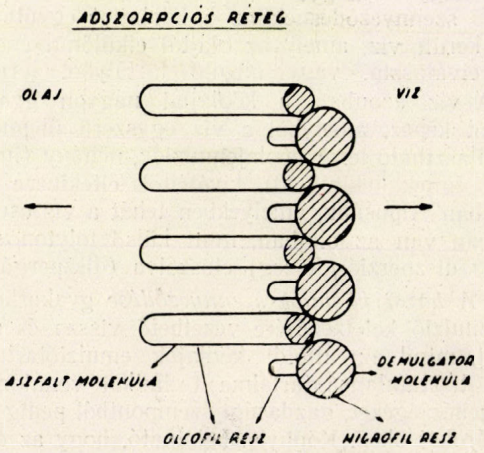
c) a vízcseppek egyesülését az adszorpciós-burok védő hatásán kívül elektrosztatikus taszító erő is megakadályozhatja, amely azáltal lép fel, hogy az ionizálódott emulgátoroknak (anionoknak) szelektív adszorpciója a határfelületeknek elektromos töltést kölcsönöz.

d) Az adszorpciós réteg oleofil és hidrofil jellegű részekből álló, nagy (kedvező esetben kolloidális méretű) és rendezetten elhelyezkedő molekulái a nagy felületi energiával rendelkező határfelületeket megszüntetve beépülnek a víz és olaj közé. Ezáltal az eredetileg labilis liofob diszperzrendszert a kontinuus elmélet értelmében is stabilis liofil rendszerré változtatják át.

e) Az emulgáló anyag domináló oleofil vagy hidrofil jellege a határfelület görbülésének irányát és ezáltal az emulzió típusát is megszabja, mert Bancroft szabálya értelmében az a közeg lesz az emulzió diszperziós közege, amelynek jellege közelebb áll az emulgáló uralkodó jellegéhez. Egyszerűbben: az a folyadék lesz az emulzió külső közege, amelyben az emulgátor jobban oldódik. Az adszorpciós réteg ugyanis mindig a tőle élesebb határfelülettel elválasztott közeg felé hajlik, amely oldal határfelületi feszültsége nagyobb.

Az emulziók keletkezésekor és bomlásakor szereplő erők természetének ismerete alapján tehát érthető, hogy kőolajból és vízből csaknem kizárólagosan „víz az olajban" típusú emulziók képződnek, tekintve, hogy az olajban túlnyomórészt oleofil jellegű gyanta- és aszfaltszerű anyagok az emulgátorok.

A kőolajemulziók csak a vízcseppek körül kialakult adszorpciós réteg szerkezetének a megbontása által választhatók szét vízre és olajra. A gyakorlatban használt emulzióbontó eljárások végeredményben az emulgátor hatásának a gyengítését vagy megszüntetését célozzák. A melegítés az aszfaltból álló adszorpciós réteget puhítja, lazítja és vékonyítja úgy, hogy a melegítéssel csökkentett viszkozitású olajban a vízcseppecskék megélénkült hőmozgása a cseppeknek egyesülését eredményezi. Az elektromos emulzióbontás vagy az adszorpciós réteg töltésének megfosztása által, vagy váltakozóárammal előidézett rezgő mozgás által teszi lehetővé a vízcseppek egyesülését és a víz kiülepedését. A vegyszeres emulzióbontás pedig azon alapszik, hogy a kőolajban levő oleofil jellegű emulgátorok hatását hidrofil jellegű emulzióbontó vegyszerek (demulgátorok) ellensúlyozzák. Ez úgy történik, hogy az emulzióbontó molekulái a határfelületnek inkább a víz felé eső oldalán adszorbeálódnak és a víz és az adszorpciós réteg közötti határfelületi feszültséget csökkentik, ami megfelelő töménység esetében a víz felé görbült felületek kiegyenesedését és a vízcseppek egyesülését idézi elő. (2. ábra.)



2. ábra.
Emulzióbontó vegyszerek (demulgátorok) molekuláinak elhelyezkedése és az adszorpciós réteg görbületének megszüntetése kőolajemulziókban.

A vegyszeres emulzióbontás a kőolajemulziók megbontásának legkiterjedtebben alkalmazott módja. Természetesen nagy szerepet játszik a bontás hatásfoka és gazdaságossága szempontjából a demulgátor kémiai összetétele és felépítés is. A demulgátor molekulájában a hidrofil és oleofil résznek oly módon kell kiegyensúlyozva lenni, hogy a molekulák a határfelületeken helyezkedjenek el és lehetőleg már kis töménységben ellensúlyozzák az emulgáló anyagok hatását. A közönséges alkáliszappanok erre a célra már azért sem alkalmasak, mert az emulzió vízében oldott sók hatására kicsapódnak és a keletkező Ca- és Mg-szappanok hidrofil jellege annyira csökken, hogy olajban oldhatókká válnak.

A legjobban ható emulzióbontókat a szintetikusan előállított demulgátorok között találjuk. Ezen anyagok kémiai felépítésére jellemző, hogy molekulasúlyuk nagy és legtöbbször már a kolloid-mérettartományba esik, továbbá a hidrofil gyökök az oleofil gyökökkel váltakozva elágazó láncot alkotnak. A nagy molekulasúly csökkenti a molekulák hőmozgását és oldódását, szerkezetük pedig nagy felületen történő adszorpciót biztosít. Ezeket a demulgátorokat telítetlen zsírsavak-

ból vagy szénhidrogénekből és hidrofil jelleget adó etilénoxidból, maleinsavanhidridből vagy monoklórecetsavból meghatározott és jól követhető reakciók segítségével állítják elő.

A szintetizált demulgátorok konfigurációja és hatásfoka között egyelőre csak empirikus megállapított és részleteiben nem tisztázott összefüggésből arra lehet következtetni, hogy egy óriásmolekula elágazó hidrofil-láncai segítségével egyszerre több vízcsepp adszorpciós burkát egy helyen megbontva a vízcseppek egyesülését idézheti elő. A demulgátoroknak ebbe a csoportjába tartozik néhány, a zalai olajmezőkön jól bevált német gyártmányú „Dismulgan" féleség is.

4. *A zalai olajmezők* öregedésével és az olaj-víz határ közelében fúrt, vagy megnyitott kutak számának növekedésével az olajjal kitermelt víz mennyisége állandóan emelkedik. A lovászi olajmezőn a rétegvíz az olajtól könnyen, stabil emulzióképződés nélkül elválik, mert ez a kőolaj nem tartalmaz aszfaltszerű anyagokat. A budafai és a hahóti kőolaj azonban aszfalt és gyantatartalma miatt nagyon hajlamos emulzióképződésre és termelés közben az olajjal érintkezésbe kerülő vízzel makacs emulziót ad. Az emulzió képződését nagyban elősegíti az olajjal és vízzel együtt feltörő, vagy az olaj kitermelése céljából a kútba nyomott gáz (segédgáz), amely a termelő kútban és a vezetékben kiterjedése és áramlása közben alaposan elkeveri az olajat a vízzel. Az emulgálódás folytatódik az olaj szállítására szolgáló dugattyús, vagy centrifugálszivattyúkban és kimutatható, hogy szállítás közben az emulziók makacssága és viszonylagos olajtartalma különösen akkor emelkedik, ha az aszfaltban és kénben gazdag hahóti olaj kerül az emulziós budafai olajhoz.

A zalai kőolaj emelkedő tisztátalanságtartalmának jellemzésére megemlítjük, hogy 1946-ban kereken 3% volt az eladott olaj emulziótartalma, amit az olajba került, mintegy 1,70% víz okozott. 1947. első felében pedig már 4,3%-ra emelkedett az olaj átlagos tisztátalanságtartalma. A budafai és a hahóti olajmezőn ekkor már szép számmal voltak csak emulziós olajat termelő kutak. A helyzetet súlyosbította még az a körülmény, hogy tárolás és szállítás közben ez a tisztátalanságtartalom egyenetlenül elosztva került a finomítókba és nem egy esetben 15 százaléknál is nagyobb volt az átadott kőolaj emulziótartalma. Ezen a műszaki és kereskedelmi szempontból tűrhetetlen állapoton a termelő vállalat kanizsai és kerettyei laboratóriumában kidolgozott, majd kisüzemi méretekben is kikísérletezett nyomás alatt melegítéssel történő emulzióbontás, nagybani megvalósítása javított lényegesen.

5. *A budafai és hahóti kőolajemulziók* megbontására irányuló kiterjedt laboratóriumi vizsgálatok 1946-ban elsősorban a vegyszeres emulzióbontás tanulmányozásából állottak. Az emulzióbontásnak ez a módszere már üzemi tapasztalatok alapján is legegyszerűbbnek látszott, mert már 1943-ban néhány hahóti kút emulziós olajának megbontására Dismulgan V és K1 jól beváltak. Mintegy 30 olyan anyag hatását vizsgáltuk át, amelyekről irodalmi adatok, vagy elméleti megfontolások alapján feltehető volt, hogy a kőolajemulziót megbontják és amelyek hazai beszerzésére, vagy előállítására is meg volt a lehetőség. A vizsgálat metodikája a lehető legegyszerűbb volt: ismert víztartalmú emulziós olajból 100 cm^3-t töltöttünk mérőhengerekbe és azután mérsékelt és azonos számú fel- és lefordítással a demulgátort 5, vagy 10%-os vizes, vagy benzines oldatában kevertük az emulzióhoz. A demulgátornak az emulziós olaj 100 cm^3-ére vonatkoztatott töménységét általában 0,5—0,01% között változtattuk. A vegyszerrel elkevert emulziókat a mérőhengerre húzott nehezítőgyűrűvel 50, vagy 80 fokos fürdőbe állítottuk és leolvastuk az 1, 2, 3, és néha 24 óra után levált víz térfogatát. A levált víznek bontás előtt az emulzióban lévő összes vízre vonatkoztatott százalékos mennyiségét tekintettük legtöbbször a bontás hatásfokának. Ez az egyszerű módszer tájékoztató célokra megfelelő volt, de különböző mértékben ható demulgátorok hatásfokának összehasonlítása és kiértékelése csak nagyszámú kísérlet adataiból volt lehetséges. Az emulzióbontók hatása ugyanis töménységükön kívül még nagyon sok tényezőtől függ és kiértékelésüket nagyon megnehezíti az, hogy különböző emulziókkal, különböző hőmérsékleten, különböző töménységben és különböző ideig végzett bontási kísérletek nem vezetnek a hatásfok és bontóképesség szempontjából egyértelmű eredményekhez. Kitűnt, hogy vannak olyan emulzióbontók, amelyek hatása még egy olajmezőn is erősen függ az emulziótól, vagyis hatásuk specifikusnak mondható; vannak ezenkívül gyorsan és lassan ható, a koncentráció vagy a hőmérséklet változtatására érzékenyen vagy gyengén reagáló demulgátorok. Gyakorlati szempontból történő kiértékelésükhöz természetesen az üzemi lehetőségeket is figyelembe kellett venni és ezért legtöbbször 50 C°-on 1 óra alatt levált víz mennyisége alapján történt a különböző emulzióbontók hatásának összehasonlítása.

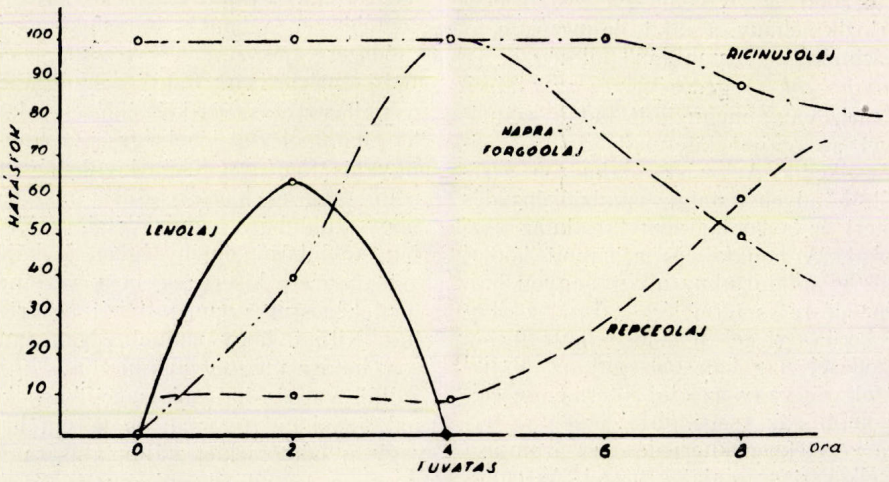
A megvizsgált anyagok között háromértékű fémek sói, különböző zsírok szappanai, és szulfosavjai, továbbá különböző aromás szénhidrogének szulfurált termékei és gyantaszerű anyagok szerepeltek. Ezek közül a ricinusolaj elszappanosításával nyert ricinusszappan és a szulfurált ricinusolaj hatása közelítette meg leginkább a külföldi emulzióbontók (elsősorban dismulgánok) hatását, azonban ezekből az anyagokból 50 C°-on 0,15—0,25% kellett a biztos bontáshoz, ami csaknem kétszerese a külföldi emulzióbontók esetében szükséges töménységnek.

A hatásfok javítása céljából megkíséreltük a ricinusolaj és más növényi olajok szulfurálását katalizátorok (Hg, Fe, vagy jégecet) jelenlétében, továbbá füstölgő kénsavval, vagy pedig oldószerben (benzin) visszafolyós hűtővel szulfuráltunk, anélkül azonban, hogy az ilyen módon előállított szulfurált olajok hatása lényegesen felülmúlta volna az egyszerűen tömény kénsavval előállított szulfurált olajoknak (pl. törökvörösolajnak) a hatását.

A szulfurálás módszerének változtatásánál nagyobb mértékben befolyásolta a bontóképességét a szulfosavak közömbösítésének a mértéke, vagyis bontáskor a rendszer pH-ja. Kitűnt, hogy a nem teljesen közömbösített, kb. 30—50 savszámot mutató, szulfosavak bontóképessége a legjobb. Közömbösítésre, illetve részleges közömbösítésre az NH_3 vált be legjobban.

Hazai nyersanyagokból egyszerű eljárással előállított demulgátorok bontóképességének fokozása céljából behatóan tanulmányoztuk a telítetlen zsírsavakat tartalmazó növényi olajok levegővel 150—200 C°-on történő fuvatásának a hatását. Fuvatáskor

az emulzióbontás szempontjából kétféle kémiai átalakulás juthat szerephez, éspedig a polimerizáció, amely a molekulasúlyt emeli és az oxidáció, amely a kettős kötések helyén hidrofil oxicsoportok keletkezéséhez vezet. Bizonyos ideig fuvatott olajokat elszappanosítottuk, vagy szulfuráltuk és az így nyert szappanoknak, vagy szulfosavaknak az emulzióbontó képességét vizsgáltuk meg. Az egyik ilyen kísérletsorozat eredményeit szemléletesen feltüntető ábra adataiból is látható (3. ábra), hogy a szulfurálást megelőző



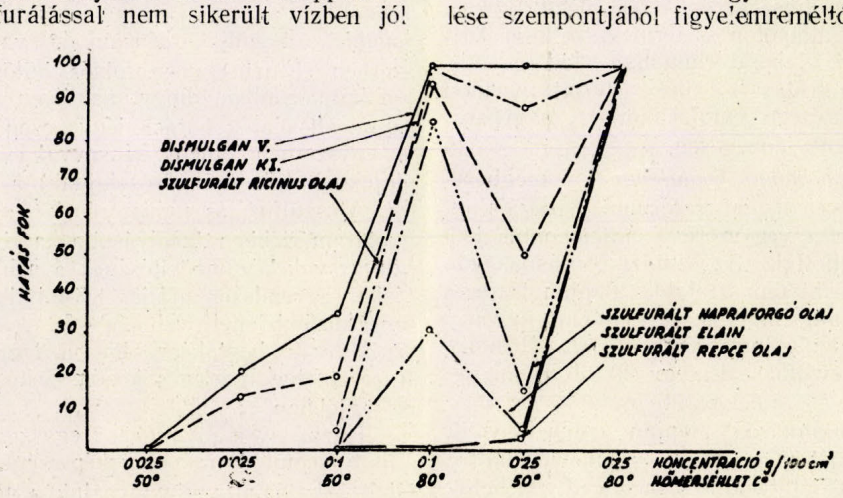
3. ábra.
Fuvatott és szulfurált növényi olajok bontóképességének változása a fuvatással. (Hatásfok: 0,1 g/100 ml koncentrációban 50°-on 1 óra alatt levált víznek az emulzióban levő vízre vonatkoztatott mennyisége.)
Fuvatás: levegővel 150 C°-on. Emulzió: 42% víztartalommal.

fuvatás a bontóképességet olajonként nagyon eltérő módon befolyásolja. A telítetlen zsírsavakban gazdag növényi olajok fuvatáskor erősen sűrűsödnek és legfeljebb csak egy meghatározott állapot eléréséig javítható a belőlük előállított szulfosavak emulzióbontó képessége. A ricinusolaj viszkozitása változik legkevésbbé fuvatáskor, de a fuvatott ricinusolaj elszappanosítva, vagy pedig szulfurálás és ezt követő közömbösítés után a fuvatás mértékével fokozatosan gyengülő bontóképességet mutat.

Fémoxidoknak, vagy fémeknek a jelenléte feltünő módon katalizálja az olajok fuvatásakor végbemenő kémiai átalakulásokat és ólomoxid, vagy ón jelenlétében a ricinusolaj is erősen sűrűsödik fuvatáskor. Az így előállított sűrű olajokból azonban szappanosítással, vagy szulfurálással nem sikerült vízben jól reprodukálható. Ez könnyen érthető, mert az alkalmazott vizsgálati módszerekkel az átalakulások irányát lehetett csak némileg megszabni, anélkül azonban, hogy az átalakulás részleteit láttuk, vagy szabályozhattuk volna.

Az emulzióbontók molekulasúlyának és hidrofil jellegének jól meghatározott reakciókkal történő növelésére, és a külföldi szabadalmak alapján etilénoxiddal, vagy maleinsavanhidriddel végzett demulgátor-szintézisekre hazai viszonyok között, különösen abban az időben, gondolni sem lehetett, mert a kőolajemulzióink megbontásához szükséges ricinusszappan, vagy szulfurált ricinusolaj is csak nagy nehézségek árán lett volna biztosítható.

Az emulzióbontó vegyszerek hatásfokának növelése szempontjából figyelemreméltók voltak az 50 és

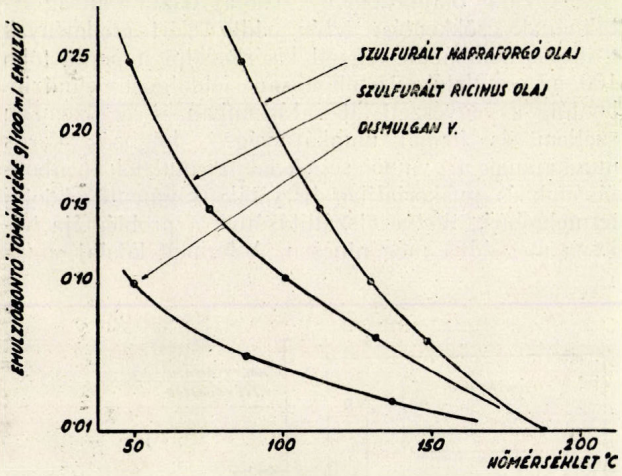


4. ábra.
Emulzióbontók hatásfoka 50 és 80 C°-on különböző koncentrációban. (Hatásfok: l. 3. ábrán, emulzió: 35% víztartalommal.)

80 C°-on végzett bontási kísérletek eredményei között mutatkozó különbségek, amelyekből az látszott kitűnni, hogy a hőmérséklet emelésével nemcsak a vegyszerek bontóképessége növelhető jelentős mértékben, hanem a különböző vegyszerek hatóképessége közötti különbség is csökkenthető (4. ábra H—18. emulziójával végzett kísérletek eredményei).

Célszerűnek látszott ezért a gyengébben ható, de hazai viszonyok között is előállítható vegyszerek bontóképességét bonyolult szintézisek helyett az emulzióbontás hőfokának emelésével biztosítani.

Az emulzióbontó vegyszerek hatásának 80 C°-nál nagyobb hőmérsékleten való tanulmányozása a nagy párolgási veszteségek miatt atmoszférikus nyomáson már nem volt elvégezhető. A kísérleteket tehát nyomás alatt kb. egy literes bombában végeztük. A bombába töltött — legtöbbször $^1/_2$ l mennyiségű emulziót — olajfürdőben, vagy közvetlenül, gyenge mozgatás közben akár 200 C°-ra is fel lehetett melegíteni. A hőmérséklet mérésére a bomba becsavarható dugójára erősített hőmérőtok szolgált. A bontás mértékét kihűlés után a bomba fenekéről óvatosan mérőhengerbe szivornyázható víz mennyisége mutatta. Ellenőrzésként a le nem vált víz mennyiségét a bombában maradt olajból xilolos

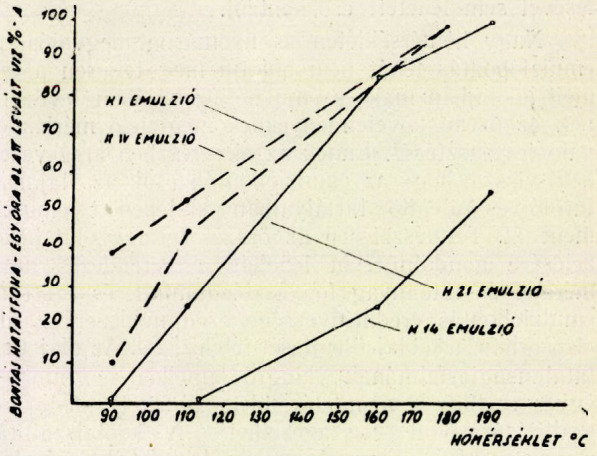


5. ábra.
Hahóti emulzió teljes megbontásához (1 óra alatt) szükséges vegyszer töménysége különböző hőmérsékleten.

lepárlással határoztuk meg. Természetesen az emulzióbontását befolyásoló sokféle tényező miatt csak a teljesen azonos metodikával és azonos emulzióval elvégzett kísérletek eredményei hasonlíthatók össze.

A bombában végzett sok emulzióbontási kísérlet egyik kísérletsorozatának eredményeit tünteti fel szemléletesen az 5. ábra, amelyből látható, hogy 50 C°-on egy magas hahóti emulzió teljes megbontásához a német dismulgánt 0,1%-os és a szulfurált ricinusolajat 0,25%-os koncentrációban kell alkalmazni, a szulfurált napraforgóolaj pedig ezen a hőmérsékleten nem bontja meg teljesen az emulziót. A hőmérséklet emelésével azonban nemcsak az emulzió teljes megbontásához szükséges vegyszer mennyisége csökken, hanem a különböző demulgátorok hatása közötti különbség is.

A laboratóriumi vizsgálatok végül is annak a felismeréséhez vezettek, hogy olajmezőinken célszerűbb magasabb hőmérsékleten az olcsóbb demulgátorok használata, mint kisebb melegítés mellett a lényegesen jobban ható szintétikus demulgálóké, mert az emulzió felmelegítése földgázzal lényegesen gazdaságosabb és könnyebben megvalósítható, mint a demulgátor hatásfokának vegyi úton történő növelése. A bombában végzett emulzióbontási kísérleteknek gyakorlati szempontból egy másik fontos megállapítása az volt, hogy a zalai kőolajemulziók csepp-



6. ábra.
Budafai és hahóti emulziók bontása bombában nyomás alatt különböző hőmérsékleten.

folyós fázisban, nyomás alatt vegyszer nélkül is megbonthatók. A teljes megbontáshoz szükséges hőmérséklet (és a folyadékfázis biztosításához szükséges nyomás) az emulzió makacssága szerint változik. Emulzióink közötti különbségek szemléltetésére szolgál a 6. ábra, amelyből kitűnik, hogy a hahóti kőolaj (H) emulziói hővel szemben is ellenállóbbak, mint a budafai emulziók (K), de emellett egy olajmezőn az egyes kutak és gyüjtőtelepek emulziói között is lényeges különbségek vannak. A budafai kőolajemulziók bombában 170—180 C°-on egy óra alatt általában teljesen megbomlanak, de a hahóti emulziók megbontásához magasabb hőmérséklet szükséges. Mivel 1946-ban kőolaj tisztátalanságtartalmának 90%-a budafai kőolajból származott, az emulzióbontás leggyorsabban és legegyszerűbben nyomás alatt végzett hőkezeléssel látszott megvalósíthatónak. Egy kiskapacitású, de már folyamatosan működő kísérleti berendezés teljes mértékben igazolta a laboratóriumi vizsgálatok eredményeit. Az emulziókérdés megoldásának fontosságát mutatja az is, hogy e kísérletek alapján sürgősen készült el Kerettyén a jelenleg is üzemben levő emulzióbontó, amellyel 1947 nyarán naponta már 100—150 m³ budafai emulziót lehetett megbontani.

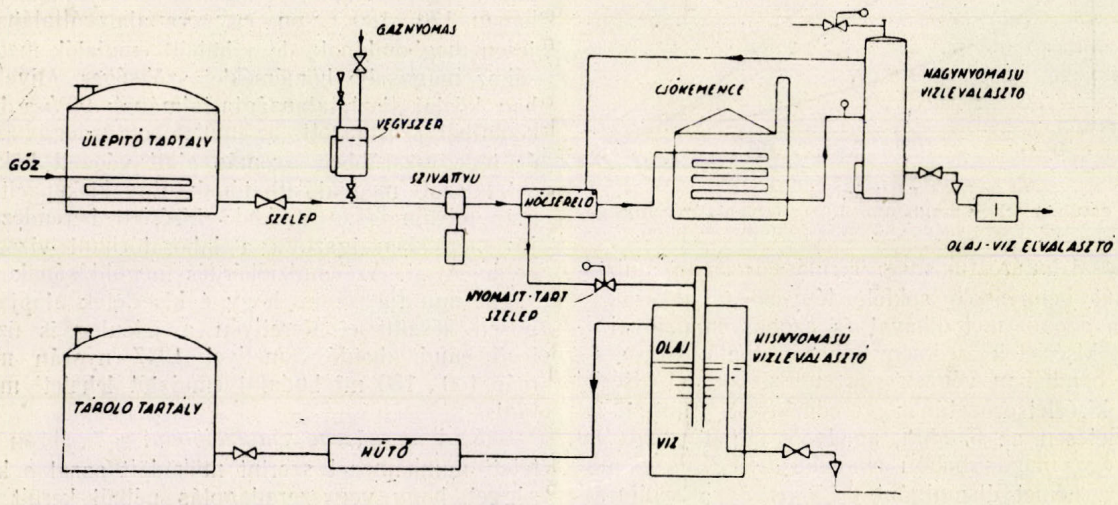
5. *A nagyüzemi emulzióbontó* a 7. ábrán feltüntetett munkamenet szerint működött azzal a különbséggel, hogy vegyszeradagolás nélkül került a tartályokba leülepedett emulzió a felmelegítésre szolgáló csőkemencébe, vagy erre a célra átalakított kazánokba. A kb. 10—12 atm. nyomáson 170 C°-ra felmelegített és részben már megbomlott emulzió a nagynyomású leválasztóba került, ahol a bontás befejeződött és az olajtól elvált víz folyamatosan leengedhető volt. Az ábra a részletek feltüntetése nélkül még azt tünteti fel, hogy a részben lehűtött, de még meleg olajból egy atmoszférikus nyomáson tartott ülepítő tartályban válik ki az olajban maradt víz.

A kerettyei emulzióbontóval sikerült a Kerettyéről távozó olaj víztartalmát általában 1% alatt tar-

tani. Lényegileg ugyanilyen, de kisebb kapacitású emulzióbontó épült a hahóti emulzió megbontása céljából. Az emulzióbontókból naponta leengedett víz nagy mennyisége jól jelezte az emulzióbontás eredményességét, azonban az elszállított kőolaj tisztátalanságtartalmát egy bizonyos határérték alá (1—1,5 százalék) még az emulzióbontók kapacitásának emelésével sem lehetett csökkenteni.

Nagy hőmérsékleten és nyomáson megvalósított emulzióbontás tehát nem oldotta meg teljesen a termelt kőolajban makacs emulzió formájában levő víznek az üzemi követelményeknek megfelelő mértékben való leválasztását. Ennek az oka részben arra vezethető vissza, hogy az emulzióbontón csak az olajmező tároló és ülepítő tartályaiban kiülepedett emulzió ment át. Természetesen az összes termelt olaj hőkezelésére gondolni sem lehetett a berendezés nagy méretei és fűtőanyag fogyasztása miatt, és ezért az emulzióbontás eredményessége ezen módszer szerint elsősorban a kőolaj ülepítését tételezi fel. Az olaj tisztátalanságtartalmának kiugró emelkedése mindenegyes esetben a nem elég ideig ülepített kőolaj elszállítására volt visszavezethető. A kőolajszállítás megszervezésével, az olajmezőn tartalékok biztosításával és az olaj ülepítésére szolgáló tartálytér növelésével valóban sikerült a tisztátalanságtartalom csökkenését elérni, de az eredmény nem volt kielégítő, mert az üzemi ellenőrző vizsgálatokból kitűnt, hogy nemcsak a kőolaj ülepítése, hanem a kiülepített emulzió bontása sem tökéletes, és az emulzióbontás hatásfoka különösen hosszabb ideig tartó üzem után romlik feltűnő módon. Beható laboratóriumi vizsgálatok alapján ezt a hatásfok-leromlást az okozza, hogy még a budafai emulzióból sem válik le nagy hőmérsékleten és nyomáson az összes víz, és a leszeres bontással való kombinálását. Az első üzemi kísérleteket ricinusszappannal végeztük el Kerettyén. A ricinusszappannal szerzett jó üzemi eredmények ellenére a szulfurált napraforgóolaj — kereskedelmi nevén szulfobrász — alkalmazása mellett döntöttünk, mert olcsóbb, könnyebben beszerezhető és mert a hahóti emulziót is jobban bontja. A szulfobrász vizes oldatát alkalmas adagoló edényekből keverjük a megbontandó emulzióhoz (7. ábra). Kerettyén a kezdetben alkalmazott 0,5—0,4 kg/m³-es koncentrációt (0,05—0,04 g/100 cm³ emulzió) sikerült a hatásfok leromlása nélkül átlagosan 0,07 kg/m³-ra csökkenteni. A vegyszer megtakarítást az teszi lehetővé, hogy a hővel szemben ellenálló emulzió mennyisége a budafai olajban meglehetősen kevés és az emulzióbontó hatásfokát csökkentő felgyülemlésük szakaszos vegyszeradagolással is megakadályozható. A szulfobrász adagolásával a budafai emulziók bontásához szükséges hőmérséklet is csökkenthető volt (kb. 150 C°-ra), de ennél nagyobb eredménynek tekinthető, hogy az emulzióbontó kapacitása megnőtt. A hőkezeléssel kombinált vegyszeres emulzióbontásnak tulajdonítható elsősorban, hogy 1951-ben a finomítóknak átadott kőolaj víztartalmát évi átlagban 0,5% alá sikerült csökkenteni.

A zalai olajmezőkön a kőolaj tisztátalanságtartalmának csökkentése terén eddig elért eredmények a literes bombában végzett kísérletektől naponta több 100 m³ emulziót üzembiztosan feldolgozó emulzióbontóig a vegyészeti laboratóriumban és az üzemben szellemi és fizikai munkát végző dolgozók közös munkájának a gyümölcsei. A kőolajemulziók megbontásának és gyakorlatilag tisztátalanságmentes kőolaj termelésének, illetve elszállításának a problémája teljesen megoldva még nincsen. A termelt kőolaj emul-



7. ábra.
Emulzióbontás nyomás alatt vegyszerrel és melegítéssel.

nem vált víz kolloidális méretű cseppecskékben eloszolva hővel szemben nagyon ellenálló emulziót képez. Ez a makacs emulzió idővel erősen felgyülemlik és az ülepítőtartály és az emulzióbontó között körforogva csak a bontás hatásfokát rontja anélkül, hogy szétválna.

Hővel szemben ellenálló emulzió megbontása tette szükségessé a termikus emulzióbontásnak vegyziótartalma egyre gyarapszik és sem az emulzió kiülepítése, sem pedig a kiülepített emulzió megbontása még mindig nem tökéletes. A tiszta kőolaj biztosításának országos jelentősége az emulzióbontás további tökélesítését a kőolajipar műszaki és fizikai dolgozói számára technikai és gazdaságossági szempontból nemcsak kötelező, hanem csábító feladattá teszi.

Melegátszármaztatás csöveken belül és azokon kívül áramló légnemű és cseppfolyós folyadékok között

SCHRODT ISTVÁN

Néhány évtizeddel ezelőtt hőkicserélők számításánál, majd csöveken áramló folyadék meleg veszteségének meghatározásánál a szerkesztők jóformán találgatásokra voltak utalva.

Volt ugyan nagyszámú gyakorlati adat, de ezek és a keresett feladat körülményei bizonyos részletekben rendszerint különböztek. Így ezekkel az adatokkal számított szerkezet a gyakorlatban eltérő adatokat mutatott, mert nagyon ritkán sikerült a megfelelő adatokat megtalálni. Ennek okát könnyen beláthatjuk, ha a melegátszármaztatás körülményeit egy csőben áramló anyag és a csövön kívül áramló másik anyag között megfigyeljük.

Áramoljon stacionárius folyamattal, cseppfolyós vagy légnemű folyadék csövön belül, másik folyadék csövön kívül. A műszaki feladat legtöbbször az, hogy keressük a cső belső határfelület egységén h idő alatt, a csövön belül áramló anyagból, a csövön kívül áramló anyagba átadott meleget.

A folyamat három különböző szakaszra oszlik, amelyeket külön kell vizsgálat tárgyává tenni. A meleg először a csőben áramló folyadékból a falba jut konvekcióval, azután a falon át vezetéssel, végül a falból a külső közegbe ismét konvekcióval.

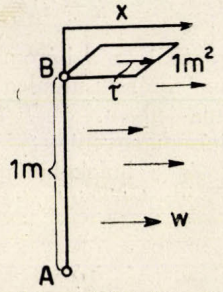
A jelenség vizsgálatánál a folyadék áramlására kell először figyelmünket fordítani. A folyadék áramlása főleg az áramlás közép sebessége függvényében két csoportra osztható, lamináris és turbulens áramlásra. Lamináris például a stacionárius áramlás, ha egyenes cső belsejében a részecskék párhuzamos egyenes vonalak mentén haladnak. Reynolds 1874-ben megállapította, hogy a folyadék áramlás akkor stabilisan lamináris, ha az ú. n. Reynolds-tényező

$$R_e = \frac{dw}{\nu} < 2100 \qquad (1)$$

Ebben d (m) a cső átmérő $w\ \left(\frac{m}{mp}\right)$ a sebesség és $\nu\ \left(\frac{cm^2}{mp}\right)$ a folyadék kinematikai viszkozitása

$$\nu = \frac{\eta}{\varrho} \qquad (2)$$

hol $\varrho \frac{kg}{gm^3}$ a folyadék sűrűség, $\eta\ \left(\frac{kg \cdot}{m,mp}\right)$ a dinamikai viszkozitási tényező. Ez a Newton-féle definicó szerint az a feszültség, melyet párhuzamos sík lapokban stacionáriusan áramló folyadék súrlódás folytán 1 m² nagyságú lapra kifejt, ha a folyadék sebessége az



1. ábra. Folyadék surlrdásitényező értelmezése

áramlásra merőleges irányban 1 m hosszon, 1 m-rel nő, tehát pl. A ponton 5 $\left(\frac{m}{mp}\right)$ és 1 m-rel felette lévő B ponton 6 $\left(\frac{m}{mp}\right)$ $\tau = \eta \frac{\partial w}{\partial y}$ hol τ a feszültség és y a síkra merőleges koordináta.

A különféle cseppfolyós és légnemű folyadékok dinamikai és kinematikai viszkozitási tényezői megvannak határozva és főleg a hőmérséklet, kisebb mértékben a feszültség függvényei.

Amennyiben a dinamikai viszkozitás volna megadva centipoiseben, a R_e tényezőt a következőképpen kell számítani:

$$R_e = \frac{w\left(\frac{m}{ó}\right)\gamma\left(\frac{kg}{m^3}\right)d(m)}{\eta\ (kg/m, ó)} \qquad (3)$$

Ebben a képletben a η dinamikai viszkozitás $kg/m,ó$ egységben van megadva. Ha ugyanez centipoise-ben van megadva, azt még 3,6-al kell szorozni, úgy hogy

$$\eta\left(\frac{kg}{m.ó}\right) = 3{,}6\ \eta(cpoise)$$

Tehát, a R_e tényező képlete ezzel lesz a dinamikai viszkozitást centipoise-ben helyettesítve

$$R_e = \frac{w\left(\frac{m}{ó}\right)\gamma\left(\frac{kg}{m^3}\right)d(m)}{3{,}6\,\eta(cpoise)}$$

Ez a Reynolds-tényező egyike azoknak a dimenzionélküli jellemző törteknek, melyeknek a melegátszármaztatás tanába való bevezetése az utolsó 30 év alatt igen nagy mértékben előrevitte az illető tudományos fejezeteket.

Az alábbi táblázatból látható, hogy adott átmérőnél és anyagnál a Reynolds-tényező a sebességtől hogyan függ.

1. Táblázat.

Kritikus sebességek w_k (m/mp), $R = 2000$-ből

	$t°$ C.	$\eta, 10^6 \left(\frac{kg.mp}{m^2}\right)$	ϱ	w_k ha d (cm) 1	5	10	20	30
	9°	1,69	0,128	3,64	0,53	0,26	0,13	0,09
levegő	20°	1,79	0,119	3,00	0,60	0,30	0,10	0,10
1 at	40°	1,89	0,111	3,40	0,68	0,34	0,17	0,11
	100°	2,15	0á094	4,57	0,91	0,46	0,22	0,15
	0°	1,69	0,639	0,528	0,105	0,053	0,026	0,017
levegő	29°	1,79	0,595	0,602	0,120	0,060	0,030	0,020
5 at	40°	1,89	0,557	0,680	0,136	0,068	0,034	0,023
	100°	2,15	0,468	0,918	0,184	0,092	0,046	0,031
	0°	1,69	0,278	0,264	0,052	0,026	0,013	0,009
levegő	20°	1,79	0,190	0,300	0,060	0,030	0,015	0,010
10 at	40°	1,89	0,114	0,340	0,068	0,034	0,017	0,011
	100°	2,15	1,925	0,457	0,091	0,046	0,023	0,015
	0°	183	102,0	0,359	0,072	0,036	0,018	0,012
	20°	102	101,8	0,200	0,040	0,020	0,010	0,007
víz	40°	67	101,4	0,132	9,026	0,015	0,007	0,005
	100°	29	96,5	0,060	0,612	0,006	0,002	0,002
olivaolaj	18°	9400	93,8	0,0	4,0	2,0	1,0	1,7
glicerin	18°	100000	128,5	156	31	15,6	7,8	7,2

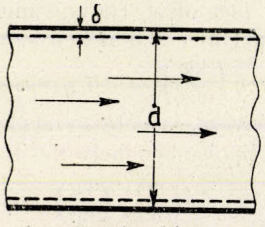
Látható, hogy levegőnél és víznél is elég vékony csöveknél elég kis sebesség elegendő arra, hogy a mozgás a Reynolds-féle határt elérje.

Ezen a határon túl a folyadékmozgás turbulens, azon alul stabilisan lamináris. Ezen alul megzavarva a lamináris áramlást, az újból visszaáll, míg ezen felül megzavarva többé nem áll vissza. A turbulens áramlás abban áll, hogy a folyadék részecskék időben folyton változó pályákat írnak le és a folyadék sebességnek nagysága és iránya a cső bizonyos pontján folyton ingadozik.

Azonban turbulens mozgásnál is egy rétegben a cső fala körül lamináris áramlás keletkezik, amely ismét stabilis. Ennek a határrétegnek a vastagsága (δ) megközelítőleg a következő képletből számítható

$$\frac{\delta(\mathrm{m})}{d(\mathrm{m})} = 35{,}3\, R_e^{-0{,}85} \qquad (6)$$

Ebben a képletben δ a lamináris réteg vastagsága d pedig a cső átmérő. A képletből látható, hogy a Reynolds-tényező növekedésével tehát a sebesség növekedésével a határréteg vékonyodik. A következő táblázatban a határréteg vastagságáról néhány adatot sorolok fel.



2. ábra. Fourier féle törvény

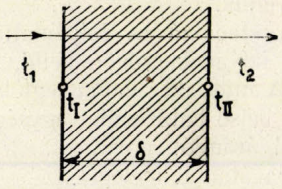
2. Táblázat.

R_e	2100	5000	10000	100000	500000
$\frac{\delta}{d}$	0,053	0,025	0,014	0,00209	0,00194
ha d=10(cm), η(cm)	0,53	0,25	0,14	0,0209	0,0194

A határrétegben való lamináris áramlás oka kétségtelen a cső fala és a folyadék között fellépő molekuláris vonzás.

Reynolds 1874-ben turbulens mozgásnál melegátszármaztatásnak és a folyadéksúrlódásnak azt a magyarázatát adta, hogy a belső turbulens magból nagyobb sebességű részecskék hatolnak be a határrétegbe, amelyik a cső falánál nyugszik, és a határréteg szélén már bizonyos sebességgel áramlásban van, de az ottani áramlás sebessége jóval kisebb, mint a belső turbulens magban mozgó részecskéké. A belső magból a határrétegbe jutó részecskék mozgásmennyiségüket beviszik a határrétegbe és ezzel erőhatást, impulzust fejtenek ki a cső falánál nyugvó lamináris mozgó folyadékra. Ez a magyarázata a folyadéksúrlódásnak a turbulens és lamináris réteg között. Ugyanezek a részecskék egyúttal melegmennyiségüket is átviszik és ezzel a melegátszármaztatást hozzák létre. Ez az anyagátszállítással járó melegátszármaztatás sokkal nagyobb, mint a közönséges meleg vezetéssel létre jövő melegátszármaztatás. Ebből már következik, hogy a csövekben áramló folyadék melegátszármaztatása a falba turbulens mozgásnál a folyadék súrlódással együtt növekszik és így azok a berendezések, melyeknél a csövekbe spirálisokat stb. építettek be, növelték ugyan a turbulenciát és növelték a melegátszármaztatást, de vele együtt növelték a folyadéksúrlódást is. Nagyobb melegátszármaztatást tehát csak nagyobb folyadéksúrlódás és nyomási energiával lehet elérni.

Ezek felhasználásával a csővel határolt folyadékból a csövön kívül mozgó folyadékba való melegátszármaztatást tovább vizsgálhatjuk. Legyen a folyadékból a falba való melegátszármaztatási tényező az a melegmennyiség, amely stacionárius állapotnál 1 m² felületen 1 óra alatt 1° hőmérséklet mellett átmegy, α_1. Ez esetben a Newton-féle melegátszármaztatási formula szerint F határfelületen t_1—t_I hőmérséklet különbség mellett h idő alatt átjutó Q meleg a következő képlettel számítható. Az ábrának megfelelőleg (2. ábra) fallal



3. ábra. Határréteg

$$Q = \alpha_1 F(t_1 - t_I)\, h \qquad (7)$$

elválasztott két közeg között, a hőmérsékletek legyenek a faltól távolabb a cső belsejében t_1 a cső falának hőmérséklete legyen t_I a belső felületen viszont a külső felületen t_{II} végül a külső térben a határtól nagyobb távolságban t_2.

A csőfalon át a meleg vezetéssel halad. A Fourier-féle melegátszármaztatási törvény szerint, annál több meleg megy át, minél nagyobb a felület, minél vékonyabb a fal és minél nagyobb a hőfok különbség a fal két határfelülete között, és minél nagyobb a fal anyagának melegvezetési tényezője, λ az a melegmennyiség, amely 1 m élhosszú kockán stacionárius melegátszármaztatásnál a kocka egyik lapjáról annak átellenes lapjára 1 óra alatt átjut, ha a két lap között 1° állandó hőmérséklet különbség van. Tehát a h idő alatt F felületű δ vastagságú falon átjutó meleg Q

$$Q = F\frac{\lambda}{\delta}(t_I - t_{II})\, h \qquad (8)$$

Végül a cső külső határfelületéből a másik közegbe átjutó meleg a falból a külső közegbe való melegátszármaztatási tényező α_2

$$Q = \alpha_2 F(t_{II} - t_2)\, h \qquad (9)$$

Stacionárius állapotnál ez a három meleg mennyiség egyenlő, mert a meleg áram minden keresztmetszetben kell hogy egyforma legyen.

Ha ezt a három egyenletet a hőfok különbségekre megoldjuk, és a hőfok különbségeket összeadjuk, a következő egyenletre jutunk

$$Q = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} F\,(t_1 - t_2)h \qquad (10)$$

Bevezetve a következő jelölést k

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \qquad (11)$$

ahol k a falon át való melegátszármaztatási tényező, a képlet a következő alakot ölti:

$$Q = k\,F(t_1 - t_2)\,h \qquad (12)$$

Néhány évtizeddel ezelőtt, mint említettem, csak ezeket a falon át való melegátszármaztatási tényezőket vizsgálták és gyüjtötték össze táblázatokban. Nyilvánvaló, hogy nem lehetett sikerrel a készülékek méretezését helyesen megoldani, ha a melegátszármaztatást nem bontották három lépésre és nem tették a három különálló folyamatot vizsgálat tárgyává. Mert a három folyamat annyira különböző körülményektől függ, hogy azokat egy tényezővé összevonni és abból számolni a folyamatok külön vizsgálata nélkül eredménnyel nem járhat.

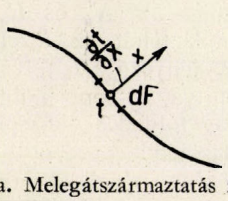
A folyadékból, ill. a falból a folyadékba gyakorlatilag konvekcióval és sugárzással jut a meleg. Jelenleg elsősorban a konvekcióval átjutó meleg kérdésével foglalkozom.

JEGYZET

Melegvezetésről akkor beszélünk, ha a kérdéses test részecskéi egymáshoz képest nem, vagy csak nagyon keveset mozdulnak meg. Például nyugvó vagy mozgásban lévő órarúgóban melegvezetés van, ha annak egyes pontjai között hőmérsékletkülönbség áll fenn, mert részei egymáshoz képest alig mozdulnak el. Ha ilyen test két pontja között hőmérsékletkülönbség van, a meleg a magasabb hőfokú részecskéitől az alacsonyabb hőfokú részek felé jut, általában véve a Fourier-féle törvény szerint

$$dq = dF\,\frac{\partial t}{\partial x}\,dh \qquad (13)$$

Annál több meleg megy át dF keresztmetszeten, minél nagyobb a test melegvezetési képessége γ, minél hosszabb az idő dh és minél nagyobb a felület elemre merőleges irányban a hőmérsékletváltozás $\frac{\partial t}{\partial x}$, a hőmérsékletnek a x szerint vett differenciálhányadosa, ahol x a dF-re merőleges koordináta.



4. ábra. Melegátszármaztatás falon át

Az anyag melegvezetési tényezője alatt a metrikus rendszerben azt a melegmennyiséget értjük, amely 1 m élhosszú kocka egyik oldaláról 1 óra alatt átellenes lapjára jut, ha egy-egy lapon a hőmérséklet állandó és a hőmérsékletkülönbség két átellenes lap között 1° C.

A különféle testek melegvezető képességei általában függenek a testek hőmérsékletétől és kisebb mértékben azok feszültségi állapotától. Ezek a melegvezetési tényezők különösen újabb időben sok elemre és vegyületre meg vannak állapítva és az újabb időben a szovjet kutatás ezen a téren kiterjedt vizsgálatokat végzett.

Konvekcióról akkor beszélünk, ha a test részei egymáshoz képest számottevően mozognak, pl. áramló légnemű, vagy cseppfolyós folyadékoknál. Ebben az esetben a vezetés mellett a meleg transzport játszik nagy szerepet. A térelembe a felületen át anyag jut be, amely más hőmérsékletű, mint a térelem, más részein anyag jut ki és az előálló keverés változtatja a térelem melegségtartalmát és hőfokát. A jelen dolgozat az ilyen jelenségeknél fellépő melegátszármaztatást tárgyalja.

A konvekciónál kétféle folyamatot különböztetnek meg, a szabad és kényszerített konvekciót. Szabad konvekciónál a folyadékmozgást csak a melegátszármaztatás következtében előálló fajsúly különbség okozza. Ha viszont más okból, pl. ventilátor, szivattyú stb. mozgatja a folyadékot, kényszerített konvekcióról beszélnek. A kényszerített konvekció mindig szabad konvekcióval is jár együtt, de a gyakorlati kényszerített konvekció esetekben a szabad konvekció befolyása csekély, mert a szabad konvekciónál fellépő sebességek sokkal kisebbek, mint amilyeneket általában a mesterséges konvekciónál létesítünk.

Lamináris mozgásnál a melegátszármaztatás főleg vezetéssel jön létre.

Jegyzet

Lamináris mozgásnál Mihejev R_e 10—2100 értékei között a következő képletet ajánlja (96. oldal 1 képlet)

$$\alpha\,\frac{d}{\lambda} = N_u = 0{\cdot}74\,R_e^{0{\cdot}2}\,(G_r P_r)^{0{\cdot}1}\,P_r^{0{\cdot}2} \qquad (14)$$

ebben $G_r = \frac{\beta g d^3 \Delta t}{\nu^2}$ a Grashof-tényező és P_r Prandtl-tényező. Ebből kiszámítva a melegátszármaztatási tényezőt, α-t, a következő alakra jut:

$$\alpha = B_1\,\frac{(\gamma w)^{0{\cdot}2}}{d^{0{\cdot}5}}\,\Delta t^{0{\cdot}1}\left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right) \qquad (15)$$

Ilyen magasnál α kis mértékben függ a G_r tényezőtől. Ebben γ a folyadék fajsúlya, w a sebessége, d a cső belső átmérője, Δt a hőmérsékletkülönbség, ahol a középhőmérsékletet a következő képlet szerint számítják t_k

$$t_k = 0{\cdot}74\,(t_{fal} + t_{fo}) \qquad (16$$

Ebben t_{fal} a falhőmérséklet és t_{fo} folyadékhőmérséklete. B_1 az a tényező, amelyre ő táblázatot ad meg.

$$B_1 = 0{\cdot}74\,(3600)^{0{\cdot}3}\,\lambda^{0{\cdot}8}\,c^{0{\cdot}2}\left(\frac{\beta g}{\eta}\right)^{0{\cdot}1} \qquad (17)$$

Ebben $\lambda\left(\frac{kkal}{m,ó,°C}\right)$ a folyadék melegvezetőképessége, c fajmelege, β a tágulási együttható 1 C-fokkal $\beta = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_o}$, g nehézségi fordulat és η a dinamikai viszkozitás.

Ezt a B_1 tényezőt megadja a következő táblázatban.

3. Táblázat

B_1 tényező levegőre

t_k°C	0	50	100	200	300	500	1000
B_1	0,77	0,84	0,90	1,01	1,10	1,26	1,55

Ugyan ennek a tenyezőnek az értéke vízre nézve

3. Táblázat

B_1 tényező vizre nézve

t_1°C	0	20	40	60	80	100	150	200
B_1	5,30	6,75	7,95	8,68	9,25	9,75	10,6	11,2

Fourier-féle elv. Modelltörvény

A konvekciós jelenségek vizsgálata akkor kezdett fejlődni, amikor Grőber a Fourier által 1824-ben bevezetett jellemző törteket a melegátszámítás tanába átvitte és kiterjedten alkalmazni kezdte.

A Fourier-féle elv abban áll, hogy a fizikai jelenségek nem függhetnek a mértékegységektől, me-

lyekben az illető mennyiségeket kifejezzük, hanem kell, hogy olyan egyenletekkel is le lehessen azokat írni, amelyek a mértékrendszertől függetlenek, tehát röviden azokat dimenziónélküli törtek közötti összefüggésekre lehet visszavezetni.

Ehhez jött a modelltörvény, mellyel már Aristoteles foglalkozott arra az esetre vonatkozólag, hogy részarányosan megnövelt szerkezet ugyanolyan erős lesz-e. Aristoteles nem volt önálló, mert egyiptomi, azok pedig sumir forrásokra támaszkodtak. A középkorban Galilei foglalkozott ezzel a kérdéssel, majd a hajók vontatási ellenállásának meghatározásánál Froude 1870-ben kiterjedten alkalmazta. Az első világháború alatt a repülőgépek szerkesztésénél használták fel a modelltörvényt, a modellkísérletek a repülőtechnika nélkülözhetetlen segédeszközeivé lettek. A melegátszármaztatás tanában 1900 körül Boussinescq kezdte alkalmazni. En 1910 és 1912-ben megjelent dolgozataimban már felhasználtam és az utána következő évtizedekben mindenütt általánossá vált.

Jellemző törtek

Csövek belsejéből, azok falába meleg átszármaztatásánál három ilyen dimenziónélküli jellemző törtet használnak fel. Az egyik a már ismertetett Re, Reynolds, a másik a

$$P_r = \frac{\nu}{a} \quad \text{hol} \quad \nu = \frac{\eta}{\varrho} \qquad a = \frac{\lambda}{c_p \gamma} \tag{18}$$

Prandtl. Ennek képletében ν a már ismertetett kinematikai viszkozítás, a a folyadék hőmérsékletvezető képessége, λ a folyadék már ismertetett melegvezetési tényezője, γ fajsúlya, és c_p fajmelege. A P_r tényező tisztán fizikai anyagi tényező, sem a cső méretétől, sem a mozgásállapottól nem függ.

Az $N_u = \alpha \frac{d}{\lambda}$ tényező, a Nusselt, ahol α a melegátszármaztatási tényező a cső belsejéből a cső falába, d a cső-átmérő és λ a mozgó folyadék melegvezetési tényezője. A Fourier-féle elv és a modelltörvény alapján ki lehet mutatni, hogy e három tényező között melegátszármaztatás alkalmával összefüggés áll fenn:

$$N_u = F(R_e, P_r) \tag{19}$$

Sem a Fourier-féle elv, sem a modelltörvény alapján nem lehet közelebbi következtetést vonni a függvény természetére nézve. Ezt vagy elméleti vizsgálatokból, vagy pedig más hasonló esetekkel végzett kísérletekkel kell megállapítani.

Látszólag az elért előny nem volna nagy, gyakorlatilag ez azonban annyit jelent, hogy a jelen esetben 1 csőnél 1 anyaggal de különféle sebességgel végzett kísérletsorozat alapján az N tényező és az R_e és P_r tényező közötti összefüggést megállapítva, más csőnél és más anyagnál, amennyiben az R_e és P_r tényezők azonosak, a N_u tényezőt a kísérleti adatokból az első csőnél nyert összefüggés alapján, vagy a szerkesztett diagrammból meg van határozva.

Melegátszármaztatás csőben mozgóközegből a cső falába

Amennyiben a fenti összefüggés nem volna ismeretes, a három jellemző törtben szereplő hét változó

$$\alpha, c_p, \lambda, \nu, d, w, t \tag{20}$$

között kellene összefüggést keresni és kísérleteket végezni, míg így a független változók szám 3-mal csökkent. Ez a következtetés a modelltörvény alapján akkor volna igaz, ha a tárgyalt folyadékmozgási és melegszármaztatási feladatok hasonlóak volnának, vagyis az egyik folyamat adataiból állandó szorzóval való szorzással lehetne meghatározni. Ez pl. annyit jelentene: egy csőben lefolyó mozgásnál a be- és kilépési keresztmetszetben a sebességek és hőmérsékletek eloszlása az összehasonlított esetekben, tehát a kísérletileg megvizsgált és a számítani kívánt esetekben egymástól csak állandó szorzóban különbözzön. A vizsgált turbulens mozgásoknál azonban a folyamatok folyton változnak és így csak bizonyos időbeli középértékek összehasonlításáról lehet szó. A levezetés feltételei így nincsenek teljesítve és a tapasztalatnak kellett megmutatni, hogy az ezeken az utakon nyert eredményekkel milyen ingadozásokkal, hibahatárokkal lehet számítani. Ezeket az egyes képleteknél meg szokták adni, a hibahatárok 10—20, ritkán 30 %-ig emelkednek a melegátszármaztatásnál, folyadéksúrlódásnál 5%-ig eshet.

A legújabban használt összefüggés abban az esetben, ha folyadéknál $R_e = 2100$ és ν nem több, mint annak víznél fellépő értékének kétszerese

$$N_u = 0{,}023\, R_e^{0{\cdot}8}\, P_r^{0{\cdot}4} \tag{21}$$

Ha ν ennél nagyobb és ha $R_e > 10^4$ a Colburn egyenletet használják

$$N_u = 0{,}023\, R_e^{0{\cdot}8}\, P_r^{1/3} \tag{22}$$

ahol a R_e N_u tényezőkben előforduló ν, λ fizikai együtthatókat, továbbá a P_r együtthatót a határréteg középhőmérsékletén kell számítani, t_h

$$t_h = t_k + 0{\cdot}5\,(t_{cső} + t_k) \tag{23}$$

ahol t_h a határréteg hőmérséklete t_{cs} a csőfal hőmérséklete és t_k a mozgó folyadék középhőmérséklete. Lehet e helyett a Sieder- és Tate-féle egyenletet használni,

$$N_u = 0{\cdot}027\, R_e^{0{\cdot}8}\, P_r \left(\frac{\eta}{\eta_h}\right)^{0{\cdot}14} \tag{24}$$

ebben az egyenletben az N_u és R_e P_r tényezőkben szereplő együtthatók tehát az R_e tényezőben a ν. N_u-ban λ és a P_r tényező a t_k folyadék középhőmérsékletén van számítva, viszont a folyadék dinamikai viszkozítása η a folyadék középhőmérsékletén és ugyanaz a cső felszínén.

A folyadék középhőmérséklete alatt azt a hőmérsékletet értjük, amelyet a folyadék keresztmetszetén egy másodperc alatt átáramló folyadék felvenne, ha azt összekevernénk és meleg-veszteség nélküli kiegyenlítődési hőmérséklet állna elő.

Levegőnél és kétatomú gázoknál a P_r tényező közel állandó és független a hőmérséklettől, értéke 0,74, ezt behelyettesítve a képlet egyszerűbb lesz

$$N_u = 0{,}02\, R_e^{0{\cdot}8} \tag{25}$$

Túlhevített vízgőzökre a P_r tényező $P_r = 0{,}78$, és ezzel az értékkel a képlet a következő:

$$N_u = 0{,}021\, R_e^{0{\cdot}8} \tag{26}$$

Ugyanezen túlhevített vízgőzök magasabb nyomásnál egészen 230 at-ig és 500° hőmérsékletig a már idézett képlettel számíthatók.

Melegátszármaztatás víznél

Víznek csövekben való áramlásánál az összefüggéseket az egyszerűbb alakra lehet hozni és közvetlenül az α melegátszármaztatási tényezőt számítják. A Mc Adams-féle összefüggés

$$\alpha\left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right)=12{\cdot}46\,(1+0{,}0146\,t_k°C)\left[G\left(\frac{kg}{m^2.mp}\right)\right]^{0{\cdot}8}\left[d(cm)\right]^{-0{\cdot}2} \quad (27)$$

hol a t_k a víz középhőmérséklete, G a víz tömegsebessége, vagyis sebességének as fajsúlyának szorzata, $G=\gamma w$; d a cső belső átmérője cm-ben.

Ugyanezt a képletet a víz sebességének felhasználásával a következőképpen adják meg:

$$\alpha=3120\,(1+0{\cdot}0146\,t_k)\,w\left(\frac{m}{mp}\right)^{0{\cdot}8}\left[d\,(cm)\right]^{-0{\cdot}2} \quad (28)$$

hol t_k a víz középhőmérséklete és d a cső belső átmérője cm-ben. Ezekből adott feladatnál a cső hosszának és átmérőjének viszonyára a következő összefüggést lehet felírni:

$$\frac{L(m)}{d\,(cm)}=9\,\frac{c_p\ \frac{kkal}{kg,°C}\,(1\times0{,}0137t°C)}{\Phi\,(t)}\left[G\left(\frac{kg}{m^2,mp}\right),d(cm)\right]^{0{\cdot}2}\frac{t_2-t_1}{\Delta t_m} \quad (29)$$

hol

$$\Phi\,(t)=40{\cdot}5\,\frac{\lambda^{0{\cdot}6}\,C_p^{0{\cdot}4}}{\left[\frac{kg}{\eta\,(m,ó)}\right]^{0{\cdot}4}}\,\eta\left(\frac{kg\,mp}{m^2}\right)=35300\,\eta\left(\frac{kg}{m,ó}\right) \quad (30)$$

$$5°<t_k<105° \qquad \Phi(t)=62{,}46\,(1+0{,}0146t_k°C) \quad (31)$$

ebben a képletben $\lambda\left(\frac{kkal}{m,ó°C}\right)$ a víz melegvezető képessége $\eta\left(\frac{kg}{m,ó}\right)$ dinamikai viszkozítása t, a belépő t_2 kilépő víz hőmérséklete, végül Δt_m a csőfal és víz közötti közepes hőmérséklet-különbség.

Ez az összefüggés méretezésre azért alkalmas, mert az átszállítandó vízmennyiség csőátmérő, továbbá az elérendő hőmérsékletkülönbség, lehűlés vagy felmelegedés t_2-t_1 és a fal és víz közötti közepes hőmérsékletkülönbség Δt_m a méretezésnél keresett csőhosszúságot adja meg.

Számítási példák

1. példa

Áramoljon levegő 10 cm átmérőjű csövün $w=20\frac{m}{p}$ sebességgel és a levegő belépési közepes hőfoka legyen 20° C, kilépési 100°, a cső falának belső hőfoka legyen 120°, így a levegő közepes hőfoka $\frac{20+100}{2}=60$, a közepes hőfokkülönbség a csőfal és a levegő között

$$120-60=60° \quad (32)$$

mekkora a melegátszármaztatási tényező?

A (25) egyenlet szerint

$$N_u=\alpha\,\frac{d}{\lambda}=0{\cdot}02\left(\frac{dw}{\eta}\right)^{0{\cdot}8} \quad (33)$$

tehát a keresett melegátszármaztatási tényező

$$\alpha=0{\cdot}02\,\frac{\lambda}{d}\left(\frac{dw}{\nu}\right)^{0{\cdot}8} \quad (34$$

Levegőnél η 60°-nál ,0,0204 viszont ν = 60°-nál.

A metrikus táblázatok a melegátszármaztatási tényezőt kkal/m, C-fokban adják meg, ezért itt a d átmérőt is m-ben kell megadni, mert az λ kgkal/m, C-fokban adjuk meg, így az $N_u=\alpha\,\frac{d}{\eta}$ tényezőben mind a három változónak ugyanabban a mértékegységben kell helyettesítve lenni, hogy dimenzió nélküli törtre jussunk, viszont az $R_e=\frac{dw}{\nu}$ tényezőben a ν kinematikai viszkozitást Stokes-ben adják meg $\frac{cm^2}{mp}$-ben tehát ezért kell itt a d -t és α w -t cm-ben, illetőleg cm/mp-ben helyettesíteni.

Tehát a melegátszármaztatási tényező α

$$\alpha\left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right)=0{,}02\,\frac{0{,}0240}{0{\cdot}1}\left(\frac{10{,}2000}{0{,}19422}\right)^{0{\cdot}8}=48{\cdot}5\,\frac{kalk}{m^2,ó,°C} \quad (35)$$

Ugyanez 30 m sebességnél $\left(\frac{30}{20}\right)^{0{\cdot}8}=1.355$ arányban lesz nagyobb

$$48{,}5\cdot1{,}385=68\left(\frac{kkal}{m^2.ó,°C}\right)$$

2. példa

Mekkora mozgó gázból a cső falába való melegátszármaztatási tényező α, ha a cső 20/27 mm átmérőjű és a sebesség az egyik esetben 10 m/mp, a másik esetben 30 m/mp, a gáz pedig legyen 1. levegő, 2. vízgőz, 3. ammónia és 4. szénsav, a hőmérsékletek pedig legyenek. a gázoknál 0°, 100° és 300°, a vízgőznél 100° és 300°.

1. levegő, hőmérséklet 0°, $\nu=0{:}1396$, sebesség $10\left(\frac{m}{mp}\right)$ $\lambda=0{,}0204\left(\frac{kkal}{m,ó,°C}\right)$

$$\alpha=0{,}02\,\frac{0{,}0204}{0{,}02}\left(\frac{2{,}10000}{0{,}1306}\right)^{0{\cdot}8}=42{,}8\left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right) \quad (36)$$

4. Táblázat.

$\alpha\ \frac{kkal}{m^2,ó,°C}$ \ sebesség $\frac{m}{mp}$	10	30	Anyag és hőfok	
,,	42,8	104	levegő	0° C
,,	36,4	88	,,	100° C
,,	28	67,5	,,	300° C
,,	43,6	105	ammonia	0° C
,,	40,3	97,5	,,	100° C
,,	33,5	81	,,	300° C
,,	31,4	75,6	vízgőz	100° C
,,	23	55,5	,,	300° C

3. példa

Határozzuk meg a melegátszármaztatási tényezőt 5 cm átmérőjű csőben olajnál, melynek sebesége 3 m, a folyadék középhőmérséklet legyen 30° C és a csőfal-hőfok legyen 70°. Így a képlet szerint a határréteg hőmérséklete

$$t_h=t_k+0{,}5\,(t_{cs}-t_k)=30+0{,}5\,(70-30)=50° \quad (37)$$

ezekkel az adatokkal a 24 képletből a melegátszármaztatási tényező

$$\lambda_{30}=0{,}107\,\nu_{30}=0{,}24\left(\frac{cm^2}{mp}\right)\quad P_r=280,\ \eta_{30}=216\,10^{-4},\quad \eta_{50}=95{,}10^{-4}\left(\frac{kg\,m}{m^2}\right) \quad (38)$$

$$\alpha=0{,}027\,\frac{0{,}107}{0{,}05}\left(\frac{5{,}1000}{0{,}24}\right)^{0{\cdot}9}(280)^{0{\cdot}33}\left(\frac{95}{216}\right)^{0{\cdot}14}=946\left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right)$$

4. példa

Áramoljon víz 20/27 mm átmérőjű csövön 1,2 m/mp sebességgel és legyen a víz hőfoka $t_k=40°$

A (28) képletből a melegátszármaztatási tényező

$$\alpha = 3120\,(1+0{,}015\,t_k)\,(w)^{0{,}8}\,(d(cm))^{-0{,}2}$$

$$\alpha = 3120(1+0{\cdot}015{,}40)(1{,}2)^{0{,}8}\,(2)^{-0{,}2} = 5050\left(\frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C}\right) \quad (39)$$

Legyen ugyanennél a csőnél a víz sebessége 1,5 m/mp, akkor a melegátszármaztatási tényező a képlet szerint $\left(\frac{1{,}5}{1{,}2}\right)^{0{,}8}$ arányban lesz nagyobb, tehát 6050.

Melegátszármaztatás csőfal és kívüle mozgó közeg között

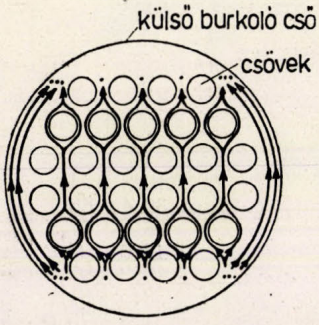
Hőkicserélőknél a második közeg vagy párhuzamosan áramlik azokkal a csövekkel, amelyen az első folyadék áramlott, vagy pedig arra merőlegesen. Párhuzamos áramlásnál ugyanezt a képletet használjuk, azzal a különbséggel, hogy az R_e tényezőbe a d_e a cső egyenértékű átmérője, vagyis a csövek között szabadon hagyott keresztmetszet egyenértékű átmérőjét d_e-t helyettesítjük

$$d_e = \frac{4F}{K} \quad (40)$$

ahol F a szabad keresztmetszet és K a határoló kerület. Fenti kifejezést azért nevezik egyenértékű átmérőnek, mert körre alkalmazva a kör átmérőjét adja

$$d_e = \frac{4\,\frac{d^2\pi}{4}}{d\pi} = d \quad (41)$$

Például az ábra szerinti hőkicserélőnél, ahol külső hüvelyben, melynek átmérője 15,4 (cm) és van 30 belső cső, melynek külső átmérete 17 (cm) az egyenértékű átmérő



5. ábra. Hőkicserélő keresztmetszete

Két vizszintesben szomszédos cső külső felülete közötti keresztmetszet F_1, két ferdén szomszédos cső között F_2.

$$d_e = \frac{d_h^2 - n d_k^2}{d_h + n d_k} = \frac{15{,}4^2 - 30\cdot 1{,}7}{15{,}4 + 30\cdot 1{,}7} = \frac{237 - 867}{66{,}4} = 2{,}26 \text{ cm} \quad (42)$$

Melegszármaztatás csőre merőleges áramlásnál a csőfal és az áramló közeg között

Levegő merőleges áramlásnál egyes hengerekre és huzalokra a tényező értékhatárai között

$$0{,}1 < R_e < 1000 \quad (43)$$

az ajánlott összefüggés

$$N_u = 0{,}36 + 0{,}43\,R_e^{0{,}52} \quad (44)$$

Ezt az összefüggést levegőtől különböző gázokra is lehet felhasználni, ha a melegátszármaztatási tényezőre nyert adatok tényezőjével szorozzuk, mely esetben a következő összefüggésre jutunk

$$N_u = \left(0{,}35 + 0{\cdot}47\left(\frac{d_k w}{\nu}\right)^{0{,}52}\right) P_r^{0{,}3} \quad (45)$$

Magasabb R_e értékeknél egy csőre a következő összefüggést adják meg, amely ± 20% pontossággal közelíti meg az eredményeket

$$1000 < R_e < 50000 \qquad N_u = 0{,}26\,N_e^{0{,}6}\,P_r^{0{,}3} \quad (46)$$

Levegőre és kétatomú gázokra, hol a P_r tényezőt 0,74-re vesszük *(46)* egyenletből a következő összefüggésre jutunk

$$N_u = 0{,}24\,R_e^{0{,}6} \quad (47)$$

Melegátszármaztatás csőkötegeknél

Ha folyadékok és gázok 10 csőből álló kötegnél csőkötegekre áramlanak merőlegesen, és ha a csövek nincsenek eltolva, az ajánlott összefüggés

$$N_u = 0{,}26\,P_r^{0{,}3} \quad (48)$$

ebben az összefüggésben $R_e = \frac{d_k w}{\nu}$ a csövek között merőleges áramlásnál szabadon levő legkisebb keresztmetszetre vonatkozik, amelyik vagy az ábra szerint F, vagy pedig F_2 keresztmetszet.

A következő képlet olyan esetben használható, ha a csövek egymáshoz képest el vannak tolva

$$N_u = 0{,}33\,N_e^{0{,}6}\,P_r^{0{,}33} \quad (49)$$

Ebből a képletből úgy az eltolt, mint az el nem tolt csőkötegnél fellépő melegátszármaztatást lehet számítani.

Ha 10-nél kevesebb cső van a csőkötegben, ugyanezt a képletet lehet használni, csak a következő táblázat szerinti korrekciótényezővel kell szorozni.

A korrekciótényezők mind kisebbek mint 1, mert kevesebb csőnél kisebb a turbulencia és rosszabb a melegátszármaztatás.

Táblázat

Csövek száma	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
eltolva		0,73	0,82	0,88	0,91	0,94	0,96	0,98	0,99	1
egy vonalban	0,64	0,80	0,87	0,90	0,92	0,94	0,96	0,98	0,99	1

5. példa

Áramoljon víz 100° hőmérsékletnél 20/27 mm átmérőjű csőre merőlegesen, 1,2 m/mp sebességgel. Mekkora a melegátszármaztatási tényező? A (47) képlet szerint

$$\alpha\,\frac{d_k}{\lambda} = N_u = 0{,}26\left(\frac{d_k w}{\nu}\right)^{0{,}6} P_r^{0{,}3} \quad (50)$$

ebben a képletben a fizikai tényezőknek az adott hőmérsékleten a következő értékük van:

$$\lambda = 0{,}586\left(\frac{kkal}{m,\,ó,\,°C}\right) = 0{,}0029\left(\frac{cm^2}{mp}\right) \quad P_r = 1{,}72 \quad (51)$$

$$\alpha = 0{,}26\,\frac{0{,}586}{0{,}027}\left(\frac{2{,}7\cdot 120}{0{,}0029}\right)^{0{,}9}(1{,}72)^{0{,}3} = 7460\,\frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C} \quad (52)$$

Ha vízsebesség 0,5 m/mp, a melegátszármaztatási tényező a fenti érték $\left(\frac{0{,}5}{1{,}2}\right)^{0{,}8} = 0{,}592$-szorosa 4430 lesz, ha pedig 3 m/mp, úgy 10° C hőmérsékletnél a melegátszármaztatási tényező fenti esetekben

$$\alpha = 0{,}26\,\frac{0{,}496}{0{,}027}\left(\frac{2{,}7\cdot 120}{0{,}0037}\right)^{0{,}6}(9.42)^{0{,}3} = 16250 \quad (53)$$

mivel a fizikai tényezők értéke

$$\lambda = 0{,}496\,\frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C} \quad \nu = 0{,}00137\left(\frac{cm^2}{mp}\right) \quad P_r = 9{,}42 \quad (54)$$

Mekkora tíz 20/27 mm-es csőből álló csőkötegnél a melegátszármaztatási tényező, ha 100°-ú víz a csőre merőlegesen áramlik 1,2 m/mp sebességgel? A (47) és (50) képletből az előzőkben megadott fizikai adatokkal.

$$\alpha = 0{,}26\frac{0{,}586}{0{,}027}\left(\frac{2{,}7\cdot 120}{0{,}0029}\right)^{0{\cdot}6}(1{,}72)^{0{\cdot}3} = 7100 \qquad (55)$$

Öt csőnél, ha a csövek el vannak tolva

$$\alpha = 0{,}33\frac{0{,}586}{0{,}027}\left(\frac{2{,}7\cdot 120}{0{,}0029}\right)^{0{\cdot}6}(1{,}72)^{0{\cdot}33}\,0{,}91 = 8300 \qquad (56)$$

és ha nincsenek eltolva

$$0{,}92\cdot 7100 = 6560 \qquad (57)$$

Ugyanennél a csőrendszernél áramoljon merőlegesen levegő 100° hőmérsékleten 30 m/mp sebességgel, úgy a melegátszármaztatási tényező 10 csőből álló eltolt csőkötegnél

$$\lambda = 0{,}0264 \quad \nu = 0{,}237 \quad P_r = 0{,}723$$

$$\alpha = 0{,}33\,\frac{0{,}0264}{0{,}027}\left(\frac{2{,}7\cdot 3000}{0{,}237}\right)^{0{\cdot}6}(0{,}723)^{0{\cdot}33} =$$

$$= 149\,\frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C} \qquad (58)$$

Ugyanez, ha öt cső van egy sorban és a csőkötegben a csövek egymáshoz képest el vannak tolva α_5

6. példa

$$\alpha_5 = 0{,}91\ .\ 149 = 135\ \left(\frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C}\right) \qquad (59)$$

$$w = 10m\ \alpha_{10} = 70\ \left(\frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C}\right)$$

Fenti adatokból meg lehet most már határozni a teljes melegátszármaztatási tényezőt. 1. áramoljon az első esetben a csövön belül a levegő 100° hőmérsékleten 30 m/mp sebességgel és kívül legyen víz merőleges áramlásban 10° C hőmérsékleten 1,2 sebességgel. A vascsöveknél a melegvezetési tényező λ a következő értékű:

$$\lambda = 50\ \left(\frac{kkal}{m,\,ó,\,°C}\right)\ \delta = 3{,}5mm \qquad (60)$$

Meg kell határozni a teljes melegátszármaztatási tényezőt. Ezek felhasználásával a (11) képletből a teljes melegátszármaztatási tényező $\alpha_1 = 88$ (4) táblázat, $\alpha_2 = 7460$ (55)-ből.

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1}+\frac{\delta}{\lambda}+\frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{88}+\frac{0{,}0035}{50}+\frac{1}{7100}} =$$

$$= \frac{1}{0{,}01135+0{,}00007+0{,}00014} = \frac{1}{0{,}101146} = 38{,}5 \qquad (61)$$

Ha most megfordítjuk a helyzetet, a víz áramoljon belül 1,2 sebességgel és a levegő kívül, úgy a teljes melegátszármaztatási tényező $\alpha_1 = 5050$ (39)-ből, $\alpha_2 = 96$ (47)-ből

$$k = \frac{1}{\frac{1}{5050}+0{,}00007+\frac{1}{96}} = 93 \qquad (62)$$

Látható, hogy a teljes melegátszármaztatási tényező nagyobb akkor, ha a levegő van kívül és a víz van belül. Általában véve, mint a 21., 44—47. képletek mutatják, merőleges áramlásnál a melegátszármaztatási tényező nagyobb, tehát annak a közegnek kell kívül áramolnia, amelyiknek kedvezőtlenebb a melegátszármaztatása. Tájékoztatásul megadom a csőből a falba, vagy a falból a csőbe való melegátszármaztatási tényezők elérhető értékeit.

5. Táblázat

	$\alpha\ \frac{kkal}{m^2,\,ó,\,°C}$
Vízgőz cseppenkénti lecsapolásnál	50 000—100 000
Gőz felületi lecsapolásnál	5 000— 15 000
Víz forrásánál való melegátszármaztatásnál	1 500— 45 000
Szerves gőzök lecsapódásánál	1 000— 2 000
Víz melegítésénél vagy hűtésénél	250— 15 000
Olajok fűtésénél vagy hűtésénél	50— 1 500
Túlhevített vízgőz melegítésénél	25— 100
Levegő hűtésénél vagy fűtésénél	1— 40

A szerkesztőnek akkor kell mindezek dacára a levegőt, illetőleg gázt a csöveken belül vezetni, ha a szennyező poros vagy lerakodást idéz elő, például füstgáz, mert a csövek belsejét jobban lehet tisztítani, mint a csőkötegeknél a csövek külsejét.

Miután a jelen dolgozat célja, hogy az ilyen és hasonló számítások keresztülvitelét megkönnyítse, a teljes melegátszármaztatási tényező kiszámítására a (10) képletet még kiegészíthetjük azzal, hogy figyelembe vesszük a lerakodásokat, amelyek a csövek belsején vagy külsején keletkeznek

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1}+\frac{1}{\alpha_{1l}}+\Sigma\frac{\delta}{\lambda}+\frac{1}{\alpha_{2l}}+\frac{1}{\alpha_2}} \qquad (63)$$

Itt a melegátszármaztatási tényező a lerakódáson át belül $\alpha_1 l$, kívül $\alpha_2 l$, továbbá lehet, hogy a cső több rétegből áll, például szigetelésnél, és akkor ezeket egyenként kell figyelembe venni $\frac{\delta}{\lambda}$ helyett $\Sigma\frac{\delta}{\lambda}$. A lerakódási rétegek melegátszármaztatási tényezője pl. víznél különféle sebességeknél és hőmérsékleteknél a következő értékekkel számolható:

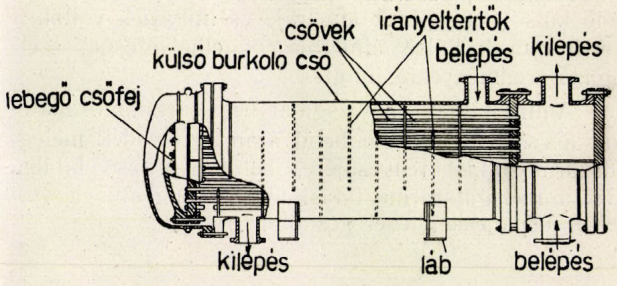
$$\alpha_l = \frac{\lambda_l}{\delta_l} = 1{,}480\frac{\left(\frac{kkal}{m.\,ó\,°C}\right)}{\delta_l\ (m)} \qquad (64)$$

λ a kazánkő melegvezetési tényezője, δ_l vastagság.

Ha nincs közelebbi adat, a következővel lehet számolni:

	$\alpha_l =$	$\left(\frac{kkal}{m^2\ ó,\,°C}\right)$
Kondenzálódó gőznél	14,300	
Petróleumgőznél	2,450	,,
Iszapos víznél	7,870	,,
Petróleum maradéknál	975	,,

A legújabb időben a hőkicserélőkön való melegátszármaztatás és feszültségesést vizsgálat tárgyává tették és az eredményeket Donohue az Industrial and Engineering Chemistry 1949. évi november havában 2499-től 2511. oldalig közölték.



6. ábra. Hőkicserélő hosszmetszet

Ilyen hőkicserélő rajzát 5. sz. ábra tünteti fel (2499 o. 1. ábra). A hőkicserélőket két csoportba osztják. Az egyik, amelynél nincsenek irányelterelők és a másik, amelyiknél irányelterelők vannak.

Az irányelterelők nélküli hőcserélőknél az egyik folyadék a csőkötegeken át áramlik, a másik folyadék a csőkötegen kívül, azzal párhuzamosan a csövek és a külső henger közötti térben mozog. Ennél a hőkicserélőnél a melegátszármaztatási tényezőt a következő összefüggésből lehet számítani.

$$\alpha\,\frac{d_k}{\lambda} = 0{,}073\ (d_e\ (cm))^{0{\cdot}6}\left(\frac{d_k G}{\eta}\right)^{0{\cdot}6} P_r^{1/3} \qquad (65)$$

Ebben az összefüggésben d_k a csőköteg egyes csöveinek külső átmérője m-ben d_e a külső burkoló cső és a csőköteg csövei között áramló folyadék áramlási keresztmetszetének egyenértékű átmérője. cm-ben. Ezt a következő képletből lehet számítani

$$d_e = \frac{d_h^2 - n d_k^2}{d_h + n d_k} \qquad (65a)$$

ahol d_h a hőkicserélő burkoló csövének belső átmérője n a csőköteg csöveinek száma és d_k a csőköteg csöveinek külső átmérője. Ez a kétféle csőátmérője ugyanolyan mértékegységben számítandó pl. mindegyik vagy cm vagy m.

A képlet következő tagja a $R_e = \frac{d_k G}{\eta}$ tényező, amelyben G a csőkötegen kívül áramló folyadéktömegsebessége, tehát

$$G = w\gamma \qquad (66)$$

hol w a csöveken kívüli térben a sebesség és g a csőkötegen kívül áramló folyadék fajsúlya. A $P_r = \frac{\nu}{a}$ tényező a csövön kívül áramló folyadék Prandtl tényezője.

A vizsgálat vonatkozik 30—200 csöves, 15—30 cm-es átmérőjű hőkicserélőkre 3/8—5/8-os csövekre, az átlagos hiba 12%.

Figyelemre méltó, hogy amíg a cső belsejéből annak falába való melegátszármaztatási tényező számításánál a következő képlet vált be legjobban

$$N_u = C R_e^{0.8} P_r^{1/3} \qquad (67)$$

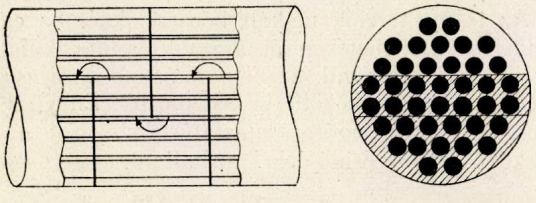
látható, hogy a jelen képletnél a R_e tényező hatványa 0,6 és nem 0,8!

Figyelemre méltó továbbá a képlet elején található tag, amelyik az egyenértékű átmérőt tartalmazza. Ennek a tagnak a bevezetésével sikerült a különféle beosztású hőkicserélőkre egy képletet alkalmazni. Mert enélkül, aszerint, hogy milyen volt a hőkicserélő külső hengerének átmérője és milyenek voltak a belső csövek külső átmérője és elhelyezésük, szétágazó eredményekre jutottak.

Amint látható, a vizsgálat nem tartalmaz adatokat a csőköteg csövein belül áramló folyadék melegátszármaztatási tényezőjére, belülről a cső falába. Ezt a melegátszármaztatási tényezőt ugyanis a szokásos képletekkel lehet számítani.

Irányelterelővel épített hőkicserélők.

Ezeknél kétféle típust különböztetünk meg, az egyiknél ábra szerint



7. ábra. Körszeletes irányeltérítős hőkicserélő

a hőkicserélők az irányeltérítők körszeletek, melyek hatása alatt, mint az ábra feltünteti hullámvonalban halad át a csöveken kívül áramló folyadék, úgy, hogy lehetőleg merőlegesen áramoljon a csőköteg csöveire.

Ezeknél a melegátszármaztatási tényezőt a következő képletből lehet számítani

$$N_u = \alpha \frac{d_k}{\lambda} = 0{,}108 \left(d_e\ (cm)\right)^{0.6} \left(\frac{d_k G_e}{\eta . g}\right)^{0.6} P_r^{0.33} \qquad (68)$$

melynek alapja hasonló az előbbi képlethez. Ebben a képletben csak a G_e betűnek van más értelme, ez ugyanis a mértani középértéke a körszeletes irányeltérítőkkel épített hőkicserélő körszeletén átáramló folyadék tömegsebességének G_{sz} és a két irányeltérítők között a csövekre merőleges áramlásnál fellépő G_m tömegsebességnek.

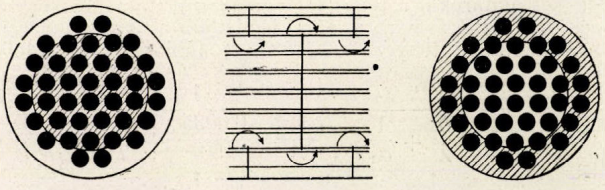
$$G_e = \sqrt{G_{sz} . G_m} \qquad (69)$$

Ezt a középértékszámítást már hosszabb ideje alkalmazzák.

Ez a képlet közepesen 9% legfeljebb ±25% hibával adja vissza az eredményeket.

Tárcsa-gyűrűs irányeltérítőkkel épített hőkicserélők.

Ezeknél a hőkicserélőknél az irányeltérítők váltakozva a külső hüvelyre támaszkodó gyűrük és olyan tárcsák, amelyek viszont a tárcsa és a külső hüvely között hagynak teret.



8. ábra. Gyűrűstárcsás irányeltérítős hőkicserélő

$$N_u = \alpha \frac{\left(\frac{kkal}{m^2, ó, °C}\right) dk(m)}{\lambda \left(\frac{kkal}{m^2, ó, °C}\right)} = 0{,}1315 \left(d_e\ (cm)\right)^{0.6} \left(\frac{d_k(m)\, G_e \left(\frac{kg}{m^2, ó}\right)}{\eta \left(\frac{kg\ mp}{m^2}\right) 9{\cdot}81}\right)^{0.6} P_r^{0.33} \qquad (70)$$

A betűknek ebben a képletben ugyan az a jelentésük, mint az egyenletben. Ez az összefüggés ± 11% hibával adja meg a keresett adatokat.

Ezzel szemben az iparban használt hőkicserélők Tinker tapasztalatai szerint a következő egyszerűbb képlettel volnának számítható

$$N_u = 0{,}25\ (R_e)^{0.6} P_r^{0.33} \left(\frac{\eta}{\eta_k}\right)^{0.14} \qquad (71)$$

hol η a csövön kívül áramló folyadék dinamika viszkozitása a folyadék középhőmérsékletén és ugyanaz a csőfal hőmérsékleténél. Bowman szerint és tapasztalatainak megfelelően az állandó érték nem 0,25, hanem 0,22.

A hőkicserélőkön a létesítendő áramláshoz szükséges feszültség esés a csöveken belül való áramlánál a

$$\frac{\Delta p}{\gamma} = \frac{4f \cdot L w^2}{d \cdot 2g} \tag{72}$$

képletből számítható, hol $\frac{\Delta p}{\gamma}$ az áramlás létesítésére szükséges feszültségi magasság w a folyadék sebessége d a cső átmérője és f a folyadéksúrlódási tényező, amelyet 1380 kísérletből az R_e-tényező

$$3000 < R_e < 2\,000\,000 \tag{73}$$

értékhatárai között a következő képlettel lehet számítani

$$f = 0,001400 + 0,125\ R_e^{-0.32} \tag{74}$$

viszont szűkebb határok között

$$5000 < R_e < 200\,000 \tag{75}$$

a következő egyszerű képlettel

$$f = 0,046\ R_e^{-0.2} \tag{76}$$

Ezekben a képletekben R_e tényező a csöveken belül áramló folyadéknál az ottani áramlásra vonatkozó Reynolds-tényező

$$R_e = \frac{dw}{\gamma} \tag{77}$$

Viszont az irányeltérítő nélkül szerkesztett hőkicserélőknél a tényezőnél a hőkicserélő külső burkolata és a csőköteg közötti térre vonatkozó egyenértékű átmérőből kell számítani. Az irányeltérítővel ellátott hőkicserélőknél az irányeltérítő nyílásán, (7. ábra) ez 36% pontossággal a következő képletből számítható

$$\Delta p\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} = 0,00261\ \gamma \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2}\right) \left(w \left(\frac{\text{m}}{\text{mp}}\right)\right)^2 \tag{78}$$

Ebben Δp a nyíláson való átáramláshoz szükséges feszültségesés a folyadék fajsúlya és w az átáramló folyadék sebessége.

Ez a képlet a Bernoulli-féle tételből folyó elméleti átáramlási sebesség képletből úgy jön ki, hogy a keletkező sebesség az elméleti sebességnek (w_e) 70%-a.

$$\frac{w_e^2}{2g} = \frac{\Delta p}{\gamma} \quad w_e = \sqrt{2g \frac{\Delta p}{\gamma}} \quad w = 0,7 \sqrt{2g \frac{\Delta p}{\gamma}} \tag{79}$$

Az irányeltérítővel ellátott hőkicserélőknél a csövekre merőleges szakaszba való átáramláshoz szükséges feszültségesést a következő képletből lehet számítani.

$$\Phi \frac{\Delta p}{\gamma} = 4f \frac{w^2}{2g} n \quad \Phi = \left(\frac{\eta}{\eta_h}\right)^{0.14} \tag{80}$$

Ebben a képletben $\frac{\Delta p}{\gamma}$ az áramlás létesítésére szükséges feszültségi magasság w a folyadék sebessége és n a csöveknek a száma, amelyeken áramlás közben a folyadék áthalad, f pedig az előbb említett súrlódási tényező. Ennek a folyadék súrlódási tényezőnek az értékére nézve a következő összefüggést találták. A lamináris szakaszban mintegy R_e egész 300-ig terjedő értékig

$$f = \frac{15}{\left(\frac{\tau - d_k}{d_k}\right) R_e} \tag{81}$$

képletből, míg azonfelül a turbulens szakaszban a

$$f = \frac{75}{\left(\frac{\tau - d_k}{d_k}\right) R_e} \tag{82}$$

képletből lehet számítani. Ezekben a képletekben t a hőkicserélő kötegeinek csőosztása azaz két szomszédos cső közepének egymástól való merőleges távolsága és d_k a csőköteg csöveinek külső átmérője,

A tényleges feszültségesés az ezekből a képletekből kiszámított feszültségesés mintegy 57%-a, mert a fenti képletek akkor volnának helyesek, ha az áramlás tényleg a csövekre merőlegesen jönne létre, azonban ezt az áramlás kígyó vonala miatt csak meg fogja közelíteni ezt a tényleg nem létesíthető esetet.

7. példa.

Legyen hőkicserélő, melynek külső hüvely belső átmérője 154 mm, a csövek száma legyen 98, a csövek legyenek egyenoldalú háromszögeknek elosztva és a csőosztás legyen $^1/_2''$ = 12,7 mm. Legyen az első esetben a hőkicserélő irányelterelőnélküli. A méretei legyenek a következők. A csőköteg csöveinek külső átmérője 3/8" 9.5 mm. Belső átmérője 5.8 mm. A csőköteg csövein belül áramoljon levegő, 142 kg/ó. középhőmérséklete legyen. A csöveken kívül 16 100 kg/ó víz, melynek középhőmérséklete legyen 65° C. Ennél a hőmérsékletnél a levegő fizikai adatai: melegvezetési tényezője $\lambda = 0,0296 \left(\frac{kkal}{m,\ ó,\ °C}\right)$ kinematikai viszkózitása $v = 0'306 \frac{cm^2}{mp}$ fajsúlya $\gamma = 0,789 \left(\frac{kg}{m^3}\right)$ és Prandtl tényezője 0,72. Ezekkel a tényezőkkel a (21) képlet szerint a melegátszármaztatási tényező csőből a falba, mivel

$$\frac{(0,57)^2\,\pi}{4} \cdot (98)\ 10^{-4} \cdot 0,789 \cdot w \cdot 3600 = 142 \tag{83}$$

Ebből

$$w \frac{cm}{mp} = \frac{142}{3600 \cdot 0,789\ \frac{(0,57)^2}{4}\ 98,10^{-6}} = 2000 \tag{84}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{d}\ 0,023\ R_e^{0.8}\ P_r^{0.4} =$$

$$= \frac{0,0296}{0,0057} 0,023 \left(\frac{(0,57)\ (2000)}{0,306}\right)^{0.8} (0,72)^{0.4} = 76 \frac{kkal}{m^2,\ ó,\ °C} \tag{85}$$

A csövön kívül áramoljon a víz, csövekkel párhuzamos irányban pl. ellenáramban. A víz fizikai adatai: fajsúlya $\gamma = 980$ kg/m³ melegvezetési tényezője $\lambda = 570$ (kkal/m. ó., °C) Prandtl tényezője $P_r = 2,74$ kinematikai viszkozitása $v = 0,00444$. A keresztmetszetnek a csöveken kívüli térben ki kell számítani egyenértékű átmérőjét, a (65 a) képlet szerint.

$$d_e = \frac{d_h^2 - n d_k^2}{d_h + n d_k} = \frac{(15,4)^2 - 98\ (0,95)^2}{15,4 + 98,095} = 1,35\ cm \tag{86}$$

hol d_h a köpeny és d_k csövek átmérője. A fent megadott óránkénti vízáramból ki lehet számítani a tömegsebességet, mivel a keresztmetszete a köpeny keresztmetszete levonva belőle 1 cső keresztmetszetét szorozva a csőköteg csöveinek számával, f

$$f = \frac{d_h^2\,\pi}{4} - \eta \frac{d_k^2\,\pi}{4} = \frac{(15,4)^2\,\pi}{4} - 98 \frac{0,95^2\,\pi}{4} = 116,5 \tag{87}$$

$$G = \frac{16\,100}{116,5 \cdot 3600} = 385 \frac{kg}{m^2\ mp} \quad w = \frac{385}{980,6} = 0,39 \frac{m}{mp} \tag{88}$$

Ezek felhasználásával a (65) képletből a melegátszármaztatási tényező meghatározható

$$\alpha = \frac{0{,}570}{0{,}0095} 0.073\,(1{,}35)^{0\cdot6} \left(\frac{0.95\cdot39}{0{,}0044}\right)^{0\cdot6} (2{,}74)^{0\cdot33} = 1650 \quad (89)$$

Ilyen módon meg van a $\alpha_1 = 76 \left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right)$ a melegátszármaztatási tényező a csövekben áramló levegőből a csőfalba, továbbá a csőfalból az azonkívül áramló vízbe $\alpha_2 = 1650$, mivel a csőfal vastagsága $\delta = 1{,}9$ mm és vascsöveknél a melegvezetési tényező $\lambda = 50 \frac{kkal}{m,^2ó,°C}$ ezekkel a melegátszármaztatási tényező a levegőből a vízbe

$$k = \frac{1}{\frac{1}{76} + \frac{0{,}0019}{50} + \frac{1}{1650}} = \frac{1}{0{,}0138} = 72{,}5 \quad (90)$$

Példa. Legyen most a külső köpeny átmérője ugyanaz, 154 mm, ellenben legyen beépítve 30 db 5/8″ = 15,8 mm külső és 12 mm belső átmérőjű cső. Legyen a körszeletes irányeltérítők távolsága 65 mm. Áramoljon a csöveken belül óránként 1230 kg nyersolaj, melynek melegvezetési tényezője 170° C hőmérséklete 1,22 kkal/m. ó. C fajsúlya $\gamma = 820$ kg/m², dinamikai viszkózitása 170°-on 0,938 kg/m, ó, °C. Ezeknek felhasználásával ki lehet számítani a (21) képletből az α_1 melegátszármaztatási tényezőt a nyersolajból a falba

$$\alpha_1 = \frac{\lambda}{d} 0{\cdot}023\,(R_e)^{0\cdot8}\, P_r^{0\cdot4} =$$

$$= \frac{0{,}122}{0{,}012}\, 0{,}023 \left(\frac{0{,}012\cdot3600\cdot1800}{0{,}938}\right)^{0\cdot8} (3)^{0\cdot4} =$$

$$= 3100 \frac{kkal}{m^2,ó°C} \quad (91)$$

$$F = 30 \frac{1{,}2\ \pi}{4}\, 34{,}3\, cm^2 \quad G \frac{kg}{m\,p}\, m^2 = \frac{Q}{F\gamma} =$$

$$= \frac{22300}{34{,}3\cdot10^{-4}\,3600} = 1800 \quad w = \frac{1800}{820} = 2{\cdot}2 \frac{m}{mp} \quad (93)$$

Ennél a számításnál a tömegsebesség $G = 1800 \frac{kg}{mp}$ a folyadéksebessége $w = 220 \left(\frac{cm}{mp}\right)$

Az irányelterelők között kígyóvonalban áramlik a víz. Ennek melegvezetési tényezője 65° C-nál $\lambda = 0{,}570 \frac{kkal}{m^2,ó,°C}$ P_r tényezője $P_r = 274$ kinematikai viszkózitása $\nu = 0{,}0044 \left(\frac{cm}{mp}\right)$ fajsúlya $\gamma = 980 \cdot 6 \frac{kg}{m^2}$. Ki kell még számítani az egyenértékű átmérőt, a (65a) képlet szerint d_e

$$d_e\,(cm) = \frac{(15{,}4)^2 - 30\,(1{,}58)^2}{15{,}4 + 30\cdot1{,}58} = 2{,}48\, cm \quad (93)$$

Ezek felhasználásával a (68) képletből a melegátszármaztatási tényező

$$\alpha = \frac{\lambda}{d} 0{,}108\,(d_e\,(cm))^{0\cdot6} \left(\frac{dw_e}{\nu}\right)^{0\cdot6} (P_r)^{0\cdot33} =$$

$$= \frac{0{,}57}{0{,}0158}\,(0{,}108)(2{,}48)^{0\cdot6} \left[\frac{(1{,}5)(51)}{0{,}0044}\right]^{0\cdot33} =$$

$$= 3300 \left(\frac{kkal}{m^2,ó,°C}\right) \quad (94)$$

$F_e = \sqrt{F_e F_k} = 0{,}00358$ m², $F_e = 0{,}0066$ m²,
$F_k = 0{,}00193$ m²
F_e az eltérítőknél, F_k azok közötti keresztmetszet
Fenti adatokkal a tömegsebesség $G = 500$ kg/mp, a vízsebesség $w = \frac{500}{980{,}6} = 0{,}51 \frac{m}{mp}$ meghatározható. Ha fenti adatok helyett a tömegsebességet, 500/mp helyett 1000 kg/m², mp-re vesszük, a α-tényezők számára a következő értékeket kapjuk

$$\alpha_{1000} = \alpha_{500} \left(\frac{1000}{500}\right)^{0\cdot6} = 5000 \frac{kkal}{m^2ó,°C} \quad (95)$$

Ezek segélyével az olajból a vízbe való melegátszármaztatási tényező a fenti példához hasonlóan meghatározható

$$k = \frac{1}{\frac{1}{3100} + \frac{0{,}0019}{50} + \frac{1}{3300}} = 1510 \quad (96)$$

Ha a kétszeres tömegsebességet vesszük fel a víznél, vagyis két akkora vízsebességet $w = 102 \left(\frac{cm}{mp}\right)$ a melegátszármaztatási tényező az olajból a vízbe a következő lesz

$$k = \frac{1}{\frac{1}{3100} + \frac{0{,}0019}{50} + \frac{1}{5000}} = 1800 \frac{kkal}{m^2,ó,°C} \quad (97)$$

Rövid irodalmi áttekintés

Az orosz kutatók közül Adaljev a csövekből való melegátszármaztatásnak a csőtől való függésével, nagy nyomásoknál és nagy sebességeknél való melegátszármaztatással Lelcsik az átmeneti szakasszal 2000—10 000 értékek között Ilin foglalkozott. Csövekre merőleges irányú áramlásokra Kuznecov végzett értékes vizsgálatokat, továbbá Eigenson. Csőkötegek melegátszármaztatásával Litvinov, Antufev és Kuznecov. A folyadékok forrásánál való melegátszármaztatásával Csulikovics és Szemenovkel. Az orosz vizsgálatok függetlenül haladtak a nyugati kutatásoktól és a szerkesztésre igen jól felhasználható képletekre vezettek.

A melegátszármaztatás kutatása az utóbbi években az abszorbeáló darabokkal megrakott csövekkel, (Leva, Ledoux) keverőkkel ellátott kazánokkal (Rushton), csőkötegekkel (Winding) fluidizált ágyakkal (Car, Weininger), üvegtartályban lévő élelmiszer melegítéssel (Merrill), gőzbuborékok keletkezésével (Jakoby), granulált szilárd testek és áramló folyadék között (Thiele), önműködő hőmérsékletszabályozókkal, hőkicserélőknél (More), a hőkicserélők gazdaságos méretezésével (Brook), a párák lecsapódásával (Othmer, Baker), elpárologtatókkal (Akin, Foust) feszültségeséssel (Friend), gőzök melegátszármaztatásával (Baker), tűztérsugárzással (Hottel) stb. kapcsolatban történt.

Felhívás

Az Agrártudományi Egyetem Erdőmérnöki Kar könyvtára a folyamatban lévő könyvtár megosztás miatt a

Chemisches Zentralblatt

bármely kötetét megvételre keresi. Kérjük az idevágó ajanlatokat Erdőmérnöki Kar Könyvtárának Sopron, Bajcsy Zsilinszky-utca 4. sz.-ra beküldeni.

Normál szénhidrogének előállítása karbamidos extraktív kristályosítással

BÁTHORY JÓZSEF*

Az 1940-es években *Bengen*[1] német kutató azt találta, hogy a karbamid oktilalkohollal szilárd kristályos vegyületet képez. Bengen kimutatta, hogy alifás ketonokkal, karbonsavakkal és szénhidrogénekkel is hasonló vegyületek képződnek. Bebizonyította azt is, hogy a reakció lefolyásának legfontosabb feltétele az, hogy az alifás vegyület *elágazatlan szénláncú* legyen.

Bengen felfedezése nyomán a világ minden részén nagy lendülettel indult meg a kutatómunka,[2] hogy tisztázzák a karbamidnak ezt az új, eddig ismeretlen viselkedését és felderítsék a karbamidos adduktok keletkezését. Ezen túlmenően azonban mindjárt kezdetben nyilvánvaló volt, hogy a karbamidos adduktképzés módszere olyan eszközt ad a vegyészek kezébe, amelynek segítségével *különböző szerves vegyületek keverékéből az elágazatlan láncú alifás vegyületeket tiszta állapotban lehet elkülöníteni.*

A karbamidból és a szerves vegyületekből képződő adduktok minden esetben kristályos szerkezetűek. A kristályok több mm, esetleg cm nagyságúra is megnőnek. A karbamidos adduktok szobahőmérsékleten állandó vegyületek abban az esetben, ha a szerves komponens gőznyomása elég alacsony, pl. a cetán adduktja, ha azonban a szerves komponens gőznyomása nagyobb, akkor levegőn állva igen hamar elbomlanak.

A karbamidos adduktban nincs mol/mol arány. 1 molekula alifás vegyülethez, a lánc hosszától függően különböző, nem egészszámú karbamid molekula tartozik. A pontosabb vizsgálatok szerint 1 szénatomra 0,7—0,8 mol karbamid esik. A karbamidos addukt szerkezetének vizsgálatakor kitűnt, hogy a karbamid tetragonális kristály szerkezete az adduktban hexagonálissá alakul át és az alifás vegyület beleépül a karbamid kristály szerkezetébe. Ebbe a kristályrácsba azonban nem tud minden molekula behatolni és amint az egyik szerző megjegyzi, az elágazó láncú és ciklikus molekulák „túl kövérek" ahhoz, hogy a karbamid kristály szerkezetébe befurakodjanak. *Az elágazatlan láncú vegyületek a kristálytályrács belsejébe épülnek be. A karbamidkristályok elemi cellái a méh-léphez hasonlíthatók, amelynek sejtjeiben a normál szénhidrogének foglalnak helyet.*

A karbamidos addukt előállítása legtöbbször igen egyszerű feladat. Elegendő, ha az organikus vegyületet telített metilalkoholos karbamid-oldathoz öntjük. Az adduktképződés végbemegy a karbamid előzetes feloldása nélkül is, ha pl. finoman porított karbamidot folyékony parafin-szénhidrogénekkel, vagy a szilárd parafin valamely szerves oldószeres oldatával keverjük össze.

A karbamidos adduktképzés problémáját vizsgálva, igyekeztünk megállapítani a karbamidnedvesítés, a hígítás és mosás optimális viszonyait. Megvizsgáltuk ezenkívül a reakció időbeli lefolyását, a kedvező csapadékképzés, a jó szűrés és az addukt-elbontás feltételeit.

Karbamidnedvesítés

Az adduktképzés megindulásához az irodalom számos hivatkozása, valamint első kísérleteink alapján nyert tapasztalataink szerint is, a szilárd karbamidot valamilyen oldószerrel meg kell nedvesíteni. Az oldószer ekkor bizonyára átmeneti fázist alkotván a szilárd karbamid és a folyékony szénhidrogén fázis között, megkönnyíti az adduktképződés lefolyását.

Sok esetben nedvesítés nélkül is képződik addukt, azonban minden esetben azt tapasztaltuk, hogy a reakció sokkal hamarabb megindul és gyorsabban be is fejeződik, ha nedvesítőszert használunk. Pl.: *petróleum* esetében, mikor az adduktképződés metilalkohollal való nedvesítéssel már két óra alatt lefolyik, nedvesítés nélkül csak 24 óra alatt fejeződik be. *Transzformátorolaj* esetében karbamidnedvesítés nélkül 24 óra alatt meg sem indult az adduktképződés, ugyanakkor egy párhuzamos próbában, metilalkohol nedvesítéssel szabályos módon lefolyt.

Kísérleteinknél általában *metilalkoholt* alkalmaztunk nedvesítőszerül. A metilalkohol használata csak akkor indokolt, ha a karbamidos adduktképződésre szolgáló anyag oldódik metilalkoholban. A nehéz parafinos párlatokkal végzett kísérleteknél kitűnt az, hogy metilalkohollal nedvesítve nem érünk el semmi hatást. A reakció ezekben az esetekben csak 10—14 nap alatt folyt le, ha ellenben olyan nedvesítőszert alkalmazhatunk, amelyben a parafin oldódik, pl. *acetont,* vagy *metiletilketont,* a reakció két óra alatt befejeződött.

A nedvesítéshez szükséges minimális metilalkohol mennyiséget vizsgálva kitűnt, hogy az eleinte használt, karbamidra számított 10% metilalkohollal végzett nedvesítés helyett 5, ill, 2%-os nedvesítéssel is ugyanúgy folyik le a reakció és két óra alatt gyakorlatilag teljesen befejeződik. Sőt 2% metilalkohol használatával az addukt konzisztenciája egészen híg, darapép-szerű volt és sokkal jobban lehetett kezelni, mintha nagyobb mennyiségű metilalkoholt alkalmaztunk volna a nedvesítéshez. Ha 1% metilalkohollal nedvesítettük a karbamidot, az adduktképződés már sokkal nehezebben indult meg, azonban ebben az esetben is három óra alatt lefolyt.

A karbamidos *adduktképzés reakcióideje* a fentiek szerint nagymértékben függ a karbamidnedvesítéstől. Kísérleteink bebizonyították, hogy megfelelő nedvesítőszer jelenlétében a karbamidos adduktképződés gyakorlatilag már tíz perc alatt befejeződik és a reakcióidőnek további, akár egy-két napos meghosszabbítása sem eredményez nagyobb kitermelést.

* Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

A *vízzel* való nedvesítésre vonatkozóan az a lényeges, hogy a reagálandó anyag vízben oldódjék. A mi kísérleteinknél, amelyeket kizárólag szénhidrogénekkel végeztünk, a víz *teljesen hatástalan maradt.* A reakció ebben az esetben is, éppen úgy, mint a nedvesítés nélküli adduktképzés esetében, csak egy-két nap alatt folyt le.

A petróleumos adduktképzési kísérleteinknél egy alkalommal vizes karbamid-oldat jelenlétében, *vizes merzoláttal* akartuk a reakció lefolyását elősegíteni, Addukt nem képződött, viszont olyan *emulzió keletkezett,* amely még két hét után sem vált széjjel.

A szénhidrogénelegy hígítása és az addukt tisztítása

A szilárd karbamiddal, erőteljes keverés közben dolgozva általában nincs arra lehetőség, hogy nagy kristályok fejlődhessenek ki. Így a folyékony szénhidrogén fázissal nagyfelületű, tehát felületileg aktív anyag érintkezik, amely a poláros jellegű, adszorpcióra hajlamos anyagokat megköti.

Mivel a folyékony részektől szűréssel elválasztott szilárd addukt egyéb, nem normál szénhidrogéneket is tartalmaz a felületén, ezeket az adduktról valami módon el kell távolítani.

A *benzinekből* származó n-szénhidrogén adduktok esetében ez a kérdés könnyen megoldható. Az adduktot szűrés után szétteregetve, levegőáramban állni hagyjuk. Az adszorbeálódott és a zárványokban levő benzin könnyen elpárolog és visszamarad a tiszta addukt. Azonban a rövidebb szénláncú n-szénhidrogén adduktok, a heptán és oktán adduktjai, maguk is könnyen elbomlanak, ezért a szárítást 1—2 óra alatt be kell fejezni.

A benzinnél nagyobb forráspontú ásványolaj-párlatokból származó adduktokról *oldószeres mosással* kell eltávolítani a nem normál szénhidrogéneket. Mosófolyadékul alacsony forráspontú benzint használtunk, amely nem reagál a karbamiddal. A mosás technikája az volt, hogy a karbamidos adduktot a szűrőn jól elkevertük a mosóbenzinnel, majd vákuumban a mosófolyadékot leszivattuk s a mosási műveletet többször megismételtük. Egyszeri mosáshoz az addukt súlyára számítva kb. 50% benzint kell felhasználni. Azt találtuk, hogy ez az a mosófolyadék mennyiség, amely anyagpazarlás nélkül az optimális addukt-tisztítási értékeket adja.

Kellő számú benzines mosást alkalmazva, egészen tiszta n-szénhidrogénelegyet lehetett előállítani, amely nem tartalmazott semmi más szennyezést sem.

Hogy a karbamidos addukt-csapadékot milyen hatásfokkal lehet megmosni, az a csapadék minőségétől is függ. A különböző módon előállított adduktok jellege ugyanis más és más. Ha pl. az adduktképzést nagymennyiségű metilalkohol jelenlétében folytatjuk le, a keletkező csapadék eléggé összeálló és csomókat alkot. Igen fontos az is, hogy az adduktképzést intenzív keverés közben végezzük és így finom eloszlású csapadékot kapjunk.

Ha egy ásványolajtermékhez, pl. petróleumhoz, vagy gázolajhoz annyi karbamidot adunk, amennyi a jelenlévő 20—30% n-szénhidrogén megkötésére szükséges, akkor a keletkező csapadék sokszor majdnem teljesen beköt és igen nehéz a további kezelése. Ilyen esetekben az anyagot a karbamiddal való reagáltatás előtt *fel kell hígítani.* Gyakran célszerű hígítószerül benzint használni. Ennek mennyisége, a kiindulási anyagban lévő n-szénhidrogénektől függően csak annyi legyen, hogy könnyen kezelhető csapadékot kapjunk. Abból a célból, hogy tiszta adduktot nyerjünk, célszerű a benzint inkább az addukt mosására fordítani, mint hígítószerül felhasználni. Benzines higítás mellett a karbamidos addukt pelyhes jellegű, könnyen kezelhető.

Mivel a benzin kezelése tűzveszélyes és amellett a nagybani előállításnál a zárt rendszerben való munka külön költségtöbbletet is jelent, megvizsgáltuk, hogy lehet-e hígítószerként alkalmazni egyszer már *karbamiddal reagált, nagyobb forráspontú ásványolajterméket.* A kísérletek azt bizonyítják, hogy ezzel a módszerrel igen jól kezelhető csapadékot kapunk, amelyet könnyen lehet szállítani és jól meg lehet mosni. Ugyancsak jónak bizonyult az a módszer is, hogy a reagálandó anyaghoz először kevesebb karbamidot adunk, mint amennyi az összes szénhidrogének megkötéséhez szükséges, és az addukt szűrése után a szüredékben maradt n-szénhidrogént újból karbamid adagolással választjuk le. Ekkor tehát a n-szénhidrogén előállítását két egymásutáni lépésben végezzük.

Ha a karbamidos addukt a nem normál szénhidrogéneket adszorpció útján köti meg, akkor egy olyan anyag, amelynek adszorbeáló képessége nagyobb, mint a karbamidos komplex felületén megkötött anyagoké, képes arra, hogy kiszorítsa a felületen megkötött szerves vegyületeket. Ennek bizonyítására célszerűnek látszott valamilyen *poláros oldószert* használni. A nedvesítés miatt metilalkohol már ugyis van a rendszerben, ezért először erre gondoltunk. Ez azonban feloldotta volna az adduktot és drágította volna az eljárást. Ezért víznek a kipróbálását határoztuk el és az addukt megbontása ellen azzal védekeztünk, hogy a vízben karbamidot oldottunk fel.

Kísérleteink azt mutatták, hogy a *vizes karbamid-oldat* segítségével az addukt megtisztítható a nem normál szénhidrogének nagy részétől. A nem tömény karbamid-oldat hatásosabbnak bizonyult, mint a koncentrált. A kísérletek eddigi eredményei szerint, bizonyos határon túl azonban az adduktot vizes karbamid-oldattal csak igen sok mosás útján és igen nagy veszteséggel tisztíthatjuk tovább.

A vizes karbamidos mosás jelentősége abban áll, hogy benzinnél nehezebb párlatoknál minden gyulékony és párolgó oldószer használatát ki tudjuk küszöbölni. Az eljárás ezáltal biztonságos, egyszerű és így könnyen kivitelezhető.

Nagy jelentősége van az addukt tisztaságára vonatkozóan a *szűrési módszernek* is. A vákumban szívószűrőn való szűrés általában nem ad kielégítő eredményeket, mert a helyes módszerrel előállított addukt laza szerkezetű, amelyből ilymódon nem lehet jól eltávolítani a kristályokra rátapadt szénhidrogéneket. A szűrőcentrifugán való szűrés sokkal jobb eredményeket adott. Centrifugával a szennyezések igen nagy része eltávolítható és csak az adszorbeálódott anyagok maradnak vissza.

Az addukt feldolgozása

Az adduktot legegyszerűbb módon úgy bonthatjuk el, hogy vízzel hozzuk érintkezésbe. A karbamid ekkor feloldódik, a normál szénhidrogén pedig a víz

tetején úszik. A víz mennyiségét csökkenthetjük, ha melegvízzel végezzük az adduktbontást. A vizes adduktbontásnak tökéletesített formája az az eljárás, amelyet *Bailey* és munkatársai[3] alkalmaztak. Ők az adduktot hidegen telített vizes karbamid-oldattal melegítették. Ekkor az addukt elbomlása folytán felszabaduló karbamid feloldódott a vizes oldatban és az oldat újból felhasználható lett. A szénhidrogént a karbamid-oldattól választótölcsérben választották szét.

A vízzel végzett adduktbontás esetében minden alkalommal azt tapasztaltuk, hogy a n-szénhidrogénnel együtt *több-kevesebb csapadékos szennyeződés* is kiválik, amelyet szűréssel kell eltávolítani. Meggyőződtünk arról, hogy ez a szennyeződés nem a karbamidból származik. Ugyanilyen szennyeződést észleltünk akkor is, ha az ásványolajterméket előzőleg gondos raffinálási műveletekkel megtisztítottuk. Az irodalmi utalások szerint ez az anyag valószínűleg az ásványolajban kis mennyiségben jelenlevő *peroxidokat* és *kénvegyületeket* foglalja magában.

A vizes adduktbontás után a nyers n-szénhidrogént víztelenítjük és kevés fullerfölddel derítjük. Ha teljesen tiszta n-szénhidrogéneket akarunk előállítani, akkor az elegyet kolonnán lepároljuk.

A desztillálásnál nagy könnyebbség az, hogy csak a normál vegyületeket kell egymástól elválasztani és ezek forráspontja között 15—20 C° különbség van.

Normál szénhidrogének előállítása benzinből.

Ha valamely rövid láncú n-szénhidrogént akarunk tisztán előállítani, akkor célszerű olyan benzinpárlatból kiindulni, amely legnagyobb részben csak az illető szénhidrogént tartalmazza. Pl. n-oktán előállítása céljából egy 120—130 C°-ig forró benzinpárlatot választottunk. Ehhez hozzáadagoltunk szobahőmérsékleten, vagy olvadó jéggel hűtött edényben 30—35 súlyszázalék karbamidot. A reakció-elegyet két óráig kevertük, majd a csapadékot szívószűrőn vagy nyomószűrőn szűrtük. A csapadékot szűrőpapíron szétterítve, másnapig állni hagytuk. Eközben a csapadékra ragadt oldószer elpárolgott. Az adduktot vízben feloldottuk és a kivált n-szénhidrogént, a vizes oldattól való elválasztás után megszárítva, desztilláltuk.

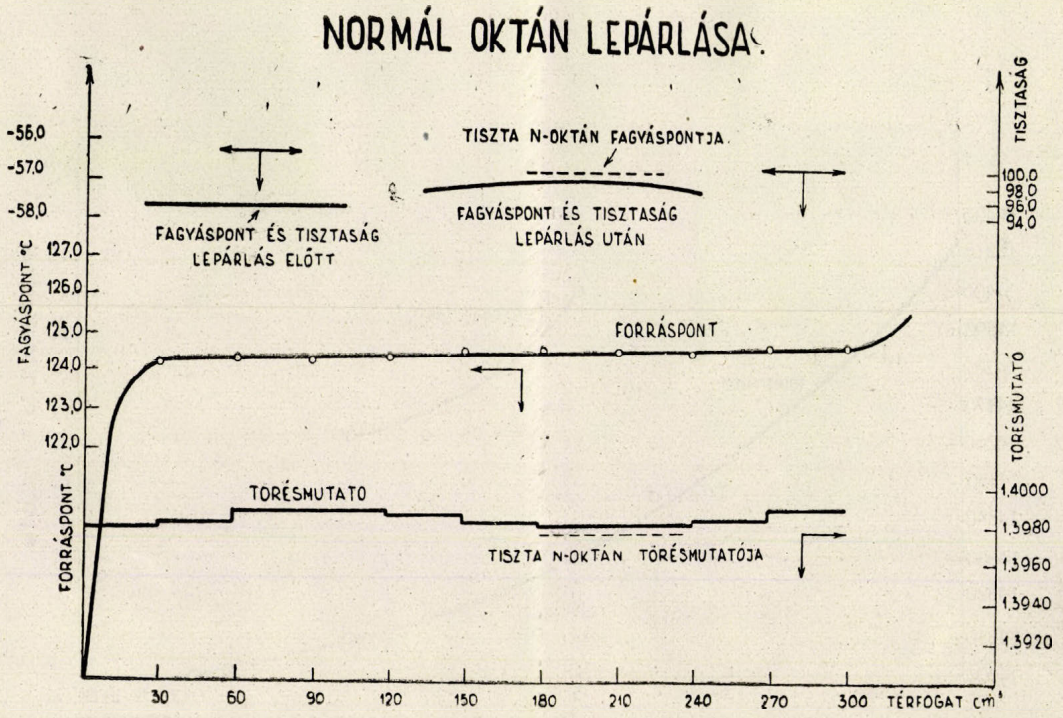
Az 1. ábrán látható, hogy az anyag a kevés elő- és utópárlattól eltekintve, legnagyobb részében 124,2—124.7 C°-ig forrt. A desztillálatlan nyerstermék fizikai adataiból látható, hogy 95 mol %-nál nagyobb a n-oktán tartalma, a desztilláció által pedig egészen tiszta frakcióra bontható szét. Az adduktképzés után visszamaradó benzin oktánszáma 8—10 oktánnal emelkedett.

Normál szénhidrogének előállítása petróleumból és gázolajból.

Mivel a *merzolát* ipari előállítását Magyarországon Intézetünk dolgozta ki és a merzolát számára nyersanyagul elágazatlan láncú szénhidrogének a legjobbak, kézenfekvő volt a gondolat, hogy a karbamidos extraktív kristályosítással elsősorban a merzolát-gyártás nyersanyagául szolgáló anyagok előállításával foglalkozzunk.

Erre a célra petróleumból és gázolajból lehet olyan n-szénhidrogéneket előállítani, amelyek megfelelnek a követelményeknek. Kísérleteink folyamán kitűnt, hogy a zalai eredetű gázolajból kb. 20% kitermeléssel lehet tiszta n-szénhidrogén-elegyet előállítani.

A *2. ábrán* grafikonon tüntettük fel, hogy a n-szénhidrogénelegy adatai milyen módon változnak az addukt mosásra használt benzin mennyiségének

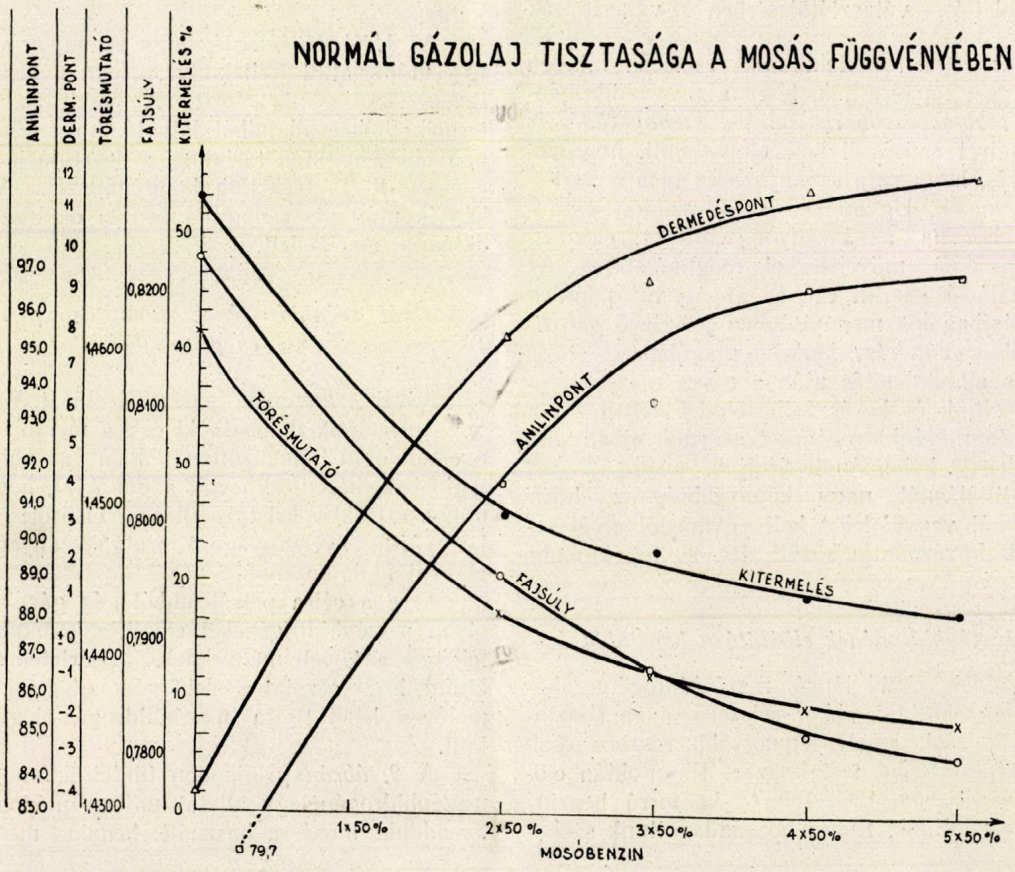


1. ábra

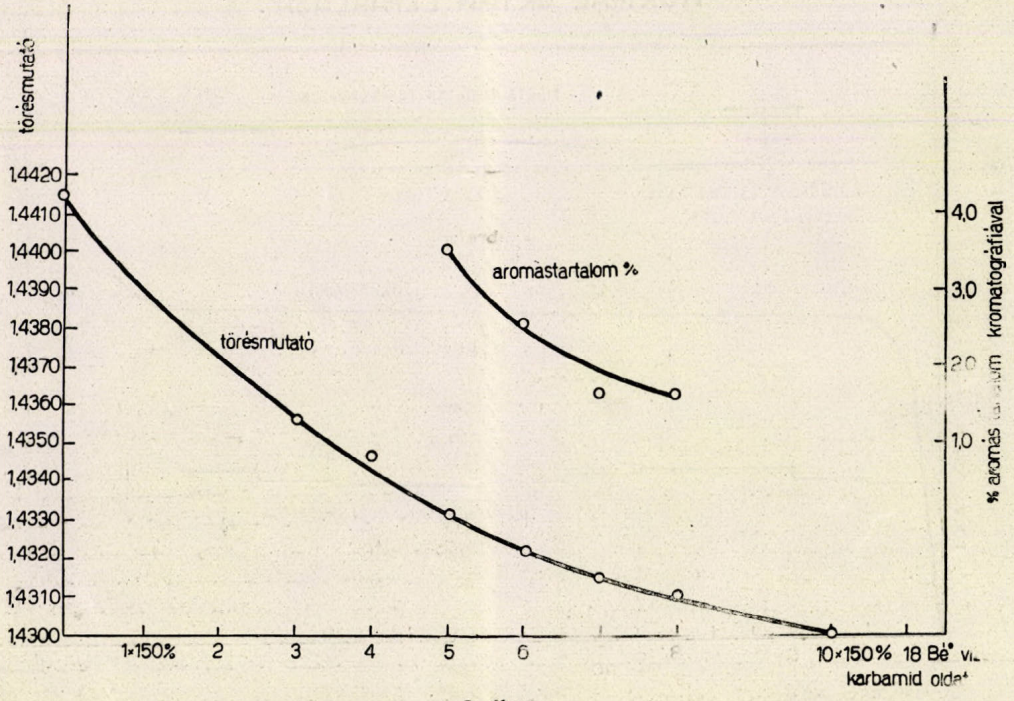
változtatásával. Egyszeri mosásra 50 súly-% benzint használtunk. Az ábrából látható, hogy két-háromszori benzines mosás által teljesen tiszta szénhidrogénelegy nyerhető.

A *3. ábrán* egy 18°Bé-s karbamid-oldattal (100 cm³ vizes karbamid-oldatban van 52,4 gr karbamid) való mosás adatait tüntettük fel. A petróleumból készített karbamidos adduktot szűrőcentrifugán szűrtük le s a centrifugán mostuk meg vizes karbamidoldattal. Háromszori mosás után a normál petróleum törésmutatója 1,4404-ről 1,4355-re esett le és csak további hét mosás után csökkent 1,4300-ra.

A n-szénhidrogének extrahálása után visszamaradó petróleum, vagy gázolaj nem válik hulladék



2. ábra.



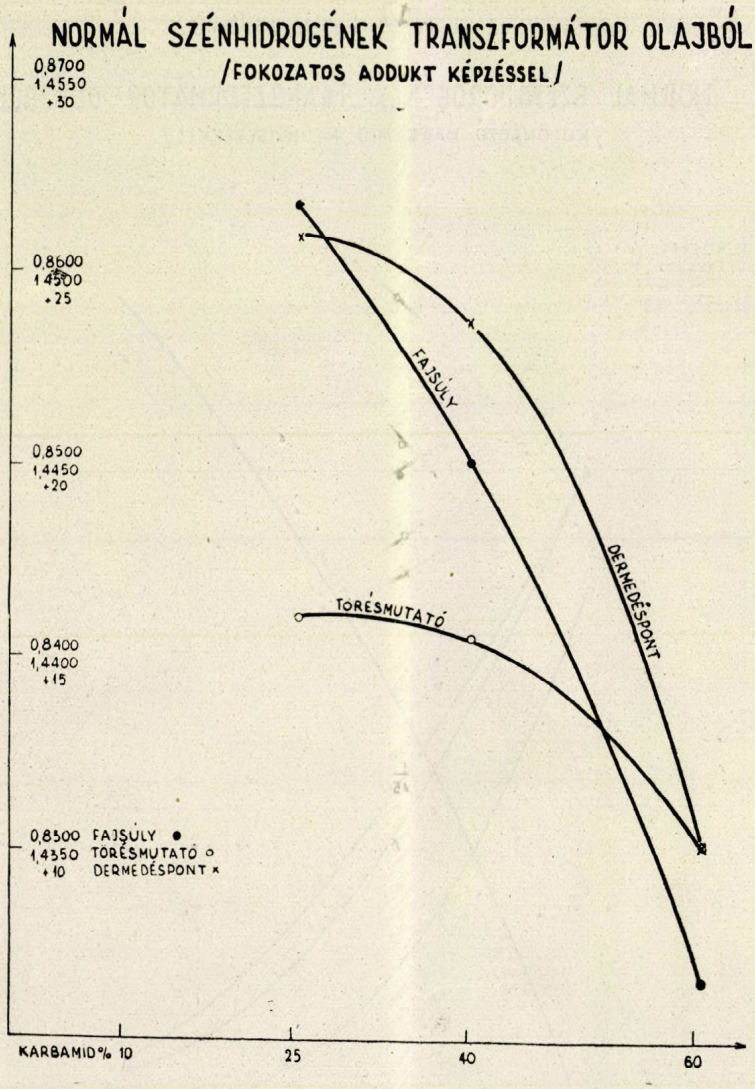
3. ábra.

anyaggá. A petróleum eredeti 12-es oktánszáma 33-ra emelkedett. A gázolaj cetánszáma csak kismértékben, 57-ről 53-ra csökkent, ugyanekkor azonban dermedéspontja —4,5-ről —62 C-fokra esett le.

Krakkgázolajból frakcionált karbamidos extrahálással *telítetlen szénhidrogénekben dús* frakciókat tudtunk elkülöníteni, amelyeket a különböző telítetlen vegyületeket felhasználó iparok tudnak értékesíteni.

tett kapni. A n-szénhidrogének karbamidos kinyerésével egyben megoldható lehet a *kenőolaj-párlatok hűtés nélküli parafintalanítása is.*

Transzformátorolajok karbamidos extrahálásánál láttuk bebizonyítva azt az irodalomból ismert állítást, hogy a karbamid először a nagyobb molekulasúlyú, hosszabb szénláncú normál vegyületekkel képez adduktot.



4. ábra.

Normál szénhidrogének előállítása parafinos párlatból és transzformátorolajból.

Szobahőmérsékleten szilárd, ill. kenőcsszerű *parafinos párlatokból,* vagy szilárd parafinból is elő lehet állítani n-szénhidrogéneket. Ilyen esetben a kiindulási anyagot benzolban, vagy benzinben oldottuk fel és ehhez adagoltuk az oldószerrel nedvesített karbamidot. Ezeknél a kísérleteknél kis szénatomszámú ketonok bizonyultak jó nedvesítő anyagoknak. Ezek jelenlétében az adduktképződés két óra alatt befejeződik. A kapott adduktot oldószerrel megmostuk, majd szárítva forró vízzel elbontottuk. Kitűnt, hogy ilyen módon egy 51 C°-on olvadó parafinos párlatból 74 C°-on olvadó szénhidrogén-elegyet lehe-

A *4. ábrán* látható grafikon négy kísérletnek az adatait tünteti fel, melyekben különböző mennyiségű karbamiddal extraháltunk. Az *5. sz. ábra* frakcionált karbamidos extrahálást mutat, ahol a fentemlítettek még szembetünőbbek. Meg kell jegyeznünk, hogy a transzformátorolaj dermedéspontja mindkét esetben 0 C-fokról —36 C-fokra csökkent.

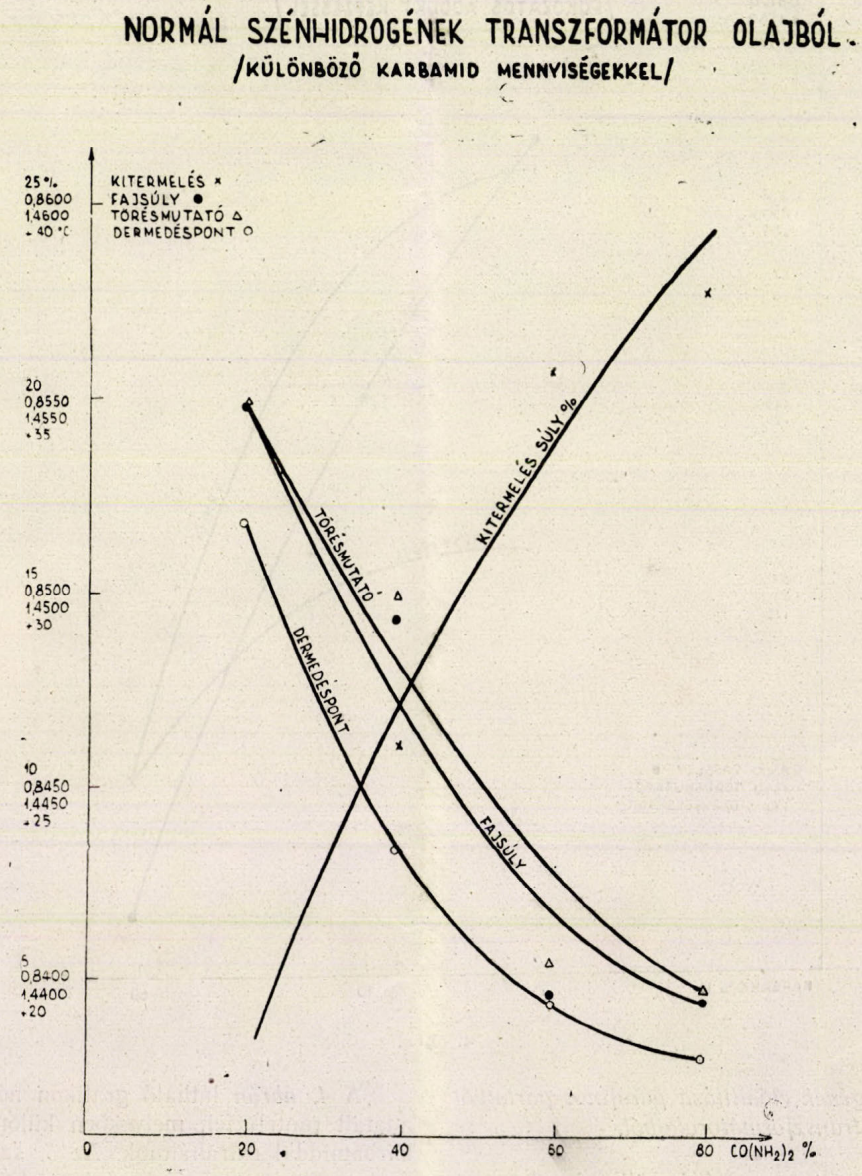
A karbamidos adduktképzés módszere még nagyon fiatal. Az első közlemény — Bengen szabadalmától eltekintve — csak 1947-ben jelent meg. Ezzel az eljárással azonban máris olyan eredményeket értek el, amelyek sok tekintetben forradalmiaknak mondhatók. Elég, ha csak a n-szénhidrogének technikai előállítási lehetőségére, a *petróleum oktánszám-emelésére, mély dermedéspontú olajok előállítására, parafinos*

kenőolajpárlatok hűtés-nélküli parafinmentesítésére, vagy a száradó olajok jódszámának emelésére célzunk.

Ezenkívül, mint *analitikai eljárás,* már mai formájában is alkalmas arra, hogy 7—14 szénatomot tartalmazó egyenes láncú szénhidrogének esetében kvalitatív, 14-nél több szénatomot tartalmazó szénhidrogének meghatározásánál pedig kvantitatív eljárásként alkalmazzák.

A karbamidos extraktív kristályosítás a petrokémiai-iparban is utat tör, mert vele az ásványolajkezik majd az ipar, hogy számtalan új eljárással ezeket az anyagokat is felhasználja.

Kísérleteimet a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetben végeztem. Ezúton mondok köszönetet az Intézet Igazgatóságának dr. *Freund* Mihály műszaki egyetemi tanárnak, az Intézet igazgatójának és dr. *Berty* József osztályvezetőnek, akik munkámat állandóan figyelemmel kísérték és tanácsaikkal az eredmények elérését elősegítették. Köszönetet mondok *Sugár* Lajos munkatársamnak a kísérletek pontos végrehajtásáért.



5. ábra.

termékekből a legértékesebb egyenesláncú vegyületeket lehet kiválasztani.

Ezeket a szerves vegyületeket eddig egyáltalán nem, vagy csak igen drága módszerekkel lehetett előállítani. Ma még nem lehet világosan látni a fejlődés útját, de a módszer már megvan, az anyagok már rendelkezésre állnak és bizonyára rövidesen jelent-

IRODALOM:

1 Bengen; Ger. Patent application O. Z. 12,438 (March 18. 1940).

2 W. Schlenk; Liebigs Ann. Chemie *565,* 204—240 (1949), W. J. Zimmerschied: Ind. Eng. Chem. *42.* 1300 (1950), O. Redlich; J. Am. Chem. Soc. 72, 4153 (1950).

3 Bailey; Ind. Eng. Chem. *43,* 2125—9. (1951).

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (4933) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelenik: 1400 példányban.

MAGYAR TECHNIKA
tartalomjegyzéke:

1—2-es szám:

Gerő Ernő: Az 1951. év gazdasági munkájának eredményei.
Tudományos Élet (az Akadémiai Nagyhét anyagából).
Osztrovszky György: A M. Tud. Akadémia Műszaki Osztályának ötéves kutatási terve.
Krupár Géza: Korszerű biztosítási módok a többtermelés szolgálatában.
Ajtay Zoltán: Szénenergiagazdálkodásunk kritikai vizsgálata és szénbányászatunk komplex fejlesztésének irányelvei.
Dr. Gillemot László: A Vas- és Fémipari Kutató Intézet alakulása és működése.

Az Ötéves Terv Eredményei:
Zerkovitz Béla: Az Ikarus-gyár új autóbusza.

Tapasztalatcsere:
Dr. Borsodi Lóránd: Gazda-mozgalom.
Czégi József: Bronz helyett javított vörösötvözet.
Budinszky Tibor: Könnyen leválasztható felöntések.
Király Miklós: Az endotherm olvasztási eljárás.
Sövegjártó János: A hazai tűzállóanyaggyártás eredményei.
Bereczky Endre: A salak mint építőanyag.
Dr. Borsodi Lóránt: Az üveg felhasználása saválló acél és ólom helyett kémiai korrózionak kitett helyeken.
Mádi—Rozgonyi—Tari—Tarnóczy: Ipari vízlágyítási kísérletek ultrahanggal.
Fabó Endre: Gázcementálás.

Tervezés és Szervezés:
Nagy Mária: A munkafegyelem megszilárdításának fontossága a szocializmus építésében.
Laki Vilmos: Kapacitástervezés és mérés.
Mándoki Andor: Gyorshengerlési tapasztalatok.
Buzgó Kálmán: Az ütemes munka biztosításának kérdései a gépgyártásban.
N. Fjedotov: Egyenletesség az ipari vállalatok munkájában.
Sarlós Mihály: Másodlagos vasbányászatunk.

Könyv- és Folyóiratszemle:
Szovjet Műszaki Sajtószemle.
Vékes János: G. B. Jurje: „Gördülő csapágyak gyártástechnológiája" c. könyvének ismertetése.

3-as szám:

Rákosi elvtárs 60 éves.
A Szovjet Tudomány Műszaki Fejlődésének Alapja.
L. Gy.: Naumov Ny. A prof. előadása a Szovjetunió hatalmas hidrotechnikai építkezéseiről.
Horváth Aurél: Mit kapott a magyar vaskohászat a Szovjetuniótól.
Makádi András: Gyorsforgácsolási tapasztalatok a Láng Gépgyárban.
M. Nagy Sándor: Gyorsacél-szerszámok preciziós öntése. Az RM. művek eredményei a szovjet tapasztalatok alapján. I.
Omarovszkij A.: A Szovjetunió népgazdaságának műszaki haladása a háborúutáni időszakban.
Alkalmazzuk a szovjet tapasztalatokat a műszaki vezetésben.
Szokolov—Miheljszon—Pinegin: A műszaki fejlesztés a Szovjetunióban.
Foch Jenő: Biztosítsuk a munkaverseny műszaki előfeltételeit.
Debreczeni Endre: A vállalaton belüli önálló gazdasági elszámolás.
Mayer Ferenc: Ciklusos munka a bányászatban.

Tudományos Élet:
Szokolovszkij—Bljumberg: A gépgyártás haladó technológiája (a leningrádi Tudományos és Termelési Konferencia alapján).
Valkó Endre: A tudományos egyesületek vezetésének kérdéseiről.
Hilvert Elek: Műszaki könyvkiadásunk fejlődése.

A KERÁMIAI ÉS ÜVEGIPAR,
AZ OLVASZTÓK ÉS ÉKSZERIPAR
számára állandóan szállítunk
legkülönbözőbb fajtájú
MÁZAKAT ÉS FRITTEKET
(RAGASZTÓKAT), FESTÉKEKET,
FESTŐANYAGOKAT
ÉS ZOMÁNCOKAT

A fenti csehszlovák gyártmányoknak több mint 50 éves multjuk van és világszerte ismertek. Az évek hosszú során nyert tapasztalataink mindenkor vevőink rendelkezésére állnak. Laboratóriumaink ingyen eszközölnek vevőink részére műszaki kísérleteket. Érdeklődésekre (hőfokra, színre, színárnyalatokra stb. vonatkozó adatokat kérünk) — pontos árajánlatokkal szolgálunk.

CHEMAPOL

vegyészeti cikkek és nyersanyagok
behozatali és kiviteli r.-t.
Praha II. Panská 9.
CSEHSZLOVÁKIA

Ára: 5·— Ft

Silit

FÜTŐPÁLCÁK
AMI ELEKTROMOS
KEMENCÉINKBEN
IPAR ÉS LABORATORIUMOK RÉSZÉRE



1400° C-ig

SIEMENS
PLANIA

BERLIN-LICHTENBERG - HERZBERGSTRASSE 128-139

Kiállítunk az őszi lipcsei technikai kiállításon, VII. csarnok, 217-221. sz. helyen szeptember 7—19-ig.

Magyar Kémikusok Lapja

9

MKL. VII. ÉVFOLYAM 9. SZÁM 257—288 OLDAL BUDAPEST, 1952. SZEPTEMBER

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. Alkotmányunk ünnepe, vegyipari kutatásunk ünnepe 257
2. *ifj. Oltay Ernő:* Alkilszulfonátok előállítása szulfoklorozással magyarországi ásványolajalapon 258
3. *Tarján Gusztáv:* A hidrociklon elmélete és alkalmazása a gyakorlatban . 267
4. *Kerényi István:* Adatok az ampullaüvegek alkálileadásának vizsgálatához . 277
5. *Péter Ferenc* és *Merényi Armand:* Vízmeghatározás Karl Fischer reagenssel 281
6. Kérdés — felelet 287
7. Műszaki szemle 288
8. Egyesületi hírek 288

Содержание:

1. Праздник нашей конституции — праздник исследования в нашей химической промышленности 257
2. Э. Ольтаи: Получение алкилсулфонатов сулфохлорированиемна основе нефти венгерского произхождения . 258
3. Г. Тарьян: Теория гидроциклона и его применение в практике 267
4. И. Керени: Данные к проверке алкали-отдачи ампулочных стекол 277
5. Ф. Петер и А. Мерени: Определение воды реактивом Карла Фишера 281
6. Вопрос — ответ 287
7. Технический обзор 288
8. Известия 288

1. Das Fest unserer Konstitution; das Fest der Forschung in der chemischen Industrie 257
2. *Ernő Oltay jr.:* Erzeugung der Alkylsulfonate durch Sulphochlorierung auf Basis ungarischer Mineralöle 258
3. *Gusztáv Tarján:* Theorie des Hydrocyklons und die Anwendung dessen in der Praxis 267
4. *István Kerényi:* Daten zur Untersuchung der Alkaliabgabe der Ampullengläser 277
5. *Ferenc Péter u. Armand Merényi:* Wasserbestimmung mittels Karl-Fischer-Reagent 281
6. Frage — Antwort 287
7. Technische Rundschau 288
8. Nachrichten des Vereins 288

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

KÖZPONTI TECHNOLÓGIAI KÖNYVTÁR

VII. évfolyam, 9. szám. 1952. szeptember 5.

Magyar Kémikusok Lapja

Alkotmányunk ünnepe, vegyipari kutatásunk ünnepe

Augusztus 20-án avattuk fel ötéves tervünk legnagyobb kulturális létesítményét, a veszprémi Nehézvegyipari Kutatóintézetet és a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézetet. Nem azért legnagyobb létesítménye ez ötéves tervünknek, mert pártunk és kormányzatunk a két intézet építésére száz millió forintot költött, hanem azért, mert ezzel Veszprémet, ezt az álmodó vidéki várost a szocialista kultúrforradalom egyik előőrsévé fejlesztettük.

A nagy áldozattal életrehívott épületek méltán vívják ki a látogatók csodálatát. A laboratóriumok tervezését hosszú munka előzte meg, aminek folytán az épület valóban a nyugodt, komoly kutatómunka otthonává válhat. A munka irányítói és vezetői tudásuk legjavát adták ezen cél elérése érdekében. Az épületben, annak berendezésében található célszerű megoldások, mintaképül szolgálhatnak a további kutatóintézetek építkezésénél.

Nem véletlen az, hogy ezen új tudományos intézmények átadását alkotmányunk III. évfordulóján ünnepeljük. Szoros összefüggés van alkotmányunk és a tudományos munka fellendülése között. Ezekben a hatalmas épülettömbökben testet ölt előttünk alkotmányunk 53. cikke: „A Magyar Népköztársaság hathatósan támogatja a nép ügyét szolgáló tudományos munkát, ... és minden rendelkezésre álló eszközzel elősegíti a néphez hű értelmiség kifejlődését."

Mi az oka annak, hogy amíg a Budapesti Tudományegyetemen 300 év után sem volt önálló természettudományi kar, addig népi demokráciánk négy évvel a felszabadulás után már önálló nehézvegyipari egyetem létesítését határozta el? Mi lehet az oka annak, hogy amíg a felszabadulás előtt úgyszólván egyetlen tudományos kutatóintézetünk sem volt, addig ma a kutatóintézetek sora hálózza be a tudomány egész területét?

Népi demokráciánkat materialista álláspont alapján kívánjuk fejleszteni. A tudatos materialista felfogás teszi lehetővé azt, hogy hazánkban a természettudományok fejlődése néhány év alatt ilyen ugrásszerűen meggyorsult. A kapitalizmus a kizsákmányolást és annak következményeit megmásíthatatlan örökérvényű dogmaként akarja kezelni. Ezzel a tudományellenes magatartással meggátolja a tudományok fejlődését. A szocializmust építő munkásosztály célkitűzése ezzel szemben a természet erőinek meghódítása, hogy ezzel az emberiség anyagi jólétét emelje. A munkásosztály érdeke, hogy minél több szakképzett, egyetemet végzett dolgozó legyen, mert a képzett, szaktudással rendelkező ember jobban, gazdaságosabban dolgozik, a tudomány eredményei gyors iramban lendítik előre a termelés fejlődését. Ez magyarázza meg azt a nagy változást, ami a felszabadulás óta a tudományos kutatás és a széleskörű oktatás támogatása terén végbement.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet 1949-ben alakult a Veszprémi Vegyipari Egyetemmel egyidejűleg. Veszprémbe településének fő oka az volt, hogy pártunk és kormányzatunk Veszprémben a nehézvegyipari üzemek centrumát kívánta kifejleszteni. Ideiglenes elhelyezése a Vegyipari Egyetem épületében történt. Nehézvegyipari Kutató Intézet a szervetlen vegyipar, a szénfeldolgozó vegyipar és a szilikátkémiai ipar (üveg, porcelán, kerámia) kérdéseivel foglalkozik. Ezen munkaterületeken máris számos jelentős sikert ért el az elmúlt három esztendő alatt. Így többek között egy új típusú műtrágyának technológiai eljárását dolgozta ki, valamint komoly eredményeket ért el a hazai alumíniumgyártás számára nélkülözhetetlen kriolitnak hazai nyersanyagokból való előállítása terén. A szénfeldolgozó osztály fenolbázisunk kiépítésével foglalkozik a gázvizek és kátrányolajok felhasználásával. A minőségi acél termelése szempontjából jelentős munka folyik a generátorgázok kéntelenítése terén, amelynek megoldása egyidejűleg a hazai kénszükséglet fedezését teszi lehetővé. A szilikát kémiai kutatás vonalán a kohósalakból készített cement előállítására, továbbá a műszaki és optikai üvegek előállítására vonatkozó kutatásokat emelhetjük ki.

A Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet 1948-ban alakult, és működését a Budapesti Műszaki Egyetem által rendelkezésére bocsátott laboratóriumokban kezdte el. A fontos problémakör nagy volumene rövidesen gyors növekedést tett szükségessé, és ezért épült fel az új, gyönyörűen berendezett épülete. Az Intézet egyik legfőbb feladata a nyersolaj feldolgozással kapcsolatos kérdések tisztázása és az Intézet kutatóinak nagy szerepük van az újabb üzemanyagok és jóminőségű kenőanyagok gyártásának kidolgozásában. Az Intézet másik fontos témaköre az ásványolajpárlatok, valamint az ásványolajok finomításánál melléktermékként keletkező gázok és a földgáz kémiai feldolgozása a legkülönbözőbb szerves ipari alapanyagokká, oldószerekké és üzemanyagokká.

A fentiekből látható, hogy az újonnan felavatott két Kutató Intézet működési köre vegyiparunknak milyen széles területét öleli fel. Ezért éreztük át annak a pillanatnak nagy jelentőségét, amikor Csomai János sztahanovista építőmunkás Czottner Sándor miniszter elvtársnak jelentette az építkezések befejezését és átadta a két Intézet kulcsát. Az eddigi eredmények alapján nagy reményeket fűzünk új intézményeink további munkájához.

Alkilszulfonátok előállítása szulfoklórozással magyarországi ásványolajalapon*

ifj. OLTAY ERNŐ

Ma a világ szintetikus mosószer-termelése a különböző irodalmi adatok alapján évi 800—900 000 tonnára becsülhető.

Az utóbbi évek során bebizonyosodott, hogy a szintetikus mosószerek nem pótanyagok, hanem új anyagok, melyek felülmúlják a legtöbb területen a szappant és egy egész sor új alkalmazási módot tesznek lehetővé.

Magyarországon a mosószertermelés — bár az utóbbi években jelentősen emelkedett — még mindig csak kb. 25 000 tonna évenként, ami megfelel 2,5 kg mosószerfogyasztásnak évenként és fejenként.

Ez roppant alacsony érték, ha figyelembevesszük, hogy külföldön átlagosan 4—5 kg és az északi államokban pedig kb. 10 kg az egy fő által évenként elhasznált mosószer mennyisége.

A mosószertermelés emelése növényolaj alapon csak korlátozott mértékben valósítható meg nagyobb mennyiségű növényolaj termelésével, de még ekkor is gazdaságosabb a növényolaj étkezési célra való felhasználása vagy exportja. Ez vezette a Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézetet, amikor ásványolajbázisú mosószerek előállításával kapcsolatos kutatásait programmba vette.

A világ ásványolajalapú szintetikus mosószer termelését típusok szerint áttekintve, azt tapasztaljuk, hogy négy terméktípus dominál mennyiségileg.

1. Alifás szintetikus zsírsavipar. A szükséges zsírsavakat vagy parafinoxidációval, vagy az oxószintézissel előállított aldehidek oxidációjával állítják elő.

2. Alkilarilszulfonátok: benzolt vagy naftalint alkilálnak és szulfonálják az előállított C_{16}-os szén hidrogént.

3. Alkilszulfátok (zsíralkoholszulfonátok). Ezeket két módon állítják elő. Vagy

a) krakkolefineket kénsavval szulfonálnak, ilyenkor főleg szekunder alkilszulfátok keletkeznek kis mennyiségű valódi szulfonát mellett, vagy

b) krakkolefinekből oxószintézissel és redukcióval primer zsíralkoholokat állítanak elő és ezeket a szokásos módon szulfonálják.

4. Alkilszulfonátok, melyeket alifás szénhidrogének szulfoklórozásával és az azt követő elszappanosítással állítanak elő.

Ezen típusok között válogatva, a parafinoxidáció és az oxózsírsav-termelés kiesik, mert a mosószereknél megkívánt tisztasági fokú zsírsavak előállítása költséges beruházást és bonyolult üzemmenetet kíván, továbbá, mert az előállítható zsírsavszappanok mosószer-tulajdonság szempontjából erős mészérzékenységük miatt elmaradnak a szulfonsav-típusuak mögött.

Szulfonált olefinek csak parafinos párlat, vagy még inkább petrolátum óvatos krakkolásával nyert és tercier szénatomot alig tartalmazó krakktermékből állítható elő. Ilyen termék nálunk nincs.

Az oxóalkoholok termelését pedig a nagynyomású eljárás miatt inkább kisebb mennyiségű és kisebb molekulasúlyú alkoholok termelésére tartottuk kivitelezhetőnek Magyarországon.

Az alkilarilszulfonátok igen jó szintetikus mosószerek, de Magyarországon nem áll rendelkezésre elegendő aromás szénhidrogén nagyteljesítményű alkilarilszulfonátipar megvalósításához.

Marad az alkilszulfonát-típus, melyhez gázolajra, klórra, kéndioxidra és nátriumhidroxidra van szükség. Egy magyarországi viszonylatban nagyteljesítményű szulfoklórozással dolgozó üzem gázolaj-szükséglete gázolajtermelésünknek alig 1%-át teszi ki. A klór és nátriumhidroxid igény a más iparok által (pl. timföldipar) fogyasztott mennyiségnek csak kis hányadát képezi. A szükséges kénmennyiséget a szénfeldolgozóipar tudja biztosítani. A szulfoklórozással történő előállítás különös előnye, hogy a kidolgozott eljárás igen egyszerűen kivitelezhető technológiai műveletekből áll.

Ezek voltak azok a szempontok, melyek alapján az ásványolajalapú szintetikus mosószertermelés magyarországi megvalósítása érdekében 1949-ben a szulfoklórozással kapcsolatosan kezdtük el kutatásainkat.

A szulfoklórozás alapja a nem egészen két évtizeddel ezelőtt felfedezett azon reakció, amely szerint klór és kéndioxid fény jelenlétében alifás szénhidrogénekkel olymódon reagál, hogy végeredményben alkilszulfokloridokat kapunk.

$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{fény}} R{-}SO_2Cl + HCl$$

A keletkezett alkilszulfokloridokat, melyek a molekulasúlytól függően erősen szúrós szagú, vagy alig érezhető, de jellegzetes szagú folyadékok, külön műveletben nátriumhidroxiddal elszappanosítva, alkilszulfonátokhoz jutunk.

$$R{-}SO_2Cl + 2\ NaOH \longrightarrow$$
$$R{-}SO_2{-}ONa + NaCl + H_2O$$

A két művelet élesen szétválasztható és éppen ezért először külön foglalkozunk a szulfoklórozással.

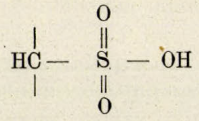
Szulfoklórozás

Nem kívánok foglalkozni ezen a helyen a szulfoklórozás elméletével, hanem utalok a Magyar Kémikusok Lapjában 1949. novemberében megjelent tanulmányunkra. Csak annyit említek meg, hogy

1. az alkilszulfonsavak valódi szulfonsavak, mert a kén közvetlenül a szénhez kapcsolódik és ez a szul-

* A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetben (igazgató: dr. Freund Mihály) készült munka.
A MAFKI 32. sz. közleménye.

fonátoknak különböző kémiai behatásokkal szemben nagy stabilitást biztosít.



2. A szulfoklorid csoport a szénhidrogénlánc nem egy meghatározott helyére kerül, hanem a rendelkezésre álló szénatomokon egyenletesen helyezkedik el a különböző molekulákban, mivel a primer és szekunder szénatomok szulfoklórozási sebessége nagyságrendileg azonos.

3. A felírt főreakcióval szimultán számos mellékreakció játszódik le, melyek közül leglényegesebb a szénhidrogén klórozása.

$$R{-}H + Cl_2 \xrightarrow{\text{fény}} R{-}Cl + HCl$$

4. Mint minden ilyen típusú folyamatnál, nemcsak monofunkciós vegyületek keletkeznek a szulfoklórozáskor.

Végeredményben ásványolajpárlatok szulfoklórozásával előállított termékekben az alábbi főbb vegyülettípusok találhatók olaj konzisztenciájú homogén oldatban:

A főtermék:

Alkilmonoszulfoklorid: $R{-}SO_2Cl$

Melléktermékek:

Alkildi- és poliszulfokloridok: $R{-}(SO_2Cl)_x$
Klóralkilszulfokloridok: $Cl_x{-}R{-}(SO_2Cl)_{x1}$
Alkilkloridok: $R{-}Cl_x$
Változatlan szénhidrogének: R—H

A szulfoklórozás kivitelezése:

A fotokémiai reaktorban elhelyezett folyadékhalmazállapotú szénhidrogénbe finom buborékok alakjában klór és kéndioxid gázelegyét vezetjük. A berendezésben gondoskodunk megfelelő megvilágításról. A fény hatására lejátszódó reakció melléktermékeként keletkező sósavgáz buborékok alakjában felszabadulva a reakcióelegyből, a készülék tetején távozik. A reakció folyamán keletkező hő elvezetéséről megfelelő hűtés segítségével gondoskodunk.

A különböző kísérletek során előállított termékek kén- és klórtartalmából megállapítottuk a bevezetett klór és kéndioxid konverzióját a kérdéses kísérletnél. A kinyerhető alkilszulfonát mennyiség meghatározásával lehetővé vált a nyersanyagszükséglet kiszámítása, ill. a kalkuláció elvégzése. Az izolált alkilszulfonátok mosóhatásvizsgálata pedig a különböző terméktípusok mosószerként való alkalmazhatóságának megállapítását tették lehetővé. Természetesen ezeken kívül még számos terméktulajdonság, termékkomponens izolálása és azok vizsgálata történt meg, amelyekről azonban itt nem kívánok részletesen beszámolni.

Kutatásaink főfeladataként az eljárás magyar ásványolajalapra való alkalmazását tűztük ki célul.

A szulfoklórozást ugyanis nagyüzemi eljárássá az I. G. Farbenindustrie fejlesztette ki. Szénhidrogén nyersanyagul a Fischer-Tropsch eljárással (Co katalitikus) előállított gázolajat használt. Ez a gázolaj teljes egészében elágazások nélküli parafint tartalmaz (max. 0,5% iso-tartalom!). Az irodalomban magyar ásványolajtermékek feldolgozására nem találhatók adatok. Az I. G. többízben kísérletezett lispei eredetű gázolajjal, azonban kísérleteit a közbejött események miatt nem tudta eredménnyel befejezni.

Végeredményben feladatainkat az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. Főfeladat: magyar gázolajpárlatok (15 átlagszénatomszámúak) rentábilis szulfoklórozhatósága feltételeinek megállapítása.

2. A szulfoklórozás reakcióhőjének megállapítása.

3. A hőmérséklet hatása a szulfoklórozási folyamatra.

5. A termékben lévő szulfoklorid hatása a szulfoklórozásra.

6. A megvilágítás hullámhosszának és intenzitásának hatása a folyamatra.

Nézzük először a *szénhidrogén nyersanyag* kérdését.

Elsősorban C_{15} átlagszénatomszámú lispei gázolajpárlatok szulfoklórozhatóságával foglalkoztunk. De emellett megvizsgáltuk a C_5—C_{25} szénatomszámú összes főbb ásványolajtermék szulfoklórozhatóságát és megállapítottuk a termékek tulajdonságait is.

A C_{15} átlagszénatomszámú és 250—350 C° hőfokon belül forró lispei gázolajpárlatok tüzetes vizsgálataink szerint a következő átlagos kémiai összetétellel bírnak:

kb. 0,5—1 mol% olefintartalom,
kb. 20 súly% egyenes szénláncú parafinszénhidrogén,
kb. 50 súly% izoparafin és naftén szénhidrogén,
kb. 20 súly% alkilbenzol homológ,
kb. 10 súly% alkilnaftalin homológ.

Ezen kémiai komponensek közül az aromás tartalom az ultraibolyában mutatott erős abszorpciója miatt a szulfoklórozásra gátlólag hat.

I. SZ. TÁBLÁZAT.

Kísérlet száma	Gázolaj száma	Arómás tart. s %	Cl_2, ill. SO_2 mol/gázolaj mol	Hőfok °C	Analíziseredmények			
					össz. Cl tart. s%	elsz. Cl tart. s%	S tart. s %	össz. Cl mol/S mol
KG—11	8	0,1	0,66	28	8,26	6,25	5,25	1,42
KG—16	130/B	4,86	0,66	30	8,23	5,57	4,39	1,69
KG—10	9/B	7,3	0,66	28	8,14	4,21	2,74	2,67
KG—13	8	0,1	0,66	50	8,11	5,97	5,21	1,42
KG—18	130/B	4,86	0,66	50	7,77	5,26	3,76	1,87
KG—09	9/B	7,3	1,32	50	7,18	4,51	3,32	1,95

A fenti táblázatból látható, hogy azonos módon végzett kísérleteknél a termék kéntartalma rohamosan csökken a szénhidrogén aromás tartalmának növelésével. Így pl. 0%-ról 7%-ra növelve az aromás tartalmat, az azonos módon kivitelezett kísérleteknél a kötött kéntartalom mennyisége a felére csökken!

Kísérleteink adatai alapján megállapíthattuk, hogy az aromástartalom igen káros a szulfoklórozásra azért, mert

1. gátolja a szulfoklórozást és ezzel
2. csökkenti a kéndioxid konverzióját, továbbá
3. a szulfoklórozás helyett elősegíti a párhuzamos reakció, a klórozás erősebb mértékű lejátszódá-

sát, ami abban tűnik ki, hogy bár csökken a kéntartalom mennyisége, a klórtartalom változatlanul magas.

Mindezek alapján feltétlenül szükségessé vált a nyers gázolajpárlataink kb. 25—30% arómás tartalmának eltávolítása.

A számbajövő és általunk is megvizsgált szolvensextrakciós, adszorpciós és kénsavas arómásmentesítési eljárások közül Magyarországon a legkönnyebben megvalósíthatónak a kénsavas módszer bizonyult.

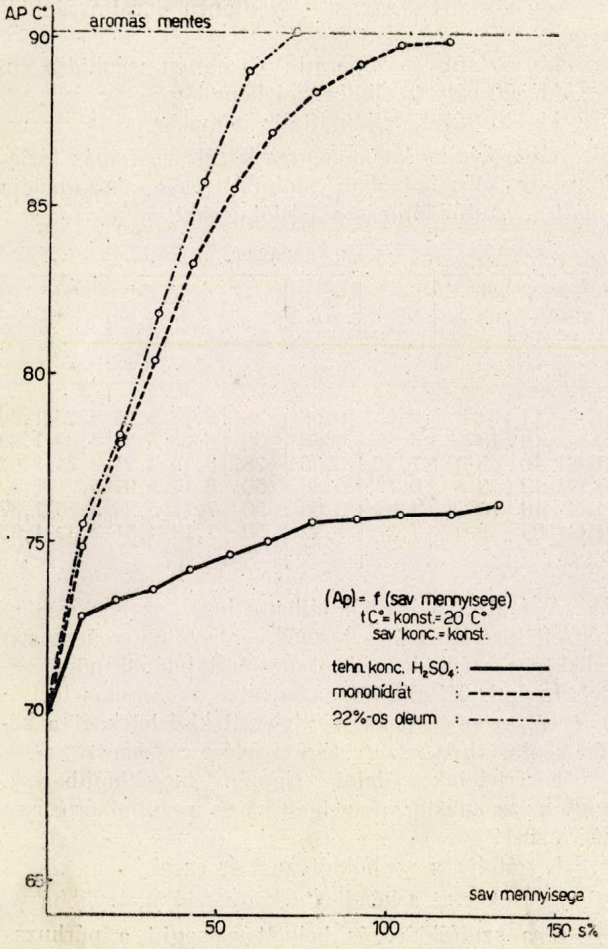
A *kénsavas módszer* az alkilarómás vegyületek erőteljes körülmények közötti teljes szulfonálásán alapszik. Az analitikai arómásmentesítési módszer gázolajra számítva, hatszoros súlyú monohidrátot alkalmaz 20 C fokon. Az ipari megvalósíthatóság első feltétele a minimális savfogyasztás. Ezért tüzetesen megvizsgáltuk a kérdést olymódon, hogy megállapítottuk arómásmentesítési kísérleteinkben a minta arómástartalmának csökkenését a kénsav koncentrációjának, mennyiségének és az arómásmentesítés hőfokának függvényében. A 20 és 60 C fokon kapott eredményeket a különböző koncentrációjú sav esetében ábrázolja az 1. és 2. sz. ábra. A minták arómástartalmát a termék anilinpontjával fejeztük ki. Az anilinpont az a hőmérséklet, melyen a kérdéses minta egyenlő térfogatú anilinnel keveredik. Minél kisebb az arómástartalom, annál magasabb hőmérsékleten következik be az anilin és a minta kölcsönös oldódása. Az arómásmentesítés felső anilinpont határértéke a teljesen arómásmentes minta anilinpontja.

Az eredményekből (II. sz. ábra) megállapítottuk, hogy 60 C fokon lényegesen kevesebb savval érhető el azonos arómásmentesítés, mint 20 C fokon. Leghatásosabb a 20% szabad kéndioxidot tartalmazó oleum 60 C fokon alkalmazva. Ezért üzemi arómásmentesítési eljárásként a 60 C fokon, gázolajra számítva 40 súly% oleummal négy egyenlő részletben történő kezelést alkalmaztuk.

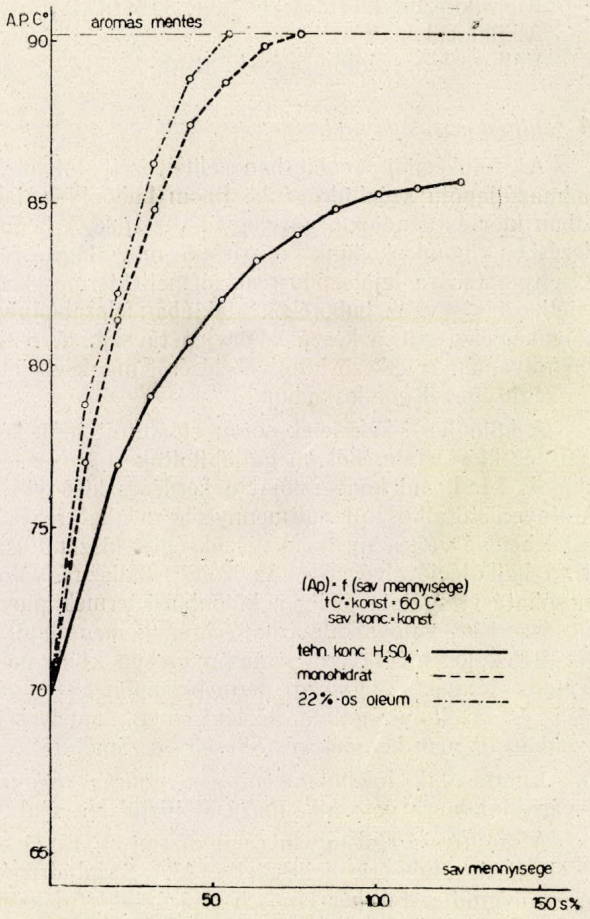
Ilymódon szulfoklórozási célokra kielégítő mértékű arómásmentesítést tudtunk elérni. Ezzel az oleumos arómásmentesítéssel lispei eredetű gázolajpárlatoknál kb. 72%-os nyeredékkel lehet arómásmentes gázolajat előállítani.

A következő táblázatban foglaltuk össze egy felhasznált nyers és az abból készített arómásmentesített gázolaj vizsgálati adatait.

	Nyers	Raffinált
Fajsúly 20 C°	0,8534	0,8120
Törésmutató : n_D^{20} . . .	1,4752	1,4526
Arómás tartalom	26 %	2 %
Molekulasúly	210	210
Forrponthatár	250—330 C°	250—350 C°
Tapasztalat képlet	C_nH_{2n-4}	közel C_nH_{2n+2}



1. ábra.



2. ábra.

Ez a módszer tette lehetővé a magyarországi szulfoklórozás hazai gázolajalapon való gyors üzemi megvalósítását.

A szénhidrogén-nyersanyag vonalán további fejlődési fokot jelent az a módszer, melyről dr. Báthory kartárs számolt be. E szerint a természetes gázolajpárlatok normál szénhidrogéneit karbamidos extraktív kristályosítással nyerjük ki olymódon, hogy azt sem az arómás, sem naftén és izoparafin szénhidrogének nem szennyezik. Ez a nyersanyag a legjobb minőségű szulfoklórozási alapanyagot képezi és a közeljövőben valósítjuk meg üzemi előállítását.

A *szulfoklórozás reakcióhőjének* megállapítása igen fontosnak bizonyult, mert erre vonatkozólag az irodalom nem közölt adatokat. A különböző információs riportok is csak homályos és nem pontosan definiált közléseket tartalmaznak a szulfoklórozás igen exoterm voltáról. A riportokban leírt üzemekben alkalmazott hűtőberendezések méretei és a bennük cirkuláltatott hűtővíz mennyisége, továbbá a kilépő és belépő víz hőfoka nincs sehol sem megadva. Ezekből lehetett volna némi következtetést levonni a hőfejlődés mértékéről.

Egyben egyeznek csak meg az összes, erre az adatra vonatkozó közlemények, ez pedig az, hogy a fejlődő hő mennyisége igen tetemes és hogy valamennyi üzemben a szulfoklórozás reakcióhőjének elvonása lényeges probléma volt. Ezen előzmények után szükségesnek tartottuk a szulfoklórozás reakcióhőjének megállapítását, hogy az üzemesítéskor a hűtőberendezés méretezése helyesen legyen elvégezhető.

Kalorimetrálással megállapítottuk a klórozás és külön kísérletben pedig a szulfoklórozás és a szimultán lejátszódó klórozás együttes reakcióhőjét. A két mérésből, a kalórikus adatokból, továbbá a kén- és klórtartalomból a keresett két ismeretlent (klórozás és a szulfoklórozás reakcióhőjét) ki tudtuk számolni.

Méréseink végeredményeként a következő reakcióhő értékekhez jutottunk:

1. Gázolaj klórozásánál fejlődő hőmennyiség: 34,3 Kcal/alkilklorid mol;
2. Gázolaj szulfoklórozásnál fejlődő hőmennyiség: 15,4 Kcal/alkilszulfoklorid mol.

Fontossági szempontból következő feladatként a *hőmérséklet szulfoklórozásra gyakorolt hatásának* megállapítását tűztük ki célul.

A különböző irodalmi források szerint a szulfoklórozást általában szobahőfok és +70° C hőmérséklet között végzik. Szobahőmérséklet alatti kivitelezés az eljárást igen költségessé teszi. 70 foknál magasabb hőfokon pedig már káros folyamatok kezdenek lejátszódni.

Szükségesnek tartottuk, hogy kivizsgáljuk a hőmérséklet hatását a szulfoklórozáskor lejátszódó következő szimultán reakciókra:

1. alkilszulfoklorid képződése,
2. alkilkloridok képződése,
3. alkilszulfokloridok bomlása.

Qualitatív vizsgálataink szerint 70° C felett már észrevehető mértékben megindul a szulfokloridok bomlása az alábbi reakció-egyenlet szerint:

$$R-SO_2Cl \xrightarrow{\text{hő}} R-Cl + SO_2 ,$$

melyet kéndioxid fejlődése indikál. A hőmérséklet emelésével ez a bomlás oly tempójú lesz, hogy pl. 140 C fokon alkilszulfokloridokat xilolban forralva, teljes mértékben el lehet bontani (deszulfurálni) alkilkloridokká és kéndioxiddá. A hőmérséklet további növelésével 200° C felett az alkilkloridok bomlása kezd tetemes mértékben megindulni. Így pl. vizsgálataink szerint 10% klórt tartalmazó gázolaj 230 C fokon néhány óra alatt klórtartalmának több, mint 70%-át elveszti az alábbi reakció szerint:

$$R-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-R \longrightarrow R-CH=CH-R + HCl$$

olefint és sósavgázt eredményezve, miközben sósav hatására az olefintartalom egy része sötét vegyületekké polimerizálódik.

Az említett tények ismeretében 30 és 50 C fokon végeztünk teljesen azonos körülmények között összehasonlító kísérleteket. A kísérleteket egy teljesen arómásmentes és egy részben arómásmentesített, kb. 5 súlyszázalék arómás szénhidrogént tartalmazó gázolajjal végeztük el, mind a négy esetben csak a hőmérsékletet változtatva.

II. SZ. TÁBLÁZAT.

Kísérlet száma	Gázolaj száma	Arómás tart. s %	Gáz mol/mol Go	Hőfok °C	Analízisredmények			
					össz. Cl tart. s%	elsz. Cl tart. s%	S tart. s %	össz. Cl mol/Smol
KG—11	8	0,1	0,66	28	8,26	6,25	5,25	1,42
KG—13	8	0,1	0,66	50	8,11	5,97	5,21	1,42
KG—16	130/B	4,86	0,66	30	8,23	5,57	4,39	1,69
KG—18	130/B	4,86	0,66	50	7,77	5,26	3,76	1,87

A kísérletek eredményei szerint (II. sz. táblázat) a 30 és 50° C hőmérsékleten végzett szulfoklórozások között a végtermék összetétele szempontjából nincs lényeges különbség. A hőfok emelése hatására bekövetkezett különbség az arómásmentes gázolajnál teljesen elhanyagolhatóan kicsiny. Az eltérések az arómástartalmú gázolajnál már valamivel jelentősebbek. Az arómástartalmú gázolajnál a hőfok növelésével a kötött kéntartalom csökkenése, tehát a szulfoklórozás visszaszorítása jelentősebb csupán, de az eltérés csak 14 relatív %.

Ezekből a kísérleti eredményekből következik, hogy a szulfoklórozás különösebb hátrányok nélkül végezhető 50° C hőmérsékleten. Ha a hűtési viszonyok kedvezőek, akkor végezhetjük a szulfoklórozást 30° C hőmérsékleten is, mert ez különösen a kevés arómás szénhidrogént is tartalmazó gázolajoknál némileg kedvezőbb eredményeket ad.

A különböző forrásokból eredő irodalmi adatokban a közölt kéndioxid-klór gázarány igen változó.

A teoretikusan szükséges 1 : 1 arányt változtatni szokták egészen 3 : 1 arányig. A nagy kéndioxid-felesleget azért alkalmazzák, hogy a szulfoklórozással szimultán lejátszódó klórozást lehetőleg minél erősebb mértékben visszaszorítsák.

A nagy kéndioxid-gázfelesleg valóban visszaszorítja tapasztalataink szerint a klórozást, de a kén-

dioxid gázfeleslegnek határt szab az, hogy a maximálisan reagálható kéndioxid mnenyisége:

1 mol SO_2/1 mol Cl_2

a reakcióegyenlet szerint.

A többi veszteség, vagy pedig aránylag költséges tisztítás után lehetséges csak a recirkulációja. Mindezekből kitűnik, hogy lehetőleg kerülni kell a nagy kéndioxid felesleget. Az előzőkben láttuk, hogy a termékben a kén- és klór-arányt kedvező módon sokkal kevésbbé költségesen lehet befolyásolni, a raffináltsági fok növelésével, azaz az arómástartalom kellő lecsökkentésével.

A kéndioxid jobb konverziója érdekében megvizsgáltuk a klórfelesleg hatását a kéndioxid konverziója szempontjából. Két kísérletet végeztünk azonos körülmények között, csak a gázarányt változtatva. A két kísérlet és a kapott termék adatait táblázatba foglaltuk:

III. SZ. TÁBLÁZAT.

Kísérlet száma	Kéndioxid / klór-mol-arány	Összklór mol / kén mol	SO_2 % konverzió
G—49—08—12—21	1,1 : 1,0	1,92	44,5
G—49—09—21—24	0,66 : 1,0	2,25	77,0

A 24. sz. kísérletnél az 1 g mol klórra csak 0,66 g mol kéndioxidot adagoltunk be. A termékben a klórozódás aránya ennek hatására 1,92-ről 2,25-re emelkedett, ami az előző értéknél nem sokkal kedvezőtlenebb. Érdekes megjegyezni, hogy a két kísérletnél az óránként elhasznált kéndioxid mennyisége, ami a betáplálás és kihasználás szorzatából adódik, majdnem egyforma. A 21. sz. kísérletnél

$1{,}1 \cdot 0{,}445 = 0{,}49$ g mol és a 24. sz. kísérletnél $0{,}66 \cdot 0{,}77 = 0{,}51$ g mol kéndioxid reagált le óránként. Kísérleteinkből (III. sz. táblázat) megállapítottuk, hogy a klórfelesleg alkalmazása szulfoklórozásnál a kéndioxid konverzió jelentős javulását okozza és ugyanakkor nem romlik túlságosan a termékben lévő alkilklorid : szulfoklorid arány.

Az I. G. Farbenindustrie háromtípusú alkilszulfoklorid gyártását végezte üzemszerűen:

Merzol D, melynél a beadagolt szénhidrogén 80%-át átalakította szulfoklorid származékká és 20% változatlan, el nem szappanosítható szénhidrogént hagyott a szulfoklórozás termékében.

Merzol H: a beadagolt gázolaj 50%-át hagyta változatlanul.

Merzol 30, melynél a beadagolt szénhidrogénnek csupán 30%-át alakította át és 70%-át változatlanul hagyta, ill. a folyamatba elszappanosítás után recirkuláltatta.

Ezen három típus gyártását azzal indokolta, hogy a különböző termékekben a szulfokloridtartalom növelése jelentős mértékben hozzájárul a szulfoklorid elegyekben a magas di- és poliszulfotartalom felnövekedéséhez.

A különböző szulfoklórozottsági fokú Merzolokból kinyerhető szulfonátokkal kapcsolatban kísérleteink alapján az alábbiakat jegyezhetjük meg:

1. A szulfoklórozottsági fok növelésével növekszik a kinyerhető szulfonát oldhatósága vízben. Ennek oka az, hogy a diszulfokloridtartalom növekedtével csökken az egy szulfoklorid-csoportra jutó alkilrész nagysága. A szénhidrogén molekulasúlyának csökkenésével pedig növekszik a termék vízoldhatósága.

2. Az alkilszulfonát vízoldhatóságával párhuzamosan növekszik kalciumsójának vízoldhatósága. Ennek következménye az erősen szulfoklórozott termékeknek jobb keményvízállósága.

3. Diszulfonátoknak a kapillaraktivitás szempontjából nem kívánatos tripolárossága azonban előnytelenül hat a habzóképességre, nedvesítőképességre, mosóhatásra és diszpergálóképességre.

A különböző mértékű szulfoklórozottsági fok hatását nem csak a termék összetételében és a termékek minőségében vizsgáltuk meg, hanem tüzetesen tanulmányoztuk a különböző mértékű szulfoklórozásoknál a bevezetett gázok konverzióját, ami az eljárás gazdaságossága szempontjából döntő fontosságú.

Kísérletsorozatunknál vizsgálat tárgyává tettük azt, hogy a már képződött szulfoklorid jelenléte milyen mértékben befolyásolja a további szulfoklórozást.

Megállapítottuk, hogy a szulfoklórozódás előrehaladtával a szulfokloridok képződésének sebessége állandóan csökken, ugyanakkor a kloridok képződésének sebessége állandóan nő.

Ezen kísérleteink egyúttal rávilágítanak a folytonos üzemű szulfoklórozás lehetőségére is. A folytonos üzemű szulfoklórozásnál úgy járnak el, hogy a reaktorba folytonosan táplálnak be friss gázolajat és ezzel egyidejűleg folytonosan vezetik el megfelelő arányban a keletkezett kész terméket. A reaktorban lévő reakció-elegy összetétele ennek megfelelően állandóan az elveendő késztermék összetételének felel meg. Ebből az következik, hogy folytonos üzemű szulfoklórozásnál a már jelenlévő szulfokloridok gátló hatása miatt mindig aránylag rossz viszonyok között kell a folyamatot véghezvinni.

Egylépcsős folytonos üzemnél sokkal rosszabbak a termék-összetételek, mintha ugyanazon koncentrációjú terméket szakaszos üzemmenet mellett állítanánk elő. Ez logikus is, mert szakaszos üzemmenetnél a viszonyok fokozatosan romlanak csak a szulfoklórozás számára és a befejezéskor érik el azon rossz körülményeket, amelyek mellett a folyamatos üzemnél az egész időtartam alatt dolgozni kell.

Összefoglalva, a kísérletek eredményeiből az következik, hogy a termékekben a klorid-szulfoklorid moltört egyenes arányban nő a termék szulfoklorid molkoncentrációjával. Ezért, ha a folyamatot a folytonos üzem általános előnyeinek kihasználása miatt folytonosan akarjuk végezni, akkor azt nem szabad egy reaktorban lejátszani, nehogy állandóan a legrosszabb körülmények között dolgozzunk, hanem több fokozatban kell a folytonos üzemű termelést végezni.

A fotokatalitikus reakciónál további kísérleteinkkel megvizsgáltuk a *megvilágítás minőségének és intenzitásának* a szulfoklórozásra gyakorolt hatását.

Különböző eredetű irodalmi adatok szerint a szulfoklórozáskor lejátszódó fotokatalitikus láncreakció a 3500—4500 A hullámhosszúságú fénybesugárzás hatására következik be,

Kísérleteinknél különböző típusú lámpákat próbáltunk ki a legjobb megvilágítás elérésére. Laboratóriumi orientáló eredményeink után pontos adatokat csak üzemi nagyméretű (600 literes) reaktorban tudtunk szerezni.

A kísérleti üzemben 600 literes reaktorban

12 db. 500 W-os Philips-Philora HO 2000 nagynyomású higanygőzlámpával,

12 db. 60 W-os Tungsram izzóval,

és 6 db. 40 W-os kékfényű Tungsram fénycsővel kísérleteztünk.

A legelőnyösebbnek 6 db. fénycsővel való megvilágítási módszer bizonyult. Ennél nincsen helyi felmelegedés és ennek folytán nincsenek rásülések, melyek veszélyeztetnék a védő üvegcsövek fényáteresztő képességét, továbbá azok gyakori és veszélyes tisztítását tennék szükségessé. A fénycsövek áramfogyasztása igen csekély. Aránylag jó gázkonverziót és alacsony nyersanyagköltséget eredményeznek.

A berendezések fajlagos teljesítményéről (egységnyi reaktor-térfogatban az időegység alatt képződő alkilszulfonát mennyisége) kell még a szulfoklórozással kapcsolatban megemlékezni. Egy szulfoklórozó berendezés teljesítménye az időegység alatt bevezetett gáz mennyiségétől függ. Tapasztalataink szerint a gázsebesség (fajlagos gázsebesség: m^3 gáz/m^3 reaktor óránként) változtatása nem változtatja meg lényeges mértékben a termék minőségét és a gázok konverzióját. A csekély mértékű eltérés az alacsony gázsebesség előnyét mutatja, ugyanis alacsony gázsebességnél némileg jobbak a gázkonverziók, továbbá kisebb mértékű a diszulfokloridképződés. Nagy fajlagos gázsebességekre akkor van szükségünk, ha kisméretű reaktortérfogatok állnak rendelkezésünkre, mint amilyenek a Magyarországon előállítható zománcberendezések. Ellenben előnyösebb a lassúbb relatív gázsebesség alkalmazása akkor, ha nagyméretű reaktorok állnak rendelkezésre, ill. állíthatók elő, mint amilyenek a műanyagbélésű vasberendezések.

Laboratóroumi méretekben a reaktoraink fajlagos teljesítményét egyenletes fényelosztás biztosításával sikerült 500 kg aktívanyag/óra m^3-re fokoznunk. Megjegyezzük, hogy a legnagyobb német üzem (Leuna Werke) fajlagos teljesítménye 15 kg aktívanyag/óra m^3 reaktor térfogat volt. A létesített kísérleti, később termelő üzemünk fajlagos teljesítményét maximálisan 50 kg/óra • m^3 reaktortérfogatban állapítottuk meg.

Az üzemi berendezések szerkezeti anyagaként szulfoklórozásnál csak zománc (saválló) vagy polivinilklorid, esetleg fenitál bélésű berendezések jönnek számításba, mivel az alkilszulfokloridok a legkülönbözőbb fémeket, beleértve a saválló acélokat is, igen nagy mértékben oldják.

II.

A szulfoklórozás segítségével előállított alkilszulfokloridok főtömegét alkilszulfonátokká dolgozzák fel a következő reakcióegyenlet szerint:

$$R-SO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow R-SO_2-ONa + NaCl + H_2O$$

A cél az alkilszulfonsavas nátrium előállítása, mely kiváló mosószer tulajdonsággal bír. Az előállított alkilszulfokloridoknak több, mint 95%-át dolgozzák fel ilyen módon alkilszulfonátokká. A maradék kb. 5% változatlanul vagy különböző származékok alakjában kerül felhasználásra.

Az elszappanosítást a növényolajok elszappanosításához hasonló módon kivitelezzük. A vizes nátriumhidroxid-oldatokkal történő elszappanosításkor heterogén reakcióelegy keletkezik, amely egyrészről finoman diszpergált neutrális olaj (el nem szappanosítható szénhidrogén és alkilklorid), továbbá vizes fázisból áll. A vizes fázis tartalmazza az elszappanosításkor keletkezett alkilszulfonátot és nátriumkloridot. Ugyancsak itt van jelen a nem diszpergált, hanem kolloidálisan oldott neutrális olaj. Ezen heterogén reakcióelegy további feldolgozása két részből áll:

1. A diszpergált neutrális olajat 70—80 C° hőmérsékleten ülepítéssel szétválasztjuk a vizes fázistól.

2. A vizes fázisból hűtéssel és konyhasó adagolásával az oldott alkilszulfonátot kb. 50%-os koncentrációjú paszta alakjában kisózzuk.

Kísérleteink során megállapítottuk az igen exoterm elszappanosítási folyamat reakcióhőjét, megvizsgáltuk alkilszulfokloridok vizes nátriumhidroxiddal történt elszappanosításának reakciósebességét a hőmérséklet függvényében, továbbá megvizsgáltuk az olajelválasztás lehetőségeit.

Az elszappanosításkor vizsgálataink szerint az alkilszulfokloridok hidrolizise és a keletkezett savak közömbösítése tetemes hőfejlődéssel jár. Teljesen elméleti úton végzett termokémiai számításaink szerint a folyamat reakcióhőjét 52,6 Kcal/mol szulfokloridnak találtuk. Az eredmények ellenőrzése végett egy konkrét szulfoklórozási minta elszappanosítási hőjét kísérleti úton is meghatároztuk és összehasonlítottuk a teoretikus úton számított eredménnyel. A kísérleti meghatározást 95 C fokon lúgfelesleg jelenlétében pillanatszerűleg lejátszva a reakciót végeztük el. A számított és mért eredmény között csupán 2% eltérés volt.

Az eredményekből megállapítottuk, hogy az alkilszulfokloridok elszappanosítása a klórszulfonsav közömbösítéséhez és hidrolíziséhez hasonlóan feltűnően exoterm folyamat.

További kísérleteink alkilszulfokloridok vizes nátriumhidroxidoldattal való *elszappanosítása reakciósebességének* megállapítására szolgáltak. Lúgkoncentrációként ezen kísérleteknél a 10%-os nátriumhidroxid-oldatot választottuk azért, mert ilyen töménységű lúggal optimálisak a későbbiek folyamán említendő olajelválások az alkilszulfonáttól.

A reakciósebesség méréseink eredményeit (3. sz. ábra) grafikonban ábrázoltuk.

Vízszintes tengelyen az elszappanosítás időtartamát, a függőleges tengelyen pedig az elszappanosodás mértékét fejeztük ki %-okban. Ezen kísérleteinknél 100%-nak vettük a termék kéntartalmából (szulfoklorid-tartalmából) számított lúgfogyasztást. A görbékből látható, hogy a reakció 96° C hőmérséklet mellett vagy a felett pillanatszerűleg játszódik le. 40 és 20 C fokon már a folyamat oly mértékben lelassul, hogy ezen a hőmérsékleten nem érdemes az elszappanosítást végezni.

A 70 C fokon és az a felett végzett elszappanosításoknál megállapítottuk, hogy a szulfoklorid elszappanosításához szükséges lúgmennyiségnél kb. 10%-kal nagyobb mennyiségű lúg fogy. Ennek oka, hogy a szulfoklórozással szimultán reakcióban keletkezett alkilkloridok közül (az adott körülmények mellett) a tercier alkilkloridok elszappanosodnak.

Az ábra segítségével megállapítható a különböző hőfokokon az elszappanosodáshoz szükséges időtartam: amely

96 C fokon kb. 1, ill, 6—8′

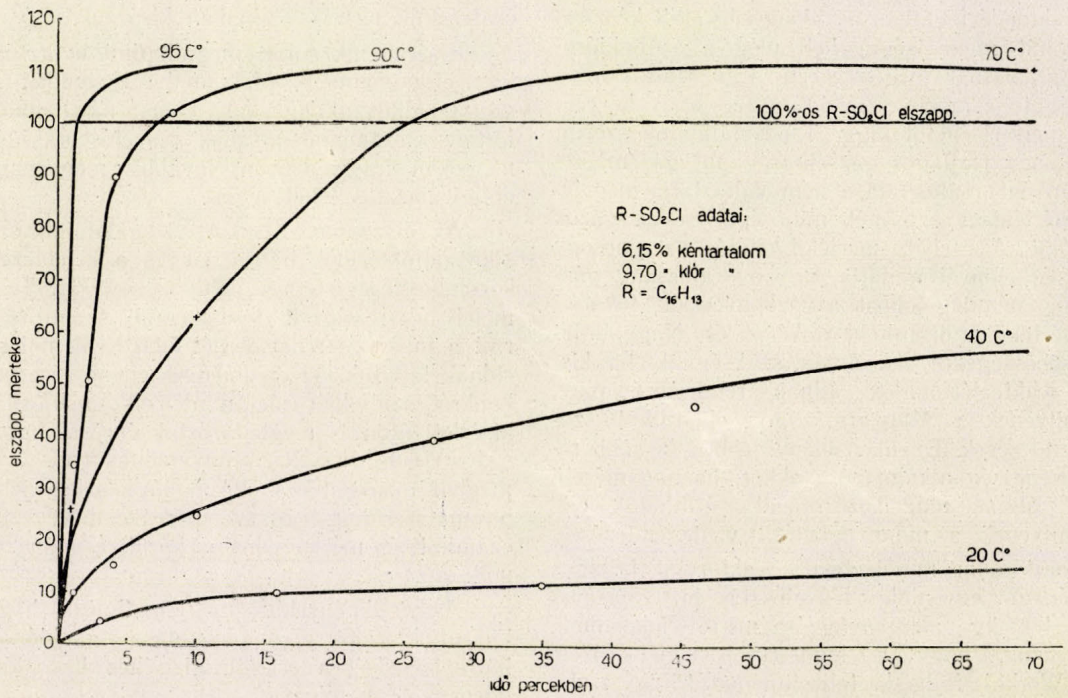
90 C fokon kb. 8, ill. 20′

70 C fokon kb. 25, ill 35′.

A vizes fázisból, mint ahogy említettük már, az alkilszulfonát kinyerés kisózás segítségével történik olymódon, hogy a meleg vízoldatot lehűtjük szobahőmérsékletre és ekkor a reakcióban keletkezett nátriumklorid vagy a külön hozzáadagolt nátriumklorid hatására az alkilszulfonát sűrű, 30—60%-os aktívanyagot tartalmazó paszta alakjában elválik. Ezen sűrű merzolát paszta tartalmazza a meleg olaj elválasztásnál el nem vált neutrális olajat. Az olajnak az aktívanyaghoz viszonyított mennyisége attól függ, hogy a meleg olaj elválasztásánál milyen aktívanyag koncentrációjú volt a vizes alkilszulfonát oldat. Koncentráltabb vízoldatokból a változatlan olajnak csak igen kis hányada válik el. A vizes fázis hígításával az olajtartalom mind nagyobb mennyiségét tudjuk elválasztani úgy, hogy a kisózott alkilszulfonát mind kevesebb neutrálolajat tartalmaz. A módszernél azonban nem mehetünk vizes hígítással a végtelenig, mert a híg oldatokból való alkilszulfonát kisózás ennek a hígításnak határt szab. Üzemi méretekben legjobban bevált a kb. 10%-os nátriumhidroxiddal történő elszappanosítás, amikor is az olajelválás utáni vizes fázis kb. 20% aktív anyagot tartalmaz. Ennek kisózásakor a kb. 50% aktívanyag-tartalmú pasztában kb. 15—20%-nyi mennyiségű neutrális olaj marad. Ennek a neutrálolajnak a további eltávolítása már speciális módszerekkel végezhető csak el, mint pl. oldószeres extrakció, vagy a nagyüzemi méretekben legjobban bevált és nálunk még ez évben üzemi méretekben kipróbálásra kerülő csőbepárlás.

A teljes olajmentesítés megoldja a szag kérdését is. Az alkilszulfonátok olajtartalma az elszappanosításkor keletkezett olefintartalom miatt jellegzetes szagú. A desztillációkor a magas hőmérsékleten az illó olajtartalom a vízgőzzel együtt eltávozik. A visszamaradó 1% alatti olaj oly magas forrpontú, hogy a gőznyomása gyakorlatilag 0-nak vehető, tehát a termék szagtalan.

Meg kell emlékeznünk röviden az alkilszulfonátok tervezett magyarországi felhasználhatóságáról. Kb. egy éve kiterjedt üzemi kísérleteket végeztünk különböző üzemekben és az ott szerzett tapasztalatokat rendszeresen begyüjtjük és kiértékeljük. Megjegyezni kívánjuk, hogy az alkilszulfonátokat elsősor-



3. ábra.

ban mint háztartási mosószereket akarjuk felhasználni. Magyarországi viszonylatban egy kb. 3000 tonnás teljesítményű szulfoklórozó üzem alkilszulfonátját kb. 10% aktívanyagtartalmú szódaalapú mosóporba bedolgozva, kb. évi 30.000 tonna kiváló minőségű mosóport lehet forgalomba hozni. Azonban üzemi felhasználási kísérleteink eredményeképen az ipar egész sor területe jelentkezik mint alkilszulfonát felhasználó, ill. fogyasztó. Így a textilipar kb. évi 200 to fogyasztással kalhulálható. A bőripar hasonlóan évi 200 tonna, a létesítendő műgumi- és műanyagipar emulziós polimerizációs célokra szintén nagy mennyiségű emulgátorként felhasználandó alkilszulfonátot igényel. Mindezek azt mutatják, hogy a speciális kisebb mennyiségű felhasználásoktól eltekintve, már a főbb tételek egy leendő többezer tonnás merzolát-üzem termelésének igen nagy hányadát speciális, nem háztartási célokra foglalják le. Mindenesetre

az ipari felhasználási kísérletek és az ilyen módon végzett piackutatás eredményeit egy létesítendő nagy merzolátüzem kapacitásának megállapításánál feltétlenül figyelembe kell venni.

Végezetül meg kell emlékeznem az alkilszulfonátok magyarországi történetéről is. Az 1940-es évek elején az I. G. Farbenindustrie létesíteni szándékozott egy nagyteljesítményű merzolát-üzemet a Péti Nitrogénművek területén. Az üzem a tervek szerint magyar nyersanyaggal, lispei gázolajpárlattal dolgozott volna, melyet a még be nem fejezett kísérletek eredményei szerint először Edeleanu-extrakcióval arómásmentesítették volna és a maradék arómástartalmat pedig 200 atm. katalitikus hidrogénezéssel cikloparaffinokká szándékoztak hidrogénezni.

1949. márciusában a MÁFKI-ban megkezdtük szulfoklórozási laboratóriumi kísérleteinket a bevezetésben említett indokok alapján. Még úgyanezen év szeptemberében megterveztük a szulfoklórozó kísérleti üzemet és annak fotokémiai reaktorát. 1950. októberében, miután a Lampart a szükséges fotokémiai zománcberendezést egy év alatt leszállította, megkezdtük üzemi kísérleteinket a rákoskeresztúri Magyar Vegyiművek területén felállított kísérleti üzemünkben. A kísérletek befejeztével, 1952 márciusában a kísérleti üzemet további üzemeltetés és rendszeres termelés céljából átadtuk a Magyar Vegyiműveknek. Ezen a termelés célja kettős: egyrészt további üzemi tapasztalatok gyüjtése a rendszeres szériaszerű termelés során, és a nagyüzemi tervezéskor felmerült további problémák megoldása, más részről pedig az alkilszulfonátok megismertetéséhez, a különböző felhasználási módok technológiájának kidolgozásához elegendő mennyiségű alkilszulfonát előállítása. A kísérleti termelőüzem jelenlegi kapacitása kb. 120 to/év alkilszulfonát, ill. Mavepon, mivel a Magyar Vegyiművek ilyen márka alatt hozza a terméket jelenleg forgalomba.

További fejlődésként elvégezzük az olaj- és szagmentesítés üzemi kísérleteit, továbbá megállapítjuk a normálolajok üzemi szulfoklórozási technológiáját.

Befejezésül köszönetet nyilvánítok a Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézet igazgatójának, dr. Freund Mihály professzor úrnak és dr. Berty József osztályvezetőnek, aki a kísérleti munkákat kezdettől fogva irányította és a kísérletek elvégzésénél mindenben támogatott. Továbbá köszönetet mondok közvetlen munkatársaimnak, dr. Benc Ernőnek, aki a különböző termékek mosóhatás vizsgálatát végezte el, Simonek János, Góts Ottó és Egri László kutató társaimnak, akik kezdettől fogva részt vettek mind laboratóriumi, mind üzemi méretű kísérleteinkben és ötletes, lelkes és pontos munkájukkal nagymértékben hozzájárultak az eredmények eléréséhez. Továbbá köszönetet mondok a Magyar Vegyiművek alkilszulfonátokkal foglalkozó műszaki gárdájának, dr. Kollár Hugó, Szlatkovszky László és Kiss Ernő kartársaknak, akik a rendszeres üzemi termelést vezetik és a további üzemi kísérleteket irányításunk mellett a Magyar Vegyiműveknél jelenleg végzik.

Hozzászólások

1. *Szlatkovszky László* (Magyar Vegyiművek): Üzemi méretű kísérleteinknél a szulfóklórozás folytonos üzemű megoldását mi sem találtuk előnyösnek. Az előadásban említett elszappanosítási módszer szerint dolgozva maximális aktívanyagnyeredékeket 40—50%-os gázolajkonverziók mellett kaptunk. A neutrálisolaj újraszulfóklórozását üzemi méretekben is aránylag csekély mértékű gázkonverzióromlás mellett sikerült megoldanunk.

2. *Szabó Zoltán* (Vegyiműveket Tervező Vállalat): Fontosnak tartom azt, hogy a nagyüzemi reaktorok ne zománcberendezések, hanem műanyagbélésű, nagytérfogatú vaskészülékek legyenek. Az esetleg létesítendő nagyüzemet, a gázkompressziók elkerülése végett, a kéndioxid és klór-előállító üzem mellé kell telepíteni. Nagyüzemi kalkuláció szerint rezsivel együtt 13 Ft/kg lesz az alkilszulfonátaktívanyag ára. Ez az ár még csökkenni fog a véggázregenerálás üzemi bevezetésével. Ezen a helyen is ki kell hangsúlyoznom azt, hogy a jelenlegi üzem kísérleti üzem és ennek megfelelően elsősorban a további kísérletek elvégzésének célját szolgálja.

3. *Hajdu dr.* (Illatszer és Piperészappangyár): Milyen aktívanyagkoncentrációval kerülnek forgalomba a jelenlegi termékek és azok milyen mértékben dolgozhatók be piperecikkekbe? Fel kell hívnom a figyelmet az alkilszulfonátalapú mosóporok közismert előállítási nehézségeire.

4. *Lindner Elek* (Növényolaj és Szappanipari Kutató Intézet): Kutatóintézetünkben Werner—Pfleiderer rendszerű gyúrógépen aránylag könnyen tudtunk jó konzisztenciájú alkilszulfonát-szóda tartalmú mosóporokat előállítani. Az 5% aktívanyagot tartalmazó alkilszulfonátos mosópor felülmúlja az aktívanyagként 10% zsírsavat tartalmazó „Asszonydicséret" mosóport, azonban a neutrálolajtartalma miatt kellemetlen szagú. Ezért az olajmentesítés megoldásáig nem ajánljuk háztartási alkalmazásra.

5. *Pogány dr.* (Lardoline Vegyigyár): Jelenleg az üzemi termelés hány %-os gázolajkonverzióval történik, és a termékben mennyi a diszulfonáttartalom? A relatív gázsebesség milyen hatással van a termék habzóképességére?

6. *László Ilona* (Műanyagipari Kutató Intézet): Igen jó eredményeket kaptunk a MÁFKI által rendelkezésünkre bocsátott C_{16}-os alkilszulfonát mintával mind a szintetikus kaucsuk, mind a PVC emulziós polimerizációval való előállításánál. Fontos, hogy az ilyen célra felhasználásra kerülő alkilszulfonát elektrolittartalma gyakorlatilag 0%, neutrálolajtartalma maximálisan 1% legyen. Mennyi az izoszénhidrogéneket tartalmazó gázolajból előállított alkilszulfonátban az izoalkilrész mennyisége?

7. *Mikes János dr.* (Műanyagipari Kutató Intézet): Felhasználhatók-e fotókémiai reaktorként Haweg típusú, egy tömbből előállított reaktorok? Mi a C_{12}-es alkilszulfonát oldhatósága koncentrált elektrolitban?

8. *Vágó György dr.* (Bőripari Kutató Intézet): Az alkilszulfonátokkal a bőripar vonalán igen jók a tapasztalataink. Az alkilszulfókloridok bőrcserzőanyagként való felhasználására vonatkozó tapaszta-

lataink az üzemi méretű kísérletek eredményei szerint igen kedvezőek. Nagyon fontosnak tartom mind a két terméktípusnál az árkérdést.

9. *Vépi Ernő* (Budapesti Pipereszappan- és Illatszergyár): Előnyös-e a kisebb molekulasúlyú alkilszulfonátok alacsony hőmérsékleten mutatott kedvező mosóhatása?

10. *Száva Nándor* (BEM, Ásványolajipari Főosztály): Az eddigi értékes kutatási eredmények egy fontos petrokémiai termék magyarországi ásványolajalapon való üzemi előállítását tették lehetővé. Nagyüzemi méretekben a gázolaj aromásmentesítését lehetőleg már karbamidos extraktív kristályosítással kellene végezni.

11. *Váradi* (Ujpesti Bőrgyár): A nagy valutamegtakarítást jelentő alkilszulfokloridos bőrcserzés üzemi termelésre való alkalmazása érdekében szükséges lenne alkilszulfókloridok nagyobb tételben való olcsó forgalombahozatala.

Oltay Ernő válasza: Szlatkovszky kártárs igen értékes üzemi eredményei a folytonos üzemű szulfóklórozással kapcsolatban teljes mértékben alátámasztják az előadásban elmondottakat. A szulfóklórozottsági fok növelésekor keletkező diszulfonát-tartalom az oka annak, hogy optimális szulfóklórozottsági fokot találtak a jelenlegi kisózásos technológiával dolgozó eljárásnál. Az erősebb szulfóklórozottsági foknál keletkező diszulfonátok miatt fellépő alkilszulfonátvesztesség az előadásban említett diszulfonátok vízben való fokozott oldódási képességének tulajdonítható. Fontosnak tartjuk a szulfóklórozáskor reagálatlanul maradt neutrális olaj újraszulfóklórozásánál szerzett tapasztalatainkat. Annál is inkább, mert nagyüzemi eljárásnál a változatlan olajat feltétlenül recirkuláltatnunk kell. Az újraszulfóklórozás lehetőségét nagymértékben megkönnyíti már jelenleg is az, hogy a kb. 70°-on végzett elszappanosításkor aránylag világosszínű és így fotókatalitikusan könnyen szulfóklórozható neutrálolajakat kapnak.

Szabó Zoltán felszólalására azt tudom válaszolni, hogy a nagyüzemnél feltétlenül műanyagbélésű reaktort tartunk szükségesnek. Ezen cél érdekében megterveztük az első, vaslemezből készülő, nagyméretű és PVC lemezzel bélelendő fotókémiai reaktorunkat, melyet még ez évben legyártatunk és üzembe helyeztetünk. A 13 Ft-os kg-onkénti, 100%-os aktív anyagra vonatkozó előállítási árra azt tudom válaszolni, hogy az még erős mértékben fog csökkenni a nagyüzem esetében a melléktermékek recirkulációja folytán. De már ez az ár is kb. a fele a jelenlegi szappanárnak, úgy hogy az alkilszulfonátok háztartási mosószerként árkérdés szempontjából is versenyképesek a jelenlegi szappannal.

Hajdu dr. koncentrációkra vonatkozó kérdésére azt válaszolhatom, hogy jelenleg 50% aktívanyag tartalmú terméket hozunk forgalomba, de a koncentráció az olajmentesített terméknél kb. 80%-ig tetszés szerint állítható be.

Lindner kartárs megemlítette, hogy a jelenlegi 50% aktívanyag tartalmú alkilszulfonátok nehézség nélkül bedolgozhatók Werner—Pfleiderer gyúrógéppel szódaalapú mosóporba. Természetesen a bedolgozási nehézségek még kisebbek lesznek akkor, ha magasabb aktívanyag tartalmú alkilszulfonátokat fogunk majd előállítani olajmentesítéssel.

Pogány dr. kérdésére közlöm, hogy jelenleg a Magyar Vegyiműveknél kb. 40%-os gázolajkonverzióval dolgozunk. A nagy fajlagos gázsebesség kísérleteink eredménye szerint némileg kihat a termék habzóképességére, ami a fokozott mértékű diszulfonát tartalomnak tulajdonítható. De megjegyezzük azt, hogy a diszulfonáttartalom a kisózásos technológiával feldúsított alkilszulfonátok esetében egyáltalán nem hat zavarólag azért, mert azok fokozott oldhatóságuk miatt a nátriumkloridos vízoldat-fázisban maradnak és így nem szennyezik a kisózott, majdnem tiszta monoszulfonátot.

László Ilona szintetikus kaucsukipari merzolát-felhasználási eredményei igen bíztatóak és közölhetjük, hogy nagyüzemi termelés esetén ilyen célokra vizes mosással elektrolit és diszulfonátmentesített, olajmentes alkilmonoszulfonátot fogunk forgalombahozni. Az alkilszulfonátok erős habzóképességén, amely az emulziós polimerizációs területen kellemetlen hatásúnak bizonyult, nem tudunk változtatni. Az alkilszulfonátokban lévő izovegyületek mennyiségét sajnos nem tudjuk megállapítani, mert nemcsak erre, hanem a szénhidrogének, izoparaffin tartalmának megállapítására sincsenek pontos módszerek. De a kérdést nem is tartjuk fontosnak az egyenes szénláncú alapanyagra való esetleges áttérés miatt.

Mikes kartárs kérdéseire válaszolva közlöm, hogy örömmel vennénk, ha segítségünkre lenne nem polivinilklorid lemezekkel történő műanyagbélések előállításában. Itt különösen az igen vékony (0,2—0,5 mm-es) fenolformaldehid kondenzátumos típusú bevonatokra gondolunk, melyek jó hővezetőképességük miatt sokkal előnyösebbek lennének az exoterm reakció hűtése szempontjából, mint a kb. 2—3 mm-es polivinilklorid lemez bevonatok. A C_{12}-es típusú alkilszulfonát oldhatósága koncentrált elektrolitokban igen jónak bizonyult. Így pl. 20%-os vizes nátriumklorid oldatban kb. 20% C_{12}-es alkilmonoszulfonát oldódik.

Vágó dr. értékes bőripari felhasználási eredményeit nagy örömmel hallottuk. Természetesen mi is fontosnak tartjuk az árkérdést, de végleges árat csak a nagyüzemi termelés mellett tudunk majd kalkulálni. Véleményünk szerint azonban már a jelenlegi árak mellett is nagyon lényeges a bőripari valutáris megtakarítás, különösen a szulfókloridos cserzések vonalán.

Száva kartárs hozzászólása nagyon fontos. Mi is a karbamidos extraktív kristályosítási módszert tartjuk nagyüzemi nyersanyagelőkészítő eljárás céljaira a legalkalmasabbnak, mivel az így izolált egyenes szénláncú paraffinok a legjobb szulfóklórozási alapanyagnak bizonyultak. A melléktermékként normálmentesített szénhidrogének pedig igen értékes ásványolajipari felhasználást nyerhetnek a magasabb oktánszámuk miatt.

Váradi kartárs kérdésére közölhetjük, hogy bőrcserzési célokra szívesen bocsátunk rendelkezésre Merzol D típusú alkilszulfókloridot és amennyiben nagyobb mennyiségekre van szükség, úgy annak a legyártása sem ütközik különösebb nehézségekbe.

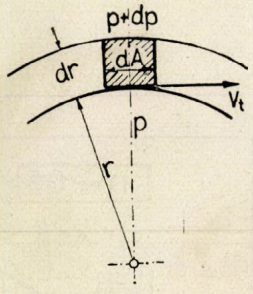
A hidrociklon elmélete és alkalmazása a gyakorlatban

TARJÁN GUSZTÁV

A hidrociklon szerkezete és működése lényegében megegyezik a gázok portalanítására már régóta használt ciklonokéval, csak éppen víz, vagy vizes szuszpenzió a levegő, vagy egyéb gáz helyett alkalmazott közeg. Az átmérője kicsiny (35 cm-nél rendszerint kisebb) és a kúpos része hosszú. (15—20° közötti kúposság a leggyakoribb.) Az első irodalmi közlés a hidrociklonnak ipari alkalmazásáról 1939-ből való. (1) Ez a közlemény a hidrociklonnak zagysűrítőként[1] való alkalmazásáról szól. 1945-ben kezdték alkalmazni a hidrociklont, mint nehézszuszpenziós berendezést a finom szén mosására: a kisebb fajsúlyú tiszta szénnek a nagyobb fajsúlyú meddő részektől való megtisztására. (2) Azóta se szeri, se száma a hidrociklon különböző célokra, mint zagysűrítésre, iszaptalanításra, a szenek és a legkülönfélébb ércek és ipari ásványok finom osztályainak fajsúly szerint való elválasztására való sikeres alkalmazásáról beszámoló közleményeknek.

Hazai vonatkozásban az úrkúti mangániszap dúsítására és az ózdi nehézszuszpenziós szénmosómű híg szuszpenziójának besűrítésére irányuló üzemi, ill. félüzemi kísérletek eredménye, továbbá hazai anyagok tűzállóságának fokozására, pirites nyersanyagok kerámiai célokra megfelelő tisztaságban való nyerésére, pécsvidéki liaszszeneink finom osztályainak mosására (hamutartalmának csökkentésére) irányuló laboratóriumi kísérletek eredményei máris utalnak a hazai ipar nyersanyagbázisának kiszélesítése terén a hidrociklon alkalmazásával elérhető lehetőségekre.

1. Vegyük sorra először a hidrociklonban lejátszódó folyamatok elméleti kérdéseit. *(1. ábra.)*



1. ábra.

A γ fajsúlyú közegnek a ciklonban r sugáron v_t sebességgel keringő, dA keresztmetszetű és dr vastagságú m tömegű részére ható centrifugális erő $C = m\frac{v_t^2}{r}$ $m = \frac{dA\ dr\ \gamma}{g}$ tehát $C = \frac{dA\ \gamma}{g}\ v_t^2\ \frac{dr}{r}$

Ha a sztatikus nyomás a közegben r, ill. $r + dr$ helyen p, ill. $p + dp$, a dA keresztmetszetű, dr vastagságú elemi közegrészre a ciklon tengelye felé $P = dp \cdot dA$ nyomás hat. Egyensúly esetén $C = P$, vagyis $dp = \frac{\gamma}{g}\ v_t^2\ \frac{dr}{r}$, s ebből $p = \frac{\gamma}{g}\int v_t^2\ \frac{dr}{r}$.

Az integrálás eredményét v_t-nek az r függvényében való változása határozza meg. Erre nézve a hidrociklon elméletével foglalkozó különböző szerzők még nincsenek közös véleményen. A két szélsőséges nézet: $v_t r = konstans$, és $v_t = r \cdot konstans$. Az első felel meg a „szabad örvénylés" esetének; ez lép fel pl. a természetben jelentkező ciklonoknál, tornádoknál, vagy pl. a mosdókagyló nyílásán kifolyó, kis magasságú víz örvénylésénél; itt állandó értékű a $v_t r$ „perdület". A másik szélsőséges nézet szerint a hidrociklonban úgy mozog a közeg, mint egy összefüggő merev test: $\frac{v_t}{r} = \omega = konstans$. Ilyen a mozgás a centrifugákban, vagy bármely, vizet tartalmazó hengeres edényben, ha ezt függőleges tengelye körül forgatjuk.

A szélsőséges helyzetekre és bármely közbülső helyzetre is érvényes összefüggést ad a $v_t r^n = konstans$ kifejezés, ahol $n + 1$ és -1 közötti érték lehet.

A ciklonba r_k külső sugáron belépő közeg sebessége legyen v_{tk}, akkor $v_t r^n = v_{tk} r_k^n$ egyenletből $v_t = v_{tk}\left(\frac{r_k}{r}\right)^n$. Behelyettesítve az egyenletünkbe és az integrálást elvégezve nyerjük:

$$p = \frac{\gamma\, v_{tk}^2 r_k^{2n}}{g}\int \frac{dr}{r^{1+2n}} = -\frac{\gamma\, v_{tk}^2 r_k^{2n}}{2ngr^{2n}} + C.$$

Ha rk sugárnál a sztatikus nyomás p_k, $C = p_k + \frac{\gamma\, v_{tk}^2}{2ng}$ tehát $p = p_k + \frac{\gamma\, v_{tk}^2}{2ng}\left[1 - \left(\frac{r_k}{r}\right)^{2n}\right]$. Vagyis

$$\frac{p_k}{\gamma} - \frac{p}{\gamma} = H_k - H = \frac{v_{tk}^2}{2gn}\left[\left(\frac{r_k}{r}\right)^{2n} - 1\right] = \frac{H_{vk}}{n}\left[\left(\frac{r_k}{r}\right)^{2n} - 1\right].$$

Ez az egyenlet megadja a sztatikus nyomás változását a sugár függvényében. (Ha v_t m/mp és $g = 9.81$ m/mp² egységekben szerepel, H dimenziója m zagyoszlop lesz. Ugyanekkor r bármilyen mértékegységben (pl. cm) szerepelhet, mert $\frac{r_k}{r}$ hányados dimenzió nélküli szám.)

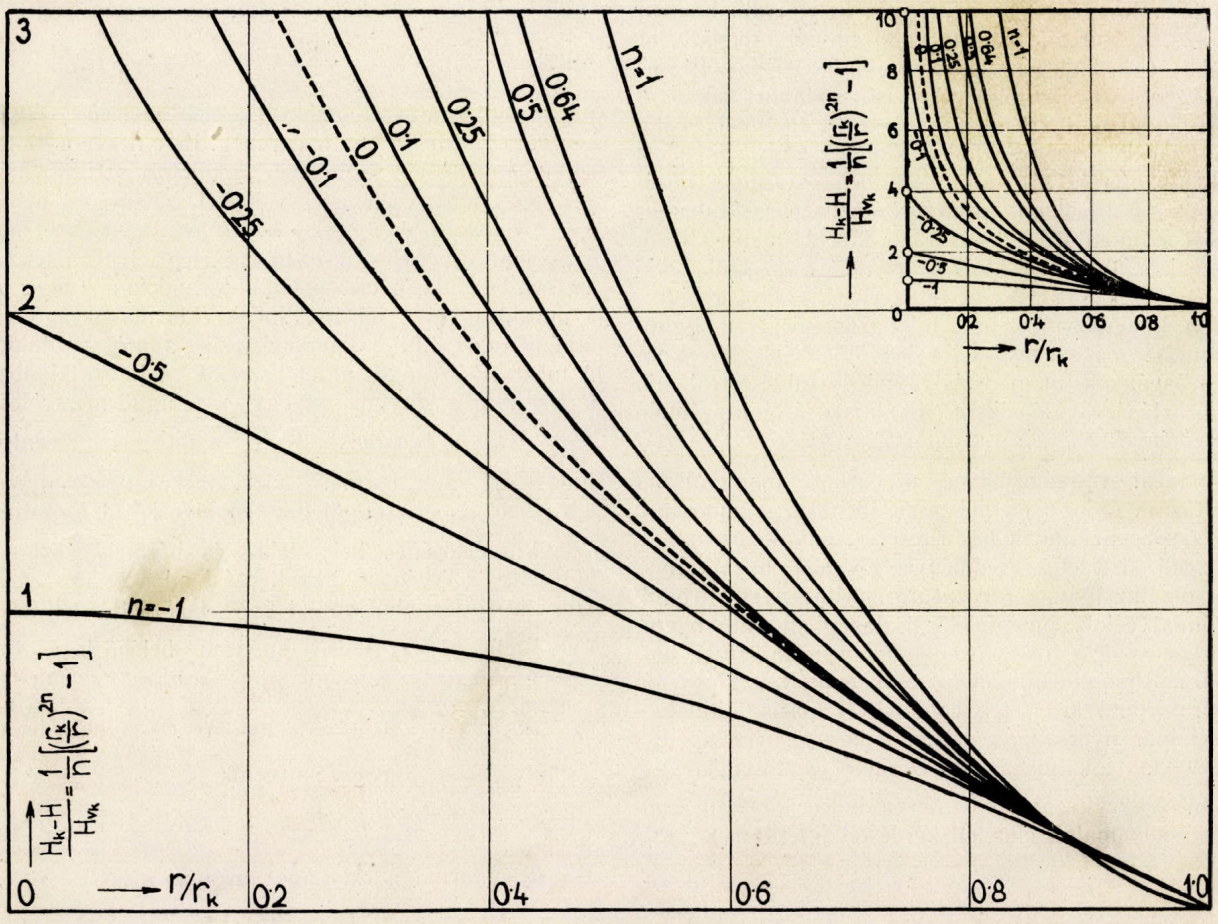
Látjuk, hogy a sztatikus nyomás a kerülettől a ciklon belseje felé csökken, mert $\frac{1}{n}\left[\left(\frac{r_k}{r}\right)^{2n} - 1\right]$ értéke n bármely értékénél pozitív szám. A 2. ábra $\frac{r}{r_k}$ függvényében tünteti fel a $\frac{H_k - H}{H_{vk}} = \frac{1}{n}\left[\left(\frac{r_k}{r}\right)^{2n} - 1\right]$ függvény változását, vagyis a sztatikus nyomómagasság csökkenésének a beömlési (= kerületi) sebesség

[1] „Zagy" az előkészítés szaknyelvének egy terminus technikusa kb. az „iszap" fogalmával azonos, de az iszapénál durvább finom szemek + víz keverékét is jelenti.

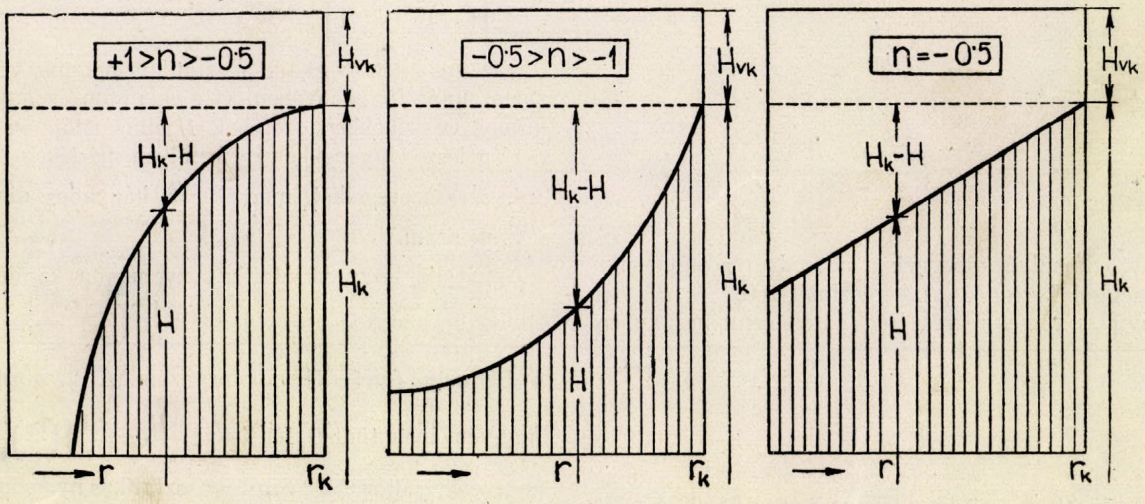
nyomómagasságához való viszonyát. Mint az a rajzból is jól kitűnik, $n = -0{,}5$ mellett a $\frac{H_k - H}{H_{vk}}$ érték változása lineáris, -1 és $-0{,}5$ közötti n értékek mellett a görbe alulról nézve homorú, $-0{,}5$ és $+1$ közötti n értékeknél pedig domború. A 3. ábra mutatja sematikusan a különféle n értékeknél a sztatikus nyomás változását a ciklon belsejében.

A „szabad örvénylésre" jellemző $n = 1$ érték mellett érvényes

$$H_k - H = \frac{v_{tk}^2}{2g}\left[\left(\frac{r_k}{r}\right)^2 - 1\right] = \frac{v_t^2}{2g} - \frac{v_{tk}^2}{2g} = H_v - H_{vk}$$



2. ábra.



3. ábra.

egyenlet a súrlódásmentes áramlásokra érvényes Bernoulli-tételt tartalmazza:

$$H + H_v = H_k + H_{vk} = Konstans.$$

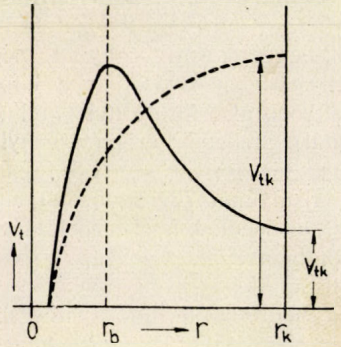
$n<1$ esetén súrlódási veszteségek is fellépnek, s az általános alakból levezethető

$$H + \frac{H_v^n}{n} = H_k + \frac{H_{vk}^n}{n} = \text{Konstans}$$

összefüggés már nem azonos a Bernoulli-tétellel, mert $\frac{H_v^n}{n}$ érték sem azonos a sebességi nyomómagassággal: $H_v = \frac{v_t^2}{2g}$-vel, ha $n \neq 1$. A hidrociklonban a súrlódási veszteségek elkerülhetetlenek, vagyis itt $n<1$. *Driessen* (3) a Navier—Stokes egyenletekből, egy kísérleti *gázos* ciklonban mért nyomások alapján $n = 0{,}64$ értékre jutott. A hidrociklonban feltehetőleg nagyobbak a súrlódási veszteségek, mint a gázos ciklonban, — (bár *Driessen* a kísérleti ciklonban a laminárisan áramló levegő kinematikai viszkozitásánál 458-szor nagyobb „turbulens viszkozitást" állapított meg!) — úgyhogy a hidrociklonban n alkalmasint a Driessen által meghatározott 0,64 értéknél is kisebb lehet. Valószínűleg n az alkalmazott nyomásnak (= a beömlési sebességnek), ill. a ciklonban bekövetkező nyomásesésnek ($\triangle H = H_k - H$) is függvénye, oly módon, hogy kisebb sebességekhez, ill. kisebb nyomáseséshez nagyobb n érték tartozik.

$n = 0$ mellett $v_t = konstans$; $n > 0$ mellett v_t az r csökkenésével nő, $n < 0$ mellett v_t az r csökkenésével csökken. A ciklon magjában $v_t \cong K \cdot r$, itt tehát $n \cong -1$.

A kutatók zömének az a nézete, hogy a gyakorlatban szokásos nyomások (0,5—3,5 atm) mellett járatva a hidrociklont, a kerülettől a mag felé spirális pályán haladó közeg áramlási sebessége nő, vagyis itt $n>0$. A 4. ábra folytonos vonallal kihúzott görbéje tünteti fel kb. az ennek megfelelő állapotot. A görbe nem a 0 pontból indul ki, mert a hidrociklon tengelyében — a ciklon helyes üzemeltetésekor — nincsen folyadék: az itt fellépő vákum levegőt szív be a ciklon alsó kivezető nyílásán, s ez a levegő a felső kiömlő nyíláson át távozik. A szaggatott vonallal kihúzott görbe lehet kb. az érvényes a szokásosnál nagyobb nyomás (ill. nagyobb beömlő sebesség) alkalmazása esetén. ($n<0$.)

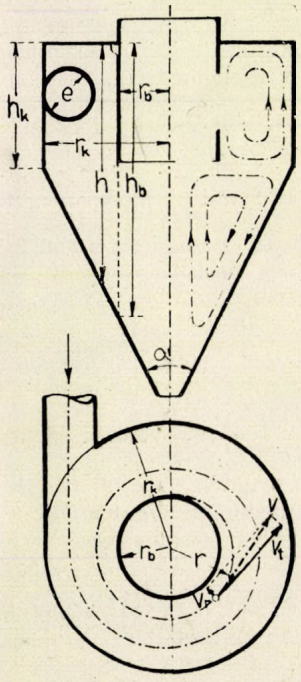


4. ábra.

A ciklonban r sugáron v_t sebességgel köröző γ fajsúlyú közegben levő d szemnagyságú, δ fajsúlyú szemecskére $C = \frac{d^3\pi(\delta-\gamma)v_t^2}{6gr}$ centrifugális erő hat, amely a szemet kifelé, a kerület felé szállítja. Ha a közeg áramlásának radiális irányú komponense nem volna, (spirális pálya helyett körpályán mozogna a közeg) a centrifugális erő a legfinomabb szemecskét is a ciklon kerületéhez szállítaná. ($\delta > \gamma$ esetén.) — (Ez történik a centrifugában.) — A szemecskének a kerület felé való radiális irányú v_o sebességét ilyenkor a C centrifugális erőnek és az $S = 3\pi\eta\, dv_o$ közegellenállásnak az egyenlősége szolgáltatja. (S a Stokes-féle közegellenállás, amely $R = \frac{dv_o\gamma}{\eta g} < 0{,}9$ esetén érvényes. η a közeg viszkozitása.) $C = S$ egyenlőségből nyerjük:

$$v_o = \frac{d^2(\delta-\gamma)v_t^2}{18\eta g r}.$$

A ciklonban azonban a közeg spirális pályán áramlik a ciklon kerületétől annak központi kiömlő nyílása felé. A közeg sebességének (v) tehát van egy radiális irányú v_r és egy tangenciális irányú v_t komponense. (5. ábra.) Ha a radiális irányú v_r komponens egyenlő nagy a $C = S$ egyenlőségből előbb ki-



5. ábra.

számított v_o értékkel, a szemecske az r sugáron fog körözni a ciklonban. Ha $v_r > v_o$, a szemecske befelé, a ciklon magja felé halad, ha $v_r < v_o$, a szemecske a ciklon kerülete felé szállítódik.

A közeg v_r radiális irányú sebességét a

$$Q = \frac{e^2\pi}{4} v_{tk} = 2r\pi h v_r$$

összefüggésből számíthatjuk ki:

$$v_r = \frac{Q}{2\pi h r} = \frac{e^2 v_{tk}}{8hr}$$

$v_r = v_o$ egyenlőségből nyerjük az r sugáron keringő

szemecske átmérőjét: ($v_t = v_{tk}\left(\frac{r_k}{r}\right)^n$ behelyettesítésével)

$$d = \sqrt{\frac{9\eta g Q}{\pi(\delta-\gamma)hv_{tk}^2}}\left(\frac{r}{r_k}\right)^n = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\eta g \pi}{(\delta-\gamma)hQ}}\,e^2\left(\frac{r}{r_k}\right)^n .$$

20 C° tiszta víz viszkozitásával ($\eta = 1{,}02 \cdot 10^{-5}$ g mp/cm²) számolva*

$$d = \frac{80\,e^2}{\sqrt{(\delta-\gamma)h\,Q}}\left(\frac{r}{r_k}\right)^n$$

egyenletre jutunk, ha d mikron, e, r, r_k és h cm, δ és γ g/cm³ és Q m³/ó. (Ha Q m³/ó helyett l/mp, *80* helyett *42* lesz a képletben az állandó.) Pozitív n esetén csökkenő r-hez csökkenő d érték tartozik, negatív n esetén d nő, ha r csökken. h értéke nő, ha r csökken s h értékének nagyobbodása is d értékének csökkenésével jár.

$$h = h_k + \frac{r_k - r}{tg\frac{\alpha}{2}} .$$

A ciklon külső r_k sugarán egyensúlyban keringő szemecske nagysága $d_k = \frac{80\,e^2}{\sqrt{\delta-\gamma}\sqrt{h_k}\sqrt{Q}}$ mikron, bármilyen n értéknél.. Az ennél nagyobb szemek a ciklon kerületéhez szorulnak és az alsó nyíláson távoznak. Negatív n érték esetén $r < r_k$ sugáron egyensúlyban levő szemecskék nagyságát $\left(\frac{r}{r_k}\right)^n$, ill. $\sqrt{h}$ értékének kölcsönös változása szabja meg. Ha r csökkenésével $\sqrt{h}$ erősebben nő, mint $\left(\frac{r}{r_k}\right)^n$, akkor negatív n érték esetén is csökken az r sugáron keringő d határszemnagyság d_k-hoz képest; egyébként a ciklon magja felé haladva az egyensúlyban levő szemnagyság értéke fokozatosan nő. Ez esetben tehát d_k az a legkisebb szemnagyság, amit a ciklonban még alul kinyerhetünk; az ennél finomabb szemek felül távoznak a ciklonból. $\frac{1}{\sqrt{h}}\left(\frac{r}{r_k}\right)^n < 1$ esetén azonban, amely eset mint láttuk — negatív n esetén *is* bekövetkezhet, pozitív n esetén pedig mindig fennáll, a kisebb sugárhoz d_k-nál kisebb d szemnagyság tartozik. A felső kiömlő nyíláson át távozó legnagyobb szemnagyságot ekkor $d_b = \frac{80\,e^2}{\sqrt{(\delta-\gamma)}\sqrt{h_b}\sqrt{Q}}\left(\frac{r_b}{r_k}\right)^n$ képlet határozza meg, hol $h_b = h_k + \frac{r_k - r_b}{tg\alpha_{/2}}$ A d_b-nél kisebb szemek tehát ekkor a felső nyíláson át távoznak, a d_k nál nagyobb szemek a ciklon falához szorulnak és alul távoznak, a d_b és d_k értékek közé eső szemnagyságú szemecskék pedig az r_b és r_k közé eső valamely r sugáron hosszabb ideig keringenek a ciklonban, végül is a nehézségi erő hatására lassan lefelé süllyedve ugyancsak alul távoznak a ciklonból.

Ha a d_b és d_k értékek közé eső, a ciklonban hosszabb ideig benne maradó szemecskék mennyisége sok, ezeknek felgyülemlése a bevezetett szuszpenzió sűrűségénél jóval nagyobb sűrűségű szuszpenziót hoz létre a hidrociklonban. E sűrű szuszpenzió fajsúlyánál kisebb fajsúlyú szemcsék nem tudnak áthatolni a szuszpenzión, hanem — a centrifugális erő irányában nézve — „úsznak" azon, s a felső kiömlésen át távoznak a hidrociklonból. Így éles fajsúly szerinti szeparálás érhető el a hidrociklonnal; az eredmény jósága vetekszik a sztatikus nehézszuszpenziós eljárásokéval. De míg ezeknél az eljárás alsó szemnagysághatára 1—2 mm, vagy — a szuszpenzió viszkozitásától függően — ennél is nagyobb, a hidrociklon — a nehézségi erőnél több százszor, esetleg ezerszer nagyobb centrifugális erő alkalmazása miatt — 0,2—0,3 mm alsó szemnagysághatárig is jó eredménnyel használható a fajsúly szerinti szeparálásra. A felső szemnagysághatár a nagyobb (20—35 cm) átmérőjű hidrociklonoknál 10—12 mm; kisebb ciklonoknál kisebb. (7—10 cm-es ciklonoknál 5—6 mm.)

Akár nehézszuszpenziós szétválasztásra, akár zagysűrítésre vagy iszaptalanításra használjuk a hidrociklont, a felső és alsó kihordáson távozó termékek mennyisége és minősége könnyen és jól szabályozható a bevezető és kivezető nyílások nagyságának, vagy az alkalmazott nyomás nagyságának a változtatásával. A bevezető *(e)* és a felső kivezető (r_b) nyílás nagyságának és a zagymennyiségnek *(Q)* a befolyása a szemnagyság *(d)* képletéből közvetlenül kiértékelhető. Q értéke a be- és kivezető nyílások nagyságának és az alkalmazott nyomásnak, ill. a hidrociklonban bekövetkező nyomásesésnek (ΔH) a függvénye. Változatlan nyílások esetén a nyomásesés négyzetgyökével arányos a v_{tk} beáramlási sebesség, ill. a Q zagymennyiség:

$$v_{tk} = c\sqrt{2g\Delta H}\,, \quad Q = \frac{e^2\pi}{4}\,v_{tk} .$$

A szemnagyság képletéből nem tűnik ki közvetlenül az alsó kifolyónyílás nagyságának a befolyása. Az alsó kifolyás „normális", szabályszerű módja esetén nem annak teljes keresztmetszetén, hanem csak a kerületén ömlik-örvénylik ki a zagy, s a tengely mentén alulról levegőt szív be a hidrociklon magjában keletkező vákuum. Az alsó kifolyónyílás csökkentésével a kifolyó zagy sűrűsége fokozatosan nő. 45—50% térfogatsűrűséggel kifolyó zagynál még megvan a tengelymenti levegőbeszívás, bár a kifolyás örvénylő jellege a nagyobb alsó kifolyónyílásnál (és hígabb kifolyó zagynál) fellépő erős örvénylésnél kisebb mérvű. (50% térfogatsűrűség 1,5 fajsúlyú anyagnál 60%, 2,65 fajsúlyúnál 72,6%, 5,0 fajsúlyúnál, 83,3% súly szerinti sűrűségnek felel meg!) Még jobban csökkentve a kifolyónyílást, a levegőbeszívás megszűnik, ezzel együtt a kifolyó zagy örvénylése is eltűnik, a zagysűrűség megnő 50 térfogat% fölé, úgyhogy gyakran nem is folyadékként távozik, hanem összefüggő hurka alakjában nyomódik ki a hidrociklon alján az anyag. Az alsó kihordás szilárdrész kihozatala erősen lecsökken ilyenkor, a felső kifolyásban a „hibás" szemek mennyiségének egyidejű megnövekedésével.

* Pl. 10 C° vizé $\eta = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$ gmp/cm², 0 C° vizé $1{,}81 \cdot 10^{-5}$ gmp/cm²; a 10°-os vizé kb. 30%-kal, a 0°-os vizé kb. 77,5%-kal nagyobb, mint a 20°-os vizé. $\sqrt{1{,}3} = 1{,}14$-szer nagyobb lesz ezért a határszemnagyság 10°-os vízben és $\sqrt{1{,}775} = 1{,}33$-szor nagyobb 0°-os vízben, mint a 20°-os vízben. A zagyban levő finom szilárd szemecskék jelenléte is megnöveli a közeg viszkozitását, s e viszkozitásnövekedés négyzetgyökével is arányosan nő a hidrociklon alsó kifolyó nyílásán még éppen kinyerhető szemecskék nagysága.

A felső kifolyás (r_b) csökkentésével — változatlan alsó nyílás mellett — rendszerint egyidejűleg csökken mindkét termék zagysűrűsége (szilárdrész tartalma). A felső nyílás relatív csökkenése miatt ugyanis megnő az alsó nyílás felé áramló folyadékmennyiség; másrészt a felső kifolyónyílás csökkenésének megfelelő határszemnagyságcsökkenés az itt kivezetett szilárdrész mennyiségét rendszerint aránylag erősebben csökkenti, mint ahogyan az itt távozó vízmennyiség csökken.

Ha a hidrociklonba bevezetett zagyban a d_b határszemnagyságnál kisebb szemecskék mennyisége kevés, a felső túlfolyás aránylag tiszta víz lesz: a hidrociklon zagysűrítőként dolgozik. Ha a d_b-nél finomabb szemek mennyisége a nyersanyagban sok, a hidrociklon gyakorlatilag, mint iszaptalanító készülék használható; a finom szemecskék ugyanis a felső túlfolyással távoznak. A gyakorlatban 1,5 fajsúlyú szemeknél 20—35 mikron között, 2,6 fajsúlyúaknál 10—20 mikron között, 5 fajsúlyúaknál 8—12 mikron között van rendszerint a d_b határszemnagyság.

A ciklonban a közeg a kerülettől a ciklon magja felé — mint láttuk — spirális pályán halad. Ez a mozgás azonban nem vízszintes síkban történik, hanem a közegnek az 5. ábrán bejelölt másodlagos mozgása is van. A hengeres részben a kerületen felfelé s a kivezető cső mentén lassan lefelé áramlik a spirális pályán nagy sebességgel örvénylő közeg. A kúpos részen fordítva: a ciklon magja tájékán felfelé és a kerületen lefelé halad az örvénylő közeg. A hengeres és kúpos rész találkozásánál tehát kifelé, a kerület felé halad mindkét részáram, a közegben lebegő szemecskéket is a kerület felé szállítva. Eddig, a hengeres és kúpos rész találkozásáig célszerű ezért a ciklon felső kivezető csövét is meghosszabbítani: kevesebb lesz ekkor a felső túlfolyással távozó „hibás" szem.

Zagysűrítésnél vagy iszaptalanításnál a hidrociklon „normális" teljesítménye (felső kiömlése) a gyakorlatban (1,5—2,5 atm belépési nyomásnál) középértékben 8,55 m³/ó, dm² körül van. (Vagyis pl. 20 cm ∅ hidrociklon feldolgozási képessége óránként kb. 27 m³, 35 cm ∅ ciklone kb. 82 m³, 50 cm ∅ ciklone kb. 168 m³ felül kinyerhető víz, vagy híg iszap.) Ez kb. 250-szerese a zagysűrítő kádak azonos felületre eső teljesítményének. Az alsó kihordás zagymennyisége szilikátos iszapnál a bevezetett zagy 10—20 mikronnál (széniszapnál 20—35 mikronnál) durvább szilárd részének mennyiségétől függ; ez kb. 50—55%-os (súlyra vonatkozó) sűrűséggel távozik, de tetszésszerint hígabbra is beállítható. Pl. *Krijgsman* (4) közlése szerint egy 1,3 atm nyomással járatott 35 cm ∅ hidrociklonba kb. 60 mikronnál történő iszaptalanítás céljából 116 m³/ó 71 g/l sűrűségű (8,2 t/ó szilárd részt tartalmazó) iszapos vizet vezetve, 84 m³/ó 32 g/l sűrű (2,7 t/ó szilárdrész tartalmú) felső kiömlést és 32 m²/ó 195 g/l sűrűségű (5,5 t/ó szilárd részt tartalmazó) alsó kiömlést nyertek. A felső kiömlésben a szilárd rész 94%-a finomabb volt 60 mikronnál, s ez a termék 40 t/ó nyers finom szénnek 0,5 mm-es szitán való iszaptalanítására permetező vízként volt (körforgalomban tartva) felhasználható, míg a hidrociklon alsó terméke flotálásra került, s ezért vezették azt 195 g/l sűrűséggel, tehát szokatlanul hígan ki a hidrociklonból.

Nehézszuszpenziós fajsúly szerinti szeparálásra alkalmazva a hidrociklont, pl. egy 35 cm ∅ ciklon óránként kb. 15 tonna 6—7 mm-nél finomabb szenet dolgoz fel. Vagy pl. egy 7,5 cm ∅ hidrociklon feldolgozási képessége kb. 1—0,5 mm-es szén nehézszuszpenziós szeparálásánál mintegy 0,4 t/ó. Vagy pl. egy 15 cm ∅ ciklon 6—9 t/ó 4—5 mm-nél finomabb vasérc előkészítésére alkalmas. A szuszpenzió térfogata a feldolgozandó szilárd anyag térfogatának rendszerint 3—6-szorosa. Pl. 15 t/ó = 10 m³/ó szén előkészítésénél eszerint 30—60 m³/ó között van a szuszpenzió mennyisége. A bevezetett szuszpenzió fajsúlya — szénelőkészítésnél — pl. 1,25 lehet; ez a ciklonban a szuszpenzió szilárd szemecskéinek feldúsulása miatt pl. 1,6-ra, vagy még nagyobbra nő. A tiszta szén felül egész kisfajsúlyú szuszpenzióban kerül ki a ciklonból (pl. 1,15-re csökken a fajsúly).

A hidrociklonnak nehézszuszpenziós szeparálásra való alkalmazásánál is a már megismert összefüggések alapján következtethetünk a ciklon valamely jellemzőjének módosításakor várható változásra. Pl. a felső kifolyónyílás megnövelése megnöveli a feldolgozási képességet és a szeparálás fajsúlyát; szénnél tehát a két kinyert termék mindegyikének a hamutartalmát és a felső termék (mosott szén) súlyszázalékát. A szeparálás fajsúlya és a termékek hamutartalma megnő, mert a nagyobb kifolyó nyílásnak nagyobb átmérőjű örvénylő zagy fel meg, amelynek a kerületén nagyobb fajsúlyú darabok vannak, mint a ciklon magjához közelebb eső részén. A felső termék mennyisége is ezért nő meg az alsó terméknek (a meddőnek) a rovására.

Hasonló eredmények adódnak, ha a felső és alsó nyílások relatív nagyságát nem a felső nyílás növelésével, hanem az alsó nyílás szűkítésével változtatjuk meg: a szeparálás fajsúlya és a felső termék súly %-a növekszik. Ügyelni kell természetesen, hogy az alsó nyílás szűkítése ne legyen olyan mérvű, hogy az örvénylő kifolyás, ill. a levegőbeszívás megszűnjék. Másrészt, ha a felső kifolyás nyílását csökkentjük le annyira, hogy a folyadék zöme alul folyjon ki, az erős lefelé áramlás legyőzi a másodlagos közegáramlás belső, felfelé törekvő ágát a ciklon kúpos részében, úgyhogy ekkor a ciklon magja közelében található legkönnyebb fajsúlyú, tiszta széndarabok is könnyen az alsó nyílás kihordásába kerülhetnek.

D. A. Dahlstrom (5) kísérleti adatokból tapasztalati képleteket állapított meg részint a hidrociklon feldolgozási képességére, részint az elválasztás szemnagyságára. Dahlstrom képletei a nálunk szokásos mértékegységekre átszámítva s az eddig használt jelöléseket alkalmazva a következők:

$$\boxed{Q = 0{,}43\sqrt{\Delta H}(e \cdot 2r_b)^{0{,}9}}$$

és

$$\boxed{d = \frac{13{,}8\,(e \cdot 2r_b)^{0{,}68}}{\sqrt{\delta - \gamma}\,Q^{0{,}53}}}$$

$\Delta H = H_k - H_b =$ a hidrociklonban bekövetkező nyomásesés, m zagyoszlopban. A többi érték már ismeretes: Q a zagymennyiség m³/ó. Dahlstrom képleteiben Q nem a bevezetett zagy, hanem a felső kiöm-

lés zagymennyisége. Kb. a bevezetett zagyból az alul 55%-os (súlyra vonatkozó) zagysűrűséggel távozó rész levonásával nyerhető.

d = mikronban a szemnagyság. Dahlstrom képlete nem az r_b sugáron egyensúlyban köröző határszemnagyságot (d_b) adja meg, hanem az 50—50%-os szétválasztás szemnagyságát. Az ezen szemnagyságú szemek fele a felső, fele az alsó kihordásba jut. (A kisebb szemekből több jut a felső, a nagyobb szemekből több jut az alsó kihordásba.) A Dahlstrom-féle 50%-os szemnagyság a d_b szemnagyságnál tehát valamivel kisebb, de nagy különbség nincsen a két érték között, mert a hidrociklon igen éles szétválasztással dolgozik, s az 50%-os szemnagyságértéknél kisebb szemek *gyakorlatilag* csaknem mind a felső termékbe, az ennél nagyobb szemek pedig az alsó termékbe jutnak. e = a beömlő cső átmérője *cm*-ben; r_b = a felső kiömlő cső félátmérője *cm*-ben.

Megjegyzendő, a zagymennyiség (Q) Dahlstrom-féle képletében látható *0,43* állandó 20° kúposságú ciklon esetében érvényes. 15° kúposságnál 16%-kal nagyobb érték, *0,49* lesz az állandó. S a 20°-os ciklon hengeres és kúpos része közé kb. az átmérő $^2/_3$ részével azonos hosszúságú hengeres toldatot helyezve a

Dahlstrom egy 14″ (35,6 cm) átmérőjű, 20° kúposságú üzemi ciklonnal és egy 10″ (25,4 cm) átmérőjű kísérleti ciklonnal széniszapokkal nyert eredményeket közöl, s megadja a ciklonok jellemző adatait is. Dahlstrom adatait a nálunk szokásos mértékrendszerre átszámítva s a belőlük részint Dahlstrom képleteivel, részint a $d_b = \frac{80\ e^2}{\sqrt{(\delta-\gamma)h_b Q}} \left(\frac{r_b}{r_k}\right)^n$ képlettel számítható értékeket — n értékét a Driessen által (gázos ciklonra) kiszámított *0,64*-nek választva meg — az 1. és 2. táblázatok tartalmazzák.

A táblázatokból kitűnik, hogy a Dahlstrom képletével nyert zagymennyiség a kísérletileg mért zagymennyiségekkel (Qki) — kevés kivételtől eltekintve — jól egyezik. (Az erősebb eltérések helyén az alsó kifolyás nem volt szabályos: eltűnt a tengelymenti légbeszívás és megszűnt a kifolyás örvénylő jellege.)

$\triangle H$ zagyoszlopmagasság gyakorlatilag megfelel a zagybevezetés teljes nyomásának: 5—10%-kal kisebb az értéke, mint a belépési nyomásnak megfelelő vízoszlop magasság. ($H_{m\ v.\ o.} \cong \frac{Patm}{10}$.) A belépő zagynak kb. ilyen arányban nagyobb a fajsúlya a víznél.

1. TÁBLÁZAT

	$2r_k$ = 30,6 cm;		α = 20°;	e = 5,08 cm;		h_k = 25 cm		Dahlstrom		n = 0,64	
	$2r_k$ cm	Q_{be} m³/ó	ki m³/ó	P_{atm} kg/cm²	H m zagy	h_b cm	d 50% µ	Q m³/ó	d µ	d_b µ	d_k µ
1	6,67	48,4	42,0	1,74	16,5	93	47	41,9	29,3	17,6	90,1
2	6,08	46,1	39,7	1,77	16,8	95	46	38,7	28,5	16,9	92,9
3	5,08	39,4	30,7	1,83	17,0	98	41	33,8	29,3	16,9	94,9
4	4,45	36,1	24,6	1,84	16,9	100	40	29,4	29,7	17,1	122,9
5	4,135	33,3	21,15	1,81	16,7	100	32	27,2	29,9	17,6	127,0
6	6,67	50,5	43,4	1,81	16,85	93	50	42,3	29,0	17,3	88,8
7	6,67	54,4	53,6	1,86	17,6	93	?	43,2	25,9	15,6	80,0
8	6,67	46,4	38,0	1,86	17,3	93	43	42,9	31,0	18,5	94,9

2. TÁBLÁZAT

	$2r_k$ = 25,4 cm;			$2r_b$ = 7,8 cm;		δ = 1,5		γ = 1,0		Dahlstrom				
	e cm	Q_{be} m³/ó	Q_{ki} m³/ó	p atm	ΔH m	α°	h_b cm	h_k cm	d 50% µ	Q m³/ó	Q_{korr} m³/ó	d µ	d_b µ	d_k µ
1	5,26	52,1	50,1	1,40	13,8	15	87,2	20,3	23	46,8	54,3	30,6	22,3	95,6
2	5,26	51,6	49,8	1,40	13,4	45	92,4	71,1	?	46,1	50,3	30,8	21,7	52,6
3	6,28	61,8	59,0	1,46	13,1	15	87,2	20,3	26	51,5	59,7	31,6	29,2	125,1
4	6,28	61,9	60,4	1,46	13,3	45	67,0	45,7	33	51,9	56,0	31,1	32,9	84,7
5	6,25	55,2	53,1	1,55	14,1	45	41,6	20,3	35	53,4	53,4	33,3	44,6	136,2
6	6,28	63,8	60,9	1,64	14,9	15	87,2	20,3	?	55,0	63,8	31,0	28,8	123,3
7	6,28	67,2	64,0	1,62	14,8	15	87,2	20,3	?	54,6	63,5	30,2	28,1	120,4
8	6,28	64,1	59,5	1,49	13,4	15	87,2	20,3	29	52,0	60,4	31,4	29,2	125,1

0,43 értéknél 6—8%-kal nagyobb lesz az állandó Dahlstrom szerint a Q képletében. Vagyis: minél karcsúbb (hosszabb) a hidrociklon, annál nagyobb a feldolgozási képessége azonos ellenállás (ΔH) mellett. Illetve: azonos zagymennyiség a karcsúbb ciklonban kisebb ellenállással (nyomáseséssel) dolgozható fel. ($1{,}16^2$ = 1,34, tehát 34%-kal kisebb a 15°-os ciklon ellenállása azonos zagymennyiség esetén, mint a 20°-osé!)

Dahlstrom szemnagyság-képletében nem szerepel h értéke (a ciklon magassága), de az előbbi megállapítások és a h érték közti összefüggés párhuzamossága nyilvánvaló.

A 14″ átmérőjű üzemi ciklon (1. táblázat) adataiból számítva Dahlstrom szemnagyság-képlete is, de még inkább d_b képlete a tényleges (50%-os) szemnagyságoknál sokkal kisebb értékeket adott, $\delta - \gamma$ = 1,5 — 1,0 = 0,5 értékkel számolva. Ha $\delta - \gamma$ értékét 0,25-re vesszük, (pl. δ = 1,35 γ = 1,1 értékeket, vagy δ = 1,30, γ = 1,05 értékeket véve alapul) a táblázatban közölt szemnagyságok $\sqrt{\frac{0,5}{0,25}} = 1,414$-szeresre nőnek, s Dahlstrom képletével a tényleges szemnagyságok tájékára jutunk. A d_b-képlettel ($n = 0,64$ értékkel) számolva azonban $\delta - \gamma = 0,25$

esetén is a tényleges szemnagysághatárnál jóval kisebb értékek adódnak!

A h_b érték itt közel 100 cm. A zagy belépési sebessége a 33,3—50,5 m³/ó zagymennyiségeknek megfelelő 4,6—6,9 m/mp között változott. Ez a sebesség nyilvánvalóan kicsiny ahhoz, hogy 93—100 cm-rel mélyebben is a felsőbb rétegekéhez hasonló áramlási viszonyokat hozzon létre. Ha az örvénylő áramlás mélységét pl. a h_b-értékek felére vesszük fel, ismét $\sqrt{0,5} = 1,414$-szeresre nőnek a szemnagyságok. Így már a Dahlstrom-képlettel nyerhető értékek közelébe jutunk d_b képletével is.

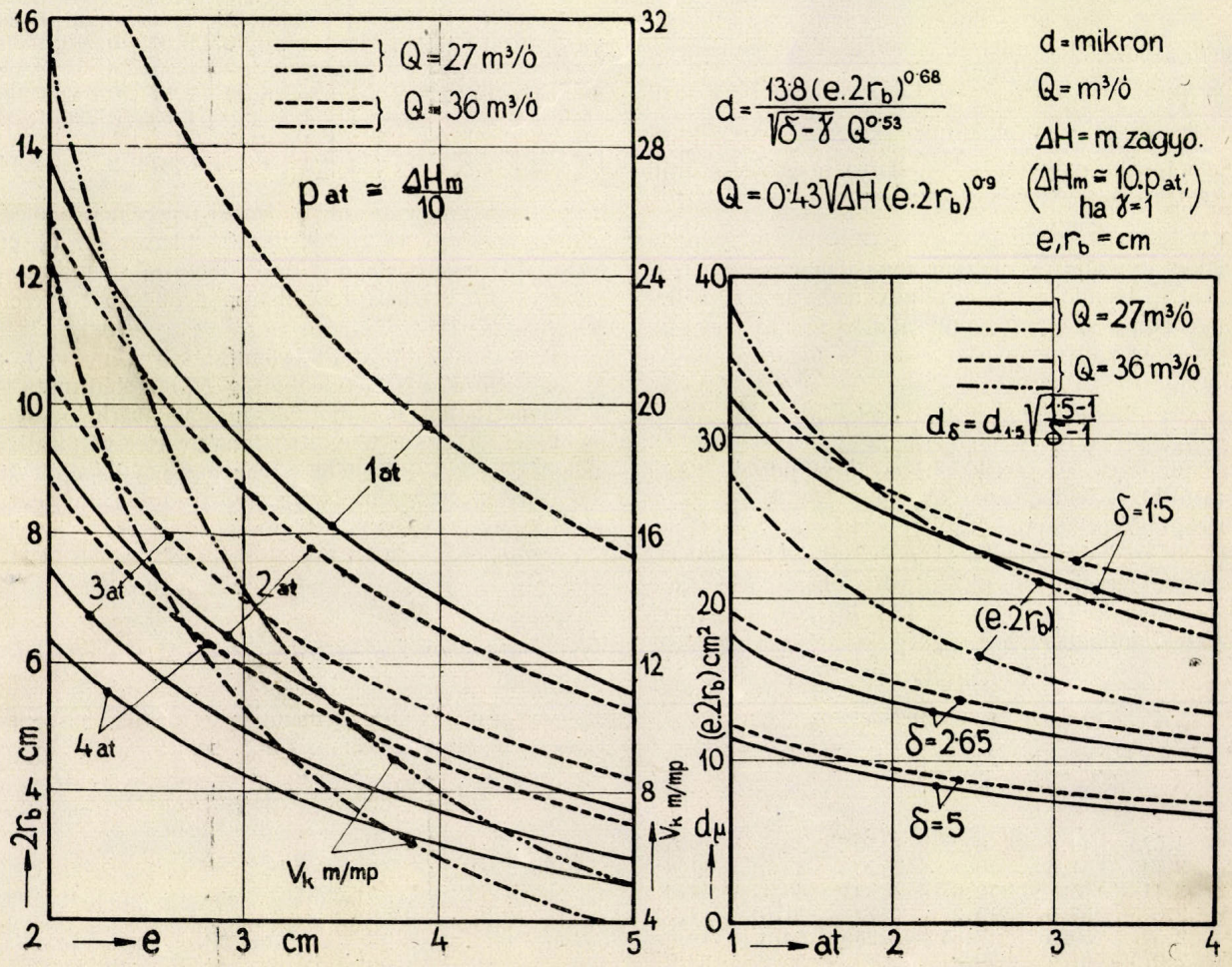
A d_b-képlettel nyerhető szemnagyság akkor is nő, ha 0,64 helyett kisebb értéket választunk n-re. Pl. $n = 0,5$, 0,4, 0,3 értékekkel számolva 0,64 helyett, a táblázat 1. sorában szereplő 17,6 μ szemnagyság helyett sorban 21,9, 25,5, 29,7 μ értékeket nyerünk. Az utolsó kb. azonos a Dahlstrom képletével nyert 29,3 μ értékkel.

A 10″ átmérőjű kísérleti ciklon adataiból kiszámított értékek — $\delta - \gamma = 0,5$ értékkel számolva — mind a Dahlstrom-képlet, mind a d_b-képlet *(n=0,64)* esetében a tényleges d_{50} %-os határszemnagyságokhoz közeleső értékeket adnak (2. táblázat). Sőt, a d_b-képlettel — az 5. sor kiugró értékétől eltekintve — a tényleges szemnagyságokkal jobban egyező értékeket nyertünk, mint a Dahlstrom-képlettel. Az α, h_k és h_{i_b} értékek erősen változtak ennél a kísérletsorozatnál!

A táblázatok Q értékeit a 20°-os ciklonra érvényes Dahlstrom-képlettel ($Q = 0,43\sqrt{\Delta H}\,(e \cdot 2r_b)^{0,9}$ számítottam; a 2. táblázat Q_{korr} értékeinél a 15 fokos ciklon esetén érvényes 16%-os, és a nagyobb h_k-értékek (hengeres betét) esetén érvényes 8%-os zagymennyiségnövekedést is figyelembe vettem. Q_{korr} értékek jobban egyeznek a kísérleti Q_{ki} értékekkel mint a Q értékek.

A felül kilépő zagy az 1. táblázatban a belépő zagynak — (a nyilvánvalóan „nem szabályos" kifolyású 7. kísérlettől eltekintve) — 87—64%-a, a 2. táblázatban 97—93%-a. Az 1. táblázat kísérleteinél a bevezetett szilárd anyagnak 20—38%-a, a 2. táblázat kísérleteinél 68—80%-a maradt a felül kilépő zagyban. Az 1. táblázat 7. kísérleténél a szilárd anyag 93%-a maradt benne a felső kiömlésben. Az 1. táblázat kísérleteinél a belépő, ill. a felül és alul kilépő zagy sűrűsége 11,4—17,3, ill. 4,0—7,4 és 34—59%, a 2. táblázat kísérleteinél 4,3—13,4, ill. 3,1—11,2 és 45—59% között változott. Az 1. táblázat 7. kísérleténél 14,6, ill. 13,8 és 65,5% volt a zagysűrűség.

A *6. ábra* baloldali rajzán $Q = 27$, ill. 36 m³/ó zagymennyiségek esetén a különböző *(e)* beömlőnyílásokhoz tartozó *($2r_b$)* kiömlő nyílások nagyságát látjuk $p = 1$, 2, 3 és 4 at belépő nyomások (ill. $\Delta H =$ 10, 20, 30, 40 m v. o. nyomómagasságveszteségek) mellett. Az adatokat a Dahlstrom-féle $Q = 0,43\sqrt{\Delta H}\,(2r_b e)^{0,9}$ képlettel számítottam ki. A belépési sebességek (v_k) változását is feltünteti az ábra a két zagy-



6. ábra.

mennyiségre az e függvényében. (Figyelmen kívül hagyva, hogy Q nem a belépő, hanem a felső kilépő zagymennyiséget adja meg.)

Leolvashatjuk a rajzról, hogy pl. 2 at belépési nyomás (ill. 20 m nyomómagasságveszteség) esetén pl. $e = 3$ cm belépő nyíláshoz $Q = 27$ m³/ó zagymennyiségnél $2r_b = 6{,}22$ cm, $Q = 36$ m³/ó zagymennyiségnél $2r_b = 8{,}67$ cm felső kifolyónyílás tartozik. A belépési sebességek ekkor 10,64, ill, 14,14 m/mp nagyságúak lesznek. (Ill. $\frac{Qbe}{Qki}$ arányában nagyobbak.) A 27 m³/ó zagymennyiséghez $e = 3$ cm mellett tartozó $2r_b = 6{,}22$ cm-es kifolyó nyílást változatlanul megtartva, 36 m³/ó zagymennyiségnél (2 at nyomásnál) a beömlő nyílást kell $e = 4{,}17$ cm ∅-re megnövelni, amikor is a belépő zagy sebessége 7,3 m/mp-re, a réginek kb. a felére csökken.

A jobboldali rajzon $(e \cdot 2r_b)$ szorzat változását és a Dahlstrom-képlettel nyerhető határszemnagyságokat látjuk különböző (1,5, 2,65 és 5,0) fajsúlyú szilárd szemeknél a belépő nyomás függvényében. Változatlan nyomással — (e vagy $2r_b$ megfelelő növelése útján) — több zagyot vezetve a hidrociklonba a szemnagysághatár csökken! Pl. 2 at belépő nyomás esetén 27 m³/ó zagyhoz $(e \cdot 2r_b) = 18{,}7$ érték mellett szénnél ($\delta = 1{,}5$) 24,8 mikron szemnagyság, 36 m³/ó zagyhoz $(e \cdot 2r_b) = 26{,}0$ érték mellett 26,7 mikron szemnagyság tartozik. Változatlan be- és kilépő nyílások $(e \cdot 2r_b = 18{,}7)$ mellett vezetve 27 helyett 36 m³/ó zagyot a hidrociklonba, a szükséges nyomás 2 at-ról 3,52 at-ra növelendő, amikor is a határszemnagyság 21,4 mikronra csökken. A határszemnagyság kismérvű ($\frac{26{,}7}{21{,}4} = 1{,}25$) csökkenését a nyomásesésnek s az evvel arányos energiaszükségletnek jóval nagyobb mérvű ($\frac{3{,}52}{2} = 1{,}76$) növekedése árán értük el.

Dahlstrom szemnagyság-képletében nem szerepel a ciklon átmérője ($2r_k$), sem annak magassága (h_k), s a be- és kiömlő nyílások relatív nagysága is mellékes, csupán a szorzatuk nagysága határozza meg egy bizonyos Q zagymennyiség esetén a határszemnagyságot.

A $d = \frac{80\, e^2}{\sqrt{(\delta - \gamma) h_k Q}} \left(\frac{r_b}{r_k}\right)^{,64}$ képletben ellenben mindezek az értékek szerephez jutnak. $Q =$ 27 m³/ó kb. a feldolgozási képessége egy $2r_k = 20$ cm átmérőjű hidrociklonnak. Egy $r_k = 10$ cm, $h_k = 16$ cm, $\alpha = 20°$-os hidrociklonba pl. $p = 2$ at ($\Delta H = 20$ m) nyomással vezetve 27, ill, 36 m³/ó zagyot, a 6. rajzról leolvasható $(e \cdot 2r_b) = 18{,}7$ ill, 20.0 értékeknek megfelelő, különböző e és r_b értékekkel a 3. táblázat

3. TÁBLÁZAT

$r_k = 10$ cm; $h_k = 16$ cm; $\alpha = 20°$

e_{cm}	$Q = 27$ m³/ó; $2r_b e = 18{,}7$			$Q = 36$ m³/ó $2r_b e = 26$		
	$r_{b_{cm}}$	$h_{b_{cm}}$	$d_{b\mu}$	$r_{b_{cm}}$	$h_{b_{cm}}$	$d_{b\mu}$
2	4,675	46,2	8,2	6,50	36	9,55
2,5	3,745	51,5	10,2	5,20	43	11,8
3	3,11	55	12,6	4,335	48	14,3
3,5	2,675	57,5	15,2	3,72	51,6	17,0
4	2,34	59,5	17,85	3,25	54,3	19,8
4,5	2,075	61	20,8	2,89	56	23,0
5	1,87	62	23,8	2,60	58	26,2

adatait nyerjük Mint látható, a szemnagyság itt is nő a zagymennyiség azonos nyomás melletti növelésével. Azonos er_b szorzatok esetén a belépő nyílás (e) fokozatos növekedésével d_b értéke is fokozatosan nő. A példánkban megválasztott ciklonméret esetén $e =$ 5 cm-nél közelítette meg d_b értéke a Dahlstrom-képlettel nyert d értékét. ($e = 5$ cm-nél a belépési sebesség 3,82, ill. 5,09 m/mp, 27, ill. 36 m³/ó zagynál.)

A 4. táblázatban azt látjuk, hogyan változik meg a határszemnagyság (d_b, ill. d) és a ciklon ellenállása (ΔH) és energiaszükséglete (N) a ciklon méreteinek a geometriai hasonlóság megtartásával való megváltoztatása (2—4. számú vízszintes sorok), valamint a

4. TÁBLÁZAT

	Q	r_k	e	r_b	h	v_k	n = 0,64 d_b	Dahlstrom d	Dahlstrom ΔH	N
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	4	2	2	2	2	1	1,41	1,23	1,32	5,28
	1/4	1/2	1/2	1/2	1/2	1	0,71	0,81	0,76	0,19
3	1	2	2	2	2	1/4	2,83	2,57	0,082	0,082
	1	1/2	1/2	1/2	1/2	4	0,353	0,389	12,1	12,1
4	1/4	1/2	1/2	1/2	1/2	1	0,707	0,813	0,759	3,03
	1/9	1/3	1/3	1/3	1/3	1	0,579	0,720	0,645	5,80
	1/16	1/4	1/4	1/4	1/4	1	0,500	0,660	0,512	8,20
5	2	1	1	1	1	2	0,707	0,691	4	8,00
6	1	2	1	1	1	1	0,641	1	1	1
7	1	1	2	1	1	1/4	4	1,602	0,046	0,046
8	1	1	1	2	1	1	1,559	1,602	0,287	0,287
9	1	1	1	1	2	1	0,707	0,925	0,735	0,735
10	1	1	2	2	1	1/4	6,24	2,57	0,082	0,082
11	1	2	1	2	1	1	1	1,602	0,288	0,288
12	1	2	1	1	2	1	0,453	1	1	1
13	2	1	$\sqrt{2}$	1	1	1	1,414	0,876	2,14	2,14

hidrociklon egy vagy két jellemző méretének a megváltoztatása folytán (5—9, ill. 10—13. sorok). d_b értékek a Driessen-féle $n = 0{,}64$ kitevővel számíttattak ki; d és ΔH értékek a Dahlstrom-képletekből nyeretek. $N = cQ\Delta H$.

A 2. sor változatlan beömlési sebesség (v_k), a 3. sor változatlan zagymennyiség (Q) esetén mutatja a geometriailag hasonló ciklonokkal nyerhető eredményeket. A 4. sor a multiciklonok esete: változatlan beömlési sebességgel több párhuzamosan kapcsolt kisebb ciklonba vezetjük be az eredeti zagymennyiséget. (Lényegében a 2. soréval analógok az eredmények.)

Általánosan: Ha változatlan marad v_k beömlési sebesség, s a ciklon lineáris méretváltozása m (= 2. sor):

$$Q' = m^2 Q;\ d_b' = m^{0,5} d_b;\ d' = m^{0,3} d;\ \Delta H' = m^{0,4} \Delta H;$$
$$N' = m^{2,4} N.$$

Ha változatlan Q zagymennyiség mellett a ciklon lineáris méretváltozása m (= 3. sor):

$$v_k' = \frac{v_k}{m^2};\ d_b' = m^{1,5} d_b;\ d' = m^{1,36} d;\ \Delta H' = \frac{\Delta H}{m^{3,6}}$$
$$N' = \frac{N}{m^{3,6}}$$

Ha változatlan v_k beömlési sebesség mellett a Q zagymennyiség m számú geometriailag hasonló ciklonra oszlik meg ($Q' = \frac{Q}{m}$), a ciklonok lineáris mé-

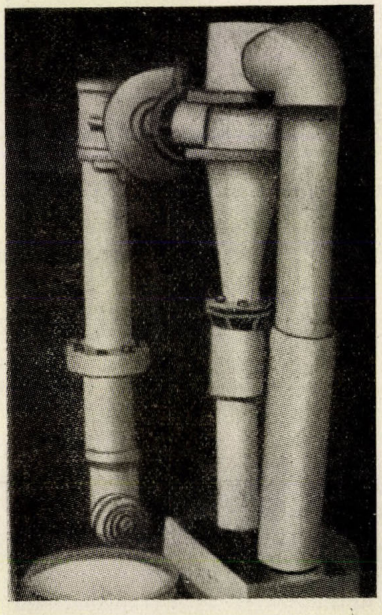
retváltozása $\frac{1}{\sqrt{m}}$ (= 4. sor; multiciklonok esete):

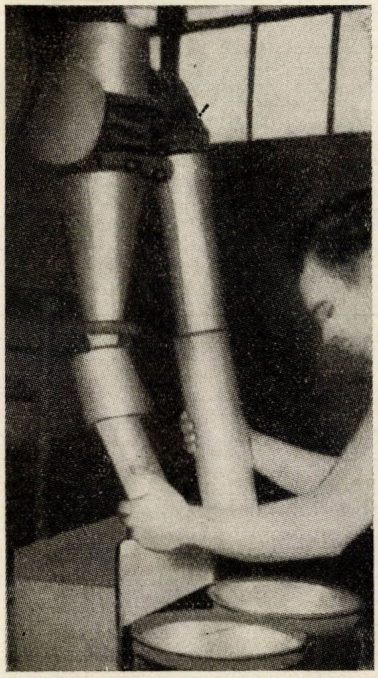
$$d_b' = \frac{d_b}{m^{0,25}} \; ; \; d' = \frac{d}{m^{0,15}} \; ;$$

$$\Delta H' = \frac{\Delta H}{m^{0,2}} \; ; \begin{cases} \mathcal{N}' = m^{0,8}\mathcal{N} \text{ (az összes kis ciklonra).} \\ \mathcal{N}' = \frac{\mathcal{N}}{m^{0,2}} \text{ (egy-egy kis ciklonra).} \end{cases}$$

Az 5—13. sorok számértékeihez nem kell külön magyarázat. (A 9. sor Dahlstrom-értékeinek kiszámításánál a nagyobb h-val, ill. kisebb szögű, karcsúbb ciklonnal elérhető 16%-os teljesítménynövekedés figyelembe van véve.)

II. A következőkben néhány, a hidrociklonnal elért üzemi és kísérleti eredményt ismertetek:



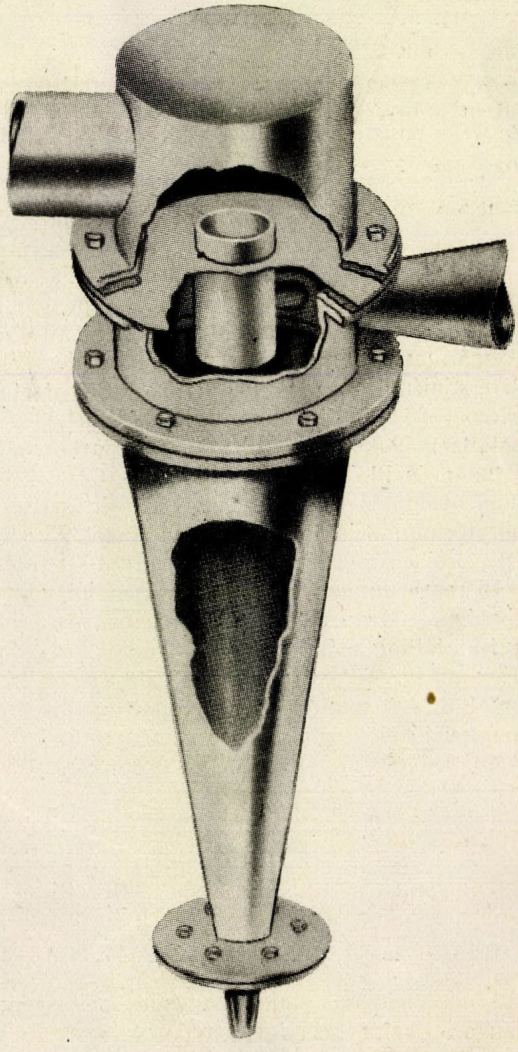


7. ábra.
Laboratoriumi méretű ciklon

A *hazai* kísérletekről számolva be előbb: Jó eredményt értünk el az Érc- és Szénelőkészítő Intézetben az *úrkúti magnánércelőkészítő mű meddő iszapjának* hidrociklonozásakor. A jelenleg Úrkúton elfolyó meddőiszap (száraz) súlya kb. a nyersérc 60%-a, s az evvel veszendőbe menő mangánmennyiség közel 40%-a a nyersérc összes mangánmennyiségének. Egy kis laboratóriumi hidrociklonba 1,2 at nyomással bevezetve a 13,2% Mn-tartalmú meddőiszapot, 25,6% súlykihozatal és 43,6% Mn-kihozatal mellett 22,5% Mn-tartalmú alsó és 10,0% Mn-tartalmú felső terméket nyertünk.

A Bányászati Kutató Intézet 20 cm ∅ hidrociklonnal „üzemi" kísérleteket is végzett Úrkúton. Több kísérleti adat középértékét közölve: 15,7% Mn-, 15,2% Fe-, 24,9% SiO_2-tartalmú nyersiszapból 25,6% Mn-, 13,6% Fe-, 15,8% SiO_2-tartalmú alsó terméket és 13,3% Mn-, 15,7% Fe-, 28,3% SiO_2-tartalmú felső terméket nyertek.

Felsőpetényi agyag piritmentesítése is sikerrel járt a laboratóriumi hidrociklonnal. A felsőpetényi fehér agyagból 1,2 at nyomással 83,3 súly% piritmentes, finomkerámiai célokra megfelelő felső terméket nyertünk. A szürke agyag finomabb behintésben tar-



8. ábra.
Üzemi ciklon

talmazza a piritet: itt 1,2 at nyomással csak 67 súly% piritmentes terméket tudtunk elérni, de 3,2 at beömlő nyomásnál 80 súly%-ra nőtt a piritmentes felső termék mennyisége.

Liasz-szeneinkkel laboratóriumi hidrociklonban végzett nehézszuszpenziós mosási kísérletek is igen jó eredménnyel jártak. Pl. *komlói 2—0,5 mm-es szenet* agyagszuszpenzióban 1,2 at nyomással hidrociklonozva 20—21% hamutartalmú nyerssszénből különböző hamutartalmú mosott szenet az alábbi súlykihozatalokkal értünk el az Érc- és Szénelőkészítő Intézetben:

Mosott szén hamutartalma %:	7	8	9	10
„ „ súlykihozatala %:	53,5	63	71	75,5

Az eredmények *lényegesen* jobbak az ugyanezen szénnel ülepítőgépben elérhető eredményeknél!

Vagy pl. 5 mm-nél finomabb *pécsi szenet* a saját iszapjában 1., ill. a kiflotált meddőiszapjában, 2. hidrociklonozva az 5—0,5 mm-es, ill. az 5—0,2 mm-es szénosztályokra a következő eredmények adódtak:

	1.				2.			
	5–0,5 mm		5—0,2 mm		5—0,5 mm		5—0,2 mm	
	Súly %	Hamu %	Súly %	Hamu %	Súly %	Hamu %	Súly %	Hamu %
Nyerssszén	100	42,96	100	34,36	100	29,19	100	30,91
Mosottszén	40	22,34	58,5	21,19	43,5	12,09	53,0	19,64
Meddő	60	56,65	41,5	52,82	56,5	42,28	47,0	43,63

A *külföldi* hidrociklonos üzemekről szóló számos közlés közül — az eljárásnak hazai vasérceinkre, vagy a magyar vaskohók részére nagy mennyiségben érkező szovjetunióbeli SiO_2-dús hematit tisztítására való esetleges alkalmazhatósága miatt — megemlítem az 5 mm-nél finomabb Mesabi-vasérccel a saját anyagából származó magnetitszuszpenzióban elért előkészítési eredményt: 54,34% Fe-, 17,52% SiO_2-tartalmú nyersércből 86,28% súlykihozatallal (és 94,23% Fe-kihozatallal) 59,35% Fe-, 10,44% SiO_2-tartalmú koncentrátumot és 13,72 súly% 22,84% Fe-, 62,02% SiO_2-tartalmú meddőt nyertek. A ciklonnal elért szeparálás a laboratóriumi nehéz oldatokkal elérhetőt 95—100% közötti értékekkel közelítette meg. 100 csokorig (= 0,15 mm) minden szitaosztály igen jól volt szeparálható, a 100 csokornál finomabb osztályok ellenben gyakorlatilag már nem szeparálódtak. (6).

Egy másik, 6,7—0 mm-es Mesabi-vasérc és egy alabamai 6,7—0 mm-es iszaptalanított vasérc hidrociklonnal való előkészítésének eredményei:

Mesabi 6,7—0 mm			Alabama 6,7—0 mm		
Súly %	Fe %	SiO 2 %	Súly %	Fe %	SiO 2 %
77,27	58,68	12,53	77,39	51,63	11,30
22,73	39,90	36,11	22,61	21,16	59,68
100,00	54,41	17,89	100,00	44,74	22,24

A hidrociklonnak mint zagysűrítőnek-iszaptalanítónak az alkalmazása igen eredményesnek és gazdaságosnak bizonyúlt egy nagy floridai foszfátbányánál is. (7) Itt a nyersanyagot — az agyag erős vízsugárral való szétmállasztása után — 14—20 csokros (1,17—0,83 mm) szitán átmossák. A szitán rajtamaradó rész kész termék; a szitán átmosott részt flotálják. Az iszaptalanításra a floridai foszfátterületén rendszerint hidroszeparátort használnak, amely a 150 csokornál (0,1 mm) finomabb iszapot elválasztja a flotálásra kerülő szemcsésebb anyagtól. 300 m^3 óránkénti nyersérctermelés mellett 4550 m^3 mosóvizet kell a hidroszeparátorokba vezetni, s kb. ugyanennyi víz kell a megelőző bányászati és előkészítési műveletekhez. A hidroszeparátor túlfolyó iszapjának besűrítésére, ill. a körfolyamban tartott víz derítésére kísérletek szerint 9,2 hektár sűrítőfelület kell, vagyis legalább 9 db 90 m átmérőjű sűrítőmechanizmusra van szükség. A hidroszeparátorok helyett 6 db 122 cm átmérőjű hidrociklont építettek, amelyek a 150 csokornál való szétválasztást jól elvégzik és a bányászathoz és a mosáshoz szükséges vízmennyiségen kívül újabb mosóvizet nem igényelnek. A ciklonokból távozó iszap 75—80%-át besűrítés nélkül lehet az iszaphányóra adni, úgyhogy a szükséges sűrítő nagysága erősen lecsökkent: 1 db 90 m-es sűrítőmechanizmus elegendő, amely egy 230 m átmérőjű medencében dolgozik. Egy-egy 122 cm átmérőjű hidrociklon az előző adatok szerint kb. 760—800 m^3/ó zagyot dolgoz fel.

IRODALOM:

A. F. *Taggart:* Elements of Ore Dressing. New-York, John Wiley & Sons, Inc., 1951.

Tarján Gusztáv: Korszerű ércelőkészítés. Mérnöki Továbbképző Intézet, KO. 2., 1952.

Beke Béla: Aprítás és fajtázás. Tankönyv-kézirat. 1952.

Tarján Gusztáv: A ciklon mechanikája. Bányászati és Kohászati Lapok, 1950. 11. szám.

(1) M. G. *Driessen:* Cleaning of coal by heavy liquids with special reference to the Staatsmijnen-Löss process. Journal of the Institute of Fuel. Vol. XII., 1939. p. 327/349.

(2) M. G. *Driessen:* The use of centrifugal force cleaning fine coal in heavy liquids and suspensions with special reference to the cyclone washer. Journal of the Institute of Fuel, 1945. dec.

(3) M. G. *Driessen:* Theory of flow in a cyclone. Influence of turbulence and its mathematical interpretation. — International conference on coal preparation. Paris — June 1950. E. 3. (Revue de l'industrie minérale. 1951. march.)

(4) C. *Krijgsman:* Application of hydrocyclones in coal washeries. International conference on coal preparation. Paris — June 1950. E. 4. (Revue de l'industrie Minérale. 1951.)

(5) D. A. *Dahlstrom:* Cyclone operating factors and capacities on coal and refuse slurries. Mining Transactions, Vol. 184, Sept. 1949. (Mining Engineering, Vol. I. No. 9., 1949.)

(6) S. E. *Erichson* and E. C. *Herkenhoff:* Cyclone separator may be solution for fine ore problem. Engineering and Mining Journal, Vol. 151, No. 6., June 1950., p. 71/73.

(7) A. *Crago:* Three new steps is treating Florida phosphate rock. Eng. Min. Journal, Vol. 151, No. 11., Nov. 1950., p. 79/83.

Adatok az ampullaüvegek alkálileadásának vizsgálatához

KERÉNYI ISTVÁN*

Az injekcióknak a gyógyászatba való bevezetésével körülbelül egyidejű az a törekvés, hogy az ampullaüvegek amellett, hogy a különböző fizikális behatásokat jól bírják — sterilezés, olvasztás, szilánkmentesség — megfelelő mértékű kémiai ellenállást is mutassanak fel. Tudvalevő ugyanis, hogy a legellenállóbbnak jelzett üvegek is a velük érintkező oldatokba alkatrészük egy csekély részét leadják. Ezek közül az alkatrészek közül legfontosabbak az alkáli-iónok, mert ezek okozhatják a legmélyrehatóbb változásokat az ampulla tartalmában.

Az oldatbament alkálinak nemcsak az a hatása, hogy az oldat p_H-ját a lúgos felé tolja el, hanem ezen túlmenőleg az oldatban lévő anorganikus vagy organikus vegyületekre is hatást fejthet ki. Néhány példája ennek:

1. Alkaloidoknál többféle változást is okozhat: így atropinnál hidrolizis, morfinnál polimerizáció, papaverinnál kicsapódás léphet fel;
2. Glikozidákat is megbonthat: így digitaliszt, sztrofantuszt;
3. Neutrális jellegű anyagoknál, mint például dextróz, szintén okozhat polimerizációt.

Éppen ezért, miután az injekciókra a legnagyobb veszélyt az oldatbament alkáli jelenti, a kérdéssel foglalkozó kutatók legjelentősebb része az alkálit méri és ennek alapján jellemzi a kérdéses üveget. Van természetesen számos más vizsgálati módszer, amely részint a kilúgozó folyadék bepárlásával és a szárazmaradék mérésével, részint az üvegedény súlyveszteségével határozza meg az üveg oldhatóságát — és így az oldatbament kovasavat is méri —, de ezekkel a módszerekkel jelen esetben nem foglalkozunk bővebben.

Az ampullaüvegekre — és természetesen ezek kiinduló anyagára, az üvegcsövekre — vonatkozó vizsgálati módszerek két főcsoportra oszthatók: 1. az egész ampullákat, illetőleg ezek belső felületét vizsgáló és 2. az ampullákból készült dara tulajdonságait vizsgáló módszerekre. Mindkét csoportban lehetnek minőségi és mennyiségi eljárások.

Az egész ampullákat vizsgáló minőségi vizsgálati eljárások közül kiemelkedik a *Kröber* (1) által ajánlott narkotinhidrokloridos módszer. A narkotin, az ópium egyik alkaloidája igen érzékenyen reagál az oldatban lévő alkálival. Történhet továbbá a vizsgálat igen híg — n/1000, n/10.000 rendű — savval való főzéssel is, amikor az oldatban lévő indikátor színének változását figyeljük. Ezt a módszert ajánlják: *Stich* (2): *Prithard* (3); *Bruère* (4).

Az egész ampullák vizsgálata gyakran történik úgy, hogy a bennük lévő oldószer, rendszerint kiforralt desztillált víz p_H-jának változását mérik. A p_H-mérés történhetik indikátor segítségével: *E. Baroni* (5); *G. Issoglio* (6), *Domange* (7), *R. Smyder* és *E. N. Gathercoal* (8), *E. Ubrig* (9), (10), vagy pedig elektromos p_H-méréssel: *L. F. Gabel* (11) és *Snyder* és *Gathercoal* (8) szerint.

A legáltalánosabban használt vizsgálati módszer azonban az ampulla szétzúzásával nyert dara alkálileadásának vizsgálata. A dara nagyságára vonatkozólag majdnem minden szerző eltérő szabványokat ad meg; a szemcsenagyság 0,15 és 2,00 mm között változik. Ugyanitt számos változat van az egyéb tényezők — hőkezelés hőfoka és időtartama, a bemérés nagysága, stb. — között, de a legtöbb szerző, akik közül a legjelentősebbek: *Keppeler* (12), *O. G. Burch* (13), *A. R. Wood* (14), *O. Knapp* (15), (16), *Snyder* és *Gathercoal* (8), (17), *N. K. Dertev, B. P. Swarew* és *R. J. Chwiliwitzki* (18) az oldatbament alkáli mennyiségét titrálással határozza meg. Két szovjet kutató, *A. G. Samercev* és *W. S. Molcsanov* (19) viszont darával érintkező oldat vezetőképességének változását méri és így határozza meg az alkáli mennyiségét.

Ugyanakkor egyes kutatók, mint pl. *G. Dultz* (20), vitatják a daravizsgálat célszerűségét és azt ajánlják, hogy az ampullák belső felületéről leoldott alkálit kell titrálással meghatározni.

A különböző országok Gyógyszerkönyvei — amennyiben tartalmaznak ampullavizsgálatra vonatkozó cikkelyt — az ampullákat részint egészben, (21), (22), (23), (24), (25), (26), (27), részint pedig darává törve vizsgáltatják (28), (29); egyes gyógyszerkönyvek pedig mindkétféle módszerrel (26), (27).

Az 1933. kiadású IV. Magyar Gyógyszerkönyv még nem tartalmaz ilyen irányú cikkelyt, de a most készülő V. Gyógyszerkönyvbe Intézetünk már ajánlotta felvenni az alább ismertetendő módszert.

Ez után a rövid irodalmi felsorolás után — amely távolról sem igényli magának a teljességet — szeretném ismertetni az Országos Közegészségügyi Intézet Kémiai osztályának az ampullavizsgálatokkal kapcsolatos tevékenységét. Vizsgálatainknál túlnyomó részben az üvegdara titrálásán alapuló *Vastagh G.* (30) által ajánlott módszerrel dolgoztunk, amelyet az alábbiakban részletesen leírok.

Az ampullát vagy üvegcsövet mozsárban megtörjük és átszitáljuk két szitán. A darából azt a részt használjuk fel, ami 0,75 mm-nél nagyobb, 2,00 mm-nél pedig kisebb. A darát lúgról desztillált alkohollal addig mossuk, amíg az oldatban nem uszkálnak többé finom üvegkristályok; ekkor a darát szárítószekrényben 100 C°-on megszárítjuk. A lehűlt darából 3×5 g-ot mérünk sokszor használt, alaposan kigőzölt jénai üvegdugós Erlenmeyer-lombikba, ráöntünk 50 ml frissen kiforralt és lehűtött desztillált vizet, valamint hozzámérünk 1 ml n/100 sósavat. A lombikot azután bedugaszolva a vízfürdőbe süllyesztjük és így tartjuk áramló vízgőzben, vagyis 100 C°-on 1 órán át, a gőznyomástól esetleg „kilőtt" dugókat mindig visszahelyezve. Pontosan 1 óra eltelte után a lombikot kivesszük a vízfürdőből és bedugaszolva hülni hagyjuk. Lehülés után 3 csepp metilvörös (0,1%-os vizes oldat) jelenlétében mikrobürettával n/50 nátronlúggal

* Országos Közegészségügyi Intézet Kémiai Osztálya.

visszatitráljuk a savfelesleget; vakpróbát is végzünk. Az eredményt n/100 HCl-ml-ben 5 g-ra számítjuk ki, a megengedett alkálileadás felső határaként 0,4 ml n/100 HCl-t adunk meg.

Ezzel a módszerrel vizsgáltunk meg 46 különböző üvegmintát. A vizsgálati eredményeket az I. sz. táblázatban foglaltam össze. (I. táblázat.) Mint látható, az egyes üvegek párhuzamos mérései után ritkán vágnak össze, általában elég nagy szórás tapasztalhatói, de ez egybevág *E. Rexer* (31) vizsgálataival, amelynek adatai szerint a darából kioldott alkáli titrálási eredményeinek reprodukálhatósága legjobb

I TÁBLÁZAT.

Megnevezés	5 g dara lead alkált		Megnevezés	5 g dara lead alkált	
	$n/_{100}$HCl ml	Na_2O mg		$n/_{100}$HCl ml	Na_2O mg
Francia fehér cső	0.287	0.890	Infuziós fehér ampulla c	>0.980	>3.038
	0.302	0.936		>0.979	>3.035
Ergon fehér cső	0.248	0.769	Infuziós fehér ampulla d	>0.975	>3.022
	0.349	1.131		>0.980	>3.038
Csehszlovák fehér cső	0.306	0.949	Infuziós fehér ampulla e	>0.981	>3.041
Csehszlovák fehér cső	0.290	0.899		>0.975	>3.022
«A» cső (Hőpalack)	>1.033	>3.202	Infuziós fehér ampulla f	>0.973	>3.016
	>1.037	>3.214		>0.981	>3.041
«LR» cső (Hőpalack)	>1.037	>3.214	Fehér «R» cső	0.184	0.570
	>1.035	>3.208		0.196	0.608
Vérsavó-ampulla	0.207	0.642	Fehér «Ruhrglas»-cső	>0.954	>2.957
	0.204	0.632		>0.928	>2.877
Francia fehér cső	0.149	0.462	Fehér Chinoin porampulla	0.047	0.146
	0.147	0.456		0.037	0.115
«RO» fehér cső	0.292	0.905	Fehér Orion porampulla	0.388	1.203
	0.276	0.856		0.398	1.234
«RIII» fehér cső	0.137	0.425	Félig-kész fehér üvegcse	0.688	2.132
	0.189	0.586		0.678	2.102
Francia «BO» cső	0.320	0.992	Francia barna cső	0.304	0.942
	0.321	0.995		0.365	1.131
Francia «NE» cső	0.220	0.682	Jénai barna cső	0.185	0.573
	0.209	0.648		0.173	0.536
Német fehér cső	0.138	0.428	Barna cső	0.313	0.970
	0.116	0.360		0.330	1.023
Fehér cső	0.143	0.443	«RO» barna cső	0.116	0.360
	0.132	0.409		0.197	0.611
Fehér 1 ml ampullák	0.190	0.589	«R III» barna cső	0.197	0.611
	0.193	0.598		0.209	0.648
Fehér 5 ml ampullák	0.037	0.115	Német barna cső	0.236	0.732
	0.037	0.115		0.189	0.586
Fehér 10 ml ampullák	0.079	0.245	Barna cső	0.144	0.446
	0.088	0.273		0.136	0.422
Fehér 20 ml-es ampullák	0.047	0.146	Barna 5 ml ampullák	0.210	0.651
	0.047	0.146		0.206	0.639
Fehér «R» cső	0.068	0.211	Barna 10 ml ampullák	0.130	0.403
	0.078	0.242		0.130	0.403
10 gr-os fehér üvegcsék	0.933	2.892	Barna cső	0.125	0.387
	0.932	2.889		0.109	0.338
Fehér cső	0.078	0.242	Barna «R» cső	0.074	0.229
	0.068	0.211		0.073	0.226
Infuziós fehér ampulla a	0.849	2.632	Barna vegyes ampullák	0.173	0.536
	0.791	2.452		0.176	0.546
Infuziós fehér ampulla b	0.195	0.604	Barna «R» cső	0.300	0.330
	0.184	0.570		0.265	0.821
			Barna «R» cső	0.214	0.663
				0.203	0.629
			Megengedett felső határ	0.400	1.240

a: felhasználatlan
b: bemaródás nélkül
c: erős bemaródással
d: kisebb bemaródással
e: nyitott, erős bemaródással
f: nyitott, kisebb bemaródással

esetben 5—6%. Kiolvasható a táblázatból, hogy a vizsgálatra beküldött üvegek legnagyobb része megfelelt a követelményeknek, leszámítva az infúziós ampullákat és a „Ruhrglas" mintát.

E két utóbbi esetben feltűnhet, hogy csak azt az értéket adom meg, amelynél *nagyobb* az alkálileadás; meg kell gondolnunk azonban, hogy az előzőleg hozzáadott savfelesleg kevés volt, ezért bizonyos idő elteltével, amint a savfelesleg megszűnt, a szabaddá tett lúg hatása érvényesült, márpedig *A. Weberbauer* (32) és *E. Burger* (33) vizsgálatai szerint a sav-, víz-, és lúgbehatás között különbséget kell tennünk. Igy tehát az utólag hozzáadott savfelesleg, vagy a savval való visszatitrálás nem tette volna megbízhatóbbá az eredményeket; a kevés beérkezett anyagmennyiség miatt pedig nagyobb savfelesleggel megismételni a vizsgálatot nem volt lehetséges. Igy is sok esetben nagyon óvatosan kellett törni az üveget, hogy legalább 2×5 g megfelelő szemcsenagyságú darát kapjak.

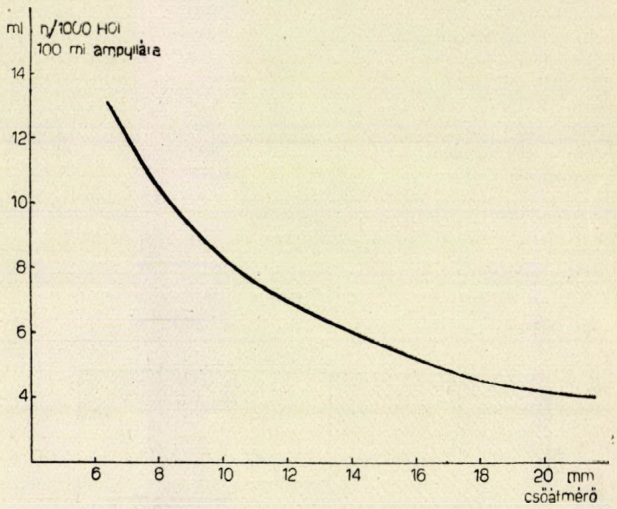
19 üveg vizsgálata esetében, többnyire a beküldő kívánságára, az V. Helvét gyógyszerkönyv leírása szerint vizsgáltuk az ampullákat, ill. üvegcsöveket. E módszer szerint az ampullák belső felületének 100 cm²-ként 30 perces 80°-os melegítés után nem szabad 2,0 ml n/1000 HCl-al egyenértékű alkálinál többet leadni. Ez a módszer természetesen nem ad olyan mennyiségi jellemző adatokat, mint a titrálásos eljárás, nem mondja meg továbbá az előírás, hogy a vizsgáltak közül hány ampullának kell megfelelnie. A vizsgálatnak minden minta megfelelt; egy eset volt csak, amelynél 20 drb. 5 ml-es barna ampulla közül az egyik tartalma a metilvörös piros színétől sárga lett, ezt azonban okozhatta a 80°-os fürdővíz is, amely esetleg egy szemmel nem látható hajszálrepedésen beszivárgott.

A II. táblázaton feltüntettem az ampullák belső felületét, ennek megfelelő űrtartalmát, valamint azokat az alkáli-mennyiségeket Na_2O-gammában, illetve n/1000 HCl-ml-ben, amelyet 1—1 ampulla, ill. 100 ml-nyi ampulla leadhat. (II. táblázat.)

II. TÁBLÁZAT.

	Átmérő mm	Belső-felület cm²	Űrtartalom ml	Egy ampulla leadhat alkálit $Na_2O\gamma$	100ml-re bemérendő $n/_{1000}$HCl ml
R III fehér cső	6.4	11.08	1.68	6.87	13.10
Fehér 1 ml amp	8.8	5.14	1.00	3.19	10.29
Barna R cső	8.9	13.10	2.76	8.12	9.48
Francia BO cső	9.9	17.42	4.13	10.80	8.45
Barna R cső	10.4	25.42	6.37	15.76	7.97
Fehér cső	10.6	16.08	4.08	9.97	7.87
Porampulla Orion	12.5	12.48	3.65	7.74	6.84
Barna R cső	13.5	32.58	10.58	20.20	6.16
Porampulla Chinoin	13.6	13.58	4.29	8.42	6.32
Barna 5 ml. amp.	13.9	15.88	5.00	9.84	6.36
RO barna áső	14.3	25.03	8.53	15.52	5.87
Fehér 5 ml amp.	14.5	15.45	5.00	9.58	6.19
Fehér R cső	14.5	32.78	11.39	20.32	5.74
RO fehér cső	14.9	27.10	9.51	16.80	5.21
Német fehér cső	16.1	24.30	9.07	15.06	5.42
Fehér 10 ml amp.	16.5	26.34	10.00	16.33	5.26
Barna 10 ml amp.	16.9	25.91	10.00	16.06	5.19
Fehér R cső	18.0	63.23	27.29	39.20	4.65
Fehér 20 ml amp.	21.6	40.72	20.00	25.24	4.06

E táblázat összeállításakor feltűnt nekem, hogy minél nagyobb az ampullák átmérője, annál kisebb mennyiségű alkálit adhat le azonos nagyságú űrtartalomra, jelen esetben 100 ml-re. Az összetartozó értékeket grafikusan ábrázolva egy görbét kaptam, amelybe az újabban kiszámított értékek is beleestek. Ez tehát lényegében egy munkakönnyítés, amennyiben nem kell minden esetben hosszadalmas felület- és térfogatszámításokat végeznem, hanem csak megmérem a cső, ill. ampulla átmérőjét és a görbéből leolvasom azt a n/1000 sósavmennyiséget ml-ben, amelyet az ampullák 100 ml-ébe kell bemérnem. Természetszerűen a görbe csak legfeljebb egy tizedes pontosságig érvényes, de ezek a mérések nem igényelnek nagyobb pontosságot. A görbét az 1. ábrán adom.



1. ábra.

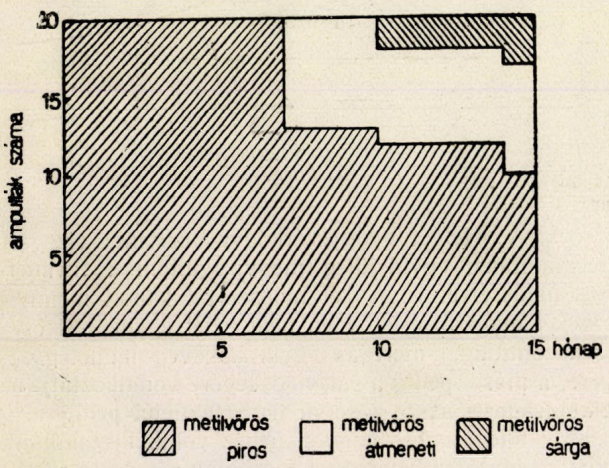
Az V. Helvét gyógyszerkönyv szerint vizsgált üvegmintákat egyidejűleg megvizsgáltam a titrimetriás módszerrel is. A két módszerrel kapott mennyiségeket magától értetődően nem lehet egymással összehasonlítani, mert az egyik az üveg felületegységére, a másik pedig a súlyegységére vonatkoztatja az alkálileadást; az 5 g súlyú dara felületét pedig még hozzávetőlegesen is nagyon nehéz volna kiszámítani. A IV. táblázat az üvegdara 5 g-jának növekedő alkálileadása szerint van összeállítva; látható, hogy a két módszer eredményei, illetőleg megengedett határértékei között nincsen számszerű összefüggés. (III. táblázat.) A felület- és súlyegység egymáshoz való viszonyának kísérleti meghatározása igen nagy hibalehetőséget rejt magában, — azonos felületű üveget különbözőképen lehet úgy megtörni, hogy a dara szemcsenagysága a 0,75 és 2,00 mm-es határok közé essék — ezért ezt meg sem kíséreltem.

Megvizsgáltam egy esetben azt a kérdést is, hogy az ampullák szobahőfokon tárolva, mennyi idő alatt adnak le a megengedett határértéknél több alkálit. Ez azért tarthat számot érdeklődésre, mert az ampullák ritkán kerülnek felhasználásra azonnal letöltés és sterilezés után, hanem hosszabb ideig tárolódhatnak; nem egy készítménynek hosszabb is a lejárati ideje egy évnél. Modellkísérletnek a II. táblázatban található 1 ml-es fehér ampullákat vettem; egyrészt azért, mert ez volt a legrégibb ilyen vizsgálat és így az ampullákat hosszabb ideig figyelhettem meg, másrészt a fehér ampullákat nem kell felbontani, hanem átnézés

III. TÁBLÁZAT.

	5g dara leadott alkálit $Na_2O\gamma$	100 ml térfogatra térfogatra le szabad adni $Na_2O\gamma$
Fehér 5 ml ampulla	110	192
Porampulla Chinoin	130	196
Fehér 20 ml ampulla	146	126
Fehér R cső	226	144
Fehér cső	226	244
Barna R cső	229	294
Fehér 10 ml ampulla	260	163
Barna R cső	323	247
Német fehér cső	394	168
Barna 10 ml ampulla	403	161
«RO» Barna cső	487	182
«R III» fehér cső	505	409
Fehér 1 ml ampulla	595	319
Fehér R cső	601	178
Barna 5 ml ampulla	645	197
Barna R cső	876	191
«RO» fehér cső	880	177
Francia «BO» cső	995	262
Porampulla Orion	1218	212

után újból félre lehet őket tenni megtekintésre, ez barna üvegből készült ampulláknál nem lehetséges. A több mint egy évig tartó megfigyelés eredményét ábrázoltam a 2. sz. ábrán. Kiolvasható ebből, hogy



2. ábra.

néhány hónapos szobahőfokon tárolás után az ampullák jelentős része leadott annyi alkálit, amely elegendő volt a benne levő indikátoroldat színének megváltoztatására, vagyis a megengedett felső határnál: 1 ml-re 3,19 gamma Na_2O-nál többet.

Vizsgáltam végül — a beküldő kívánságára — egy 8 fajtából álló sorozatot a IX. Dán gyógyszerkönyv előírása szerint. Ez az előírás abban különbözik az V. Helvét gyógyszerkönyv előírásától, hogy csakis az ampulla űrtartalmától teszi függővé az alkálileadás felső határát, míg a svájci előírás csakis az ampulla belső felületét veszi tekintetbe; másrészt 80° helyett forró vízben, 100°-on kell az ampullákat 30 percig a hőkezelésnek kitenni. Az így vizsgált ampullák is megfeleltek a felállított követelményeknek.

Röviden összefoglalva az elmondottakat: 1. ismertettem az ampullavizsgálati módszerek főbb csoportjait; 2. leírtam egy egyszerű módszert, amely titrálással határozza meg az ampullaüvegek alkálileadását; 3. ismertettem az OKI Kémiai osztályának az utóbbi évek során e területen végzett munkáját; 4. megállapítottam, hogy a magyar gyártmányú üvegcsövek és ampullák alkálileadás tekintetében általában megfelelnek a követelményeknek.

IRODALOM

1. *Kröber, L.:* Pharm. Zentralhalle *59,* 1918. 223 és 233; Zschr. f. anal. Chemie *58,* 1919. 331.
2. *Stich, C.:* Pharm. Ztg. *75,* 1930. 482; Jahresbericht d Pharmazie *65,* 1930. 84.
3. *Pritchard, J.:* Pharmac. Journ. *124,* 1930. 539; Chem. Ztrbl. *101,* 1930. II. 1939.
4. *Goris, Al., Liot, A., Janot, M. M., Goris, An.:* Pharmacie Galénique 3. ed. 1949. I. 823.
5. *Baroni, E.:* Giorn. Farmac. Chim. *76,* 1927. 66—74, 93—98; Jahresbericht d. Pharmazie *62,* 1928 58.
6. *Issoglio, G.:* Giorn. Farmac. Chim. *76,* 1927. 363; Chem. Ztrbl. *99,* 1928. I. 1085.
7. *Domange, L.:* Ann. Pharmac. Franc. *7,* 1949. 259; Zschr. f. anal. Chem. *132,* 1951. 439.
8. *Snyder, R. K. és Gathercoal, E. N.:* Journ. Am. Pharm. Ass. Sc. Ed. *26,* 1937. 321.
9. *Ubrig, E.:* Standesztg d. Apoth., Apoth. Ztg. *48,* Nr. 68.: Chem. Ztrbl. *104,* 1933. II. 2702.
10. *Ubrig, E.:* Pharm. Ztg. *77,* 1932. 227; Jahresbericht d. Pharmazie *67,* 1932. 72.
11. *Gabel, L. F.:* Glastechn. Ber. *10,* 1932. 426; Zschr. f. anal. Chemie *114,* 1938. 365.
12. *Keppeler, G.:* Sprechsaal *61,* 1928. 300; Chem. Ztrbl. *99,* 1928. II. 99.
13. *Burch, O. G.:* Bull. Amer. Ceram. Soc. *13,* 1934. 200; Chem. Ztrbl. *106,* 1935. I. 135.
14. *Wood, A. R.:* Journ. Soc. Glass. Technol. *20,* 1936. 416; Chem. Ztrbl. *109,* 1938. I. 404.
15. *Knapp, O.:* Glass Ind. *22,* 1941. 17—19. 32. Jan.; Chem. Ztrbl. *112,* 1941. II. 97.
16. *Knapp, O.:* Természettudomány *1.* 1946. 7—8. sz. 106.; The Glass Industry, New-York 1943.
17. *Snyder, R. K. és Gathercoal, E. N.:* Journ. Am. Pharm. Ass. Sc. Ed. *29,* 1940. 30.
18. *Dertev, N. K., Swarew, B. P. és Chwiliwitzki, R. Ja.:* Zsurnal Prikladnoj himii *22,* 1949. 235; Chem. Ztrbl. *121,* 1950. I. 773.
19. *Samercev, A. G. és Molcsanov, W. S.:* Optiko-mechanicseszkája promislenoszty *9,* 1939. Nr. 8. 7.; Chem. Ztrbl. *111,* 1940. I. 3008.
20. *Dultz, G.:* Pharm. Ztg. *78,* 1933. 482; Chem. Ztrbl. *104,* 1933. II. 906.
21. Pharm. Helv. V. 1933. 34.
22. Pharm. Ital. VI. 1940. XXII.
23. Pharm. Danica IX. 1948. I. 244.
24. Pharm. Sovj. VIII. 1949. 482.
25. Pharm. Gall. VII. 1949. 54.
26. Pharm. Brit. 1948. 830.
27. U. S. Pharm. XIV. 1950. 728.
28. Pharm. Belge. IV. 1930. 64.
29. Pharm. Germ. VI. „Nachtrag" 1933. 3.
30. Még nem közölt eljárás.
31. *Rexer, E.:* Dissert., Berlin 1930; Zschr. f. anal. Chemie *88,* 1932. 303.
32. *Weberbauer, A.:* Glastechn. Ber. *10,* 1932. 426.; Zschr. f. anal. Chemie *101,* 1935. 135.
33. *Burger, E.:* Glastechn. Ber. *14,* 1936. 351.; Zschr. f. anal. Chemie *111,* 1937. 299.

Vízmeghatározás a Karl Fischer reagenssel

PÉTER FERENC és MERÉNYI ARMAND

Bevezetés

Az analitikai kémia utolsó évtizedben elért egyik nagy eredménye a Karl Fischer-féle vízmérő reagens alkalmazása nedvességmeghatározásra és szerves vegyületek funkciós csoportjainak kimutatására.

A reagens főkomponensei kéndioxid és jód, amelyek *Bunsen* szerint (1) szobahőmérsékleten víz jelenlétében alábbi egyenletnek megfelelően reagálnak:

$$2\ H_2O + SO_2 + J_2 \rightleftarrows 2\ HJ + H_2SO_4$$

A reakciót analitikai célra először *Reich* használta fel, aki füstgázok kéndioxid tartalmát határozta meg úgy, hogy a gázokat vizes káliumjodidos jód oldatban nyeletle el.

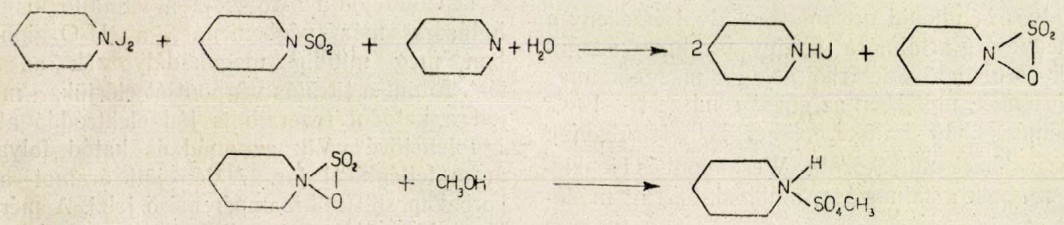
Vízmeghatározás céljából a reakciót Karl Fischer hasznosította 1935-ben (2), cseppfolyós kéndioxid víztartalmának meghatározására.

Összetétel, reakciómechanizmus

Amint a reakcióegyenlet feltünteti, a jód redukciója megfordítható és ha a savkoncentráció 0,05%-ot elér, megindul a hidrogénjodid oxidációja. Hogy a reakció a kívánt irányban zavartalanul végbemenjen, gondoskodni kell a keletkező termékek megkötéséről. Erre a célra piridin használható, amely a HJ-al és a kénsavval addiciós vegyületeket képez. Piridin mellett szükséges metilalkohol alkalmazása is, amely a piridin addiciós vegyületeit oldatban tartja.

Végső fokon tehát a reagens a két hatókomponens — jód és kéndioxid — mellett piridint és metilalkoholt is tartalmaz.

A legújabb kutatások szerint (3) a Bunsen egyenletben megadott reakció piridin és metilalkohol jelenlétében alábbiak szerint két lépésben, egy molekula víz felhasználásával megy végbe:



1. ábra.

A második egyenletből megállapítható, hogy a metilalkoholnak — oldószer-hatáson kívül — igen fontos szerepe, hogy a reakciót vízre specifikussá tegye. Ha ugyanis metanol nem lenne jelen, a ciklikus piridin-kéntrioxid molekula vízzel reagálna és így a reagens hatóképessége kétszeresre nőne, de reagálhatna a metanol helyett más alkoholokkal, sőt valószínűleg egyéb aktív hidrogéntartalmú vegyületekkel is. Metilalkohol jelenlétében ilyen reakció lehetősége kizárt.

A reakcióegyenletnek megfelelően a reagenshez minimálisan a következő mennyiségek szükségesek:

1 mol jód,
1 mol kéndioxid,
3 mol piridin,
1 mol metanol.

A gyakorlatban a reagens összeállításához a jódon kívüli komponensekből nagyobb felesleget alkalmaznak. Így a tényleges mol-arány:

1 mol jód,
3 mol kéndioxid,
10 mol piridin,
50 mol metanol.

A metanol jelentősen nagyobb mennyiségét az a már említett tény indokolja, hogy a reakcióban részvétel mellett a keletkező addiciós vegyületek oldatban tartása is feladata.

A reagens komponenseinek előállítása

A megadott mol-arányok alapján 1 liter reagens elkészítéséhez alábbi mennyiségekre van szükség:

	g	ml	mol
jód	84,7	18	0,33
kéndioxid	64	45	1,0
piridin	265	270	3,3
metanol	530	667	16,5

Az egyes konponenseket a leggondosabban víztelenìteni kell, hogy a számított hatóértéket (0,33 mol H_2O) minél inkább meg lehessen közelíteni. A hatásos víztelenítés a reagens összeállításával kapcsolatos egyik legfőbb nehézség. Az irodalom (4) a víztelenitésre alábbi módszereket javasolja:

1. *Jód.* A kereskedelmi készítményt kétszeres szublimálásnak kell alávetni, először KJ-dal, majd CaO-dal keverve. A szublimált jódot foszforpentoxiddal töltött exszikkátorban kell tárolni.

2. *Kéndioxid.* Szárításra cc. H_2SO_4 alkalmazandó.

3. *Piridin.* Az irodalom kalciumhidrides kezelést, vagy benzolos azeotrop desztillálást javasol. Utóbbi esetben 69,3 C°-on a benzol-víz azeotrop 81,1 C°-on benzol, 92,3 C°-on piridin-víz azeotrop, végül 115,5 C°-on tiszta piridin desztillál át. Kalciumhid-

rid alkalmazása esetén a piridin több órán át kalciumhidrid felett tartandó, majd desztillálással elkülönítendő.

4. *Metanol.* Víztelenítésre frissen víztelenített $CuSO_4$ használható, mely felett a metanol több órán át tartandó, majd desztillálással elkülönítendő.

Jód és kéndioxid esetében a víztelenítést a megadott módszer szerint végeztük, a piridin és a metanol abszolutizálása azonban a javasolt eljárásoktól eltérően történt.

Piridin abszolutizálása

A technikai piridint ledesztilláltuk. A főpárlatot szemcsés KOH felett tartottuk, majd KOH-dal forraltuk és ledesztilláltuk. Az egyes műveleteket addig ismételtük, amíg desztilláláskor a kívánt forrpontot (115,5 C°) elértük. A kapott piridint barna üvegből készült automata büretában tároltuk, kevés szemcsés KOH felett. A büretát P_2O_5-os csővel zártuk le.

Metanol abszolutizálása

Technikai metanolt ledesztilláltunk: A főpárlatot literenként 0,5 g merkurikloriddal aktivált 5 g Al-porral forraltuk több órán át. Forralás után desztillálás következett. A desztillátumot ugyancsak automata büretában tároltuk, foszforpentoxidos zár alatt.

A reagens előállítása

Az irodalom a reagens előállítására 2 fő módszert ismertet:

1. Fischer szerint (4) a jódot piridinben oldják, az oldathoz hozzáadják a szükséges metanolt, majd kéndioxidot cseppfolyósítanak és ennek adott mennyiségét erős hűtés közben a piridines-metanolos jódoldathoz csepegtetik.

2. Wernimont és Hoppkinson (5) módszerének lényege, hogy a gázalakú kéndioxidot a piridin egy részében kondenzáltatja, ehhez hozzáadja a piridin megmaradt részét, melyben előzőleg a jódot feloldotta, illetve a metanolt elegyítette.

A Fischer-féle módszert nehézkesnek találtuk. A cseppfolyós kéndioxid ugyanis rendkívül érzékeny a levegő nedvességtartalmára és így piridinbe adagolása csak csepegtető tölcsérből, vagy más alkalmas módon történhet, miközben az egész rendszert —10 C° körüli hőmérsékletű hűtőkeverékkel kell körülvenni.

Célszerűbbnek mutatkozott. Wernimont és Hopkinson módszerének alkalmazása, alábbiak szerint módosítva:

Adott mennyiségű, hűtőkeverékkel körülvett piridinbe cc. kénsavon keresztülvezetett kéndioxid gázt vezettünk. A kéndioxid megkötött mennyiségét súlygyarapodás alapján ellenőriztük. A kéndioxidot tartalmazó piridin megfelelő mennyiségét keverés és vízhűtés közben a piridines-metanolos jódoldatban csepegtettük. A jódoldatot úgy készítettük, hogy a jódot piridinben oldottuk és a szükséges mennyiségű metanolt hozzáadtuk. A hűtés azért szükséges, mert a csekély mértékben jelenlevő víz hatására azonnal lejátszódó reakció hője, de méginkább a piridin-kéndioxid oldat hígítási hője miatt az esetleg fellépő helyi hőmérsékletemelkedés a reagensre káros lehet.

Az összeállított reagens foszforpentoxidos csővel ellátott automatabürettában tárolandó.

Titrálási módszerek

A titrálást a következőképpen hajtjuk végre: a vizsgálandó mintát csiszolt dugójú, levegőtől elzárt titráló lombikban valamilyen vízzel elegyedő abs. oldószerrel, legtöbbször abs. metanollal, rázogatjuk vagy keverjük. Az oldószerbe átment vizet direkt, vagy indirekt módszerrel titráljuk. Előbbi esetben a végpontot a jódot tartalmazó fölös reagens indikálja, utóbbi esetben a reagens feleslegben alkalmazzuk, majd ismert mennyiségű vizet tartalmazó metanolos oldattal a jódfelesleget megtitráljuk. Ebben az esetben a végpontot a jód színének eltűnése indikálja.

A végpont ilyen észlelése nem megbízható, nehezen reprodukálható, sötétszínű zavaros oldatok esetén pedig eleve nem alkalmazható.

Tapasztalatunk szerint a szabályos összetételű reagens esetében fenti titrálás nem használható, mert a jódtartalmú, ill. jódmentes oldatok színe között éles különbség nem mutakozott. Figyelemreméltó azonban, hogy olyan esetben, amikor a reagens összeállításához a megadottnál nagyobb kéndioxid mennyiséget használtunk, a végpont szemmel is nagyon jól észlelhető volt.

A végpont észlelésére sokkal nagyobb mértékben elterjedt az elektrometrikus meghatározás. Erre a célra Foulk és Bawden nullpont módszerét (6) használják. Ez abból áll, hogy a vizsgálandó oldatba két kis Pt elektródot merítünk, amelyeket egyenáramú feszültséget szolgáltató áramforrás sarkaihoz kapcsolunk. Az elektródokat igen kis (10—15 mV-os) feszültséggel töltjük fel. A titrálás kezdetekor a vizsgálandó oldat még vizet tartalmaz. Így a rendszeren áram nem haladhat át, mivel a víz ionjai a kis feszültség hatására nem képesek leválni. Amint a reagens az oldatba kerül, a direkt, illetve indirekt módszernek megfelelően a helyzet alábbiak szerint változik:

a) Direkt módszerben:

A titráló oldatba kerülő jód jodiddá redukálódik. A képződő jodid oxidációja a fennálló kis feszültség hatására már végbemenne, a H_2O ionok azonban még mindig megakadályozzák az áramvezetést. Amint a titrálás végpontját elérjük, a megmaradó jód a katódot reverzibilis jód elektróddá alakítja, és így lehetővé válik az anód és katód folyamat, ami áram felléptével jár. A létrejött áramot a cellával sorbakapcsolt mikroampéremérő jelzi. A mérő mutatójának kimozdulása a null állásból indikálja tehát a direkt titrálás végpontját.

b) Indirekt módszerben:

A vizsgálandó oldatot fölös reagenssel látjuk el. Így jodid és jód egyaránt jelen van, a mikroampèremérő tehát az előbb elmondottak alapján áramot jelez. A fölös jód-oldatot metanol-víz eleggyel titráljuk, míg a felesleges jód elfogy. Ekkor a katód ismét irreverzibilissé válik, az áram átfolyása megszűnik a cellán, a mérő mutatója nullára áll vissza.

Tehát a direkt titrálásban áram fellépte, a mikroampèremérő mutatójának kilengése a nullhelyzetből jelzi az ekvivalencia pontot. Ezzel szemben az indi-

rekt módszerben az ekvivalencia ponton az áram átfolyás megszűnik, tehát a mikroampèremérő mutatója null helyzetbe tér vissza.

A titráláshoz alábbi eszközök szükségesek:

a) *feszültségforrás:* egyenáramú áramforrás, akkumulátor ,vagy zsemlámpaelem„

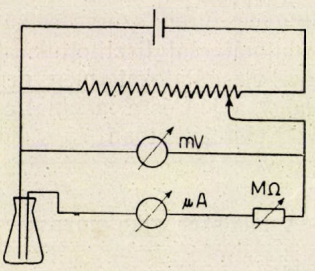
b) *potenciométer:* 100 000 Ohmos tolóellenállás, melyet úgy kell beállítani, hogy az áramforrás által szolgáltatott feszültségből a mérendő cellában 10—15 mV feszültségesés jöjjön létre.

c) *feszültségmérő műszer:* millivoltmérő, amellyel ellenőrizni lehet az említett 10—15 mV-os feszültségesést,

d) árammérő műszer: érzékeny mikroampèremérő,

e) előtét ellenállás: megohmos nagyságrendű ellenállás, a mikroampèremérő érzékenységének szabályozására.

Az elektromos kapcsolás vázlata:



2. ábra.

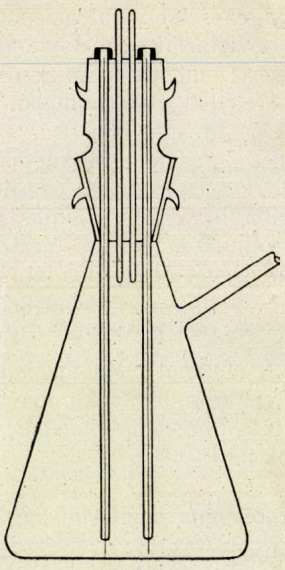
A titrálás végrehajtása

A vizsgálandó mintából olyan mennyiséget mérünk be, hogy a bennelevő víztartalom meghatározásához kb. 20—30 ml reagens fogyjon. Amennyiben a vizsgálandó minta nagy víztartalma miatt csak mg-nyi mennyiségeket lehetne bemérni, közvetlen bemérés helyett abszolút oldószerekkel hígított törzsoldatot készítünk és ennek aliquot részét vizsgáljuk.

A minta víztartalmát abszolut metanollal oldjuk ki. A metanolnak teljesen vízmentesnek kellene lennie, ami azonban gyakorlatilag megoldhatatlan feladat, mert ha sikerülne is teljesen vízmentes metanolt előállítani, az legalábbis a titráló lombik falán levő nedvességét felveszi. Ezért azt a megoldást alkalmaztuk, hogy előbb metanolt vittünk a titráló lombikba, vele a lombik falát körülöblítettük, majd a vizes metanolt a reagenssel az ekvivalenciapontig titráltuk. E teljesen vízmentesre titrált oldószerbe vittük be azután az extrahálandó mintát.

Az extrakció az egyes mintafajtákon eltérő módon hajtandó végre. Vannak minták, amiknek víztartalma néhány perc alatt átmegy a metanolba. Másokon ez hosszabb időt, esetleg órákat vesz igénybe. Rázogatással és esetleg melegítéssel az extrakció sebessége fokozható.

Titrálásra 250—300 ml-es Erlenmeyer-lombikot használtunk. A lombik csiszolt kupakkal van lezárva. A kupakba két hosszabb, a lombik aljáig nyúló és két rövidebb, közel a kupak aljáig érő üvegcső van beforrasztva. A két hosszabb cső végében vannak elhelyezve a kis Pt-tű elektródok, réz kivezetéssel. A két rövidebb cső a titráló oldatok bevezetésére szolgál. A lombik oldalt légzőcsonkkal van ellátva, amelyre kis P_2O_5-os csövet helyezünk el.



3. ábra.

A reagens, valamint az indirekt titráláshoz szükséges ismert víztartalmú víz-metanol elegy egy-egy automata bürettában tárol, amelyek a levegőtől szintén foszforpentoxidos csövekkel vannak elzárva; megtöltésük is foszforpentoxidos csövön keresztül történik. Kipróbáltuk a direkt és indirekt titrálási módszert. Azt találtuk, hogy az indirekt módszer gyorsabb, mint ezt egyébként az irodalom is említi. A direkt módszerrel a titrálás lassúsága mellett a végpont megállapítása is nehézkes, sőt gyakran problematikus, mivel az ekvivalenciapontban nem következik be ugrásszerűen a mikroampèremérő kilengése, hanem a titrálás előrehaladtával mind nagyobb és nagyobb áramintenzitás keletkezik, úgyhogy a végpont megállapítása teljesen szubjektív és így önkényes.

Az indirekt módszerben — mint már említettük — a reagenst feleslegben alkalmazzuk és a felesleget víz-metanol eleggyel titráljuk vissza. Az elegy víztartalmát úgy kell beállítanunk, hogy 1 ml kb. 1 ml reagenst fogyasszon. Természetesen a reagens és a víz metanol elegy egyenértékét meg kell állapítani.

A reagens faktorának meghatározása

Az irodalom (7) adott vízmennyiséget tartalmazó metanolt javasol faktorbeállításra, vagy jól definiált mennyiségű kristályvizet tartalmazó szilárd vegyületeket, legtöbbször anorganikus sókat, mint pl. 12,7% vizet tartalmazó kristályos ammóniumoxalátot.

Ezideig a víz-metanolos eleggyel történő faktor beállítással dolgoztunk. Az irodalomban igen hosszadalmas és körülményes eljárás található a faktorbeállítás végrehajtására. A faktorbeállítás körülményességét az okozza, hogy pontosan ismernünk kell azt a vizet, amit a reagenssel titrálva megmérünk. Ez a víz azonban nemcsak a metanolhoz hozzáadott vízből ered, hanem hozzászámítandó a metanol abszolutizálásakor megmaradó, valamint a titráló lombik faláról felvett vízmennyiség.

A faktor beállítására alábbi, viszonylag nem túl körülményes módszert alkalmaztuk: Az adszorbeált nedvességet kevés abs. metanollal rázogatva felvet-

tük, majd a reagenssel ekcivalenciapontig titráltunk. Ezután az ismert víztartalmú metanol-víz elegy ismert térfogatát vittük a lombikba. Ennek össz-víztartalma az abs. metanol eredeti víztartalmából (F_2) és abból a vízből tevődik össze, amit ismert és számított mennyiségben (F_1) a törzsoldat készítésekor adtunk az abs. metanolhoz. Ez az irodalom szerint kb. 15 g vizet jelentett volna literenként, amit azonban túlzott mértékűnek tartottunk és ezért a törzsoldatban alkalmazott víz mennyiségét kb. harmadára redukáltuk.

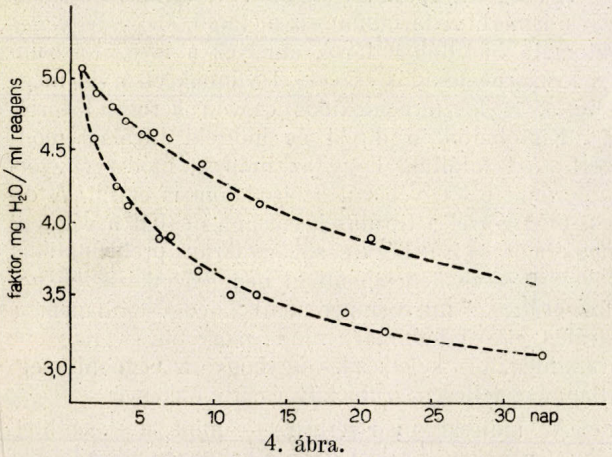
A reagens összes fogyása tehát két részből áll:

$$F = F_1 + F_2$$

F_2-t, tehát a metanol nem tökéletes abszolutizálásából eredő víztartalmát vakpróbával állapítottuk meg. A keresett F_1-t megkapjuk tehát, ha az összfogyásból kivonjuk az F_2-t.

A reagens bomlékonysága

Irodalmi adatok szerint (8) a reagens hatóértéke tárolás közben erősen változik, amint ezt alábbi diagramm is szemlélteti.



4. ábra.

A határozott időfüggvény miatt a reagens faktorát gyakran ellenőrizni kell.

Az általunk elkészített reagens a negyvenedik napon is ugyanolyan hatóértékűnek bizonyult, mint készítésekor. A nyolcvanadik napon a hatóértéket már nem tudtuk megállapítani, mert azt tapasztaltuk, hogy indirekt titráláskor a már nyilvánvalóan jódmentesített oldat áramvezetőképessége nem szűnt meg, a mikroampèremérő nem indikált árammentességet. A jelenség azzal magyarázható, hogy a reagens degradálódása közben valószínűleg redoxjellegű ionos termékek képződtek, melyek az áramvezetést jód távollétében is fenntartják, tehát a mérőműszer az indirekt titrálás esetében alaphelyzetébe egyáltalán nem tér vissza.

Az elhasznált reagens regenerálása

A reagens előállítási költsége a felhasznált anyagok drága ára miatt igen nagy. Ezért döntő jelentőségűnek tartjuk az elhasznált oldat regenerálását, különösen a módszer iparban való elterjedésének szempontjából.

Az irodalom regenerálásra vonatkozó kísérleteket nem közöl. A komponensek visszanyerésére alábbi eljárást próbáltuk ki:

A levegő nedvességétől elzárva tárolt, kevés vizet tartalmazó kimerült oldathoz számított mennyiségben szilárd KOH-ot adagoltunk. Ezzel a piridin-kénsav és piridin-hidrogénjodid addiciós termékeket elbontottuk és így a piridint szabaddá tettük. Egyben lehetővé vált a metanol elkülönítése is, mert megszüntettük azokat az addiciós vegyületeket, amelyeknek oldatban tartásához a metanolra szükség volt.

A szilárd KOH-dal lúgosított elegyből előbb a metanol, majd 100 C° körül a jelenlevő kevés víz, és a piridin egy része, végül a piridin főrésze desztillál le. A metanol, víz és piridin ledesztillálása után szilárd fázisként visszamarad a KOH felesleg, valamint a KOH-kénsav, KOH-HJ reakciójából keletkező K_2SO_4 és KJ. A desztillálás maradékaként még jelenlévő kátrányos folyadékot a szilárd maradékról leöntöttük, belőle a piridint vakuumban ledesztilláltuk, majd a sókeveréket csekély vízben oldottuk. Az oldatot kénsavval semlegesítettük, és nátriumnitritet adtunk hozzá. A kivált jódot üvegszűrőn szűrve elkülönítettük és közvetlenül szublimálással tisztítottuk.

Quantitatív vizsgálatokat még nem végeztünk, de valószínű, hogy a jód és a metanol csaknem teljesen, a piridin előreláthatóan 75% körüli mennyiségben nyerhető vissza.

A módszer alkalmazása

Vízmeghatározás

Vízmeghatározásra szolgáló vizsgálatok nagy változatosságot mutatnak. A legáltalánosabb módszerek a szárítás, desztillálás és az adszorpció.

A szárítás hibája, hogy víz mellett más illó anyagokat is mér, esetleg bomlást okoz, és a szárítótérben uralkodó nedvességi viszonyok miatt hatásfoka korlátozott.

A desztillációs módszer azon alapul, hogy a víz különböző szénhidrogénekkel vagy organikus haloidokkal azeotrop elegyeket képez. A leggyakrabban benzol, toluolt, xilolt, illetőleg széntetrakloridot használnak. Gyakori még alább összetett azeotropok felhasználása: benzol-etanol — 7,4% víz (forrpont: 64,9 C°); széntetraklorid-metilietilketon — 3% víz (forrpont 65,7 C°); széntetraklorid-etanol — 3,4% víz (forrpont 61,8 C°).

Abszorpcióra főleg magnéziumperklorátot (Dehidrite), kalciumszulfátot (Drierite), foszforpentoxidot, és kalciumkloridot használnak.

Szárításon, desztilláción és abszorpción kívül még igen sokféle módszer ismeretes és használatos víztartalom meghatározásra. Sok meghatározás fizikai tulajdonságok (fajsúly, elektromos vezetőképesség, refrakció, viszkózitás, dielektromos állandó stb.) mérésen alapul. Emellett igen nagy változatosságot mutatnak a vízmérésre alkalmas kémiai reakciók, mint az alábbi reakcióegyenletekből kitűnik.

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2 \quad (9)$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2 \quad (10)$$

$$CaH_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2 \quad (11)$$

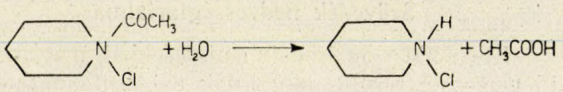
$$CH_3MgJ + H_2O \rightarrow CH_4 + MgJ(OH) \quad (12)$$

$$Mg_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3 \quad (13)$$

$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3 \quad (14)$$

$$C_{10}H_7O \cdot PCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow C_{10}H_7OP(OH)_2 + 2\,HCl$$
(α-naftoxi-diklorfoszfin)

$$C_{10}H_7POCl_2 + 2\,H_2O \rightarrow C_{10}H_7OP(OH)_2 + 2\,HCl \quad (15)$$
(α-naftil-diklorfoszfin)



(acetil-piridiniumklorid)



$(C_6H_5CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ C_6H_5COOH$
(benzoesav anhidrid) (16)

Amint a reakcióegyenletekből kitűnik, a vizsgált vízmennyiségre a keletkezett reakciótermékek egyikének vagy másikának mennyiségi meghatározásából lehet következtetni. A hidrogént, a metánt és az acetilént gazometrikusan, az ammóniát, sósavat, ecetsavat és benzoesavat titrálással, az alumíniumhidroxidot oxidként vizsgálják. Az acetilénre használható a rézacetilides kolorimetriás meghatározás is. Az acetilkloridos módszernél a keletkezett ecetsav titrálását zavaró, a reakcióban el nem használt acetilkloridot abs. alkohollal bontják.

A leírt módszerek sok esetben specifikusak, de legtöbbször a reakciók nemcsak vízzel játszódnak le és így egyrészt megbízhatóságuk, másrészt egyesek körülményessége akadályozza alkalmazásukat.

A vízmeghatározás Karl Fischer reagenssel ezzel szemben a legkülönbözőbb vegyületekre zavar nélkül alkalmazható. Így a legkülönbözőbb ipari termékek (olajok, élelmiszerek, szénhidrátok, lakkok, festékek, gyanták, robbantószerek stb.), valamint különböző savak, alkoholok, észterek, szénhidrogének, peroxidok, nitrogénvegyületek, kénvegyületek stb. víztartalma nagy pontossággal és viszonylag gyorsan meghatározható.

Több vegyület víztartalma közvetlenül nem titrálható, mert a vegyület maga is reagál a merő reagens komponenseivel, vagy oxidációs-redukciós reakcióban, vagy esetleg kondenzációval, amikor az ennek kapcsán létrejött vizet is mérnénk. Ilyen esetekben a vízmeghatározást módosított formában kell elvégezni. Módosított eljárás szükséges alábbi vegyületeknél:

1. aldehidek,
2. ketonok,
3. egyes aminok,
4. dimetilol karbamid,
5. hidrazin sók,
6. merkaptánok,
7. tiokarbamidok,
8. tiosavak.

Eddig még nem sikerült módosító eljárást találni aszkorbinsav, kinonok és peroxidok esetében.

Funkciós csoportok meghatározása

A reagens alkalmazása funkciós csoportok meghatározására azon alapszik, hogy valamely vízkilépéssel járó reakcióban keletkezett víz mennyiségét határozzák meg. Így a következő funkciós csoportokat lehet közvetve meghatározni:

alkoholos hidroxil
karboxil
savanhidrid
karbonil
amin
nitril
észter
peroxid.

Alkoholos hidroxil meghatározása: Az alkoholt jégecetben bórtrifluorid katalizátor jelenlétében észterifikálva adott idő multán kilépő vízmennyiséget megtitrálva lehet meghatározni.

Karboxil meghatározása: Szintén észterezési reakcióval, metanollal bórtrifluorid katalizátor jelenlétében a kilépő vizet titrálják.

Savanhidrid meghatározása: Feleslegben alkalmazott vizes hidrolizáló oldat feleslegének meghatározása alapján.

Karbonil csoport meghatározása: Hidroxilamin klórhidrátos kodenzáció során kilépő vízmennyiség meghatározásával.

Aminok meghatározása: Ecetsavanhidrid feleslegge acetilezve, majd az ecetsavanhidrid felesleget előbb leírt módon meghatározva.

Nitril meghatározása: Bórfluoridos savas hidrolizissel hidrolizáló reagens feleslegét mérjük vissza.

Észter meghatározása: Észter hidrolízise folytán keletkező alkohol meghatározása alapján.

Peroxidok meghatározása: Peroxidok redukciója alkohollá és az ezt követő alkoholos hidroxilok meghatározása alapján.

A reagenst eddig a következő esetekben alkalmaztuk:

Vízmeghatározás etilénglükolban:

Vegyület	Minta	Bemért anyagmennyiség	Reagens fogyasztás	Víztartalom g/l	Víztartalom %
Etilénglükol	I.	5,0 ml	14,1 ml	7,33	0,73
	II.	1,0 ml	31,0 ml	80,6	8,06
	III.	0,5 ml	34,3 ml	178,4	17,84

Üzemi laboratóriumban eddig hozzávetőleges értékeket kaptak különböző nehézkes, azeotrop-desztillációs módszerekkel (xilol, butanol). Ezek az értékek lényegesen kisebbeknek mutatkoztak a Karl Fischer reagenssel adódó értékeknél:

Vegyület	Minta	Százalékos víztartalom	
		üzemi desztillációs módszerrel	Fischer-reagenssel titrálva
Etilénglükol	I.	1 % alatt	0,73
	II.	5 % körül	8,06
	III.	0—15 % közt	17,84

Pamut nedvességtartalma

Eddig szárítást használtak meghatározás céljára. E művelet azonban hosszadalmas (5—7 óra), a hő hatására bekövetkező bomlások miatt pontatlan és ezenkívül az eredmény függvénye még a szárítás fo-

lyamán a szárítószekrényben kialakult egyensúlyi nedvességtartalomnak is. A Fischer-titrálással nyert értékek párhuzamos mintákon kevésbbé szórnak a szárításnál nyert értékeknél és utóbbiaknál minden esetben nagyobbak, mivel mérik azt a vízmennyiséget is, amely a pamutból a szárítás folyamán kialakult egyensúly miatt nem tudott eltávozni. A két úton kapott eredmény különbsége irodalmi adatok[17] alapján 0,2—0,9% vízmennyiség.

Anyag	Minta	Szárítás (105 C° 5 óra)	K. Fischer titrálás	Különbség
Pamut	I.	6,66%	6,53%	0,87%
	II.	6,40%	6,65%	0,25%

Irodalmi adatok szerint a reagens alkalmazható pamutok esetében, függetlenül attól, hogy a pamut nyers, főzött, irezett, fehérített, mercerezett, vagy vízhatlanított.

A meghatározásban analitikai mérlegen mért pamutot abszolút metanolba helyeznek és minimálisan 10 percnyi állás után teljes egészében, vagy a metanolos extrakt aliquot részét titrálják. Egyes kutatók szerint 10 perces extrakciós periódus után a nedvességtartalom a pamutból már átjut a metanolba. Hosszabb extrakciók utáni mérések maximálisan 0,1%-kal haladták túl a 10 perc utáni értéket.

A méréseket főzött, laza szálas pamuton végeztük 10—15 perces extrakciós idő után. A párhuzamos titrálás csak csekély szórást mutat:

Bemért pamut mennyisége	Reagens fogyasztás	Nedvességtartalom
1,344 g	30,5 ml	5,85%
1,210 g	27,5 ml	5,90%

E mérésekkel egyidőben ugyanazon pamutból 100 gr-ot a Kelenföldi Textilkombinát laboratóriumában a szokásos ipari módszerekkel kondicionáltak. A kondicionálással párhuzamosan szárítószekrényben 105 C°-on 4 órás szárítás útján szárított azonos pamutmintát titráltunk meg az el nem távozott egyensúlyi nedvesség meghatározására.

K. Fischer titrálás	Üzemi lab. kondicionálás	Szárítószekrényben szárítás (105 C°, 4 óra)	Szárított pamut egyensúlyi nedvességtartalma
5,87%	5,15%	4,97%	0,97%
különbség: 0,72%		összesen: 5,92%	

A táblázatból láthatóan a pamut szárítása után visszamaradt nedvesség és szárítási súlyveszteség összege gyakorlatilag megegyezik a légszáraz pamut közvetlen titrálásával nyert értékkel. Ezenkívül a kondicionálás után visszamaradt nedvességtartalom jól beleillik az irodalom által közölt értéksorozatba.

Szövedék nedvességtartalma

Ellentétben az irodalmi utalásokkal, melyek 10—15 perces extrakciós időt írnak elő, azt tapasztaltuk, hogy az extrakció lényegesen lassúbb folyamat szövedékek esetében:

10 perces extrakcióval kapott érték	30 perces extrakcióval kapott érték	Szárítószekrényben szárítva (105 C°, 4 óra)	Egyensúlyi nedvességtartalom titrálással
3,87%	6,07%	5,36%	0,90%
		összesen: 6,26%	

Vagyis még a 30 perces érték is kisebb a szárítással és száraz szövedék visszatitrálásával nyert értékek összegénél. Ez arra mutat, hogy szövedékek esetében mindenesetre hosszabb (3/4—1 órás) extrakciós periódus szükséges.

Dohányminták nedvességtartalma

Analitikai mérlegen mért mennyiségű, száraz leveles és vágott dohányt ekvivalencia pontig titrált, abszolut metanolba helyezve, 0,5 órás extrakciónak vetettünk alá. (10 perces extrakcióval kb 2%-os eltérés mutatkozott). Ugyanakkor párhuzamosan elvégeztük az eddig használt üzemi nedvességtartalom meghatározási módszert: szárítószekrényben 95 C°-on történő, 3 órás szárítás folytán beálló súlyveszteség mérését:

Anyag		Bemért mennyiség	Reagens-fogyasztás	Nedvesség-tartalom titrálással	Nedvesség-tartalom szárító-szekrényben
Dohány száraz barna	leveles	0,531 g	25,0 ml	12,28%	12,40%
	vágott	0,567 g	23,2 ml	10,63%	10,75%

Több titrálási érték egyezése alapján a táblázatból láthatóan a titrálással kapott értékek kisebbek a szárítási értékeknél. Ez megerősíteni látszik azt a feltevést, hogy a 95 C°-os szárításnál illékony anyagok vízgőzdesztillációval eltávozhatnak, esetleg különféle súlycsökkenésre vezető kondenzációs reakciók következhetnek be.

Nyers és száraz dohánylevelek fenti hőfokon 3 órás szárítás után nem mutatnak további nedvességtartalmat.

IRODALOM:

[1] *Bunsen* R.: Ann. *86,* 265—291 (1853).
[2] *Fischer K.:* Z. angew. Chem. *48,* 394—396 (1935).
[3] *Smith* D. M., *Bryant* W. M. D. és *Mitchell* J.: Am. Chem. Soc., *61,* 2407—12 (1939).
[4] *Fischer K.:* Angew. Chem. *48,* 394 (1935).
[5] *Wernimont* G. és *Hopkinson* F. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *15,* 272—4 (1943).
[6] Foulk C. W. és Bawden A. T.: Am. Chem. Soc. *48,* 2045—51 (1926).
[7] *Rennie* R. P. és *Monkman* J. L.: Canad. Chem. Process Ind. (1945) 366. *Mitchell* és *Smith:* Aquametry, 227. old. (1948).
[8] *Almy* E. G., *Griffin* W. C. és *Wilcox* C. S.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *12,* 392—96 (1940).

Keating J. F. és *Scott* W. M.: Dyestuff Reptr. *31,* (13) Proc. Am. Assoc. Textile Chem. Colorists, 308—10 (1942).

Aepli O. T. és *McCarter* W. S. W.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *17,* 316—17 (1945).

[9] *Graefe* E.: Petroleum *1,* 813—17 (1906).

[10] *Boller* W.: Chem. Ztg. *50,* 537—8 (1926).

Weawer E. R.: J. Am. Chem. Soc. *36,* 2462—8 (1914)

Vtorova E. J.: Sintet Kauchuk, *5,* 29—31 (1936).

[11] *Rosenbaum* C. K. és *Walton* J. H.: J. Am. Chem. Soc. *52,* 3568—73 (1930).

Notevarp O.: Z. anal. Chem. *80,* 21—56 (1930).

Elitsur A. G.: J. Gen. Chem. USSR. *10,* 1981—4 (1940) *14,* 924—34 (1944).

Perryman O. W.: Analyst, *70,* 45—47 (1945).

[12] *Larson* R. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *10,* 195—8 (1938).

[13] *Dietrich* K. R. és *Conrad* C.: Angew. Chem. *44,* 532—4 (1931).

Satalov V. P.: Sintet-Kauchuk, *5,* 31— (1936).

[14] *Roth* F. és *Schultz* A.: Brennstoff-Chem. *20,* 317 (1939).

[15] *Bell* R. P.: J. Chem. Soc. *1932,* 2903—5.

Lindler J. és *Zienert* G.: Mikrochemie ver. Microchim. Acta *31,* 254—62 (1943).

Lindner J. és *Zienert* G.: Mikrochemie ver. Microchim. Acta *31,* 254—62 (1943).

[16] *Ross* J.: J. Soc. Chem. Ind. *51,* 121—2 (1952).

[17] *Zimmermann* A.: Fette u. Seifen 46, 446—50 (1939).

Kérdés — felelet

A Magyar Kémikusok Lapja szerkesztőségéhez olvasóink számos esetben fordulnak azzal a kérdéssel, hogy egyes problémáik megoldásában kitől kaphatnak tanácsot. Ezért rendszeresítjük a jelen rovatunkat és minden ipari szempontból fontos kérdésre a megfelelő szakszerű választ olvasóinknak meg fogjuk adni. Amennyiben tehát olyan problémáik merülnek fel, amelyekre való nyilvános válaszadás indokolt, úgy kérdéseiket szerkesztőségünkhöz küldjék be.

Kérdés:

Fa tömegcikkek festésével kapcsolatban ismételten felvetődött elméleti és gyakorlati oldalról az alábbi kérdés:

Az eddig használt olajos bevonóanyagok (olajfestékek, olajlakkok) minimálisan 24 órás száradási ideje lecsökkenthető-e a fémek lakkozásánál már sok helyen alkalmazott infrasugaras beégetéssel az ott szokásos 10—15 percre?

Felelet:

A sugárzó energiával történő szárítás, v. i. az infrasugaras vagy magasfrekvenciás beégetés előnyösen speciális műgyanta alapú lakkoknál alkalmazható. Ezen ú. n. infralakkok filmképződése hő hatására végbemenő polikondenzáción alapul. Az olajos alapú bevonatok száradása a levegő oxigénjével történő kopolimerizációs folyamat. Ez lassú reakció, amit a hőmérsékletemelkedés gyorsít ugyan, de nem olyan mértékben, hogy az infraszárítás költséges berendezését és aránylag magas üzemköltségét indokolná. Még magasfrekvenciás szárítással sem lehet olajos anyagok esetében percekre csökkenteni a száradási időt.

Célszerűbb mérsékelt hőfokú, a fa anyagának nem ártó (gőz vagy más fűtéssel termelt) meleg levegőáramot, vagy pedig gyorsabban száradó szintetikus bevonóanyagokat alkalmazni, ahol a folyamatos üzem követelményeit kielégítő gyors porszárazság szobahőmérsékleten is elérhető. Infrabeégetés csak fémfelületen és különleges, ú. n. infraaktív bevonóanyagok felhasználásával célravezető.

Kérdés:

Gumioldatok készítéséhez milyen típusú oldógép a legmegfelelőbb?

Felelet:

Gumioldatokat általában háromféle oldógépben szokás készíteni:

a) Werner-Pfleiderer rendszerű oldó-dagasztóban,

b) Petzhold-rendszerű keverő-oldóban (Kreiselmischer),

c) karos keverő-oldógépben.

Ezek a berendezések az oldáshoz szükséges keverés céljaira befektethető mechanikai munka tekintetében térnek el egymástól és kétségtelen, hogy e tekintetben az első képes legtöbbet és a harmadik legkevesebbet nyujtani. Ennek folytán első pillanatra úgy látszik, hogy a WP típusú oldógép a legeredményesebb és ez tényleg így is van. Ha azonban a viszonyokat kissé alaposabban vizsgáljuk, kiderül, hogy az oldáskor nem az előduzzasztott gumi-benzin rendszerek homogenizálása a főfeladat, mely célra nem jöhetne más berendezés tekintetbe a WP mellett, hanem az ennél sokkal lassúbb folyamat a benzin bediffundálása a gumiba. Mivel pedig a teljes folyamat sebességét a leglassúbb részfolyamat határozza meg, ez esetben a diffúzió sebessége lesz a döntő. Így az oldógép leglényegesebb feladata a gumifelületnek mindig friss oldószerrel való összehozása, amihez a három típus bármelyike úgyszólván egyformán megfelelő. Ha tehát van, vagy hozzáférhető WP vagy Petzhold típusú oldó-keverő, úgy azt kell használni, de nem érdemes nagyobb nehézségek árán is ilyen oldógépek beszerzését erőszakolni a karos keverővel szemben, mert jelentős különbség az oldási idő tekintetében nem tapasztalható, az oldás minden esetben több mint félnapot vesz igénybe. Különösen figyelemmel kell lenni a kisebb, lassan oldódó csomókra, amelyek csak lassan tűnnek el, de amelyek a legtöbb iparban jelentékeny zavarok előidézői lehetnek. Ezek miatt célszerű a látszólag már teljesen feloldott anyagot még néhány órán keresztül a berendezésben járatni.

Műszaki szemle

A habenyvezés elmélete

A kauritenyvek bevezetése a faiparba az enyvezéstechnika új alapokra fektetését tette szükségessé. Eddig bőséges enyvrétegekkel ragasztottak, és az volt a nézet, hogy minnél több enyvet hordanak fel, annál erősebb kötés várható.

A kauritenyvnél ez a felfogás megdőlt, és bebizonyosodott, hogy jó eredményt csak úgy lehet elérni, ha elég viszkózus enyv oldatot egyenletes vékony rétegben hordanak fel a ragasztandó felületre. Itt nagy nehézséget jelentett az, hogy ha az enyv túl híg volt, a porózus falefelület beitta, ha pedig túl sűrű volt, nehezen lehetett megfelelő réteget előállítani.

Eleinte lisztszerű töltőanyagokkal próbálkoztak, ez azonban lerontotta az enyvezett felület vízállóságát.

Egyszerűen megoldható a kérdés, ha az enyvet levegővel habbá verik. A habenyv nem ivódik be a ragasztandó anyagba, erős és egyenletes kötést ad.

A habképző anyag az ismert emulgátorok bármelyike lehet. (Mersolat, amphoseife, stb.) Mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a fellépő térfogatnövekedés kb. 80% legyen. Ezt egy kb. 350—400 fordulat/perces a háztartási habverő elvén alapuló keverővel érik el. A habenyv felhasználása ugyanolyan elven történik, mint a rendes enyvezés, azzal a különbséggel, hogy gondosabb illesztéssel és a szokottnál valamivel magasabb 6,8 kg/cm² fölötti préselés szükséges.

Az eljárás szilárdsági stb. előnyén kívül gazdasági előnyöket is jelent: csökken a szükséges ragasztómennyisége, s ezáltal olcsóbbá lesz az eljárás, s a kapott ragasztás rugalmasabb, szívósabb.

A. Petz, Kunststoffe XLI. 1951. 8. 243.

Kénsav előállítása magnéziumszulfátból.

Régen ismeretes, hogy a magnéziumszulfát redukálószerek jelenlétében, vagy anélkül is 450—1200° C között bomlik. Újabb vizsgálatok szerint kevés reakcióképes szén jelenlétében gyakorlatilag a következő egyenlet szerint megy végbe a bomlás:

$$2\ MgSO_4 + C \rightarrow 2\ MgO + 2\ SO_2 + CO_2$$

1915—16-ban Griesheim Elektron kísérletezett az eljárással, mivel azonban a felhasznált kiserit klórtartalma zavart okozotte, valamint abban az időben a keletkezett magnéziumoxiddal nem tudtak semmit sem csinálni, a gyártást rövidesen abbahagyták.

Egészen más körülmények között adta ki a Német Demokratikus Köztársaság Tervhivatala ezen kérdés műszaki megoldására a megbízást. Az országban lévő káliumsó-feldolgozás melléktermékeként keletkező kiserit bőséges nyersanyagot szolgáltatott és a magnezit részére széleskörű felhasználási lehetőség kínálkozott.

Szerző munkacsoportjával együtt szakított azzal a felfogással, hogy a kérdés megoldása csakis forgókemencében történhet és a reakciót a kénsavgyártásban használatos emeletes pörkölőkemencében hajtotta végre. Ezáltal nemcsak a laboratóriumi kísérletek félüzemi megvalósítását oldotta meg, hanem megtalálta a lehetőséget a kérdés beruházás nélküli megoldásának. Jelenleg folyamatban van több német kénsavgyárnak ezen hazai alapanyag felhasználására való átállítása.

B. Schatzel, Chem. Techn. 1952, 114.

Egyesületi hírek

Egyesületünk újonnan megválasztott elnöksége június 24-én tartotta első ülését. A napirend első pontjaként foglalkozott az elnökség a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának határozatával. Az elnökség lelkes örömmel üdvözölte a határozatot, mint a Szovjetunió segítségének újabb tanújelét; majd intézkedéseket tett a határozat végrehajtása kapcsán az Egyesületre háruló feladatok végrehajtásának biztosítására.

Ezután az elnökség az Egyesület második félévi munkatervével foglalkozva, határozatokat hozott az üzemi kémikusoknak az egyesületi munkába való bevonásáról, az üzemek és az Egyesület kapcsolatainak szorosabbá fűzéséről. A MTESZ közgyűlésének nagyjelentőségű határozata nyomán az Egyesület elnöksége a társegyesületekkel való kooperáció kiszélesítésére hozott határozatot. Szükségesnek tartja továbbá az elnökség, hogy az Egyesület a kémikusokat már az egyetemen nyerje meg aktív tagjaiul. Foglalkozott az elnökség az Egyesület feladataival, a Mérnöktovábbképző Intézet munkájának társadalmi alátámasztásában.

A napirend harmadik pontjaként az elnökség valamennyi tagja konkrét munkát vállalt egy-egy egyesületi reszort irányításával és ellenőrzésével.

Preisich Miklós.

A Bánya- és Energiaügyi Minisztérium Szervetlen Vegyipari Főosztálya az Egyesület klóralkáli elektrolízissel foglalkozó munkabizottságát dícséretben részesítette. A dícséret kiemeli, hogy a szervetlen vegyipar szempontjából a végzett munka komoly jelentőséggel bir, és megállapítja, hogy ennek kidolgozásával a munkabizottság tagjai iparunk fejlesztésének jó szolgálatot tettek.

A munkabizottság vezetője: Radányi Géza, a Hydroxigén gyár főmérnöke.

A Magyar Kémikusok Egyesületének keretén belül működő polarográfiai szakcsoport július 11-én tartotta alakuló ülését. Az elnöki tisztet Proszt János professzor, a kémiai tudományok doktora látta el. Cieleszky Vilmos a szakcsoport vezetője ismertette a polarográfia helyzetét hazánkban, majd az 1952/53. évi munkaterv részletes megbeszélésére tért át. A szakcsoport a következőket vette tervbe:

Két hetes polarográfiai tanfolyam megtartását elméleti és gyakorlati oktatással, különös tekintettel a hazai ipar igényeire;

8—10 polarográfiai tárgyú ismeretterjesztő, illetve szakelőadás tartása hazai előadókkal;

A Heyrovský professzor vezetése alatt álló prágai Központi Polarográfiai Intézet (Ústřední Ústav Polarografický) egyik kutatója által megtartandó előadássorozat szervezése;

Egységes magyarnyelvű polarográfiai dokumentáció megszervezése.

A tanfolyamon történő részvétellel és a dokumentáció kérdésével kapcsolatban az Egyesület ismertető kérdőíveket fog szétküldeni.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (5839) — Felelős vezető: Radnóti Károly — Megjelenik: 1200 példányban.

DIA

DEUTSCHER INNEN- UND AUSSENHANDEL

Glas und Keramik

SZÁLLÍT MINDEN ORSZÁGBA

műszaki üvegárut
műszaki öblösüvegárut
laboratóriumi üvegeket
tűzálló üvegárut
laboratóriumi és műszaki porcelánt
épületkerámiát és egészségügyi kőedényárut
elektromos kerámiai cikkeket

TOVÁBBÁ

háztartási üvegárut
világítási üvegárut
ólomkristályt
Jena-i tűzálló üvegeket
háztartási porcelánárut
Meissen-i porcelánt
porcelán és kerámia díszműárukat

BERLIN NW 7., Luisenstrasse 61 Tel.: 42-52-56

(*Sürgönycím: DIAKERAMIK*)

Képviselve vagyunk:
a Plovdivi Nemzetközi Vásáron 1952. VIII. 31.—IX. 1.,
a Lipcsei Őszi Vásáron IX. 7.—17.

Üzemszervezési pályázat

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége és az ipari minisztériumok az alábbi pályázatokat hirdették meg az ipari vállalatok legfontosabb problémáinak megoldására:

1. *Az ipari vállalatok ütemes termelésének megszervezése.*

I. díj 5000 Ft, II. díj 2500 Ft, III. díj 1000 Ft.

2. *Ipari vállalatok termelési kapacitásának vizsgálata és tervezési módszere.*

I. díj 5000 Ft, II. díj 2500 Ft, III. díj 1000 Ft.

3. *A termelőeszközök kihasználásának fokozása az építőanyagiparban.*

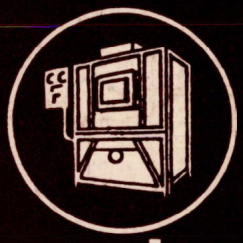
I. díj 3000 Ft, II. díj 2000 Ft.

Előnyben részesülnek azok a pályázatok, amelyek a szovjet tapasztalatok hazai alkalmazását dolgozzák fel, vagy a hazai vállalatok konkrét, bevált tapasztalatait feldolgozzák és általánosítják.

A pályázatok beküldésének határideje 1952 október 31.

Részletes felvilágosítást az Üzemi Tervgazdasági és Szervezési Tudományos Egyesület Titkársága ad, minden nap 12 órától este 7 óráig. Budapest, V. ker., Szalay-utca 4. szám. Telefon: 311—725.

Ára: 5·— Ft



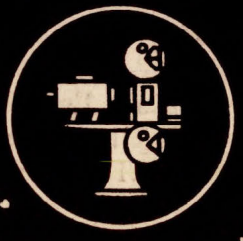
Elektromos kemencék



Szilitrudak



Szénkefék



Ivszenek

Siemens-Plania
Elektrotechnische A·G
Berlin-Lichtenberg

Magyar Kémikusok Lapja

10

MKL. VII. ÉVFOLYAM 10. SZÁM 289—320 OLDAL BUDAPEST, 1952. OKTÓBER

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. *Szabó Gergely:* A szerves vegyipar fejlesztésének irányai 289
2. *Honti György:* Nehézvegyipari üzemek energiagazdálkodása 300
3. *Hegedüs Tibor:* Az 1951. évi vegyészeti Sztálin-díjasok 306
4. *Sasvári Kálmán* és *Demjén Zoltán:* Magnézium katódájú elektronsokszorozó alkalmazása ultraibolya szinképvonalak erősségének mérésére 310
5. *Hidi Péter* és *Inzeltné, Gerber Edit dr.:* Megjegyzések a metilaminek és ammonia egymás melletti meghatározásához 316
6. Műszaki szemle 318
7. Egyesületi hírek 320

Содержание:

1. Г. Сабо: Направления развитии органической химической промышленности 289
2. Дь. Гонты: Экономия энергии на заводах тежелой промышленности 300
3. Т. Гегедюш: Химики оргажденные Сталинской премией в 1951ом году 306
4. К. Шашвари и З. Дэмьен: Применение электронумножителя с магниевым катодом при измерении интенсивности ультрафиолетовых спектральных линий 310
5. П. Гиды и Э. Гербер: Примечания к совместному определению метиламинов и аммиака 316
6. Технический обзор 318
7. Известия 320

Inhalt:

1. *Gregor Szabó:* Die Richtungen der Entwicklung der organisch-chemischen Industrie 289
2. *Georg Honti:* Energie-Wirtschaft der chemischen Schwerindustrie-Betriebe 300
3. *Tiberius Hegedüs:* Die mit Stalin-Preis ausgezeichneten Chemiker vom Jahre 1951. 306
4. *Koloman Sasvári* und *Zoltán Demjén:* Die Anwendung von Elektron-Vervielfachern mit Magnesium-Katoden zur Messung der Stärke von ultravioletten Spektrallinien 310
5. *Peter Hidi* und *Frau Inzelt*, geb. *Dr. Edith Gerber:* Bemerkungen zu der Nebeneinanderbestimmung von Methylaminen und Ammoniak . . 316
6. Technische Rundschau 318
7. Vereins-Nachrichten 320

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

VII. évfolyam, 10. szám. 1952. október 5.

Magyar Kémikusok Lapja

A szerves vegyipar fejlesztésének irányai*

SZABÓ GERGELY

Mielőtt ez igen széles és átfogó kérdés vizsgálatába kezdenénk, szeretném felhívni a mérnök kollégák figyelmét, hogy előadásomban nem kívánok egy-egy speciális terület közvetlen technológiai kérdéseivel foglalkozni — hiszen ilyen előadásokra minden szűkebb szakma területén az év folyamán a Mérnöki Továbbképző Intézet előadássorozatán belül sor kerül — hanem vizsgálódásaimat a nyersanyaghelyzet feltárására, a jelentkező szükségletek kimutatására, valamint az ezekből eredő következtetések levonására, majd a szükséges tennivalókra kívánom korlátozni. Célom az, hogy a szerves iparág legkülönbözőbb területein dolgozó mérnökök — amennyire lehetséges — egységes képet kapjanak a célból, hogy saját szűkebb munkaterületükön végzett munkájukat — lehetőség szerint — be tudják helyezni a fejlődés egységes menetébe, s ezen keresztül is még jobban lássák azokat az összefüggéseket, amelyek újabb erőt, lendületet adnak munkájuknak. Őszintén megmondom azt is, hogy előadásommal szeretném elérni, hogy a sokszor túlzottan egy irányba törekvő mérnökgeneráció szélesebb perspektíva birtokában jobban és tisztábban lássa azokat a területeket is, amelyek eddig Magyarországon elég kevéssé fejlettek, de amelyeknek kifejlesztését a szocializmus építése és a lehetőségeink nyersanyagvonalon parancsolóan előírják.

E néhány mondatot azért bocsátottam előre, hogy előadásom alapvető tendenciáját megvilágítsam, s egy esetleges vitának anyagot szolgáltassak.

Köztudomású mindnyájunk előtt, hogy hazánkban a felszabadulás előtt vegyiparunk igen fejletlen volt. Néhány nagyüzemen kívül az üzemek többsége külföldi nyersanyagokkal dolgozott, s ezen túlmenően külföldön gyártott anyagokat szerelt ki. Vegyiparunkban a gyógyszeripar és az ásványolajfeldolgozó iparágak voltak a legfejlettebbek. Még a felületes szemlélők előtt is világos, hogy a vegyipar ilyen irányú fejlődése Magyarország félgyarmati helyzetének volt egyenes következménye. Azok a szervetlen iparághoz tartozó nagy gyárak, melyek a felszabadulás előtt épültek, egyáltalán nem rendelkeztek hazai nyersanyagbázissal — kivétel a Péti Nitrogénművek — hanem a német vegyipar gyarmati nyulványai voltak. Röviden: ezt kaptuk mi örökségbe a kapitalizmustól. Hozzá kell ehhez még tennünk azt is, hogy e szűk vegyipar területileg is egészségtelenül két helyre volt összpontosítva: Budapestre és Veszprém-megyére.

Ha megvizsgáljuk azt, hogy a II. világháború alatt igen erősen megrongálódott vegyiparunkat hogyan fejlesztettük 1952-ig, megállapíthatjuk, — a 3 éves terv végszámait véve összehasonlítási alapul — az egész vegyipar 1952-ben több mint kétszeresére emelkedett. Ezen belül a szerves vegyipar termelése csaknem ötszörösére, a gyógyszeripar pedig csaknem háromszorosára fejlődött 1949-hez viszonyítva. Ha e számokat kissé közelebbről vizsgáljuk, akkor megállapítható, hogy a fejlődés üteme igen jelentős, de abszolut értékben a szerves vegyipar — annak ellenére, hogy jelentős hazai nyersanyagbázissal rendelkezik, — az összvegyipari termelésnek csak mintegy egytizenegyede, míg a gyógyszeripar egyötöde. Ez a néhány számadat, egyrészt utal jelentős fejlődésünkre, másrészt vegyiparunk elkövetkezendő feladataira is irányt mutat.

Hasonló eredményre jutunk akkor is, ha a nyersanyagbázis vizsgálatát elvégezzük. Megpróbálom felvázolni azokat a nyersanyaglehetőségeket, amelyek adva vannak, vagy megteremthetők hazánkban, s amelyek lehetővé teszik a szerves vegyipar eddig el nem képzelt hatalmas fejlesztését. Szeretném itt hangsúlyozni azt is, hogy a nyersanyaghelyzet feltárásánál már figyelembe vettem azokat a lehetőségeket is, amelyeket a szocializmus fejlődése, a népi demokráciák országainak szoros gazdasági együttműködése számunkra elérhetővé tesz. Hangsúlyozom ez utóbbi kérdést azért, hogy lássák mérnökeink azt, hogy a szocialista fejlődés nemcsak az anyagi erők összpontosítását teszi lehetővé, hanem kölcsönös alapon közelebb hozza egymáshoz egyes országok iparfejlesztési lehetőségeinek sokkal szélesebb alapon való kibontakozását is.

Az első ilyen — igen jelentősnek mondható — szerves vegyipari nyersanyagbázis hazánkban a *barnaszén*. Köztudomású az, hogy a felszabadulás előtt szénlepárló iparunk igen szűkkörű volt, annak ellenére, hogy ezen a területen volt lehetőség a fejlődésre. Ezt a lehetőséget a magyar vegyipar mind az első, de még inkább a második ötéves tervben alapvetően ki akarja használni. Igaz, hogy ezt a fejlődést más iparágak — elsősorban a kohászat — felfutása is parancsolóan előírja, azonban e szükségességből még csak jobban kidomborodik az, hogy ennek a nyersanyagbázisnak vegyipari kihasználását előtérbe helyezni helyes és szükséges. A kohászat szükségletei azt az irányelvet is meghatározzák, hogy alacsony vagy magas hőfokú lepárlást építsünk-e ki. Világos, hogy a kohókoksz-szükséglet egy részének biztosítása élesen meghatározza azt, hogy az elmúlt években a

* A Mérnöki Továbbképző Intézet keretében szeptember 9-én tartott előadás,

szénlepárlás területén való vélemény ingadozás után a magashőfokú lepárlás megvalósítását tűzzük ki célul. A szénlepárló ipar fejlesztésének kérdéseivel bővebben nem kívánok foglalkozni, hiszen a szerves kémikusokat elsősorban a lepárlás melléktermékei érdeklik. A szénlepárló üzemek egész sorának megvalósítása hatalmas mennyiségű kátrányt biztosít a szerves vegyipar számára. Ennek alapján lehetőség adódik arra, hogy az eddigiek sokszorosára fejlesszük bakelit típusú műanyagiparunkat, bizonyos meghatározott irányban fejlesszük szerves festékiparunkat s ezen túlmenőleg véglegesen hazai nyersanyagbázist adjunk felfejlődött szintétikus gyógyszeriparunknak is. A szénlepárlás termékei, a kátrány, a gázvizekből kinyerhető fenolok és homológjai tehát jelentős mértékben fognak nyersanyagot biztosítani a szerves vegyipar számára. A hazai barnaszén azonban más formában is — elgázosítással — jelentős nyersanyagbázist tud biztosítani a szerves vegyiparnak, alá akarom húzni a szerves nehéziparnak. A szintézisgáz kérdéséről előadásomnak egy másik helyén szeretnék majd néhány szót szólani.

A szerves vegyipar egy másik jelentős alapanyagbázisa a *földgáz*. Földgáz, eddigi kutatásaink eredményét ismertetve, nem túlságosan bőven áll rendelkezésünkre. Hogy mégis szerves vegyiparunk nyersanyagbázisaként megemlíthetjük, az annak az eredménye, hogy a szocializmust építő Román Népköztársasággal ezen területen igen nagy lehetőség adódik az együttműködésre. Ismeretes az, hogy a romániai földgáz vegyi hasznosítására létrejött a Romachim — a román-magyar vegyipari társaság — s ezzel egy új, szerves nehézvegyipar kifejlesztése vált lehetővé földgázbázison. Ugyanakkor meg kell azt is említenem, hogy a magyarországi jelenleg már feltárt földgázkincsek is nyersanyagul szolgálhatnak hasonló célra. A földgáz vegyipari alapanyagként való hasznosítására a magyar kutatók által kidolgozott eljárás biztosítva van. Ez eljárással — a parciális oxidációval — lehetővé válik, hogy a földgáz metánjából aránylag igen egyszerű úton, nem túlzottan nagy energia befektetéssel, acetilént, és szintézisgázt állítsunk elő Az acetilénbázis, köztudomású mindnyájunk előtt, igen széles lehetőséget biztosít a legkülönbözőbb szerves alapanyagok, műanyagok előállítására és egy olyan területet nyit meg fejlődésünk előtt, amelyre csak a szocializmus építése közben gondolhatunk — mint reális lehetőségre — legelőször. Igaz, felvetődhetik a kérdés: acetilénbázis megteremtésére más lehetőségek is vannak. Igy például a karbidbázis megteremtése s ezen keresztül az acetilén nyerése. Ha a kétféle acetilén előállítási lehetőséget kicsit közelebbről megvizsgáljuk, megállapíthatjuk, hogy a karbid-acetilén előállítása a parciális oxidáció hasonló termékéhez képest magyarországi viszonylatban sokkal kedvezőtlenebb. Ha csak az energiaszükségletet vizsgáljuk, már megállapítható, hogy a karbid-acetilén előállítása kb. négyszeres mennyiségű villamosenergiát igényel a a parciális oxidációhoz képest. Ez egymagában véve sem elhanyagolandó tétel. Ugyanakkor a metán parciális oxidációja acetilén mellett hatalmas mennyiségű szintézisgázt termel, amely lehetőséget ad az ismertebb vegyipari felhasználás — ammónia szintézis, kátrány, pakura hidrogénezés — mellett más szervesvegyipari hasznosításra is. Ez a lehetőség a Fischer—Tropsch-szintézis megvalósítása. E kérdés bonyolult ágairól, lehetőségeiről nem kívánok beszélni, hiszen köztudomású, hogy e területen a lehetőségek száma szinte korlátlan, hiszen a katalizátor-összetétel, a nyomás, a hőfok függvényeiként a legkülönbözőbb irányba vezethető a szintézisgáz felhasználása. Ez óriási és még korántsem befejezett terület egy irányával szeretnék foglalkozni szovjet irodalmi adatok alapján, amely terület úgy hiszem bennünket, a szerves vegyipar alapanyagainak előállításánál elsősorban érdekelhet. A Fischer—Tropsch-szintézisnek ez az ága az oxigéntartalmú termékek és szénhidrogének szintézise.

A szintézisgáz ilyen irányú felhasználásának első lépései még az I. világháború előtti időre nyúlnak vissza. Bebizonyosodott ugyanis, hogy a szintézisgázból nagy nyomáson cérium, króm, kóbalt, mangán, molibdén, osmium, palládium és más fémek, vagy ezek oxidjainak, illetve vegyületeinek jelenlétében, oxigéntartalmú vegyületek képződnek. A folyamat 360—420° C között 120—150 atm. nyomáson játszódik le. E folyamatban szintén pozitív szerepük van a fémkarbidoknak és a katalizátorok szelektív hatása lúgos kezelésre megnövekszik. E reakció termékei folyékony és gázalakú szénhidrogének. A folyékony termék két rétegből áll: a felső réteg szénhidrogéneket tartalmaz, az alsó oxigéntartalmú terméket, melyek között alkoholok, aldehidek, ketonok, savak stb. vannak. Az 1920-as években végzett kísérletek bebizonyították, hogy magas nyomáson szintézisgázból főleg oxigéntartalmú vegyületek képződnek, megfelelő katalizátorok alkalmazásával és szénhidrogének csak igen kis mértékben. Igy pl. az 1 : 2 arányú $CO:H_2$ összetételű szintézisgázból K_2CO_3-al kezelt vasreszelékeken 100—150 atm-án 400—450 C-fokon főleg oxigéntartalmú vegyületek képződnek, s a szénhidrogének mennyisége alig 2 százaléknyi. A lúg befolyása igen számottevő volt a vasreszelék katalitikus aktivitására, ezért tanulmányozták a K, Na, Li, Rb, Cs, Ba, Ca, Sr hidroxidok aktivizáló hatását, s leghatásosabbnak a Cs(OH) mutatkozott, amikor is főleg alkohol-tartalmú anyagokat nyertek. A nyomás csökkentése leszállítja az oxigén-tartalmú termékek mennyiségét, a hőfok emelése viszont kedvező ezek keletkezésénél. A magas nyomáson és hőfokon kapott anyag 2,5% szénhidrogént, 25% aldehidet, 4% éterféleséget, 29% alkoholféleséget, s ezen kívül ketonokat és savakat adott. Ez a szintézis nagyiparilag még nem valósult meg, mert a termékeket nem tudták eléggé egységesíteni s így nem gazdaságos. E szintézisnél tapasztaltakat azonban felhasználták a metanol és a magasabb alkoholok szintézisénél. Világos, hogy e szintéziságban a legnagyobb érdeklődésre a mi számunkra is az alkoholszintézis számíthat. Bebizonyították további kísérletekkel, hogy vaskatalizátorokon 14 atm-án, 190—225 C-fokon 10—30% oxigéntartalmú vegyület képződött, és speciális vaskatalizátorok alkalmazásával, melyek bizonyos mennyiségű Al_2O_3-t és K_2O-t tartalmaztak, 50% alkohol keletkezett. Ezen adatoknak az alapján dolgozták ki az alkoholnyerés folyamatát. Az alkohol-nyerésre ily módon alacsony hőfok, magas nyomás, magas H_2-tartalmú szintézisgáz, rövid kontaktidő és okvetlenül lúgtartalmú katalizátor szükséges. Néhány szóval azért foglalkoztam

e kérdéssel, mert a továbbiakban meglátjuk, hogy milyen óriási jelentőségű nyersanyag számunkra az alkohol, s a szerves vegyipar fejlődésével csak igen nehezen és sok esetben csak igen drágán biztosítható a nagymértékben megnövekedett alkoholszükséglet.

A földgáz tehát mind az acetilénkémia, mind a szintézisgázból megvalósítható vegyianyagok tekintetében igen jelentős nyersanyagbázisként szerepel és már a közeljövőben igen jelentős mértékben meg fogja változtatni a szerves vegyiparunk jelenlegi arculatát. Persze nemcsak abban a vonatkozásban lesz jelentős ez a változás, hogy egy sor alapanyag termelését teszi lehetővé, hanem abban a vonatkozásban is, hogy a kisipari, sokszor csak megnagyobbított lombik szerves vegyiparunkat új utakra vezeti, s ezzel megteremtjük a katalitikus szerves nehézvegyipar első bázisát, amely ez időben még nem is látható következményekkel jár vegyiparunk továbbfejlesztésére.

A szerves vegyiparnak egy harmadik bázisát a nyersolajfeldolgozás — pontosabban a krakkolás — képezi. Olyan országokban, ahol az ásványolajfeldolgozás óriási méreteket ölt, ott ez a nyersanyagforrás igen jelentős. A jövőben kiépítendő krakküzemek gázait hasznosítani kívánjuk, mégpedig magasabb alkoholok előállítására.

A szerves vegyipar komoly bázisaként kell megemlítenünk a mezőgazdasági termékeket és hulladékokat. Közismert, hogy szesziparunk ma alapvetően mezőgazdasági termékek bázisán nyugszik. Fentebb azt is említettem, hogy a jövő problémáink közül egyik döntő kérdésként jelentkezik az alkohol biztosítása vegyiparunknak. Ugyanakkor mindjárt leszögezhetjük, hogy azon az úton, amelyen jelenleg járunk az alkohol előállításánál, nem mehetünk tovább veszélytelenül, mert így végeredményben olyan mezőgazdasági termékeket dolgozunk fel szesszé, amelyeket egyéb célra igen hasznosan fordíthatnánk. A Szovjetunió tapasztalatai azt mutatják, hogy amennyire lehetséges, más úton kell biztosítanunk a szükséges alkoholt. Nézzük meg, hogy milyen lehetőségek adódnak számunkra e téren? Itt van mindjárt az előbb említett krakkgáz-etilén. Ezt azonban más célra kell felhasználnunk, sokkal gazdaságosabban, mint az alkohol előállítására. A szintén fentemlített acetilénkémiai ág megteremtése lehetőséget ad a szintetikus alkohol gyártására. Ezt a lehetőséget is ki kívánjuk használni. Nem jelentéktelen alkohol-forrást jelentenek a mezőgazdasági hulladékok. Ezekből a hulladékokból, melyek nagy mennyiségben rendelkezésre is állanak, kell biztosítanunk a hiányzó alkoholmennyiségeket. Mindjárt szeretném aláhúzni, hogy a hidrolizises szesz sok tekintetben drágább és jelentősen nagyobb beruházást megkövetelő eljárást, azonban megvan a nyersanyagforrás, s így ki is kell azt használnunk. Szeretném e kérdés tárgyalásánál aláhúzni, hogy a mezőgazdasági hulladék hidrolizis alkohol mellett egy másik fontos anyagot is szolgáltat a szerves vegyipar számára, mégpedig a furfurolt. Emellett jelentős mennyiségű takarmányélesztőt lehet melléktermékként nyerni, s ez a fejlődő állattenyésztésnél nem megvetendő. Az alkohol termelésnek új útjaként okvetlenül folytatni kell vizsgálatainkat a szintézisgáz szerves vegyipari felhasználásával kapcsolatosan elmondott módszerekkel is. Azt hiszem, mindannyiunk előtt világos, hogy az alkohol probléma megoldása óriási jelentőségű és a fejlett szerves vegyipar halaszthatatlan feladatként állítja elénk e kérdéssel való foglalkozást. A mezőgazdaság más területén is jelent kiindulási alapot a szerves ipar részére. Hogy csak a legjelentősebbel foglalkozzak, ez a szalmacellulóz előállítása, mind a papíripari, mind a viscosa s ezen keresztül műrost gyártására. Kétségtelenül ez a nyersanyag nagy mennyiségben rendelkezésünkre áll, s az sem kétséges, hogy hazai textiliparunkat jelentős százalékban el tudjuk látni nyersanyaggal. Ugyancsak nem megvetendő nyersanyagmennyiséget tud és kell biztosítania a mezőgazdaságnak a gyógyszeripar számára a gyógynövénykultúra fokozottabb termesztésével, illetve a begyűjtés alaposabb, körültekintőbb megszervezésével. Ma már a digitalis, az anyarozs, hogy csak a legfontosabbakat említsem, nagy népgazdasági értékű termékeknek válnak forrásaivá. Okvetlenül meg kell említenem, mint olyan bázis, melyet a mezőgazdaság szolgáltat, a növényi olajokat is. Ezen a téren persze nem állnak korlátlan lehetőségek rendelkezésünkre.

Röviden ezekben kívántam összefoglalni a magyarországi szerves vegyipar számára mutatkozó nyersanyagforrásokat. Természetesen az egyes területek kérdéseit csak érinteni tudtam, hiszen ennek az előadásnak nem lehet részletes ismertetése, csupán a tájékoztatás a célja.

Most arról kell néhány szóval beszélnünk, hogy milyen kívánságokkal is lép fel a gyors ütemben fejlődő népgazdaságunk a szerves vegyiparral szemben. E téren sem kívánok teljességre törekedni, s csupán a legfontosabb problémákat fogom érinteni.

Egyik legfontosabb követelmény a korszerű műanyagipar megteremtése. Jól ismerik mindannyian kormányunk határozatát e kérdéssel kapcsolatban. Igen nehéz volna felsorolni azokat a területeket, ahol a műanyagok különböző fajtáit egy iparilag fejlett ország felhasználja. Elsősorban természetesen itt azokra a területekre kell gondolnunk, ahol a műanyagokkal színesfémeket tudunk nélkülözhetővé tenni. Mondanom sem kell, hogy a műanyagipar megteremtésének feladata, ha egyik legszebb, de legnehezebb feladatunk is. Magyarországon jelenleg szinte alig van műanyagipar. De nemcsak a volumenek korlátozottak, hanem igen korlátozott a műanyagféleségek választéka is. Bátran állíthatjuk, hogy az elkövetkezendő években e területen úttörő munkát kell végeznünk, hogy végre tudjuk hajtani pártunk és kormányunk határozatát. E határozat végrehajtásának előfeltételeként biztosítanunk kell a megfelelő káderek kinevelését, elsősorban mérnöki és technikusi szinten. Azt hiszem ez a feladat nem a legegyszerűbbek közül való.

A műanyagipar területén elsősorban hatalmas mértékben fejlesztenünk kell a fenol-formaldehid típusú gyanták gyártását. E területen igen jelentős mértékben kibővülnek nyersanyagforrásaink s ezzel lehetővé válik e feladat megoldása. Itt fokozottan törekednünk kell a különböző célokra használható típusok gyártásának bevezetésére, hogy a bakelitféleségeket a mainál sokkal szélesebb területen tudjuk eredményesen felhasználni. A típusok kiszélesítésén kívül itt még az is igen fontos feladatunk, hogy tovább fejlesszük a műanyagfeldolgozási technikánkat, hogy

a legyártott présporokból elsősorban ne gombot, poharat, hanem technikai anyagokat, csapágyat, fogaskerekeket stb. tudjunk előállítani. Meg kell növelnünk e típusú műanyagok ragasztóanyagként való felhasználását a faiparban is.

A műanyagipar új ágaként nagyüzemi technológiával meg akarjuk teremteni a vinil-típusú műanyagok gyártását. E műanyagot acetilénbázison építjük ki, s egyik legjelentősebb terméke lesz a földgázbázison megteremtendő vegyipari kombinátnak. Talán egyik műanyagtípusnak sincs olyan széles felhasználási területe, mint éppen a vinil-típusúaknak és azok keverék-polimerizátumainak. Hogy csak a legfontosabbakat említsem, ezek az anyagok igen jelentősek a vegyipari gépgyártás vonalán is. Kiváló sav és lúgálló tulajdonságuk bizonyos hőfokhatárok között lehetővé teszi, hogy tartályokat béleljenek vele, hogy csöveknek, vagy csőbéléseknek használják. A gépiparban izolálóanyagként, diafragma, dializáló membránként, tömítésekként használhatók. De ezen kívül csaknem valamennyi iparág hasznosítani tudja: a műbőripar, a lakkfestékipar, az elektromosipar, papíripar, textilipar, az üvegipar, a csomagolás-technika, sőt a gyógyszeripar is jelentős célokra tudja felhasználni. Azt hiszem bátran megállapíthatjuk, hogy a vinil-típusú műanyagok megjelenése forradalmasítani fogja egy sor területen az életünket, ugyanúgy, ahogy ezt Németországban láthatjuk. A gyártás megtervezése, a szükséges műszaki káderek képzése mellett alapvető fontosságú feladatunk itt a feldogozástechnika széles területen való kidolgozása, hogy a kezünkben lévő kincset majd a leggazdaságosabban tudjuk felhasználni.

Igen nagy jelentőségű helyet kell elfoglalnia műanyagiparunk fejlesztésében a lakkipari műgyanta-szükséglet biztosításának. Már az ötéves terv kezdetén, igen jelentős sikereket értünk el ezen a téren, mert több tíz vagon míniumnak megfelelő ólommennyiséget takarítottunk meg műgyantába ágyazott bauxitvörös-lakk alkalmazásával. S nem mulaszthatom el ezt az alkalmat sem, hogy ki ne hangsúlyozzam, milyen óriási jelentősége van a korrózió elleni védelemnek. E szempontból elsőrendű fontosságú a lakkipari műgyanták termelésének a lehetőségekhez mérten legnagyobbfokú kiterjesztése. Milliárdos nagyságrendű lehet az a kár évente, amely nemzetgazdaságunkat sujtja, ha nem követ el mindent a korrózió elleni védelem területén.

Nagy jelentőségű műanyagiparunk fejlesztésében a polistirol, a metilmetakrilát hazai gyártásának megvalósítása. Nem akarok itt foglalkozni a kisebb mennyiségben szükségelt, de rendkívül fontos célokat szolgáló műanyagféleségekkel, de ezek közül mégis ki kell emelnem egyet: a szilikon-féleségeket. E műanyag gyártásának megvalósítása nemcsak abból a szempontból jelentős, hogy egy kitűnő tulajdonságú műanyag-csoporthoz jut népgazdaságunk, hanem azért is, mert mondhatni első terméke lesz a szilicium láncú vegyületeknek s ilyen ipar megteremtése lehetővé teszi e vegyületcsoport tudományos kutatásán kívül a gyakorlatban való alkalmazását is.

Említésre méltó helyet kell, hogy elfoglaljon a magyar műanyagipar kifejlesztésében az úgynevezett szuperpoliamidok hazai gyártásának megvalósítása is Ezek az anyagok jelentős szerepet töltenek be a textilipari, gumiipari és más szükségletek kielégítése terén. Nem kétséges az sem, hogy a hazai gyártás nyersanyagbázisa akár fenol, akár furfurol területén biztosítható.

Ezeknek a gyártmányoknak felemlítésével próbáltam meghatározni azt az irányvonalat, amelyet műanyagiparunk fejlesztésében követnünk kell. Természetesen ezeknek az új technológiáknak megteremtése nem lenne olyan rövid idő alatt megvalósítható, mint ahogy ezt izmosodó szerves vegyiparunk meg akarja teremteni, ha nem támaszkodhatnak olyan fejlett műanyagipari országokra, mint a Szovjetunió, mint a Német Demokratikus Köztársaság, s egy-két népi demokratikus ország. E műanyagprogramm megvalósításával az egy főre eső műanyagfogyasztás a jelenlegi tízszeresére fog felugrani s alapvető hiányosságokat fogunk felszámolni .

Másik alapvetően fontos feladata szerves vegyiparunknak, melyet a népgazdaság egyéb ágainak fejlődése is megkövetel: szintetikus kaucsukiparunk megteremtése. Az egyre növekvő járműgyártás, de a gépipar többi területe is parancsolóan írja elő a probléma minél előbbi megoldását. Mondanom sem kell, hogy ez a kérdés egy sor más feladat megoldását is kitűzte, hogy csak egyet említsek, a kordselyem előállításának nem éppen egyszerű problémáját. A nyersanyaghelyzet ismertetésénél kitértem arra, hogy milyen nagyjelentőségű szerves vegyiparunk fejlesztésénél az alkoholgyártás kérdése. Ott megpróbáltam körvonalazni azokat a lehetőségeket, melyek a mi adott körülményeink mellett megvalósíthatók. Műgumi iparunkat a fentebb említett alkohol-bázison kívánjuk megteremteni. Ez is új eddig szinte ismeretlen technológia megvalósítását jelenti nálunk s ehhez képest egy sor nehézséget is felvet. A Szovjetunió baráti segítségével azonban képesek leszünk ezeket a nehézségeket megoldani. A műgumi-gyár létesítésével kapcsolatban egy fontos kérdésre szeretném ráirányítani a figyelmet, amely kérdésnek megoldása célszerű és fontos, s egy sor szerves vegyipari terméknek gyártását fogja lehetővé tenni. E probléma lényege abban van, hogy a butadién előállításánál sok más telítetlen szénhidrogén is keletkezik, s ezeket okvetlenül hasznosítanunk kell már csak azért is, hogy minél gazdaságosabbá tudjuk tenni a szintetikus, kaucsukgyártást, de azért is, hogy jelentős mennyiségű szerves termékekhez jussunk. Ezen a téren bőven van teendője néhány kutatóintézetünknek, s okvetlenül szükséges, hogy közös erővel kidolgozzák a probléma megoldását. Ezen túlmenően megoldásra vár a szintétikus kaucsukgyártással kapcsolatosan jónéhány ehhez szükséges organikus preparátum gyártásának megvalósítása is. Szintétikus kaucsukgyártásunk lehetővé fogja tenni, hogy a nyersgumi-behozatalunk csökkentése mellett kielégítsük a nagyléptékben fejlődő magyar ipar gumiszükségletét. Azt hiszem igen döntő bizonyítéka annak, hogy jó úton haladunk az ipar megteremtésénél az, hogy a Szovjetunió ötödik ötéves tervének szintén egyik főfeladata a szintetikus kaucsukipar jelentős továbbfejlesztése.

A szerves vegyipar fejlesztési irányelvei között elsősorban kellett volna megemlítenem azokat a fel-

adatokat, amelyeknek megoldása a szerves nehézvegyipar megteremtését célozza. Itt elsősorban a földgáz-kombinát kérdéséhez kell visszatérnünk. Említettem azt, hogy metán parciális oxidációjával jelentős mennyiségű acetilént tudunk előállítani. Az acetilénkémia megteremtése viszont lehetővé teszi a legfontosabb szerves vegyipari alapanyagok gyártását, amelyeknek legtöbbjét ma import útján fedezzük. Igen nagy mennyiségben fogunk ott előállítani a már említett vinil-alapú műanyagokon kívül ecetsavat, ecetsavanhidridet, acetont, etilalkoholt, metilalkoholt, különböző klórozott oldószereket, mely anyagok biztosítani fogják az organikus vegyipar nagyfokú továbbfejlesztését. Ezen technológiák megteremtésénél már a legmodernebb katalitikus eljárások megvalósítását vettük figyelembe s ezzel egészen új útra tereljük a vegyipar ezen ágának fejlődését.

A fentebb vázolt műanyagipari fejlődés parancsolóan megköveteli egy sor más területnek a fejlesztését is. Így elsősorban a lágyítószerek gyártását kell jelentős mértékben növelnünk, hogy a műanyagfeldolgozáshoz ezt biztosíthassuk. Hazai nyersanyagbázisunk lehetőséget ad arra, hogy ezt a feladatot maradéktalanul megoldhassuk. Elsősorban a dibutilftalát gyártás nagymértékű felfutásával kell számolnunk. A hazai kokszolóművek megépítése lehetővé fogja tenni a ftalsavanhidrid gyártását. A krakküzem gázaiból előállított butanollal kívánjuk fedezni e területen jelentkező szükségletünket. Itt azonban még meg kell vizsgálnunk további lehetőségek feltárását is, mert a fentemlített módon korántsem látszik kielégítettnek az ország butanol szükséglete. A nagy lágyítószükséglet parancsolóan írja elő azt is, hogy újból vizsgálat tárgyává tegyük a trikrezilfoszfát gyártását. Ezen túlmenően okvetlenül szükséges lesz megvizsgálni másfajta lágyítószerek gyártásának lehetőségét is.

Igen komoly feladatot ró a szerves vegyiparra a már említett korrózió elleni védelem is nemcsak a lakkipari műgyanták vonalán, hanem az oldószerek és észterek gyártásánál is. Az úgynevezett nemes oldószerek egyre növekvő mennyiségét, a választék bővítését kell fejlesztésünkben előirányoznunk. Ugyancsak oldószerekkel kell ellátnia az organikus vegyiparnak a gázvíztisztításnál alkalmazandó ú. n. fenoszolván berendezéseket. Mindez azt követeli meg, hogy észteriparunkat a jelenleginek sokszorosára kell fejlesztenünk. Ugyanakkor mégegyszer alá kell húznom, hogy e célok elérése érdekében többszörösére kell emelnünk a magasabb alkoholok gyártását.

Igen komoly feladatot ró a szerves vegyiparra a mezőgazdaság növényvédőszerekkel való ellátásának szükségessége is. Az agrotechnika magasabb fokon való alkalmazása, a magasabb terméshozamok elérése parancsolólag előírja, hogy a jelenlegi növényvédőszer gyártását megsokszorozzuk, ugyanakkor gondoskodjunk újfajta szerek gyártásáról. Különösen fontos ez a kérdés abban a perspektívában, hogy hazánkban fokozottan rátérnek új növénykultúrák meghonosítására, pl. gyapot, rizs. Ezen új növények védelme új és új feladatokat ró a vegyiparra. Ugyanakkor a rézhiány miatt át kell térnünk már régen bevezetett kulturák ápolásánál is új szerek alkalmazására. A DDT, a HCH, a paration, a higosán, a fuklazin növényvédőszereken kívül meg kell valósítanunk a Szovjetunióban már jól bevált szerek hazai gyártását, amennyire azt hazai nyersanyagbázisunk csak megengedi. Távolabbi perspektívában szem előtt kell tartanunk olyan anyagok gyártását is, mint a gyomirtószerek, hogy mezőgazdaságunk terméshozamának emeléséhez a vegyipar is kellőképpen hozzájárulhasson.

Nagy feladatot ró a vegyiparra a textilipar. E feladat többrétű. Ezek közül elsősorban a textilfestékek gyártásának problémájával kívánunk foglalkozni. Köztudomású, hogy Magyarországon 1946-ban gyártották az első charge textilfestékeket. Ez a gyártási ág valamelyest kifejlődött, különösen a kénesfestékek vonalán. Megindult az ötéves tervben tervezett Veszprémmegyei Festékgyár. Egyidőben elég szépen alakult festékipari exportunk is, ez azonban a színskála hiányossága, valamint egyéb országok jelentős textilfestékipari kapacitása, de minőségi bajok miatt egyre inkább akadozik. Nekünk csak egyes festékfajtákban kell festékiparunkat fejlesztenünk, hogy ezzel elejét vegyük felesleges beruházásoknak. Nyersanyagbázisunk sem látszik elegendőnek egy minden irányban kifejlesztett festékipar számára. Emellett azt is nyiltan meg kell mondanunk, hogy festékiparunk bővítésénél szükségesnek tartjuk programmunk egyeztetését a baráti népi demokráciákkal. Festékiparunk megteremtésénél elsősorban azt kell figyelembe vennünk, hogy ezen iparág életrehívása kapcsán erős intermedier ipart valósítsunk meg, amely el tudja látni olcsó közbenső termékekkel gyógyszeriparunkat éppenúgy, mint ipari segédanyaggyárainkat. Mint semilyen területen, úgy ezen a területen sem szabad a mindenáron való önellátásra törekedni, különösen akkor, ha a gyártáshoz külföldi nyersanyagokat kell importálni. Viszont okvetlenül célul kell kitűznünk, hogy meglévő hasonló típusú iparunknak alapot teremtsünk és legalább részben ellássuk a hazai textilipar festékszükségletét. Különösen fontos szerepet játszik a szerves vegyipar területén a naftolok és bázisok, valamint az indanthren festékek gyártásának kifejlesztése.

Egyre inkább növekvő feladatot ró a szerves iparra a textil- és a bőripar segédanyagszükségletének ellátása. Itt arra kell törekednünk, hogy minél előbb és minél teljesebb mértékben hazai nyersanyagbázisra helyezzük ezt az iparágat, természetesen a megengedhető mértékig. Feltétlenül fel kell számolnunk az e területen uralkodó zűrzavart és meg kell szüntetni egy sor olyan gyártmánynak az előállítását, amelynek csak a konkurrencia világában volt jelentősége. Ezt az eddig elmulasztott feladatot a legsürgősebben meg kell oldanunk.

A textilipar komoly követelményeket támaszt nyersanyagellátás vonatkozásában is vegyiparunkkal szemben. A nyersanyaghelyzet ismertetésénél rámutattam már arra, hogy a mezőgazdaság egyes termékeit nyersanyagul tudjuk felhasználni. Így a szalma felhasználásával olyan fontos anyagokat tudunk nyerni, mint a műrost, vagy másik oldalon a papír. Ennek a lehetőségnek kihasználására okvetlenül súlyt kell helyeznünk, mert köztudomású, hogy erdőkben szegény ország vagyunk, s így ezekből a mezőgazdasági termékekből kell biztosítanunk cellulóz-szükség-

letünket. Ez is egy új iparág megteremtését kívánja meg, s a hazai cellulóze előállítása lehetővé fogja tenni a viscos-műrost ipar megfelelő leegyszerűsítését, s modern technológia alkalmazását. Ez iparág nemcsak a textilipart juttatja komoly mennyiségű és minőségű nyersanyaghoz, hanem tovább szélesíti a hidrolizises alkohol előállításánál említett furfurol bázisunkat és lehetővé teszi jelentős mennyiségű takarmányélesztő gyártását. Itt szeretnék néhány szóval foglalkozni a furfurol-problémával. Meg kell mondani őszintén, hogy a jelentkező alapanyagok közül éppen a furfurol az, amellyel ezidőszerint még nincsenek kialakulva komoly terveink, pedig úgy az alkohol, mint a szalmacellulóze gyártásnál jelentős mennyiségben fog ez a termék rendelkezésünkre állani. Vannak ugyan területek, ahol a furfurol felhasználása lehetséges, pl. ásványolajiparban oldószerként, vagy különleges műanyagféleségeknél komponensként. Okvetlenül el kell azt is érnünk, hogy a szuperpoliamidok előállításánál a furfurolt tudjuk nyersanyagként felhasználni. Ha mindezeket a területeket figyelembe is vesszük, akkor sem tudtuk még a keletkező furfurolnak csak egy csekély hányadát hasznosítani. Itt is szeretném felhívni hallgatóim figyelmét arra, hogy foglalkozzanak e kérdés megoldásával, mert ez igen fontos gazdasági problémánk a szerves vegyipar területén.

Ezekben kívántam röviden, vázlatosan ismertetni a szerves vegyiparunk fejlesztésének irányelveit. Mondanom sem kell, hogy az egész területet nem taglaltam előadásomban, hiszen itt nem törekedhetünk teljességre, csak a fővonások felrajzolására. Egy bizonyos, hogy a jelenleg rendelkezésre álló, vagy a fejlesztés során hozzáférhető nyersanyagok felhasználására törekszünk, s ezzel olyan hiányt kívánunk pótolni Magyarországon, amelyet minden vegyész csak üdvözölhet. Az elkövetkező időben — első ötéves tervünk végén, a második ötéves tervünk folyamán — hatalmas erőfeszítéseket fogunk kifejteni, hogy kialakítsuk a modern, nagyipari méretű, főleg hazai bázison nyugvó szerves nehézvegyipart.

Itt szeretnék még azzal a kérdéssel foglalkozni, hogy ahol csak lehetséges, a Szovjetunió tapasztalatai nyomán a szerves vegyipar megteremtésénél a kombinátszisztémát kívánjuk érvényre juttatni. A kombinát szisztéma hatalmas lehetőségeket ad a modern technika vívmányainak kialakulására. Elsősorban lehetőséget ad arra, hogy a legkisebb anyagmozgatással egy üzemen belül eljuthassunk a nyersanyagtól a végtermékek egész soráig s ezeknek kombinációjáig. Lehetőséget ad arra, hogy a leggazdaságosabb megoldásokat választhatjuk az energiaforrások kihasználásánál, aminek jelentőségét, azt hiszem, nem kell külön hangsúlyoznom. Lehetőséget ad arra, hogy szakkádereinknek egy-egy kombinátban a lehető legszélesebb, de ugyanakkor szervesen összefüggő proplémák megoldását adjuk fel, s ezzel hatalmas lehetőség nyíljék számukra a továbbfejlődés vonalán. A kombinát-szisztéma mindig kiinduló forrás a továbbfejlesztés lehetőségének. Hogy csak egy példát említsek meg, pl. az acetilén-kémia területén bizonyára nem fogunk megállani azon a fokon, amelyet a földgázkombinát rövid ismertetésénél említettem. A kombinát-szisztéma lehetőséget ad arra is, hogy a melléktermékeket, hulladékokat a leggazdaságosabban fel tudjuk használni. De ezeken túlmenően a kombinát szisztéma nagy rugalmasságot is biztosít a különböző gyártmányokban. Nem kétséges, hogy a jövő útja ebbe az irányba vezet.

A szerves vegyipar legfőbb fejlesztési irányelveinek ismertetése után szeretnék röviden szólani a gyógyszeripar fejlesztésének irányelveiről. Mielőtt a téma taglalását megkezdeném, ismertetem, hogy hol áll jelenleg gyógyszeriparunk, hogy így a jelenlegi helyzetből tudjunk kiindulni s ezen túlmenően a szükségletek feltárásával határozhassam meg a továbbfejlődés útját.

Mint előadásom bevezető részében említettem, a felszabadulás előtt a magyar vegyiparból csak a gyógyszeripar és az ásványolajfeldolgozó ipar volt némileg fejlett. Meg kell azonban azt is állapítanunk, hogy gyógyszeriparunk ezidőben csak igen csekély mértékben gyártott idehaza gyógyszeralapanyagokat — különösen áll ez a megállapítás a szintetikus gyógyszeriparra — inkább külföldről importált közbenső termékeket, sőt alapanyagokat, s idehaza döntő mértékben csak ezek kiszerelése történt meg. Helytelen lenne azonban azt állítani, hogy minden vonatkozásban ez volt a helyzet, mert csaknem minden régebbi gyógyszergyárunk néhány cikket idehaza is szintetizált, s meg volt a gyógynövény és állati szervek feldolgozásának jelentős része is. Azonban újra hangsúlyozom, a domináló szerepet a gyógyszerkiszerelés vitte. A gyógyszeriparnak sajátos helyzete szinte törvényszerűen megköveteli — a kapitalizmus körülményei között — hogy az iparosodás első fázisaiban a vegyipar területén a gyógyszergyártás fejlődjék ki. A gyógyszeripar megteremtéséhez nem szükséges nagy beruházás, s ezen túlmenően az egyik legnagyobb hasznothajtó iparág. Jelentős szerepet játszik az is, hogy a gyógyszeripar gépeinek többsége minden különösebb átalakítás nélkül alkalmazható egész sor anyag gyártására, s ez a kapitalizmus idején igen kedvező volt a konkurrencia-harcban a kereslet és kínálat ingadozásának kiküszöbölésénél. A felszabadulás, sőt pontosabban mondva, a gyógyszeripar államosítása után jelentős változáson ment át gyógyszeriparunk is. A kiszerelő iparból egyre inkább gyártó iparrá alakult át, s ma azt hiszem megállapíthatjuk, hogy ez iparágra már nem a kiszerelés, hanem az alapanyaggyártás döntően jellemző. Az alapgyógyszerek csaknem mindegyikét idehaza állítjuk elő, s ha az iparban importról beszélünk, akkor nem alapanyag-, hanem néhány nyersanyagimportot kell ezalatt értenünk. Ez az import is, mint már fentebb említettem, néhány év alatt teljesen, helyesebben mondva — csaknem teljesen ki fog küszöbölődni. Ugyanakkor meg kell azt is állapítanunk, hogy a gyógyszeralapanyag gyártásra átállt gyógyszeripar egy egész sor vonatkozásban kénytelen sokszor nem túlzottan gazdaságos munkát végezni. Egy-két problémát megemlítek olyan területről, amely föltétlenül a műszaki értelmiség érdeklődésére számottarthat. A textilfestékgyártás taglalásánál megemlítettem, hogy Magyarországon mondhatni hiányzik az intermedier ipar. Ezt a hiányzó szerepet ma a gyógyszeripar tölti be, mégpedig olyan formán, hogy a legegyszerűbb alapanyagból kiindulva készíti az összes közbenső fázisokat a legbonyolultabb szintézisekig. Persze ezt a munkát a

jövőben is el kell végeznie, azonban azzal a különbséggel, hogy a nagy mennyiségben szükségelt intermediereket más gyáraktól kell megkapnia. Ezt az állításomat nemcsak gazdaságossági tényezők támasztják alá, hanem az is, hogy a baráti államokkal folytatott tárgyalások eredményeképpen a gyógyszeripar vonalán is a gyártmányok számának csökkentésével növekednie kell azok mennyiségének. Így lehetővé fog válni, hogy alapintermediereket nagy mennyiségben, gazdaságosan tudjunk előállítani. A másik tényező, mely gyógyszeriparunk gazdaságosságát befolyásolja, az, hogy rengeteg gyártmány miatt keveset tudnak műszakiaink a már bevezetett gyártmányok racionalizálásával foglalkozni. Azokon a területeken, ahol a kényszer ereje racionalizálásra késztetett bennünket, a mi gyógyszeripari mérnökeink tiszteletreméltó lelkiismeretességgel és hozzá kell tennem, — s ez szintén nem megvetendő — komoly önköltségcsökkentéssel járó gyártásracionalizálásokat hajtottak végre. Hogy csak néhány példát említsek meg, amelyek ilyen vonatkozásban a legnagyobb értékűek, az Ultraseptyl gyártásánál, vagy a papaverin gyártásánál óriási mértékben növelték a rentabilitást. Ha a gyártásracionalizálásnak olyan szerepe lenne, mint mondjuk az új cikkek bevezetésének, mérnökeink gondolatvilágában, akkor ma már sokkal gazdaságosabban tudnánk gyártani s ez hatalmas importmegtakarításokat eredményezne anyagvonalon, s ezt az összeget gépimportvonalon lehetne hasznosítani, ami lényegesen meggyorsítaná fejlődésünket. Alapvetően fontos célul kell tehát a jövőre nézve kitűznünk a gyógyszeriparban a gyártásracionalizálás kérdésének minél eredményesebb megoldását.

Az a fejlődés, amelyet a gyógyszeripar a felszabadulás óta azáltal tett meg, hogy kiszerelő iparból alapanyaggyártó iparrá fejlődött, azt tette szükségessé, hogy a legfontosabb cikkek hazai gyártását megszervezzük. Ez a fejlődés azután magával hozza egy olyan irányzat kifejlődését, hogy most már minden cikket csak Magyarországon szabad és kell előállítani. Lehet, hogy ezt a kérdést igen élesen exponálom, azonban ennek is megvan a maga indító oka. Az új gyártmányok bevezetését mi mindig nagy örömmel üdvözöltük, ha azok a népegészségügy szempontjából elengedhetetlenek. De egy új cikket csak azért bevezetni, hogy idehaza magasabb önköltséggel gyártsuk importanyagokból, mintha ezt baráti államokból szereznénk készen be, nem valami észszerű dolog. Természetesen helyes ez a tendencia olyan viszonylatban, amikor azt célozza, hogy kapitalista országoktól való függőségünket számoljuk fel. De a minden gyártmány lekopírozásának veszélye főleg nem is gazdaságossági kérdés, hanem azt jelenti, hogy jelentős erőt fecsérelünk el olyan gyógyszerek kutatására, amelyek már kurrens cikkek. Nekünk arra kell törekednünk, hogy minél több hatásos, új gyógyszerrel jelentkezhessünk és biztosítsuk ezzel is a jelenleg szép gyógyszerexportunkon kívül a népegészség védelmének fokozását. Kutatásunknak tehát arra kell irányulnia, hogy a gyártásracionalizálás mellett, új, hatásos, eredeti magyar gyógyszereket állítson elő, amellett, hogy a legjelentősebb, népegészségügy szempontjából döntő cikkeknél, mint pl. az Izonicid, vagy Threomycin, megvalósítsuk a külföldi gyógyszerek hazai gyártását is. Ahhoz, hogy ezt a kutatási, illetve gyártási elvet maradéktalanul megvalósíthassuk, okvetlenül szükséges a Gyógyszeripari Kutató Intézet farmakológiai osztályának jelentős megerősítése, valamint a megfelelő egyetemi intézetekkel a legszorosabb együttműködés biztosítása. Nem kétséges, hogy ennek a szép feladatnak elvégzéséhez —, ha valamely területen, akkor főleg gyógyszeripar területén okvetlenül — rendelkezünk a szükséges káderekkel.

Ezután a néhány alapgondolat leszögezése után szeretnék néhány szóval megemlékezni azokról a feladatokról, illetve azokról az irányokról, amelyek felé gyógyszeriparunk fejlesztésénél okvetlenül haladnunk kell.

Elsősorban ki kell emelnem az antibiotikumok területén lévő feladatainkat. Nagy örömmel kell bejelentenem, hogy az ötéves tervünk első új gyógyszergyárában megindult az antibiotikum-gyártás. Ezen a téren tehát megtettük volna az első, a kezdeti, de a legnehezebb lépést. A jövőben sokkal nagyobb ütemben kell ezen az úton haladnunk és meg kell valósítanunk a legfontosabb további antibiotikumok hazai gyártását. A további antibiotikum-kutatások megkezdése előtt orvosainkon van a sor, hogy irányt szabjanak gyakorlati vizsgálataikkal a gyógyszeripar kutatóinak. Egy pillanatra sem lehet azonban vitás, hogy e területen nem gyöngíteni, hanem fokozni kell előrehaladásunkat és fokozni kell a kutatás ütemét, de ki is kell e területet terjesztenünk.

Gyógyszeriparunk továbbfejlesztésének egy másik alapvetően fontos iránya, hogy a gyógynövényekből állítsunk elő minél hatásosabb, korszerűbb gyógyszereket. E területen rendelkezünk is a legalapvetőbb nyersanyag lehetőségekkel, s tisztán szervezés és a fontosság bebizonyításának kérdése, hogy jónéhány fontos gyógynövény termesztését kiszélesítsük. Egyes esetekben pedig megfelelő árpolitikával, felvilágosító munkával meg lehet szervezni a vadon termő gyógynövények begyűjtését. Okvetlenül fokoznunk kell a morfinalkaloidák gyártását is. Ugyanezt mondhatom el az organotherápiás készítményekről, ahol szintén alapvető feladatunk, hogy a rendelkezésre álló nyersanyagot minél gazdaságosabban használjuk ki. Igen jelentősek feladataink egyéb természetes anyagokból való gyógyszerek előállítása terén. Nem kétséges ugyanis, hogy a fejlődés azt mutatja, ezek az anyagok bizonyultak a leghatásosabbaknak és a legkevésbbé toxikusoknak. A szterinvázas gyógyszerek szintézise terén nagy lemaradást kell bepótolnunk.

Az itt felsorolt gyógyszerféleségekkel kapcsolatban szeretném felhívni gyógyszervegyészeink figyelmét arra, hogy igyekezzenek a természetes anyagok gyártásánál, kutatásánál minél nagyobb tisztasági fokot elérni, hogy a ballasztanyagokat, melyek sok esetben toxikusak, vagy a hatásos anyag gyógyító erejét csökkentik, le lehessen választani. Ugyanakkor véleményem szerint törekedni kell arra, hogy olyan esetekben, amikor az gazdaságos, megvalósítsuk a természetes hatóanyagok szintézisét.

E gondolatcsoporttal kapcsolatban még egy kérdést szeretnék felvetni, amelyet egy-két eklatáns eset ébresztett fel bennem. Ez a kérdés pedig az, hogy a természetes gyógyanyagok tisztításával, kémiai át-

dolgozásával kapcsolatban egy-két igen hatásos gyógyanyagot sikerült előállítanunk. Ennek az irányzatnak különösen szép gyakorlati példáját tapasztaltam a Kőbányai Gyógyszerárugyárban, s meggyőződésem, hogy nekünk ezen az úton rohamléptekkel kell tovább haladnunk. Hasonló módszerrel sikerült előállítani új morfinféleségeket, melyek nemcsak gazdaságossági vonatkozásban jelentenek eredményeket, hanem gyógyászati vonatkozásban is hatásosságuknál fogva rendkívül jelentősek. Röviden szólva: a természetes gyógyszereket ne csak kész termékeknek, hanem kiindulási nyersanyagoknak is tekintsük.

A szintetikus gyógyszeriparban elsőrendű fontosságú feladatunk, hogy a vitamin készítmények gyártását minél gazdaságosabban megvalósítsuk. Azonkívül foglalkozni kell a természetes alapanyagok továbbfeldolgozásával, a szterinvázas vegyületek szintetikus előállításával, illetve átalakításával. Ismét hangsúlyozni kívánom, hogy a továbbiakban foglalkozni kell a nagyhatású, esetleg kapitalista országokban már megvalósított szintetikus gyógyszerek hazai gyártásának megvalósításával, de elsősorban új gyógyszerek termelésére kell törekedni.

A gyógyszeripar helyes fejlesztésének biztosítása érdekében igen sürgősen ki kell küszöbölnünk munkánkból egy alapvető hiányosságot, mégpedig azt, hogy nem kap az ipar kellő útmutatást a gyógyszergyártást illetően az orvosoktól, a Magyar Tudományos Akadémiától. Végeredményben ezen a területen nem arról van szó, hogy nem rendelkezünk megfelelő szakemberekkel, tudósokkal, akik kellő irányba terelhetnék ipari fejlődésünket, hanem inkább az a helyzet, hogy nem gondoskodtunk megfelelő szervezet létrehozásáról, működtetéséről, pedig ez komoly hátrányt jelent gyógyszeriparunk fejlődésében.

Ha a valósággal szembenézünk, azt kell megállapítanunk, hogy gyógyszeriparunk, de kutatásunk is bizonyos mértékben spontánul fejlődött és fejlődik. Nincsenek megfelelő irányelveink. E hiányon a Magyar Tudományos Akadémiának az Egészségügyi Minisztériummal karöltve sürgősen segítenie kell, hogy a spontán fejlődés helyébe amennyire lehetséges, tudományosan megalapozott, orvostudományilag alátámasztott tervszerű fejlődés lépjen. Ennek a tervszerű fejlődésnek bizonyos fokú megvalósítását céloztam azzal a megjegyzésemmel, hogy a kutató intézetben meg kell sürgősen valósítani a farmakológiai kutatásokat, mégpedig nemcsak egy gyógyszer előállítása után utólagos felhasználási utasítások kidolgozására, hanem a szerves vegyületek egész sorának előzetes kipróbálása céljából. Ha ezt a hiányt pótolni fogjuk, márpedig az élet ezt parancsolóan előírja, akkor egy ilyen előadás keretében a gyógyszeripar perspektivikus feladatainak célkitűzéseinél az előadónak sokkal könnyebb dolga lesz, mint nekem, főleg azonban tudományosan sokkal inkább megindokolt célokat tud kitűzni, s nem kell arra szorítkoznia, hogy az életben felmerült néhány példából vonjon le következtetéseket.

Összegezve a gyógyszeripar fejlesztéséről elmondottakat: ezen a területen arra kell törekednünk, hogy olyan gyógyszereket gyártsunk dolgozó népünk egészségvédelme érdekében, amelyekkel meg tudjuk előzni a veszedelmes népbetegségeket, illetve le tudjuk azokat küzdeni. Emellett igyekeznünk kell az egyre fejlődő iparunkkal kapcsolatban az ipari megbetegedéseket meggátló gyógyszerek gyártásának bevezetésére. A gyógyszeriparnak biztosítania kell az állattenyésztés fejlesztéséhez, a veszedelmes fertőző betegségek megelőzéséhez, illetve leküzdéséhez szükséges gyógyszereket. Nem mellékes szempont gyógyszeriparunk fejlesztésénél a jelenlegi exportvolumen további kiszélesítése sem.

A gyógyszeriparral kapcsolatban még egy igen fontos kérdésről szeretnék megemlékezni. Ez pedig a gyógyszeripari technológia fejlesztésének, modernizálásának kérdése. Mindannyiunk előtt világos, s talán még a gyógyszeripar mérnökei is elismerik, hogy technológia szempontjából igen elmaradott ez az iparágunk. Nyugodtan mondhatjuk, hogy ezen a területen a lombikkémia uralkodik duplikátorokban és autoklávokban. Sok esetben a technológiának ez a fajtája indokolt is, és ezért kritikát mondani nem is volna helyes. Ezek az esetek azok, amikor igen kis mennyiségekben gyártunk fontos gyógyszereket, vagy az eljárás olyan bonyolult, hogy más megoldás nem látszik egyszerűen megvalósíthatónak. Vannak azonban olyan gyógyszerkészítményeink, ahol tonnaszámra végezzük a gyártást havonként. Ezekben az esetekben indokolt volna — legalább is a lehetséges fázisokban — a katalitikus, modern gyártás bevezetése. Arra szeretném felhívni mérnökeink figyelmét, hogy ezek megvalósítására valamennyi új gyártmány kutatásánál és bevezetésénél gondoljanak. A modern katalitikus eljárást nemcsak gazdaságossági tényezők indokolják, hanem sok esetben apparatív nehézségek is. Célunk itt is az legyen, mint a szervesvegyiparban: duplikátorok helyett csövet alkalmazzunk. A fejlődésnek ez az iránya azért is helyes és sürgető, mert a fent vázolt szervesvegyipari fejlődés — bármilyen tiltakozást váltson is ki — azt követeli meg, hogy a gyógyszeripar műszaki erőiből az elkövetkezendő években — ha átmenetileg is — átcsoportosításokat hajtsunk végre a szervesvegyipar egyéb területeire. Azt hiszem, hogy vegyiparunk fejlesztését minden vegyészmérnök helyesnek tartja, szükségesnek tartja nemcsak szakmai meggondolásokból, hanem a szocializmus építése szempontjából is. Szükséges az, hogy e nagy feladatok megvalósításához oda nyuljunk segítségért, ahol a legnagyobb erőink vannak. Természetesen ezzel nem azt akarom mondani, hogy az elkövetkezendő időben csökkenteni akarjuk a gyógyszeripar erejét szakemberek vonatkozásában, ellenkezőleg, számszerint is növelni kívánjuk a gyógyszeripar szakembereinek számát; csupán arra céloztam, hogy egy-egy nagy szerves létesítmény megvalósításánál bizton számítani akarunk fejlett gyógyszeriparunk szakembereire. Ezért fokozottan foglalkozni kell a gyógyszeriparba került fiatal mérnökök nevelésével, olyan perspektívát kell nyitniok a tapasztalt üzemi szakembereknek előttük, hogy ne a mult kényszeredett képét, hanem a jövő távlatát lássák maguk előtt; ne a duplikátor-autokláv sokszor — bocsánat a kifejezésért — kézműves iparát, hanem a modern, katalitikus, folyamatos gyártást megvalósító nagyipart. Én azt remélem, hogy a szerves vegyipar egyéb ágainak fejlődése elő fogja segíteni ezt a fejlődést a gyógyszeriparban is, mint ahogy a gyógyszeripar kémiai tapasztalatai ma is megállapítható termé-

kenyítő hatást gyakorolnak a szerves vegyipar egyéb területeire.

Szerves vegyiparunk fejlesztésével kapcsolatosan meg kell emlékeznem egy igen fontos területről — a finomvegyszergyártásról. Ez az ágazat, amely egyké éve van kifejlődőben Magyarországon, igen nagyjelentőségű mind a hazai finomvegyszerellátás szempontjából, mind exportszempontból. Fejlesztését éppen ezért fokoznunk kell. Ez iparág felfutásánál okvetlenül számításba kell vennünk a szükségleteket, hogy e terület se spontánul, hanem tervszerűen fejlődjék. Ez iparág fejlesztésénél okvetlenül fontos követelmény, hogy állandó jó minőséget érjünk el, mert e területen igen fontos a bizalom kérdése, akár a gyógyszeriparban.

A szerves vegyipar fejlesztésével kapcsolatban szeretnék röviden foglalkozni egy pár olyan kérdéssel, amelyeknek megvalósítása reálissá teszi a mi hatalmas célkitűzéseinket. Elsősorban a szerves ipar területén dolgozó kutatóintézetekkel kívánok foglalkozni.

Az előadásomban felvázolt szerves alapanyagipari, műanyag, festék, gyógyszeripari fejlődés előharcosai a kutatóintézeteinknek kell, hogy legyenek. A kutatóintézetek munkáját igen nagy felelősség terheli. Míg az iparban dolgozók eredményes vagy kevésbbé eredményes munkájukat könnyen lemérhetik a havi tervteljesítés különböző mutatóin, addig a kutatóintézetek konkrét eredményeit igen sokszor csak évek során lehet lemérnünk. A kutató munka ezen sajátsága, — sok más mellett — nagyon sokszor tévesen csábító hatást gyakorol mérnökeinkre. E tendencia helytelenségeivel most nem kívánok bővebben foglalkozni. Az ipari kutatóintézetek előtt álló feladatok semmivel sem kisebbek a közvetlen termelés feladatainál. Az ipari kutatóintézetek munkája ott kezdődik, amikor kutatási eredményeiket kísérleti üzembe tudják levinni. Véleményem szerint az intézeteknek nem laboratóriumi feladataik vannak, s annál rosszabb egy-egy kutatóintézet munkája, minél inkább túlteng a laboratóriumi munka. *Az ipari kutatásnak kísérleti üzemekben kell lefolynia.* Ennek az alapelvnek még igen kevés kutatóintézetünk tesz eleget. Igaz azonban, hogy minden erejükkel erre törekszenek. Szeretném kihangsúlyozni és többszörösen aláhúzni, hogy a kutatóintézetek legfontosabb problémájának az üzemi megvalósításnak kell lennie. A jövőben azon leszünk, hogy egy-egy kutató munkájának eredményességét, vagy eredménytelenségét a kísérleti üzemek eredményein mérjük le. Csak ilyen formában hasznosak kutatóintézeteink a népgazdaság számára.

A másik alapvető kérdés a kutatás vonalán a, hogy az egyes eredményeknél, új gyártások megvalósításánál, félüzemi kísérleteknél sokkal exaktabb, tudományosan — ha úgy tetszik matematikailag, kémiko-fizikailag — alátámasztott zárójelentéseket követelünk meg. Azt hiszem mindnyájan egyetértenek velem abban, hogy ha modern eljárások megvalósításáról akarunk beszélni, azokat akarjuk megvalósítani, akkor e területen komoly teendőink vannak. Egyes intézeteink igazán példás eredményt tudnak felmutatni ilyen téren is. Már az ezévi kutatási tervek végrehajtásának kiértékelésénél erre törekszünk, de a jövőben még sokkal jobban fel kell számolni a kutatásoknál az empiriát, mert ellenkező esetben csak szóbeszéd, frázis marad az, hogy mi a legmodernebb technológia szerint akarunk építkezni.

Még egy kérdéssel akarok általánosságban foglalkozni a kutatóintézetekkel kapcsolatban, mégpedig az iparral való kapcsolat kérdésével. E kapcsolatot sokan úgy értelmezik, hogy akkor szoros egy kutatóintézet kapcsolata az iparral, ha a gyártás sokszor krajcáros kérdéseit feladhatják a kutatóintézeteknek. Egyesek a kapcsolat lényegét abban látják, hogy fel nem dolgozott, a helyi problémára nem alkalmazott irodalmi javaslatokkal „támogatják" az ipart. Vannak azonban ennél helytelenebb jelenségek is. Olyan jelenségek, amikor az ipar is, a kutatóintézet is elzárkózik saját barlangjába s nem akarnak egymásról tudomást venni. Mindegyikre hozhatnék fel jó néhány példát a gyakorlati életből. Ezt a kérdést azért hozom ki ilyen erősen, élesen, mert ezt, akár fájdalmas egyesekre, akár nem, pozitív irányban kell megoldanunk. Elsősorban maradéktalanul végre kell hajtanunk azt az intézkedést, hogy a kutatást csak akkor tekinthetjük lezártnak, ha az eljárás nagyüzemi méretekben megindult és bejáródott. Addig az illető kutatóintézet emberei felelnek az általuk kidolgozott eljárásért. Ez a rendelkezés nemcsak azért jelentős, mert végig biztosítja a felelősség kérdését, hanem azért is, mert a kutató mérnökök a gyakorlatban tapasztalhatják egy-egy kutatási téma kapcsán eredményeiket, s a továbbiakban sokkal életszagúbb munkát fognak végezni. Az érem másik oldaláról szólva meg kell állapítanunk, hogy az iparban dolgozó szakembereinket nem vontuk bele eléggé a kutatóintézeti munkába. Ezen úgy kívánunk segíteni, hogy kiszélesítjük, több helyen megteremtjük egyes kutatási témák köré a konzultáns csoportokat, az ipar legjobb szakembereiből, a tudományos élet kiválóságaiból, hogy ezáltal szervezeti szálakkal kössünk oda minél több gyakorlati szakembert az elméleti kérdésekhez és fordítva, minél több gyakorlatiasságot biztosítsunk egy-egy kérdés megoldásánál. Azt hiszem, mindnyájan egyetértünk abban, hogy a fentemlített kapcsolatok elmélyítése jelentős mértékben hozzá fog járulni fejlesztési terveink minél sikeresebb megoldásához.

Szerves vegyiparunk fejlesztése realitásának másik alapvető feltétele: a műszaki káderek megfelelő oktatása, nevelése. E kérdés felvetésénél elsősorban nem a mennyiségi igények kielégítésére gondolok. Itt azt a problémát szeretném nyilvánosság előtt is felvetni, amit magánbeszélgetések folyamán nem egy-két mérnöktársamtól hallottam. Ez a probléma pedig az, hogy különösen a szerves vegyiparban, de a szervetlen vegyipar területén is sok a vegyész, de annál kevesebb a mérnök. E fogalmakkal nem azt akarom kifejezni, hogy többen végeznek tudományegyetemen, mint műegyetemen, mert ezek és azok közt is sok a vegyész és kevés a mérnök. Márpedig a szerves vegyipar fejlesztése homlokegyenest az ellenkezőt kívánja meg. Világosabban szólva itt arra célzok, hogy a mi egyetemeink oktatási tématikájában valami hibának kell lenni. E hibákat én a következőkben látom. Egyetemi oktatásunk nem tért még rá teljesen arra az útra, amelyet az ipar fejlődése parancsolóan megkövetel. Az egyetemi oktatás jelenlegi struktúrája még min-

dig azon az alapon van, mint a szerves vegyipar és gyógyszeripar jelenleg. E két nagy ipar viszonya úgy néz ki napjainkban, hogy a gyógyszeripar kb. kétszer annyi értéket termel, mint a szerves vegyipar. A jövő fejlődéséből ennek a fordítottja fog következni. Annak ellenére, hogy gyógyszeriparunkat a jövőben nagymértékben fejleszteni kívánjuk, de ennek a fejlesztésnek is, a népgazdaság más ágai fejlesztésének is az a feltétele, hogy szerves iparunkat viszont sokkal gyorsabb ütemben vigyük előre. A jövőnek ez a perspektívája azt hiszem, még sok tekintetben hiányzik vegyész és vegyészmérnök képzésünkből. Vajjon véletlennek mondható-e az, hogy végzett hallgatóinknak nagy része kutatóintézetekbe akar abszolút helytelen módon elhelyezkedni? Vajjon meg lehet ezt magyarázni a kutatóintézetekben gondolt viszonylag kényelmesebb munkával? Vagy a magasabb fizetésekkel? Azt hiszem, hogy nem. Ez irányzatnak korántsem ezek a fő indítóokai. Sokkal inkább az, hogy egyetemi oktatásunk még egy kicsit megrekedt az analitikánál, a preparatív vonal túlzott kihangsúlyozásánál. Félreértések elkerülése végett hangsúlyoznom kell, hogy itt sem az analitikát, sem a preparatív kémiát nem becsülöm le, hanem csak azt állítom, hogy ezek önmagukban véve ma már nem elegendők a vegyészképzéshez. Saját tapasztalatomból tudom, hogy műegye-

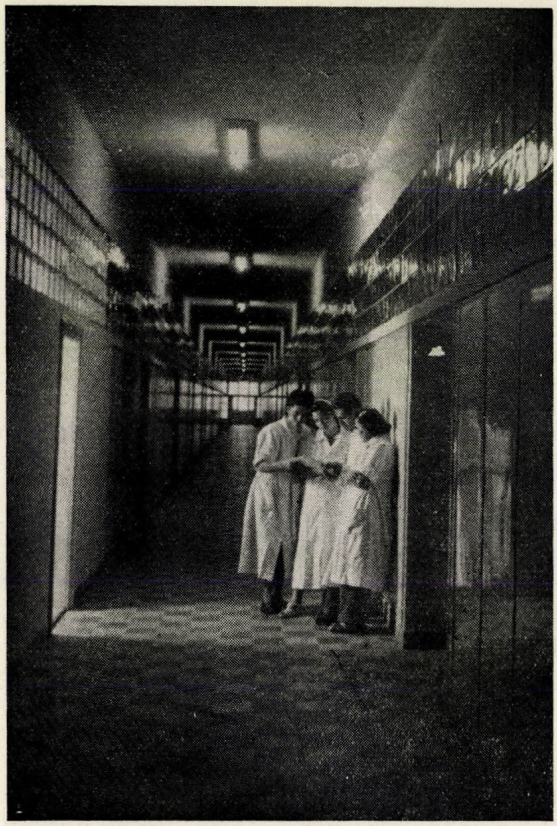


A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kisérleti Intézet és a Nehézvegyipari Kutató Intézet új veszprémi épületeinek látképe.



A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kisérleti Intézet épületének homlokzata.

temista koromban az volt az elv, hogy majd megtanulod a gyakorlatot az üzemben. Mondanom sem kell, hogy ez az állítás alapvetően hamis és ellenkezik a szocialista mérnöknevelés alapelveivel. Igaz, hogy senki sem kívánja meg egyik egyetemtől sem, hogy kész üzemmérnököt neveljen, de azt szeretném megkívánni és el is várjuk, hogy az alaptudást minden egyetemen elsajátítsák ahhoz, hogy a gyakorlatban kiváló mérnökökké fejlődjenek. Szerény véleményem szerint szükséges, hogy a matematika, a kémiai-fizika, a géptan, a kémiai folyamatok matematikai értelmezése, a vegyipari készülékek megismerése sokkal nagyobb súlyt kapjon hallgatóink képzésében,



A Kutató Intézet belső folyosója.

amellett, hogy az analitikát, a preparatív kémiát, mint szintén alapvetően fontos tudományágakat szintén el kell sajátítaniok. Ezeken túlmenően az a véleményem, hogy nagymértékben fokoznunk kell a technológiai ismeretek tanítását. Azt hiszem, hogy ezen az úton a magyar szervesvegyiparnak éppen olyan kiváló mérnökei fognak nevelődni, mint amilyen kiváló preparatív kémikusai vannak jelenleg. A mi fejlesztési terveinkben döntő mértékben a katalitikus, modern nehézvegyipari üzemek megvalósítása szerepel és ennek megfelelően kell fejleszteni oktatási rendszerünket is. Ezt a fejlődést dokumentálja a Szovjetunió oktatása is. A moszkvai Mendelejev Intézetben például a vegyészmérnök hallgatók kivétel nélkül tanulnak sok matematikát, igen bő az anyaguk kémiai-fizikából, de a géptanon kívül tanulnak ábrázoló geometriát, szerkesztéstan, szerkezeti anyagtant, s emellett a nálunk is oktatott vegyipari tárgyakat, s így válnak kiváló mérnökökké. Azt hiszem, hogy azok, akik egyetértenek fejlődésünk irányelveivel, minden erejükkel azon lesznek, hogy ebbe az irányba vigyék az oktatás ügyét. De beszélnem kell itt, ha pár szóval is csak, a már kész mérnökök továbbképzésének kérdéséről. Azt hiszem, hogy ugyancsak a fenntebb elmondott alapelvek vezetik a Mérnöki Továbbképző Intézet munkáját. Őszintén szembe kell néznünk ezzel a hiányossággal és mindegyikünknek arra kell törekednie, hogy a Mérnöki Továbbképző Intézet fentemlített irányba fejlessze tudásunkat. Az üzemben dolgozó mérnököknek igen fontos feladata, hogy szintén erre neveljék a hozzájuk küldött fiatal generációt, a jövő szerves vegyiparának építőit.

Az oktatási munka fenti irányban való fejlesztése céljából fokozott feladataink vannak a magyarnyelvű szakkönyvek, — különösen technológiai vonatkozásúak, — kiadásában. A szovjet irodalom bőséges tapasztalatát ezen a téren is igénybe kell vennünk.

Fejlesztési terveink realitását biztosítják a fenti feltételeken kívül a baráti országok, elsősorban a Szovjetunió támogatása. Gondoskodni fogunk arról, hogy szakembereink minél nagyobb százaléka lehetőséget kapjon arra, hogy megismerkedjék a Kölcsönös Gazdasági Segítség Tanácsa által szervezett technikai és tudományos együttműködés vonalán a fentebb vázolt, számunkra új technológiákkal. Mind a tervezés, mind az üzemek szerelése, beindítása vonalán igen nagy segítséget kapunk, s végső értelemben ez a fontos tényező hozzásegít bennünket ahhoz, hogy fejlesztési tervünket maradéktalanul végrehajthassuk.

Befejezésképpen még egy kérdéssel kívánok foglalkozni, hogy teljes legyen — legalább is fővonalaiban — tisztelt hallgatóim előtt a szerves vegyipar fejlesztésének képe. Előadásom eddigi részében főleg új üzemek létesítésének kérdéseivel foglalkoztam. Alá kell azonban húznom azt is, hogy a szocializmus építése közben nemcsak új üzemeket akarunk létesíteni, hanem szocialista üzemekké akarjuk és fogjuk alakítani, vagy már megkezdtük alakítani, meglévő gyárainkat is. Egyik főfeladatként áll előttünk a már működő nagy gyáraink rekonstrukciójának elvégzése. Itt elsősorban nagy gyógyszergyárainkra gondolok, melyeket a kapitalista fejlődés valóságos „suffnirendszerré" alakított. Ezeket a suffnikat az elkövetkező években el fogjuk tüntetni, s ma működő gyárainkból is egészséges, szocialista, modern üzemeket fogunk kiépíteni.

Röviden ezekben kívántam összefoglalni a szerves és gyógyszeripar fejlesztésének irányait és a megvalósítás feltételeit. Ismételten hangsúlyozom, hogy előadásomban nem tűztem ki célul azt, hogy technológiai kérdésekről vitatkozzunk. Egyedüli célom az volt, hogy a nyersanyaghelyzet feltárásával, a népgazdasági szükségletek megmutatásával, az adott lehetőségek megrajzolásával lehetőleg átfogó képet kapjanak a szerves- és gyógyszeripar mérnökei.

Azt hiszem, hogy az elmondottakból mindannyiunk előtt világossá vált, hogy az elkövetkezendő években alapos változás fog bekövetkezni a mi területünkön is. Azt hiszem, hogy ezt a változást, a szerves vegyiparnak ezt a nagyarányú fejlesztését, minden szakemberünk örömmel üdvözli, s képességeinek fejlesztésével, az új technológiákkal való megismerkedéssel, becsületes jó munkával hozzá fognak járulni mindannyian e fejlesztési irányok megvalósításához.

Nehézvegyipari üzemek energiagazdálkodása

HONTI GYÖRGY

A Központi Statisztikai Hivatal jelentése a népgazdasági terv teljesítésének 1951. évi eredményéről szemléltetően mutatja az ipari energiagazdálkodás hatalmas nemzetgazdasági jelentőségét. Bányászatunk ugyan 14,8%-kal több szenet adott, mint 1950-ben, de tervét csak 97,2%-ra tudta teljesíteni és ha összehasonlítjuk fejlődésének ütemét a szenet felhasználó iparágakéval, úgy a különbség még szembetűnőbb. Szükséges tehát, hogy a széncsatát a bányán túl, a felhasználás területére is kiterjesszük, a Minisztertanács 1950. decemberi határozata szellemében:

„a feszült nemzetközi helyzet, a béke védelme megköveteli a szocializmus építésének meggyorsítását és honvédelmünk megerősítését. Ennek fontos feltétele az anyaggal, gépekkel, munkaerővel való takarékosság fokozása, ami újabb hatalmas tartalékok mozgósítását teszi lehetővé népgazdaságunk gyorsabb ütemű fejlesztése érdekében."

Az anyaggal való takarékoskodás területén egyik legfontosabb feladat az energiahordozók, így elsősorban a szén gazdaságos felhasználása. Ez az egész ipar területén igen lényeges, de talán a legfontosabb szerepet a vegyiparban játszik, mert ott nemcsak energiahordozóként, hanem alapanyagként, nyersanyagként is szerepel.

Vegyiparunk az energiatakarékosság területén a legnagyobb lehetőségekkel rendelkezik az összes iparágak között a következő okok miatt:

1. Míg a többi iparágak termelési költségeinek aránylag kis részét, 5—20%-ig teszi ki az energiafelhasználás, addig ez a szám a vegyipar területén 50—60%-ot, sőt ennél is többet elérhet. Ennek az a magyarázata, hogy a vegyipar számos ága energiahordozók közvetlen feldolgozásával foglalkozik, és így a szén pl. nem csupán mint segédanyag, fűtőanyag, hanem mint nyersanyag is szerepel.

2. Hazai energiaforrásaink zöme kémiailag kötött alakban tartalmazza a hasznosítható energiát. A fizikai jellegű energiahordozók (víz, szél, stb.) jelenleg komoly szerepet energiagazdálkodásunkban nem játszanak.

3. Hazai energiahordozóink minősége legtöbbször további nemesítésüket teszi szükségessé és ez a feladat jellegénél fogva nagymértékben a vegyiparra hárul.

4. A vegyipari folyamatok közben igen gyakran nemcsak energiafogyasztás nem lép fel, hanem maga a folyamat is hőtermeléssel jár. A keletkező hő gazdaságos felhasználása új energiaforrással gazdagítja nemzetgazdaságunkat.

A reakcióhő visszanyerése és a reakcióhoz szükséges feltételek gazdaságos előállítása és fenntartása e két, egymással szorosan összefonódó kérdés megvilágítását szeretnénk néhány gyakorlati példán, mérési eredményen és elméleti meggondoláson keresztül kimutatni. A rendelkezésre álló terjedelem azonban nem engedi meg, hogy a számításokba is belebocsátkozzunk.

A nehézvegyipar egyik legnagyobb és legfontosabb ága a szintétikus szervetlen nagyipar (kénsav, nitrogén stb.). Ezen egymástól igen eltérő technológiai ágak nagy vonásokban mégis alapvetően közös vonásokat mutatnak. Így lényegében mindegyik gyártási ág a következő, egymásután következő fázisokra bontható:

I. A szintézis céljaira szolgáló nyersgáz előállítása.

II. A nyersgáz tisztítása.

III. A tulajdonképpeni szintézis, ahol rendszerint a katalizátoron maga a reakció lefolyik.

Mint negyedik lépcső, ehhez csatlakozik még a késztermékek kinyerése, amely azonban jelenleg tanulmányunk szempontjából elhagyható. A továbbiakban a fenti három kérdéscsoporttal kívánunk néhány példa kapcsán foglalkozni, míg a negyedik kérdéscsoportként a vegyi üzemek általános energetikai problémái közül szeretnénk egynéhányat felvetni.

I. Gázelőállítás.

A nyersgáz előállítása területén az alábbi két ipari példa mutatja szemléltetően a gyártástechnológiai és energiagazdálkodási problémák szoros kapcsolatát.

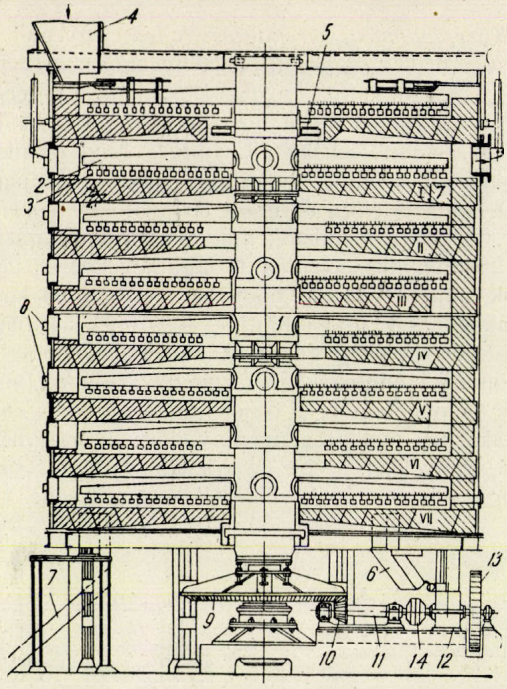
1. Kénsavgyártás, piritpörkölés.

A kénsavgyártás első lépése a nyersanyagul szolgáló pirit pörkölése.

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2 + 15.200\ kal.$$

A felszabaduló hő hosszú időn keresztül nemcsak hogy kárbaveszett, de elvonására igen jelentős hűtővízmennyiséget kellett fogyasztani. Egy 100 to kénsav/nap kapacitású gyár közel 100 millió kalóriát volt kénytelen hűtővíz felmelegítésére fordítani, emellett — a magas hőmérséklet miatt — a kemencék karjai fokozott elhasználódásnak voltak kitéve; teljesítményük pedig az elégtelen hűtés miatt igen alacsony volt. Ezeket a hibákat a modern mechanikus pörkölőkemencék igen nagymértékben kiküszöbölik. Az ismert konstrukciók közül legjobban bevált a szovjet VHZ típusú kemence, amelyet az 1. sz. ábra mutat be.

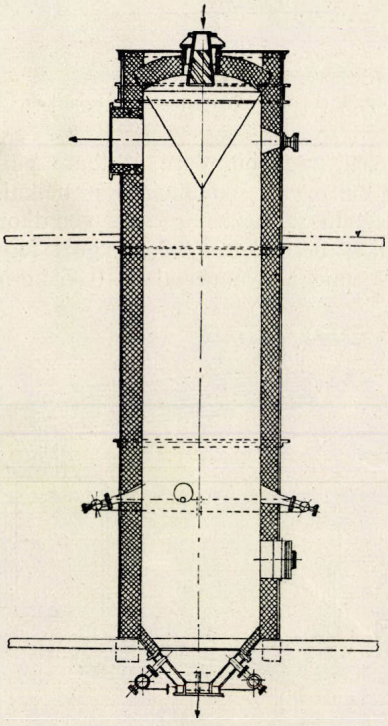
A kemence — szemben az 1935. évi típusok 100 kg/m²/n terhelésével — 300 kg. piritet képes m²-ként és naponta elégetni. Ez 17.570 kal/ó/m² terhelésnek felel meg, ami a rostélytüzelésű kazánnak 700 000—1 millió kal/ó/m² terhelésével szemben még mindig kicsi. Ha a terhelést a fűtőtér 1 m³-re vonatkoztatjuk, úgy a fenti pörkölőkemencénél 35.000 Kal/m³/ó terhelést kapunk, a kazánok 200.000—500.000 Kal/m³/ó terhelésével szemben. Kétségtelen, hogy még a fűtőtér alacsony — 600—800 C° — hőmérsékletét, a fűtőanyag alacsony kalóriatartalmát és a nagymennyiségű kén erősen korrozív hatását figyelembevéve is, ennek a kemencének sem teljesen kielégítő a terhelése. Ezért



1. ábra. A szovjet rendszerű VHZ-típusú mechanikus piritpörkölő kemence.

1. csőtengely, 2. terelőkar, 3. terelőlapátok, 4. adagoló tölcsér, 5. adagoló nyilás 6. pörkkibocsájtás, 7. vasszerkezet, 8. légajtók, 9., 10., 11., 12. hajtómű.

tértek rá egyre inkább a porszéntüzelés mintájára a piritpörknek finoman porított állapotban, lebegtetve történő pörkölésére. Egy ilyen szovjet típusú lebegőpörkölőkemencét mutat be a 2. sz. ábra. A kemence



2. ábra. Szovjet típusú hengeres lebegőpörkölésű piritkemence.

hőmérséklete lényegesen magasabb — 800—1200° — és a nyert gázok kéndioxidtartalma is 12—14%-ig emelkedik. Ennek megfelelően a kemence terhelése 1250 kg/m³/ó = 75.000 Kal/m³/ó teljesítményig fokozható, ami több, mint kétszerese a mechanikus kemencék teljesítőképességének, de még mindig elég távol áll a kazánok kapacitásától. A felszabaduló meleg értékesítése lényegesen különbözik a két kemence esetében. A mechanikus kemencéknél a karok hűtésére szolgáló levegő a melegenergia mintegy 20%-át vonja el. A kapott 200—250°-os felmelegedett levegő modern üzemekben a szokásos helyiségfűtés idényszerű alkalmazásán kívül melegvíz készítésére, kazántápvíz előmelegítésére, vagy pedig a kemencékbe beszívott előmelegített levegőként használható fel. A felhasználás módját mindig az üzem helyi adottságai határozzák meg. A melegmennyiség zöme a gázok érzékelhető hője formájában távozik. Ennek hasznosítására hőértékesítő kazánokat alkalmaznak. A visszanyerés hatásfokjavításának határt szab az a tény, hogy nem lehet a gázokat 450—500° alá hűteni az első elektromos portalanítóberendezés előtt. Ennek dacára a mechanikus kemencéknél 0,7 to gőzt tudnak termelni 1 to lepörkölt piritre számolva, míg a lebegőpörkölőkemencék minden to elégetett pirit után 1 to gőzt tudnak előállítani La Mont-rendszerű kényszerkeringetésű hőértékesítő kazánok alkalmazása esetén. Ennek megfelelően a technika mai állása szerint a pirit pörkölésénél felszabaduló hőnek a mechanikus kemencék mintegy 28—30%-át, a lebegőpörkölő kemencék 40—42%-át hasznosítják. Ez a szám azt mutatja, hogy bár az azelőtti pazarláshoz viszonyítva, igen komoly eredményeket értünk el, még jelentős további energiamegtakarításokra is számíthatunk.

2. Ammóniaelégetés.

A salétromsav előállítása ammóniából a következő egyenlet szerint történik:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 = 4\ NO + 6\ H_2O + 26.700\ kal.$$

A régi rendszerű elégetőelemekhez vízszintes füstcsöves hőértékesítő kazánt használtak (3. sz. ábra), amely több elégetőelemet szolgált ki egyszerre. Ezek hatásfoka elég gyenge volt, mindössze 0,6—0,8 to gőzt tudtak termelni 1 to előállított salétromsavra (HNO_3) viszonyítva. Az új berendezésekben minden elégetőelemet közvetlenül összeépítenek egy-egy La Mont-rendszerű kényszerkeringetésű hőértékesítő kazánnal és így 1 to termelt savra számítva 1,17 to gőzt tudnak előállítani. Így a termelt gőzmennyiség tette lehetővé a modern nyomás alatti elnyeletők berendezések alkalmazását a keletkezett nitrogénoxid salétromsavvá történő feldolgozására, ami igen nagy saválló acél és egyéb beruházási megtakarítással jár.

II. Gáztisztítás.

A termelt gáz tisztítására szolgáló eljárások közül három olyan folyamatot emelünk ki, amelyek egyrészt minden, vagy majdnem minden technológiában szerepelnek, másrészt pedig az energiagazdálkodás szempontjából fontos problémát jelentenek.

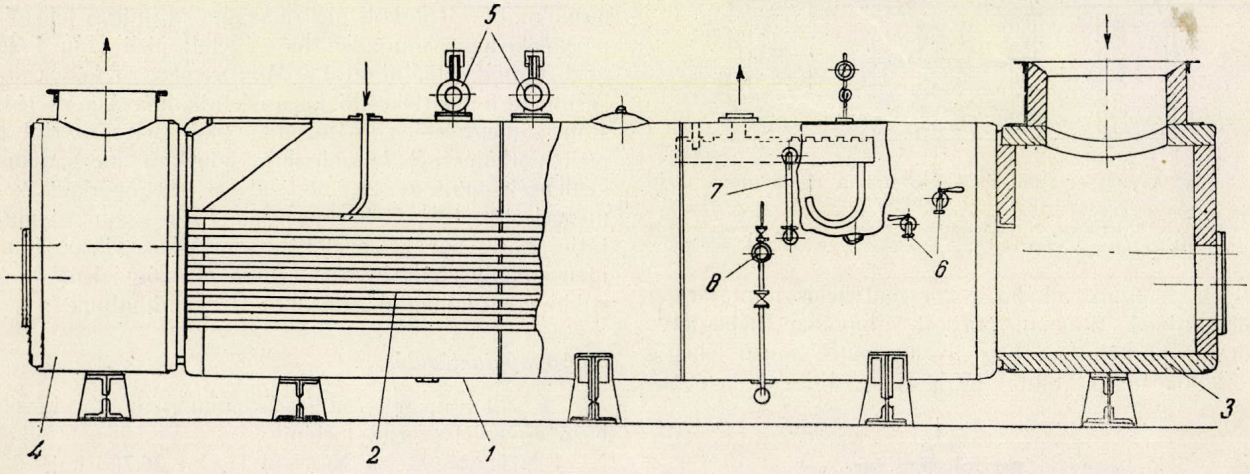
1. CO oxidáció

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10.000\ kal.$$

Ennél az eljárásnál kialakított klasszikus technológia (4. sz. ábra) igen átgondolt és a melegfelhasználás viszonylag jó hatásfokkal történik. A reakcióhő aránylag nem túl nagy, és tekintetbe véve, hogy a gá-

zok szénmonoxidtartalma 25—50%-ig szokott terjedni, rendszerint csak arra elegendő, hogy a belépő gázokat a reakció hőmérsékletére előmelegítse. Jelentős egyéb energiamennyiségek is szerepet játszanak itt, ugyanis a szénmonoxid minél jobb konvertálása végett jelentős vízfölösleggel kell dolgoznunk, amelyet a folyamat lezajlása után hűtéssel kell a gázból eltávolítani. Ha a vízgőzök rejtett melegét nem hasznosítanánk a felhasznált telítőgőz egy részének előállításához, úgy a reakció rendkívül nagy gőzfogyasztással járna. Ezért használatos az 5. sz. ábrán feltüntetett rendszer, amelynél a gázok hűtése a reakció után közvetlen vízpermetezéssel történik, és az így nyert melegvizet használják fel a belépő gázok vízgőzzel való telítésére. A folyamat hőegyensúlyát ezenkívül a be- és kilépő gázok ellenáramú hőkicserélőkön keresztül történő hőátadása is biztosítja.

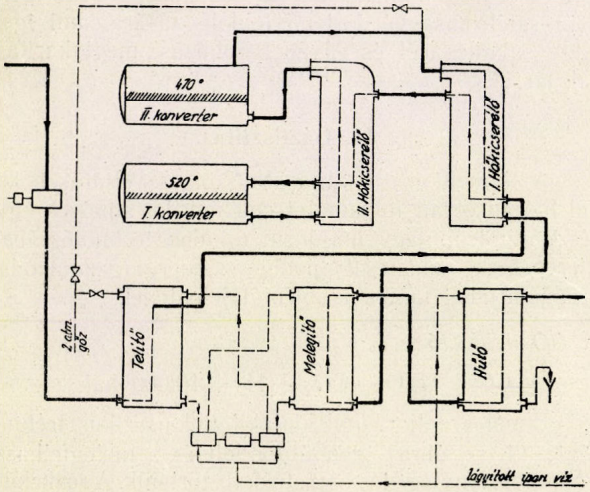
Középnyomású berendezés. A fenti egyenlet értelmében a reakció egyensúlyát a nyomás nem befolyásolja. 18—20 atm. nyomáson dolgozó berendezés mégis jelentős előnyöket biztosít. Így a CO oxidációjából származó szénsav eltávolítása rendszerint ezen a nyomáson történik vízben való elnyeletés útján. Ha a CO oxidáció előtti és utáni térfogatokat hasonlítjuk össze, akkor (a vízgőztől, mint nem állandó gáztól el kell tekintenünk) jelentős térfogatnövekedést tapasztalunk, ami azt jelenti, hogy ha a nyersgázt komprimáljuk és csak utána hajtjuk végre a konverziót (30% CO tartalmú gázra számolva), a teljes konverziómunka mintegy 15%-a megtakarítható. Emellett a már önmagában véve is jelentős elektromos energia megtakarítás mellett a nyomás alatti eljárás még további előnyökkel is bír a gőzfelhasználás területén. A magasabb nyomás következtében a szükséges vízgőz



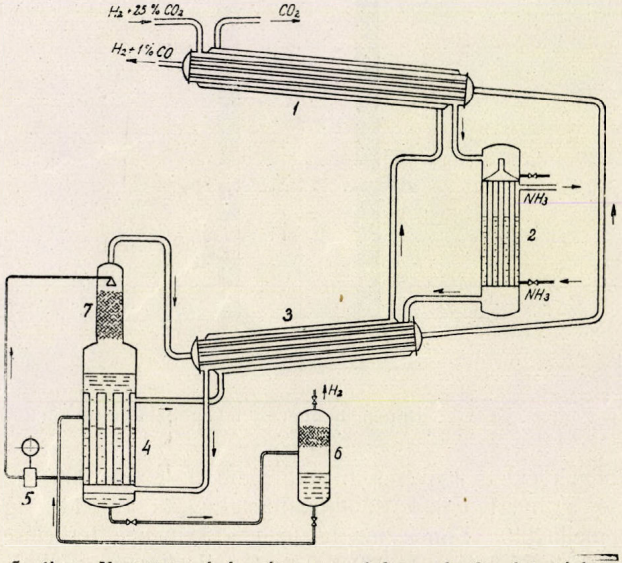
3. ábra. Hőértékesítő kazán.
1. kazántest, 2. kazáncsövek, 3. gáz belépő kamra hőszigetelése, 4. kilépő kamra, 5. biztonsági szelep, 6. próbacsap, 7. vízállásmutató, 8. injektor, 9. cseppleválasztó

Az első pillanatra úgy tűnik, hogy ez a technológia az energiatakarékosság elvének messzemenő figyelembevételével készült és további megtakarítások már nem igen lehetségesek. Ezzel szemben az alább ismertetett másik rendszer bizonyítja, hogy még igen jelentős további megtakarítást is el lehet érni a technológia megváltoztatásával.

jelentékenyen nagyobb része állítható elő telítés útján, tehát külső energiafelhasználás nélkül. Egy átlagos összetételű szintézis gázra vonatkoztatva, az atmoszférikus berendezés 0,6 kg. gőzt fogyaszt 1 m^3 nyersgázra, míg a nyomás alatti 0,35 kg-ot. Ez a to-



4. ábra. CO oxidációs üzem elvi vázlata.



5. ábra. Nagynyomású szénsavmosó berendezés elvi vázlata.
1. hőkicserélő, 2. hűtő. 3. hőkicserélő, 4. hűtő, 5. szivattyú, 6. szeparátor, 7. mosótorony.

vábbi energiamegtakarítás az elektromos áram mellett másik nagy előnye ennek az eljárásnak. Kétségtelen, hogy mindezeket az előnyöket és az ugyancsak jelentős beruházási megtakarítást az apparatív nehézségek bizonyos mértékig ellensúlyozzák, ezeknek leküzdése azonban nem ütközik elháríthatatlan akadályba. Érdekes megemlíteni ezzel kapcsolatban egy üzemi gyakorlatból vett példát. Az egyik tanulmányút alkalmával szakembereink egy szokatlanul magas gőzfogyasztású adattal találkoztak egy atmoszférikus nyomáson működő CO oxidációs berendezésnél. Közelebbről megvizsgálva az üzem adatait, azt tapasztalták, hogy a gázok a telítőtornyot mindössze 62°-on hagyják el. Az üzem mérnökeivel folytatott beszélgetés során kiderült, hogy az üzem teljesítményét az elméleti maximumnak csaknem kétszeresére növelték, ugyanakkor a meleg víz keringetés mennyisége változatlanul maradt. A viszonylag csökkent mennyiségű víz már nem tudott megfelelő mennyiségű hőt átadni a telítéshez és ezt a hiányzó gőzmennyiséget friss gőzzel kellett pótolni. Ez a példa is mutatja, hogy ilyen viszonylag egyszerű és könnyen megoldható kérdések elhanyagolása is komoly energiatöbblet felhasználásához vezethet.

2. Kéntelenítés.

Magyarországon a felszabadulás után meghonosított aktívszenes kéntelenítési eljárás igen jó eredményekre vezetett. Az eredetileg külföldről vásárolt eljárásokon az üzemi tapasztalatok alapján számos észszerűsítést és módosítást hajtottak végre az üzemek szakemberei. A mult év folyamán azonban egy újonnan megjelent szovjet szakkönyv alapján összehasonlították a fajlagos fogyasztási adatokat az üzemben tapasztalt értékekkel. Általában az volt az eredmény, hogy az üzemi energiafelhasználási tényezők csaknem mind és köztük elsősorban a legnagyobb tétel, a gőz kétszer-háromszor nagyobb értéket mutattak, mint amelyeket a szovjet irodalom, üzemi tapasztalatok alapján megad. Az összehasonlítás alapján megvizsgálták a megnövekedett energiafogyasztás okát. A gőzfogyasztás növekedését az okozza, hogy a gázban lévő szénsav a szénágyak mosására használt ammonszulfiddal ammonkarbonátot képez és a kiforralás folyamán az ammonkarbonát igen magas bomlási hőjének fedezésére nagymennyiségű gőzt kell feleslegesen felhasználni. A vizsgálat eredményeképpen néhány igen egyszerű, de hatásos intézkedést vezettek be (a szénágyakat kioldás előtt vízzel kimossák, ami az ammonkarbonát jelentős részét eltávolítja, a kimosás alatt nem hagyják érintkezésbe jutni a gázokat a mosó folyadékkal) és ezáltal máris jelentős gőzmegtakarításokat érnek el. Az elkerülhetetlenül bekerülő ammonkarbonát eltávolítására a regenerálási eljárás kísérletezése szovjet irodalmi adatok alapján folyamatban van.

Egy másik okát a magas hőfogyasztásnak a technológiai előírások lazaságában, illetve azok be nem tartásában találták meg. Minden műszak és minden mester a saját elgondolása szerint kezelte az üzemet, ami nemcsak annak egyenletes működését zavarta meg, de jelentős gőztöbblet felhasználására vezetett. A szigorú technológiai előírások megfogalmazása és betartása itt is jelentős eredményeket hoz.

3. Rézlúgmosás

A szintézis gázban maradt szénmonoxid és oxigén nyomok eltávolítása ammóniákos rézsó oldattal történik, 140—200 atm. nyomáson. A számbajöhető rézsók közül gyakorlatilag a rézformiát és rézkarbonát használatos. A formiáthoz szükséges hangyasav import-termék lévén, megvizsgálták a karbonátos rézlúgok viselkedését az elnyeletö tornyokban. A vizsgálat eredményei azt mutatták, hogy azonos körülmények esetén az elnyelőképességben lényeges különbség nincs és így a jóval olcsóbb karbonátos eljárás alkalmazása kivihető volna. A mosásra felhasznált lúgot azonban regenerálni is kell. A regenerálás 80° körüli hőmérsékletre való felhevítéssel történik, amikor a szénmonoxid eltávozik. A karbonátot tartalmazó oldat 80 fokra való felhevítéséhez azonban több, mint háromszor annyi hőmennyiség szükséges az ammónkarbonát bomlása miatt. Így tehát első pillanatra ez az eljárás nem látszik gazdaságosnak. Kutatóink munkája azonban kimutatta, hogy már jóval alacsonyabb hőmérsékleten is elérhető a szénmonoxid eltávolítása, még mielőtt a karbonát bomlása megkezdődnék. Így gyakorlatilag azonos energia felhasználással, de alacsonyabb hőmérsékleten az oldat regenerálása keresztülvihető. Megoldható tehát a szénmonoxid eltávolítása rézkarbonátos oldat alkalmazása esetén is, többletenergia felhasználása nélkül.

IV. A nehézvegyipari üzemek általános energetikai problémája

Fentiekben néhány példán keresztül igyekeztünk kimutatni azt, hogy a technológusok és energetikusok helyes együttműködése milyen eredményeket hozhat a helyes technológia alkalmazásával, amely egyszerre szolgálja a berendezés termelőképességnek és hatásfokának növekedését a fajlagos energiafelhasználási mutatók jelentős csökkenésével. Ezek a példák szemléltetően bizonyítják, hogy nehézvegyiparunk technológiájának megjavításával igen jelentős tartalékokat tudunk nemzetgazdaságunk számára biztosítani.

Nem elégedhetünk meg azonban csupán a technológiai javításokból származó energiamegtakarításokkal, tekintve, hogy ezek legtöbbször csak új üzemek létesítésénél, vagy meglévő üzemek rekonstrukciójánál alkalmazhatók. Ötéves népgazdasági tervünk megvalósítása során az új nagyüzemek létesítésénél messzemenően figyelemmel kell lennünk a fenti szempontokra, de a meglévő üzemek energetikai kérdését sem szabad elhanyagolnunk. Mielőtt azonban a meglévő üzemek problémáira rátérnénk, szükséges egy-két olyan problémával is foglalkozni, amely az energiagazdálkodás és a technológia kapcsolatát más vonatkozásban érinti. Nem mindig és nem minden területen érvényes ugyanis a fentebb ismertetett elv, hogy a technológia és az energiagazdálkodás követelményei teljes mértékben össze vannak hangolva. Vannak olyan esetek, amelyek a két érdek között bizonyos kompromisszumot tesznek szükségessé, egyik vagy másik rész által elérhető eredmények egy részének feláldozásával. Ebből a témakörből két problémát szeretnénk kiragadni. Az egyik a nagy vegyipari üzemek energiaellátásának problémája, a másik az egyes üzemek közti energetikai kapcsolódás kérdése.

1. *Energiaellátás.*

A nehézvegyipari üzemek általában a közvetlen szénfogyasztáson kívül igen nagymértékű gőz- és elektromos-energia fogyasztóként szerepelnek. Emellett legtöbbször valamilyen szénbázisra épülnek, ahol rendszerint egy-egy nagyobb erőmű is épül, vagy már működik. Az energiagazdálkodás oldaláról csaknem minden esetben annak az elvnek igyekeznek érvényt szerezni, hogy az országos hálózatba dolgozó nagy elektromos erőművek nemcsak villamosenergiával, de gőzzel is (távvezeték útján) lássák el a vegyi üzemeket. Ez a megoldás az első pillanatra helyesnek és gazdaságosnak tűnik. Az erőműben előállított nagynyomású gőz ellennyomású turbinán keresztül történő leejtése jelentős mennyiségű elektromosenergia termelését teszi lehetővé és utána a távvezetéken keresztül a vegyi üzemekben hasznosítható. Emellett a nagynyomású kazánok hatásfoka kedvezőbb és így az elgondolás gazdaságosságát ez is fokozza.

A gyakorlat azonban ezekre az elképzelésekre erősen rácáfol. A vegyipari üzemek jellege számos olyan hátrányt hoz magával, amelyek nemcsak, hogy ellensúlyozzák, de teljesen megsemmisítik a fenti előnyöket. Ezek közül csak a következőket kívánjuk felsorolni:

a) A vegyipari üzemek rendszerint káros korrózív anyagokkal dolgoznak és az üzemben szinte teljesen elkerülhetetlen a kondenzvíz szennyeződése. Emellett a gőz igen jelentős részét nem fűtésre használják fel, hanem effektív elhasználják a vegyi folyamatokban és így a kondenzvíz az erőműnek nem adható vissza. Az eljárás gazdaságosságát a nagynyomású kazánokhoz szükséges desztillált víz előállítási költsége jelentősen lerontja. Ezen bizonyos mértékig segíteni lehet hőtranszformátorok beállításával, ami viszont a beruházási költségeket jelentősen emeli.

b) A vegyipari üzemek gőzfogyasztása néhány éven belül jelentős mennyiségben, 50—100%-kal is változhat a technológia fejlődése, új üzem létesülése következtében. Így a gőzellátásban is igen nagy rugalmasságot kell biztosítani. A nagynyomású erőműveket, amelyek elektromos energia termelésre épültek, teljesen zárt, pontosan összehangolt belső kiépítéssel tervezik meg és így a vegyi üzemek utólagos nagyobb gőzigénye csak az erőmű belső harmóniájának teljes megbontásával, vagy egyáltalán nem teljesíthető.

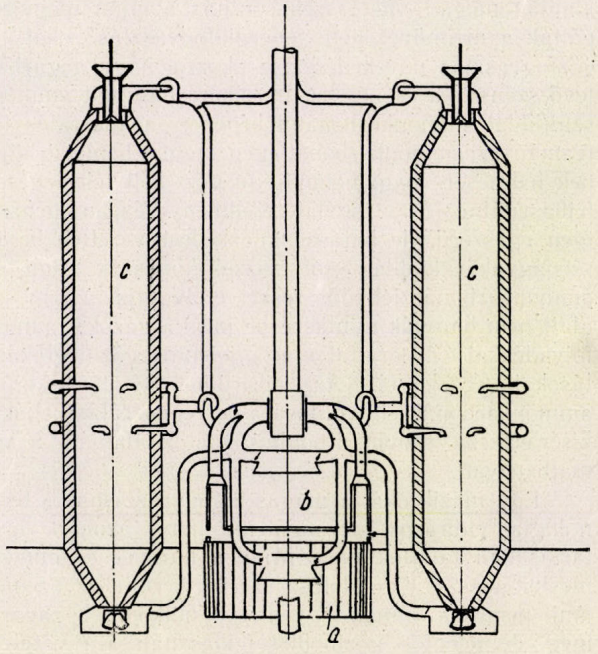
Fentieken kívül még számos más hátrányt is jelent e két egymással merőben ellentétes természetű üzem összekapcsolása, de a fenti két hátrány is elegendő ahhoz, hogy minden egyes vegyipari nagyüzemet önálló nagynyomású kazánteleppel lássunk el, amelynek gőztermelése mindig a gőzfogyasztási igényhez alkalmazkodik. Természetesen a gőz ellennyomású turbinán keresztül megfelelő mennyiségű villamosenergiát is termel, de ennek mennyisége nem állandó, hanem mindig a gőzigénnyel van összehangolva. A további elektromosenergia mennyiséget — mivel üzemeink rendszerint jóval több elektromosenergiát fogyasztanak, mint amennyit ilyen módon elő tudnak állítani — az országos hálózatból, vagy valamelyik közeli erőműtől veszik át. Véleményünk szerint a helyi fűtőkazántelepek felépítése a vegyipari nagyüzemek területén belül sokkal gazdaságosabb és megnyugtatóbb, mint az elektromos centráléval történő összekapcsolásuk. A külföldi tapasztalatok egyébként ezt az elvet támogatják.

2. *Az üzemrészek közti kapcsolódások.*

A vegyipari üzemek rendszerint vertikális jellegűek, több egymás után következő folyamat láncsorozatából állanak. A folyamatok közül egyesek energiatermeléssel, mások energiafogyasztással járnak. Kézenfekvő gondolat ezek kapcsolásával hasznosítani a termelt energiát és ezzel fedezni a többi folyamatok szükségletét. E helyes elv gyakorlati megvalósítása közben azonban messzemenően tekintettel kell lennünk az üzem biztonsági kérdéseire is. Ennélfogva a kapcsolatnak vannak helyes és helytelen megoldásai is.

A fentiekben ismertetett ammóniaelégető üzem La Mont-rendszerű hőértékesítő kazánjainak gőzét egy javaslat az üzem egész más részén — vele semilyen technológiai közvetlen kapcsolatban nem álló helyen — a CO oxidációs üzemben kívánta hasznosítani. Az ammóniaelégetőüzem, ahol a gőz termelődik, szakaszos jellegű. Számítani lehet üzemzavarokra, amelyek kapcsán az elégetőelemeket le kell állítani. Ilyenkor természetesen a kis vízterű La Mont-kazánok gőztermelése igen rövid idő alatt megszűnik. A CO oxidációs üzem ellenben olyan jellegű, hogy az egész év folyamán, megszakítás nélkül állandóan működnie kell és a gőz kimaradása súlyos üzemzavarokhoz vezethet nemcsak ott, hanem az egész ammóniaszintézis rendszerben is. Az ilyen irányú összekapcsolás tehát az egyik üzem zavarait automatikusan a másik, igen kényes üzemre is átviszi és ezáltal az egész gyártelep termelését komolyan veszélyezteti. Az ilyen jellegű összekapcsolás, ha elméletileg némi energiamegtakarítást is lehetne kimutatni, a gyakorlatban mindig komoly gazdasági károkra vezethet.

Egy másik hasonlóan elméleti jellegű elképzelést mutat a 6. sz. ábra. Egy karbidkemence konstrukciója



6. ábra. Karbidkemence gőzkazánnal és mészégetővel egybe építve. a) Karbidkemence, b) gőzkazán, c) mészégető kemence.

látható itt, amelyet mészégetőkemencével és hőértékesítő kazánnal kombináltak. Az *a)* jelű karbidkemence fölött helyezik el a *b)* gőzkazánt, míg mellette kétoldalt a *c)* jelű mészégetőkemencék találhatók. Az elméleti elképzelés szerint minden kilogramm karbid termelésre 1 kg gőz hasznosítható. A termelt gázokban lévő szénmonoxidot az érzékelhető meleg elvonása után a mészégetéshez használja fel. Ez az elképzelés gyakorlati megvalósításra aligha fog kerülni, tekintve, hogy számos olyan veszélyt rejt magában, ami teljes mértékben lerontja a vélt előnyök hatását. Hogy mást ne említsünk, a karbidkemence kezelése rendkívül nehézkes és egy gőzkazán elhelyezése a karbidkemence fölött a legenyhébb szavakkal is veszélyesnek minősíthető. Ilyen kapcsolódások semmiképen sem szolgálják sem az üzem technológiájának, sem pedig az energiatakarékosságnak az érdekét.

A fent említett példákon keresztül látható, hogy csak a technológiailag azonos jellegű, vagy egymással szoros kapcsolatban álló üzemek energetikai összekapcsolása vezet megfelelő eredményre. Egymástól eltérő technológiai üzemek összekapcsolása rendszerint több kárral, mint haszonnal jár.

A fenti általános összefüggések tárgyalása után foglalkoznunk kell a meglévő üzemek energiagazdálkodásának egy-két leglényegesebb kérdésével. A nehézvegyipari üzemeink energiagazdálkodása a multhoz képest jelentős eredményeket mutat, de még mindig igen komoly hiányosságok is tapasztalhatók. Ezen a téren elsősorban a műszerelés kérdését kell megemlítenünk.

3. *Műszerek.*

Vegyiparunk általában elég gyengén van műszerekkel felszerelve, súlyosabb hiba azonban az, hogy a meglévő műszereket sem gondozzák és használják megfelelően. Így azután az egyes energiafelhasználási mutatók gyakran teljesen hamis képet adnak. Egyik nagy kemenceüzemünk gőzfelhasználása — az üzem adatai szerint — hihetetlenül magas volt. Közelebbi vizsgálatnál kiderült, hogy a beépített gőzóra 10 atm. nyomásra volt kalibrálva, de 1,5 atm. nyomású gőzt mértek vele és a leolvasott értéket minden korrekció nélkül elfogadták. Számos más esetben tapasztaltuk, hogy az üzemekben elhelyezett mennyiségmérők adatait nem szokták a hőmérséklet és nyomás figyelembevételével korrigálni, a műszereket nem gondozzák, nem tartják megfelelően karban és az egyes adatokat nem ellenőrzik számításokkal. Így pl. egy másik üzemben egy gázkeverék összetételét egyrészt elemzéssel, másrészt az alkotórészek mennyiségének mérésével ellenőrizték és a két adat hosszú éveken keresztül nem vágott egymással. Ennek dacára sem történt gyakorlatilag intézkedés a mérések hitelességének megállapítására. Elég gyakori a vertikális jellegű üzemeinkben — éppen a hiányos mérések következtében — hogy az egyik üzm állítólag megtermelte, a másik üzem állítólag nem kapta meg a féltermék mennyiségét.

Ugyancsak nagy vitákat idéz elő a gőzfelhasználás kérdése is. Nem lehet pontosan megállapítani, hogy melyik üzem lépte túl a gőzfelhasználási előirányzatot. Ezen a téren gyökeres fordulatra van szükség, éspedig nem csupán a műszerelés fejlesztése, tehát új műszerek beépítése, hanem a meglévő műszerek helyes kezelése, karbantartása, ellenőrzése és adatainak számítás útján történő hasznosítása területén. Ilyen módon nemcsak a hibaforrásokat tudjuk feltárni és kiküszöbölni, de ha tiszta képet tudunk magunknak alkotni egyes üzem teljes energiaforgalmáról, igen jelentős megtakarítások forrásait fedezhetjük fel.

4. A kéntelenítés esetében felhoztuk példának a nagy energiafogyasztást. Ennek egyik oka a már említetteken kívül kétségtelenül a gyártástechnológiai előírások be nem tartása volt. Mivel az üzem még nagy tapasztalatokkal nem rendelkezett, minden mester és kezelő meg volt róla győződve, hogy egyedül ő ismeri a kezelés helyes módszerét és nem volt hajlandó magát semmiféle irányításnak alávetni. Ennek következtében a szénágy kigőzölése egyszer 8, egyszer 12 óráig, de néha jóval több ideig is eltartott, ami természetesen a gőzfogyasztás rovására ment. Számos más üzemi példával is lehetne bizonyítani, hogy a szigorú gyártástechnológiai előírások kidolgozása és rendszeres ellenőrzése igen nagy mértékben tudja az energiafelhasználás mértékét csökkenteni.

Ugyancsak rendkívül fontos az irodalmi adatok, elsősorban a szovjet irodalom felhasználása. A nagy bőségben található fajlagos energiafelhasználási mutatók alapján ellenőrizni lehet az üzemben gyakorlatilag tapasztalható eredményeket és ott, ahol lényeges eltérést tapasztalhatunk, számításokkal, vizsgálatokkal kell megállapítani a hiba forrását. Ezen az úton számos komoly eredményt értünk már el, amely közül néhányat e cikk is felemlít és még további komoly eredményeket várhatunk.

Itt kell szólnunk arról, hogy míg a nyugati irodalomban található energiafelhasználási adatok rendkívül szegények és a legjobb esetben csupán egyes cégek reklámját jelentik, addig a szovjet szakkönyvek minden esetben pontos és részletes számításokkal alátámasztott, gyakorlati eredményekre támaszkodó fajlagos energiafelhasználási adatokat közölnek. Ezeknek nyomán már felülvizsgáltuk egy néhány üzemünk energiafelhasználását és egyesek vizsgálata folyamatban van. Az eddigi eredmények igen biztatóak és arra ösztönöznek, hogy e forrásmunkák gazdag tapasztalatait felhasználva még további nagy eredmények elérésére törekedjünk a nehézvegyipar energiagazdálkodásának megjavításában.

Az 1951. évi vegyészeti Sztálin-díjasok

V. V. SEPELJ ismertetése* nyomán írta: HEGEDÜS TIBOR

1952. március 13-án tette közzé a Szovjetunió Minisztertanácsa az 1951. évben a tudomány, irodalom, művészet és a technika terén kivált munkákért Sztálin-díjjal jutalmazottak névsorát. Közöttük igen sokan vannak, akik a kémia és rokontudományok terén végzett munkákért, valamint a kémiai technológia új eljárásainak kidolgozásáért részesültek ebben a kitüntetésben.

Elsőfokozatú Sztálindíjat kapott Nyikolaj Alexejevics Preobranzsenszkij, a Lomoszovról elnevezett moszkvai Finomkémiai Technológiai Intézet professzora, az alkaloidák szintézise terén végzett kutatásaiért, melyeket 1949—1951-ben hozott nyilvánosságra.

Preobrazsenszkij professzor széleskörű vizsgálatokat végzett az alkaloidák, vitaminok és más természetes anyagok terén. A pilokarpinalkaloidák szerkezetének megállapítására és szintézisükre vonatkozó munkálatait 25 évvel ezelőtt kezdte el. Ő állapította meg véglegesen a pilokarpin és bomlástermékei szerkezetét mind analitikai, mind szintétikus úton. Tanulmányozta a pilokarpin-alkaloidák sztereokémiáját és ő végezte el a pilokarpin és valamennyi elméletileg lehetséges sztereoizomérjének, valamint azok homológjai és analógjai egész sorának teljes szintézisét. A pilokarpin előállítására megfelelő szintézist dolgozott ki és az általa előállított szintétikus pilokarpinnal végzett vizsgálatok bebizonyították, hogy az nem marad el gyógyhatásban a természetes pilokarpintól és a szintétikus optikailag aktív sztereoizomér azonos a természetes alkaloidával.

Preobrazsenszkij és munkatársai tudományos munkáikban ismertetik az e csoportokba tartozó legfőbb természetes alkaloidák szintézisét és tulajdonságait: a *d*-pilokarpinét, a *d*-izopilokarpinét, az *l*-pilokarpinét és pilozidinét, valamint nagyszámú izomérjeit-, homológjait és analógjait (több mint 50). A pilokarpin molekuláját modifikálva olyan vegyületeket is kaptak, amelyek fiziológiai hatásban aktívabbak, mint maga a pilokarpin, ami ezen vegyületek gyógyászati alkalmazásának széles lehetőségét tárta fel.

A másik alkaloida-csoport, melynek szintézisét Preobrazsenszkij hajtotta végre, az ipekakuána-alkaloidáké. Ennek a csoportnak legfontosabb képviselője, az emetin, széltében használt gyógyszer. Az emetin szerkezete a legutóbbi időkig tisztázatlan volt. Preobrazsenszkijnek nem csupán a racem emetint sikerült szintétizálnia, hanem a természetessel identikus *l*-izomért is. Az izokinolin vegyületek terén végzett sok-éves kutatások egyik kimagasló eredménye a Preobranzsenszkij által elvégzett emetinszintézis.

A pilokarpin és emetinalkaloidákra vonatkozó munkálatain kívül Preobrazsenszkij munkatársaival együtt egész sor nagy gyakorlati jelentőségű szintétikus munkát végzett a tropánalkaloidák — kokain és szkopolamin, az arekolin, a purinbázisok — teofillin, koffein és teobromin, — a hisztamin stb. terén is. Az alkaloidákra vonatkozó kutatáson kívül széleskörű munkát végzett a vitaminok területén is. Elméleti kutatásai alapján számos módszert dolgoztak ki, melyek a vitaminiparban használatosak.

A díj első fokozatával tüntették ki Ilja Iljics Csernyajev akadémikust, a komplex vegyületek sztereokémiája és a belső szféráikban való helyettesítés reakciói területén végzett vizsgálataiért, amelyeket 1949—1951. évek között publikált.

I. I. Csernyajev 1926-ban fedezte fel az áthatások törvényét, amely a komplex vegyületek kémiájának fejlődésében hatalmas szerepet játszott és lehetőséget nyujtott ismert tények egész sora okainak megvilágítására, valamint eddig ismeretlen komplex vegyületek előállítására és izomér komplex vegyületek mértani szerkezetének meghatározása céljából új kémiai módszerek kidolgozására. Csernyajev áthatási törvénye az utolsó 25 évben a legnagyobb tudományos felfedezés a komplex vegyületek területén. Munkáinak nemcsak nagy elméleti érdekessége van, hanem a Szovjetunió népgazdasága számára is komoly a gyakorlati jelentősége. Az 1949—51. évben végzett munkáinak célja azoknak a következtetéseknek finomítása, továbbfejlesztése és alátámasztása volt, amelyek az áthatási törvényből folynak. Sikerült az áthatás elve alapján szintetizálni a négyértékű platina azon öt optikailag aktív geometriai izomérjét, amelyek belső szféráikban öt különféle helyettesítőt tartalmaznak. Meg kell jegyezni, hogy a Szovjetunión kívül még sehol nem sikerült több mint két geometriai izomért szintétizálni. Emellett előállította a négyértékű platina diaminódinitro-vegyületeit és tanulmányozta a sajátságaikat. Ezeknek a komplikált izoméreknek a szintézise világos példája a Csernyajev- féle áthatási elmélet alkotó voltának.

A kémiai tudományok területén második fokozatú Sztálindíjat kapott Jurij Alexandrovics Gorin-Haszt, az alkohol divinilszénhidrogénekké való katalitikus átalakulása terén végzett vizsgálataiért. Gorin vizsgálatai az etilalkohol butadiénné való átalakulása igen komplikált katalitikus reakciójára vonatkoztak. Az erre a célra szolgáló katalizátort a szovjet szintetikus kaucsukipar megalapítója, Sz. V. Lebegyev 1928-ban ajánlotta, azonban a folyamat mechanizmusát Gorin munkájáig nem ismerték. Gorin munkássága nyujtott lehetőséget a reakció finom mechanizmusának feltárására és a katalizátor egyes komponenseinek a divinil komplikált képződési folyamatában vitt szerepének tisztázására. Az általa megállapított divinilképződési séma szerint először az alkohol dehidrogénizálódik acetaldehiddé, amely krotonaldehiddé kondenzálódik, ez redukálódik krotilalkohollá és ez utóbbi dehidratálódik divinillé. A divinil képződésének sémáját egy egész sor más alkohol példája, valamint más alkoholok binér keverékei, továbbá alkoholok és karbonilvegyületek keverékeinek vizsgálatai alapján felülvizsgálta és alá-

* V. V. Sepelj, Uszpehi himii, 1952. *21*, 369.

támasztotta. Megállapította, hogy más alkoholokból is konjugált kettős kötéssel rendelkező szénhidrogéneket lehet nyerni, minthogy azok képződése szintén karbonilvegyületek kondenzációja és a kondenzációs termékek a divinil képződésével analóg átalakulása útján jön létre. A felfedezett törvényszerűség lehetőséget nyujtott a kiinduló alkoholok, ill. alkoholok és karbonil vegyületek (aldehidek, vagy ketonok) megválasztása útján, a reakciót kívánt irányban befolyásolva, adott szerkezetű diolefinek előállítására.

Gorin vizsgálta a butadiéngyártás mellett keletkező melléktermékek képződésének mechanizmusát is és kimutatta, hogy többségük aldehidek, ill. aldehidek és ketonok kondenzációja útján képződik. Vizsgálatai alapján felállította az alkohol Lebegyev- féle katalizátoron való átalakulása folyamán a melléktermékek képződésének legvalószínűbb sémáit. Gorin vizsgálatai, amelyeket még 1935-ben végzett, a szovjet tudománynak biztosítják a prioritást ennek a reakciónak a tanulmányozása és tisztázása terén. Munkái igen nagy értéket jelentenek az összetett katalizátorokkal végzett komplikált katalitikus reakciókra vonatkozó ismeretekben. Tudományos jelentőségük mellett azonban nagy a gyakorlati jelentőségük is. Gorin vizsgálatai teremtették meg a szintetikus kaucsuk előállítása egyik legfontosabb folyamatának tudományos elméleti alapjait, az alkoholból való butadién- szintézis további fejlesztésére és korszerűsítésére. A folyamat reális sémájának és részben a katalizátor egyes komponensei funkciójának ismerete lényegesen elősegítette a szintetikus kaucsuk-gyártásnál a butadién előállítására sikeresen használt új katalizátorok kidolgozását, módot nyujtott a technológiai folyamat megjavítására, a felhasznált nyersanyag egyes komponensei szerepének tisztázására és lehetőséget nyujtott a különféle eredetű és tisztaságú etilalkoholok szintetikus kaucsukgyártás céljaira való felhasználására.

Sztálin-díjjal tüntették ki Gilm Hajrevics Kamaj professzort is, a Kirovról elnevezett kazáni Kémiai Technológiai Intézet tanárát az arzén és foszfor szerves vegyületei területén végzett munkáiért. Kamaj munkáinak az alapja az Arbuzov akadémikus által felfedezett és róla Arbuzov-reakciónak nevezett, a foszforsav trialkileszterei és halogénalkilok közötti reakció volt. Kamaj vizsgálatait ennek a reakciónak a további tanulmányozására szentelte, annak megállapítására, hogy alkalmas-e az arzén analóg szerves vegyületei előállítására. Alkalmazott ezenkívül a foszfor-organikus vegyületek előállítására egy másik szintézist is, amely a halogénorganikus vegyületeknek a dialkilfoszfitok fémszármazékaival való reakcióján alapul. Vizsgálatai során szintetizált és jellemzett több mint 20 új foszforkarbonsavesztert és kb. ugyanannyi megfelelő amidot. Kamajnak a szerves arzénvegyületek terén végzett vizsgálatai eredményeként sikerült bebizonyítani, hogy a szekundér haloidarzinok ugyanúgy reagálnak trialkilfoszfitokkal vagy a dialkilfoszfitok fémszármazékaival, mint a halogénalkilok. Ezen reakciók eredményei a kakodilfoszfinsav eszterei, amelyek a korábban le nem írt organikus foszforarzén-vegyületek típusába tartoznak. Ezzel a módszerrel a kakodilfoszfinsav 12 eszterét szintetizálta. Annak tisztázására, hogy az arzénessav alkileszterei haloidalkilokkal képesek-e „Arbuzov-izomerizációra", Kamaj alkalmazta a trialkilfoszfitok előállításának ismert módszerét. Szintetizálta a trialkilarzenitok néhány képviselőjét és kimutatta, hogy a haloidalkilokkal a trialkilfoszfitokkal ellentétben azok nem reagálnak. Az arzénorganikus vegyületek szintézise során ezenkívül a $R_2—As—CH_2—COOR$ általános képletnek megfelelő négy trialkilarzint szintetizált.

A Kamaj professzor által végzett igen nagy munka elméleti szempontból nagyon értékes. Előállított és jellemezett mintegy száz, a legkülönbözőbb tipusokhoz tartozó új foszfor- és arzéntartalmú szerves vegyületet. Ezen típusok közül néhányat eddig csak egyes vegyületek képviseltek és ennek következtében nagyon kevéssé tanulmányozták őket, mások pedig teljesen ismeretlenek voltak.

Asot Tigranovics Vagramjan, a szovjet Tudományos Akadémia Fizikai-kémiai Intézetének laboratóriumvezetője a Sztálin-díjat az 1950. évben kiadott „Fémek elektroleválasztása" című monografiában összefoglalt munkájáért kapta. Vagramjan monográfiája a szerző a fémek elektroleválasztása területén végzett sokéves gyümölcsöző munkáján alapul. Saját munkájával együtt a szerző nagyon felelősségteljesen használta fel más kutatók a fémek elektrokristályosítása folyamatainak terén végzett munkái eredményének a lényegét is. A könyv tartalmazza a koncentrációs polarizációra, a fém-ionok lassú kisülésének elmélete, valamint a képződés sebességének és a kristálycsírák növekedésének a fémek elektroleválasztása során a túlfeszültségre való hatására vonatkozó korszerű anyagot. Kimutatja, hogy a fémek leválasztásánál észlelt polarizációt nem lehet megmagyarázni sem a fémionok lassú kisülésével, sem azokkal a nehézségekkel, amelyek a kristálycsírák képződésével és növekedésével kapcsolatban jelentkeznek. Az egykristályok növekedése vizsgálatának a szerző által kidolgozott módszere felhasználásával Vagramjan kimutatja, hogy a képződő kristálycentrumok száma főképpen az elektród polarizációjának a fokától és a passziválás sebességétől függ. Bebizonyítja, hogy a polarizáció nagyságára vonatkozóan közönséges módon nyert nagyszámú kísérleti adat valójában nincs ellentétben az áram sűrűsége és a polarizáció nagysága közti összefüggéssel, minthogy az elektródák aktív felületének változásával a fajlagos áramsűrűség is változik. Ezzel kapcsolatban eredeti módszert dolgozott ki a polarizációs görbék gyors és automatikus felvételére, amelynek következtében lehetségessé vált figyelmen kívül hagyni az elektródák felületének változását.

Rendkívül értékesek a szerzőnek a felületaktív anyagok hatására vonatkozó vizsgálatai. Vagramjan arra a következtetésre jut, hogy egyenletes csapadék tömör stabil adszorbeált felületaktív hártya jelenlétében képződik; amikor a katód felületén nincs tömör réteg, a csapadék egyenlőtlenül válik le az elektród különböző részein. Ebben az esetben két ellentétes folyamat: a passziválódás és a fém leválasztása versenyez egymással. A monográfia ezenkívül a fémek elektroleválasztásával kapcsolatos egyéb fontos tudományos és gyakorlati kérdéseket is tárgyal. Ilymódon A. T. Vagramjan könyve nemcsak a fémek elektrole-

választása területén jelent komoly haladást, de jelentős mértékben szolgálja az elekrokémiai folyamatok általános elméletének fejlődését is.

Georgíj Mitrofánivics Pancsenkov, a moszkvai Ásványolaj Intézet professzora a folyadékok viszkozitásának területén végzett vizsgálataiért kapta a Sztálin-díjat. Ő foglalta legegyszerűbben képletbe a folyadékok egyik rétegéből a másiknak való impulzus-átadás mechanizmusát, amely lehetővé tette számára a viszkozitásnak a hőmérséklettől, nyomástól és a folyadékok molekuláris állandóitól való függvényének felállítását. A szerző kimutatja, hogy az általa levezetett egyenlet jól fejezi ki a különböző természetű folyadékok (szénhidrogének, alkoholok, szerves savak, halogénezett szénhidrogének, megolvasztott sók, összenyomott gázok stb.) viszkozitását a hőmérséklet függvényében. Az egyenletével végzett számítások segítségével lehetőség nyílik a folyadékok viszkozitása abszolut értékének kiszámítására. Ebből az egyenletből meghatározott feltételek mellett le lehet vezetni a viszkozitást a hőmérséklet függvényében meghatározó, A. I. Bacsinszkij, Ja. I. Frenkel és mások által ajánlott egyenletet.

A Pancsenkov által levezetett, a folyadékok molekulái kapcsolódási energiájának és sűrűségének a nyomás függvényében való változásának számítására szolgáló egyenletet fel lehet használni a viszkozitásnak a nyomással való változása, valamint folyékony keverékek viszkozitásának kiszámítására. Ilymódon G. M. Pancsenkov elméletét úgy kell értékelni, mint egy megközelítő, leegyszerűsített sémát, amely helyesen tükrözi vissza a folyadékok viszkozitását.

Viktor Nikolajevics Cvetkov, a leningrádi Zsdánov Egyetem tanára, a nagymolekulájú vegyületek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálataiért részesült Sztálin-díjban. Cvetkov munkái a polimeroldatok és a hozzájuk közelálló rendszerek (szólok, szerves láncmolekulák és olajok) vizsgálatára szolgáló különféle optikai módszerek alkalmazását tartalmazzák, amelyek lehetővé teszik a láncmolekulák szerkezetébe való behatolást és szólok micellái méreteinek, alakjának és néhány egyéb tulajdonságának meghatározását. Cvetkov minden oldalról vizsgálta fenti rendszerek kettős törésének jelenségét, folyás közben, ultrahang mezőben, és felhasználta méréseit a polimerizáció kinetikája, a polimérek makromolekulái, a láncmolekulák keménysége és relakszációja vizsgálatához. A dinamikus és akusztikus kettős fénytörésre vonatkozó észrevételeinek egybevetése lehetővé tette Cvetkovnak egy egész sor nagymolekulájú anyag relakszációs periódusának meghatározását.

A forgó mágneses mező Cvetkov által kidolgozott módszere lehetővé tette a kolloid rendszerek analízisét és a kolloid részecskék mágneses tulajdonságainak meghatározását. Igy pl. feltárta a grafitrészecskék paramágnességét az oxigénnek a grafiton való adszorbciójával kapcsolatban. Cvetkov munkájának nagyon lényeges eredménye az általa kidolgozott új módszer a polimérek oldatai diffuziójának vizsgálatára, A. A. Lebegyev akadémikus polarizációs interferométerének segítségével. Ezzel a módszerrel lehetővé vált a diffuzió sebességének mérése 0,02—0,03% koncentrációdifferencia mellett és fölfedezte a diffuziósebességnek a koncentráció emelkedésével való fokozódásának sajátságos effektusát. A diffuziós együttható értéke megbízható meghatározásának lehetősége igen híg oldatokban, ahol valóban ki van zárva a polimér molekulák közötti kölcsönhatás, lényeges kiszélesítése a polimérek vizsgálatára vonatkozó kisérleti lehetőségnek. Ilymódon Cvetkov vizsgálati módszere az egymást kiegészítő módszerek egységes komplexe, amely már egy sor fontos eredményt adott a kolloid részecskék és makromolekulák szerkezetét és sajátságait illetően.

A Szovjet Tudományos Akadémia szilikátkémiai intézete Sztálin-díjjal kitüntetett tudományos munkatársai, Georgij Anatoljevics Szmolenszkij és Nyikita Alexandrovics Toropov az évek során át nagyszámú vizsgálatot végeztek a vasoxid, titánoxid, cirkonoxid, ónoxid és kétértékű fémek oxidjai által alkotott fizikai-kémiai rendszerekkel. A munka során megállapították egy egész sor szilárd oldat szintézisének optimális feltételeit, amelyek főként a spinell és a perovszkit-szerkezet kristályos fázisához tartoznak, és meghatározták a tanulmányozott rendszerek sajátságainak nagyrészét. A szerzőknek új nem fémes mágneses anyagokat sikerült előállítani, amelyek nagy fajlagos ellenállásukkal, mágneses áteresztőképességük magas értékével, valamint hang- és rádiótechnikai rezgéseknél igen kis veszteségekkel tünnek ki.

A biológiai tudományok területén a Tudományos Akadémia Biokémiai Intézetének laboratóriumvezetője, Noralj Martiroszovics Sziszakjan az 1951. évben publikált „Protoplazma-szerkezetek fermentatív aktivitása" című tudományos munkájáért részesült Sztálin-díjban. Sziszakjan monográfiáját a biokémia egyik súlyponti problémájának szentelte. Ebben kisérletileg és elméletileg eldöntötte ennek a területnek igen sok elvi kérdését. Az általa nyert sokoldalú és gazdag kisérleti anyagra támaszkodva a kutatás korszerű módszerei felhasználásával (elektronmikroszkóp, kromatográfia stb.) sikerült tisztáznia a protoplazma strukturálisan heterogén voltának biológiai és biokémiai jelentőségét, valamint ezeknek a struktúráknak változását és szerepét az anyagcsere folyamatában.

A monografiában új adatokat sorolt fel a kloroplasztok, kromoplasztok és leukoplasztok struktúrája változásának jellegéről a szervezet életciklusában. A hisztokémia és elektronmikroszkópia módszereivel leírja a kromo- és leukoplasztok szerkezetét és kimutatja, hogy a plasztidok főként lipoproteidekből állanak. A plasztidok aminósavösszetételének tanulmányozása során kromatográfiai módszerekkel bizonyította, hogy azok fehérjéjében 17 aminósav szerepel. Megállapította, hogy a plasztidok nagyon gazdagok különböző katalizátorokban és ezért valójában mint fermentdepók szerepelnek.

Sziszakjan új, lényeges adatokat kapott a kloroplasztok fermentatív aktivitásáról. Ismeretes, hogy a fotoszintézis folyamata fotókémiai stádiumból — amelyben a klorofill vesz részt — és sötétben végbemenő reakciókból áll, amelyeket fermentek irányítanak. Mostanáig teljes határozottsággal nem állapították meg a fotószintézis reakciójában résztvevő fermenteknek a természetét.

A vizsgálatok eredményeként a kloroplasztokban 13 ferment jelenlétét állapították meg, amelyek közül 7-et Sziszakjan fedezett fel. A kloroplasztokban megtalálták és vizsgálták a peroxidázt, a polifenoloxidázt, citokrómoxidázt, foszforilázt, foszfoglukomutázt, proteázokat és dehidrázokat. Megállapították, hogy az oxidáló fermentek alapvető tömege a plasztidokhoz van kapcsolva. Sziszakjan elsőnek fedezte fel a kromo- és leukoplasztokban a fermenteket. A kloroplasztok magas fermentaktivitása határozottan rámutat a benne lévő fermentek részvételére a fotoszintézis reakcióiban.

Sziszakjan munkája azon vizsgálatokhoz tartozik, amelyek nemcsak új fontos törvényszerűségek felismeréséhez vezetnek, hanem emellett termékeny perspektívákat nyitottak meg a biokémiának ezen a kevéssé tanulmányozott, de nagyon fontos területén.

Sztálin-díjjal jutalmazták ifjabb és idősebb Nikolaj Nikolajevics Vorozscov „Festékek és közbenső termékek szintézisének alapjai" című — már magyarra is lefordított — munkáját. Ezt a nagy és tartalmas munkát már régen alkalmazzák nemcsak az ipari szakemberek, hanem a főiskolák dolgozói is. A könyvben alaposan kidolgozott fejezetekben ismerteti a szerző a szerves kémia e szempontból fontos fejezeteit: a helyettesítés elméletét az arómás vegyületekben, a szulfurálást, nitrálást és nitrozálást, halogénezést, az aminószármazékok szintézisét, a fenolok szintézisét, az oxivegyületek átalakítását aminóvegyületekké, a diazotálást, alkilálást, acilálást stb. Valamennyi fejezethez külön elméleti rész tartozik, ami különösen a tanulók számára fontos. A könyvnek értékét emeli, hogy megvilágítja az orosz és szovjet vegyészek munkáit a festékkémia területén és aláhúzza eredeti vizsgálataik jelentőségét.

A moszkvai egyetem Mendelejevről elnevezett kémiai technológiai intézetének docense, Mihail Hrisztoforovics Karapetyjanc „Kémiai termodinamika" és „Kémiai termodinamikai példák és feladatok" című munkáiért részesült Sztálin-díjban. „Kémiai termodinamika" című könyvében összefoglalja a termodinamika elméleti alapjait és megjelöli alkalmazásukat a kémia és kémiai technológia különböző gyakorlati kérdéseinek megoldására. A könyv 16 fejezetében szisztématikusan megvilágítja a szovjet tudósok szerepét a termodinamika fejlődésében. Nagy értéke a könyvnek, hogy nagy számban alkalmazza a megközelítő módszereket, amelyek a gyakorlatban gyakran sokkal hasznosabbak, mint a szigorú termodinamikai viszonyok. Ilymódon Karapetyjanc könyvében az elmélet találkozik a kémiai technológia gyakorlati feladatainak megoldásához szükséges anyaggal. Ezért a könyv kiváló segédkönyv, egyaránt hasznos a diákok, a tudományos munkások, az iparban dolgozó mérnökök és tervezők számára és jól használhatják az aspiránsok és a főiskolák tanszemélyzete is.

A „Kémiai termodinamikai példák és feladatok" kiegészítés és kézikönyv a kémiai termodinamika alkalmazásához. Kitűnik a számítások sokoldalúságával, amelyek többségükben konkrét kísérleti anyagon alapulnak és nagy mértékben felhasználják a szovjet tudósok kutatásait.

Elsőfokú Sztálin-díjat kapott Nikolaj Vasziljevics Bjelov, a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának levelező tagja, a fizikai tudományok területén a kristályok szerkezetére vonatkozó munkájáért.

Elpidifor Anyempogyisztovics Kirillov a fotokémiailag színezett haloidezüst elnyelési színképének felfedezéséért és finomstrukturájának vizsgálatáért kapta a Sztálin-díjat.

A moszkvai Acélintézet docense, Anatolij Nikolajevics Minkjevics az acélok nagytermelékenységű kémiai hőkezelésére vonatkozó eljárás kidolgozásáért és bevezetéséért részesült Sztálin díjban.

Elsőfokú Sztálin-díjat kapott az M. A. Dalin, Sz. M. Markevics, N. T. Manykó, A. A. Szerov, I. A. Migalovszkij, A. A. Vansejd, G. M. Kaganova, A. A. Vvegyenszkij és Sz. P. Arharovból álló kollektíva a szeszgyártás új módszerének kidolgozásáért és bevezetéséért. Egy másik kollektíva, amelynek tagjai J. A. Ivanov, O. V. Korszunszkij, V. A. Kuvacsinszkij, Je. A. Posztovszka, I. N. Pozsdajev, A. N. Sebujev, A. P. Sesztov és I. L. Lipkin festékintermedierek gyártási módszerének gyökeres megváltoztatásáért kapta a Sztálin-díjat.

Az Sz. V. Lebegyevről elnevezett össz-szövetségi szintétikus kaucsuk tudományos kutató intézet tudományos munkatársai, M. A. Krupisev, N. A. Glagoljeva, F. P. Filimonov, valamint A. N. Zenitov és M. A. Rizsmanov mérnökök a szintétikus kaucsuk új fajtájának kidolgozásáért és termelésének bevezetéséért kapták a Sztálin-díjat. A mérnökök egy csoportja Sz. V. Suckij vezetése alatt egy vegyitermék gyártási módszerének ipari kivitelezéséért, a mérnökök és kohászok másik csoportja N. Sz. Szeliverstov vezetésével fémelőállítás új módszerének ipari bevezetéséért részesült Sztálin-díjban.

Az új Sztálin-díjasok a kémiai kutatás, illetőleg a kémiai technológia fejlesztése és korszerűsítése terén végzett munkájukkal jelentős eredményekkel gazdagították a tudományt és nagymértékben segítették elő a haladást, a kommunizmus építésének, a béke megvédésének nagy ügyét.

Magnézium katódájú elektronsokszorozó alkalmazása ultraibolya szinképvonalak erősségének mérésére

SASVÁRI KÁLMÁN és DEMJÉN ZOLTÁN

Az egyszerű fotocellákkal vagy Geiger—Müller-számlálócsővel ionizációs kamrával mérhető jelenségek területén az utolsó évtizedben mindinkább tért hódított az elektronsokszorozók (Es) használata. Ezeknél a mérendő primer jelenség által kiváltott elektronokat ismételt szekunderemisszióval megsokszorozzuk és ezáltal az érzékenységet erősen megnöveljük. Az elvet először *Slepian* alkalmazta 1923-ban (1), azóta ez a módszer erősen kifejlődött. Az Es igen nagy érzékenysége mellett kitűnik nagyfokú felbontó képességével. Érzékeny koincidencia kísérletekkel kimutatták, hogy egyetlen elektronkiváltási processzus időtartama 10^{-9} mp-nél kisebb (2); s ez az Es-nál, ahol vákuumjelenséggel állunk szemben, megadja a felbontóképességet.

Az elektronsokszorozáshoz valamely primer jelenség pl. fény vagy röntgenkvantum, ill. elemi részecske által — alkalmasan megválasztott katód-felületből — kiváltott elektronokat mágneses vagy elektromos térrel megfelelően elhelyezett és preparált ú. n. sokszorozó elektróda felületére gyüjtjük. Innen minden becsapodó elektron több elektront vált ki. Egyetlen elektron által a felületből kiváltott szekunder elektronok száma függ a felület minőségétől (kilépési munka) és a becsapódó elektronok energiájától. Ezeket alkalmasan megválaszthatjuk. Ilyen formán a szekunderemissziós sokszorozó elektródákat egymásután több (9—14) fokozatban alkalmazva, a katódból kilépő elektronokat elvileg tetszőleges arányban megsokszorozhatjuk. Ha egyetlen elektron által kiváltott szekunderelektronok száma τ a katód után alkalmazott fokozatok száma n, akkor az utolsó elektródából — az Es anódjából — kilépő fölsokszorozódott elektronok száma τ^n. Faragó és Pócza által végzett, eddig nem közölt vizsgálataiból tudjuk, hogy a sokszorozásnak van egy felső határa (3). Ez a feltevések szerint függ az elektródarendszer méreteitől és elrendezésétől, és a jelen dolgozathoz használt elektronsokszorozónál nem haladhatja meg a 10^9-szeres sokszorozást.

Az optimális sokszorozást természetesen csak akkor érjük el, ha minden egyes fokozatból kilépő összes szekunderelektron eljut a következő elektródára. Ezt könnyen biztosíthatjuk az elektronok fokuszálásával, amint azt először Zworykin alkalmazta (4).

Az elektronok fokuszálását az elektródák alakjának és elhelyezésének megfelelő választásával, elektronoptikai meggondolások alapján, mágneses vagy elektromos eltérítés módszerével érjük el. Ma már inkább az utóbbit alkalmazzák.

Amikor a sokszorozó elektródák közé gyorsító feszültséget kapcsolunk, akkor a katódból kilépő mindazon elektronok, amelyek a fölbontási időnél rövidebb időközön belül indulnak, az anódon mint egyetlen különálló elektromos lökés jelentkeznek. Ha az anódon megszámláljuk a másodpercenkénti lökések számát, akkor a katódra bocsátott primer jelenség által a katódból mp-ként kiváltott elektronok számát, vagy azzal arányos számot kapunk, föltéve, hogy sem a katódon sem pedig a gyorsító lemezeken más elektronkiváltó jelenség nem lép föl. Ezáltal az anódon föllépő lökésszám arányos lesz a katódra bocsátott elektronkiváltó elektromágneses vagy korpuszkuláris sugárzás erősségével, és így fölhasználhatjuk a sugárzás erősségének mérésére.

A valóságban azt tapasztaljuk, hogy az anódon akkor is kapunk lökéseket, amikor a katódot semmiféle sugárzás nem éri. (Nulleffektus vagy sötétáram.) Sötétáramot okoz általában a kozmikus sugárzás és a gyorsító lemezek termikus emissziója. A kozmikus sugárzás nagy energiájánál fogva egyidejűleg több elektront vált ki, minek következtében a lökések amplitudója nagyobb, mint a kisebb energiájú sugárzás által kiváltott lökéseké. Ezen az alapon az utóbbiaktól meg is különböztethetők. A kozmikus sugárzástól eredő lökésszám percenként kb. 5. A termikus emissziótól származó sötétáram általában ennél nagyobb.

A sötétáram a sugárzáserősség mérését, különösen kis intenzitások esetén erősen zavarja. Azért arra kell törekedni, hogy az lehetőleg minél kisebb legyen. A gyorsító lemezek temikus emisszióját eleinte azzal csökkentették, hogy az Es-t cseppfolyós levegővel hűtötték. Ma már kizárólag nagy kilépési munkával bíró megfelelően készített lemezeket használnak. Erre a célra legalkalmasabbnak az Ag-Mg ötvözetből készített lemezek kínálkoztak. Ezek igen stabilak, könnyen kezelhetők és reprodukálható eredményeket adnak. A sötétáramot szinte a kozmikus sugárzás nulleffektusára lehetett leszorítani. Ezek a lemezek kiválóknak bizonyultak abból a szempontból is, hogy nagy a sokszorozási tényezőjük; 200—300 volt fokozatonkénti gyorsító feszültség mellett 4,5—6 közötti értéket vesz fel (5).

Amíg a nulleffektus a mérendő sugárzástól származó lökésszámhoz viszonyítva kisebb, mint a mérés relatív hibája, a sötétáramot elhanyagolhatjuk. Különben a sötétáram mindig mérendő és a méréseredményből levonandó.

Az elektronsokszorozót mindazon jelenségek mérésére fel lehet használni, amelyek a katódján elektronkiváltással járnak. Ezen az alapon egyrészt fény-, röntgen- és gamma-kvantumokat másrészt alfa- és beta-részeket számolhatunk vele, sőt Allen a tömegspektrográfhoz is alkalmazta atomsugarak mérésére (6). A katód anyagát, ill. felületét természetesen mindig úgy kell megválasztani, hogy a mérendő sugárzásra érzékeny legyen és minél nagyobb legyen erre a sugárzásra a fotoelektronok kiváltási valószínűsége.

Újabban nagyon elterjedten használják az Es-t, mint scintillációs számlálót. Ebben az esetben a katód előtt olyan átlátszó kristályt helyeznek el, mely a vizsgálandó sugárzásra lumineszkál. Ezen vezetjük át a mérendő sugárzást és az Es-val a kristályban föllépő scintillációkat számoljuk (7). A scintillációs számo-

* Műegyetem, Kémiai Fizikai Tanszéke.

láshoz alkalmas kristályok nagy számban vannak. Ilyenek pl. az átlátszó foszfor, zinkszulfid, kalciumwolframát, antracén, thalliummal aktivált alkáli halo:dek stb. (8). Találunk olyan kristályokat, amelyeknél a fölvillanások időtartama 10^{-9}—10^{-8} mp-nél nem nagyobb, és így az Es fölbontóképessége a scintillációs módszerrel nem nagyon romlik el (9).

A scintillációs számlálást nagyon jól fölhasználhatjuk a sötétáram kiküszöbölésére, ha két Es-t alkalmazunk és azokat koincidenciába kapcsoljuk (10). A két Es-t katódjukkal egymással szembe állítjuk és ezek között helyezzük el a kristályt. A kristályból kiinduló fényre a két elektronsokszorozó egyidejű lökéseket ad és a koincidencia kapcsolás ezeket számolja. Kimaradnak azonban a számlálásból a sötétáram lökései, amelyek a két Es-ban egymástól függetlenek, tehát nem egyidejűleg lépnek föl.

Az Es katódján a primer elektronkiváltás ritkábban vagy sűrűbben egymásután következő egyes processzusokból áll, ami az anódon egyes lökéseket eredményez. Hogy ezek a lökések milyen sűrűn követik egymást, az függ a katódra eső sugárzás (primer jelenség) erősségétől és az elektronkiváltás valószínűségétől. Mindkettő statisztikus ingadozást mutat, és ennek következtében a lökések szabálytalan egymásutánban követik egymást. Statisztikus ingadozást mutat ugyancsak a gyorsító (sokszorozó) lemezeken a szekunder elektronkiváltás és a különböző fokozatok fokuszálása is. Ez az anódlemezen föllépő lökések amplitudóinak szórásában jelentkezik.

Az Es tehát az anódlemezről olyan áramot szolgáltat, mely szabálytalan időközökben bekövetkező szabálytalan nagyságú egyes lökésekből áll. Mint ismeretes n lökés leszámolása $\pm\sqrt{n}$ statisztikus hibával jár, ami $\frac{1}{\sqrt{n}}$ relatív hibát jelent. (Ez a hiba mindenképen fönnáll, akár egyes lökéseket számolunk, akár pedig a lökések összegezésével áramot mérünk.) Ha tehát az időegységre eső lökések számát adott pontossággal akarjuk meghatározni, akkor ennek megfelelő számú lökést kell leszámolnunk, vagyis a lökésszámolás, ill. mérés időtartamát kell megfelelően megválasztani.

A lökések számolását nagyobb lökésszám esetén az egyes lökések összegezésével nyert áram mérésével is elvégezhetjük. Ekkor azonban a lökésszám statisztikus ingadozásának hibájához még hozzájön az amplitudók statisztikus szórásának hibája. Ezt kiküszöbölhetjük, ha elektronikus berendezés segítségével az egyes lökésekkel azonos statisztikus szórású, de már egalizált amplitudójú lökéseket állítunk elő és ezek áramát mérjük (11). Ekkor az áramerősség arányos lesz a közepes lökésszámmal.

Bizonyos lökésszámon felül a közepes lökésszám mérését a mérőműszerek maguk végzik el saját lengésidejük időtartamára. Kis lökésszám esetén, amikor a mérőműszerek lengésideje már nem elegendő a megfelelő számú lökés összegezésére, magunknak kell megfelelő nagyságú időállandót előállítani. Ezt az Es anódja után tett munkaellenállással és vele párhuzamosan kötött kondenzátor kapacitásának megfelelő választásával érjük el, úgy hogy a kör időállandója $T = R \cdot C$ a számolás kívánt időtartama legyen.

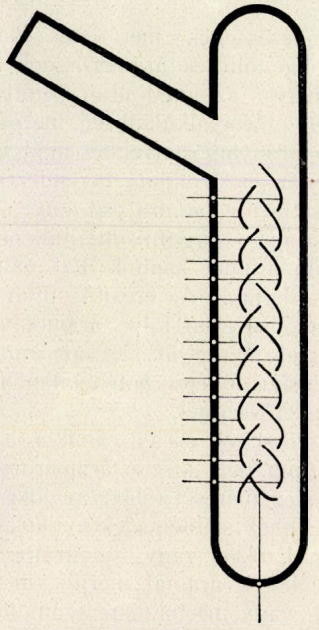
Az Es-t elvileg tetszőleges nagyságú fényintenzitások mérésére használhatjuk. Tapasztalat szerint azonban néhány század mA kimenő áram esetén az elektronsokszorozók lemezei fáradtságot mutatnak. Ezért nagy fényintenzitások esetén vagy a fényerősséget csökkentjük ismert arányban, vagy a sokszorozást szállítjuk le, hogy az utolsó lemezeket a nagy áramterheléstől megóvjuk.

Tekintettel arra, hogy az Es-nak igen nagy az összmultiplikációja — az itt használt elektronsokszorozóknál 10^7-től 10^9-szeresig fokozható — sőt egyes esetekben scintillációs módszerrel az érzékenység még tovább fokozható, az elektronsokszorozókat inkább igen kis sugárzáserősségek mérésére használjuk föl. A nagy sugárzáserősségek mérésének problémáját tovább nem is vetjük föl. Kis sugárzáserősségek fordulnak elő többek között az emissziós és abszorpciós színképelemzésnél. A jelen dolgozat célja éppen ezek mérésének vizsgálata, hazai gyártmányú Mg katódájú Es-val, az ultraibolya színképtartományban.

Az 1940-es évek elején az Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. kutatólaboratóriumában nagysokszorozású Es-t fejlesztettek ki (5). A szerzők egyike ezt az Es-t W katódjával röntgensugárzás erősségének mérésére és röntgeninterferenciák kimérésére használta föl (12). Ugyanezen típusú Es néhány kísérleti példányban Mg katódával is elkészült. Ezeket alkalmazzuk a jelen vizsgálatainknál.

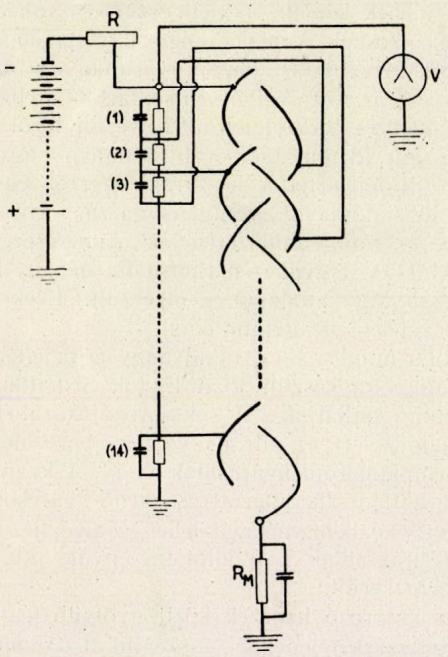
Az Es mind alakra, mind nagyságra eltér a már gyakorlati célra készült RCA Es-tól. Sematikus rajzát az 1. ábrán láthatjuk. A sokszorozófokozatok száma 14. A katód előtt az ultraibolya fény bevezetésére kb. 2—2,5 cm átmérőjű kvarcablak van. A kvarcot csak több fokozatban alkalmazott csökkenő kvarckoncentrációjú üveg közbeiktatásával lehet az üveghez forrasztani, azért az ablak a katódtól távolnyúló (kb. 15 cm) cső végére került.

A sokszorozó lemezek közti gyorsító feszültséget 150 V-os száraztelepekből összeállított áramforrásból osztólánc segítségével állítottuk elő. Az osztólánc ele-



1. ábra. Magnézium katódájú Es 14 fokozattal, kvarcablakkal.

mei 0,1 M Ω-os szilitek, amelyekkel párhuzamosan 0,1 μF-os kondenzátorokat kapcsoltunk. A szilitek összeválogatása úgy történt, hogy ellenállásuk egymásközt minél kisebb eltérést mutasson, és terhelés közben ne nagyon változzék. Az osztólánc kapcsolását a 2. ábrán láthatjuk. A láncnak az anód felöli, a telepnek pedig a pozitív vége földelt. A telep negatív vége változtatható R-ellenálláson át kapcsolódik a lánc katódfelőli végéhez. Ezzel az ellenállással állítottuk be pontosan az Es katódjának potenciálját a kívánt értékre, amelyet V sztatikus voltmérővel ellenőriztünk. A voltmérő leolvasásához leolvasó mikroszkópot használtunk, amelynek segítségével a feszültség (3000 V) beállítását és ellenőrzését kb. 1—2 volt pontossággal tudtuk elvégezni.

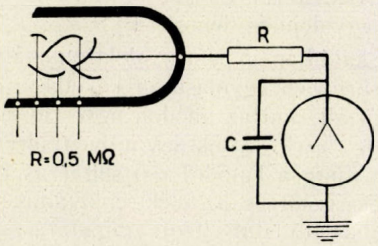


2. ábra. Az Es feszültségosztó lánca, R feszültségszabályozó ellenállással.

Olyan fényerősségek mérésénél, amikor az Es anódjáról lefolyó töltések áramerőssége 10^{-8} Amp-nél nagyobb, a mérést az anód után kötött munkaellenálláson föllépő potenciálkülönbség mérésére vezethetjük vissza. Ez aránylag kényelmes módszer akár elektrometerrel, akár elektronikus berendezés segítségével. Utóbbi esetben a katódra eső fényt alacsony frekvenciában szokás szaggatni, miáltal a munkaellenálláson pulzáló áramot kapunk. Ezt váltóáramú erősítővel fölerősíthetjük. Az erősítő után alkalmazott csővoltmérő anódkörében folyó áramot már aránylag durva műszerrel mérhetjük. Ez az áram arányos a munkaellenálláson föllépő potenciálkülönbséggel, ill. a mérendő fényerősséggel.

Kis fényerősségek esetén, amikor a munkaellenálláson 10^{-8} Amp.-nél kisebb áramerősségek lépnek föl, a fényerősség mérését többnyire lökésszámlálással végezzük el. Ehhez szintén elektronikus berendezések használatosak. Ezekkel vagy integrátor segítségével az egalizált lökések áramát mérjük, mely arányos a lökésszámmal, vagy mechanikus számolószerkezet segítségével közvetlenül a lökéseket számláljuk Egyes esetekben az Es áramával kondenzátort töltenek fel, amelyet azután elektroncső rácsellenállásán át kisütnek, és a kisülési időt mérik. Kisülési idők különbségének mérésével közvetlenül színképvonalak erősségének arányát kaphatjuk (13). Elvégezhetjük azonban a mérést elektrometerrel is, ha a föltöltődés módszerét alkalmazzuk. Elektronikus berendezés hiányában méréseinket az utóbbi módszer szerint végeztük el.

A méréseinkhez Lindeman-elektrometert használtunk, melynek kapcsolását a 3. ábrán láthatjuk. A fegyverzetekre 40 volt segédfeszültséget adtunk, amelynél az elektrométer érzékenysége 12 mV per skálarész. Ez kb. a legnagyobb érzékenység, mely mellett az elektrometer még stabil kitérést ad.



3. ábra. Elektrometer kapcsolása föltöltődés-méréshez.

Az elektrometer tűje gyakorlatilag tehetetlenségmentes (igen kis lengésidejű) és így a föltöltődésnél késés nélkül követi a töltés okozta potenciálváltozást, mely mint ismeretes

$$dV = \frac{1}{C} \cdot dQ$$

egyenlettel fejezhető ki. A potenciálváltozást voltokban kapjuk, ha a kapacitást Faradban és a töltést Coulombban adjuk meg. Ha az elektrometer föltöltődése i közepes áramerősséggel történik, akkor dt idő után $dQ = i \cdot dt$ és

$$dV = \frac{i}{C} \cdot dt$$

Eszerint az elektrometer föltöltődési ideje fordítva arányos az Es anódjáról lefolyó töltések közepes áramerősségével, és egyenesen arányos az elektrometer kapacitásával. Az elektrometer ismert kapacitása mellett a föltöltődési időt felhasználhatjuk a közepes i áramerősség, ill. az Es katódjára eső fényerősség mérésére.

Az elektrometer föltöltődésénél a tű 50—100 skálarésznyi elmozdulásának idejét mérjük. A skálaleolvasás hibáját lassú és egyenletes föltöltődés mellett 0,2 skálarésznek vehetjük, és így a dV potenciálváltozást 0,4—0,2% pontossággal tudjuk mérni. Megköveteljük tehát, hogy az időmérés hibája sem legyen ennél nagyobb. Az 0,1 mp-es abszolut mérési hiba mellett a föltöltődési időnek tehát 25 mp-nél hosszabbnak kell lenni. Viszont 50—60 mp-nél hosszabb föltöltődési idő már kényelmetlenné teszi a mérést.

A föltöltődési időt a különböző áramintenzitásokhoz az elektrometerrel párhuzamosan kötött ismert C kapacitású kondenzátorral állítottuk be úgy, hogy 25 és 50 mp. közé essék. A mért időket azután a kapacitás ismeretével mindig ugyanarra a kapacitásra

$C = 10^4$ pF-ra számítottuk át. Itt természetesen csak olyan kondenzátorokat használhattunk, amelyek szigetelése az elektrometer szigetelésének nagyságrendjébe esett. A méréseinknél számbajöhető kondenzátorok kapacitása 5000 pF-nál mindig nagyobb volt, és így ezek mellett az elektrometer saját kapacitását (10—15 pF) elhanyagolhattuk. A különböző kondenzátorok kapacitásának arányát azonos fényintenzitás mellett a föltöltődési idők arányával ellenőriztük ill. megállapítottuk.

A sugárzáserősség csökkenése közben folyton kisebb kapacitások alkalmazásával tudjuk a föltöltődési időt a fenti időközben tartani. Ez azonban csak addig követhető, amíg a katódra eső fénykvantumok, ill. azok által kiváltott lökések statisztikus ingadozása az elektrometer föltöltődésénél észre nem vehető. A lökésszám és lökésamplitudó statisztikus ingadozása következtében az anódról lefolyó i közepes áramerősség ingadozik. Ez az elektrometer föltöltődésének menetében ugrásszerű ingadozásokat eredményez, ami miatt az időmérés bizonytalanná válik. Az előző egyenlet szerint ugyanazon áramingadozáshoz tartozó feszültségingadozás fordítva arányos az elektrometer C kapacitásával. Ebből az következik, hogy az elektrometer föltöltődésének ingadozásait tetszőleges arányban le tudjuk simítani, ha az elektrometer kapacitását megfelelően növeljük. Ha tehát a fényintenzitás csökkenése közben elérkezünk olyan tartományhoz, ahol az elektrometer föltöltődése egyenetlenné válik, akkor a kapacitást tovább nem csökkenthetjük, sőt növelni kell olyan mértékben, hogy a föltöltődés ismét egyenletessé váljék.

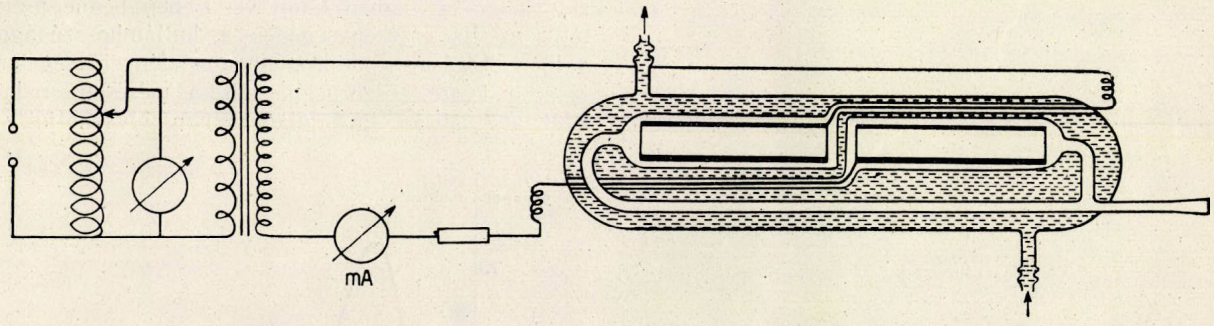
1. TÁBLÁZAT

Az Es összmultiplikációjának változása a gyorsító feszültséggel

V (Es)	t	$\frac{i}{i_0}$	$\log\frac{i}{i_0}$	V (Es)	t	$\frac{i}{i_0}$	$\log\frac{i}{i_0}$
2200	2825	1	0	2800	100,5	28,1	1,45
2300	1525	1,85	0,27	2900	58,1	48,6	1,69
2400	758	3,73	0,57	3000	37,2	76,	1,88
2500	431	6,56	0,82	3100	23,0	123	2,09
2600	250,5	11,3	1,05	3200	14,4	241	2,38
2700	160	17,65	1,25				

ha a feszültség 1 volttal (azaz pl. 3000 V-nál 0,03 %-kal) változik, akkor a föltöltődési idők az egész intervallumban kb. 0,5%-kal változnak meg. Ha tehát méréseink pontosságát 1%-on belül akarjuk tartani, akkor igen jól stabilizált áramforrást kell alkalmazni, amelynek feszültségingadozása ± 0,05%-nál kisebb. Ez a körülmény tette szükségessé, hogy száraztelepekből összeállított áramforrásunkat mérés közben állandóan ellenőrizzük és a változások folytonos kiigazításával tartsuk az Es feszültségét állandó értéken. Gyakorlati célra már nagyfeszültségű elektronikus stabilizátort építünk.

Ultraibolya fényforrásnak a Bay—Steiner-féle hidrogénlámpát készíttettük el, amelynek sematikus rajzát és kapcsolását a 4. ábrán láthatjuk. (14). A lámpa feszültségét 4000 V-os szórótranszformátorról vettük, és a feszültséget előtét autotranszformátorral szabályoztuk. Az idézett dolgozatokból tudjuk, hogy a hidrogénlámpa folytonos színképe 3300 Å-től a kvarc abszorpciójáig terjed.



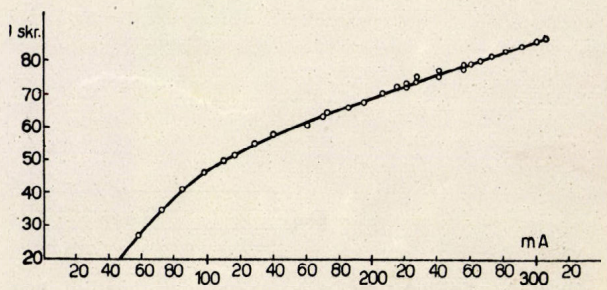
4. ábra. Bay—Stenier-féle hidrogénlámpa és kapcsolása.

Ezzel persze a föltöltődési idő erősen megnövekszik. Ilyenkor még elfogadható föltöltődési idővel kitolhatjuk a méréshatárt a kisebb intenzitások felé, ha csökkentjük azon ΔV potenciálváltozást, amelyre való föltöltődési időt mérjük. Ekkor persze számolnunk kell azzal, hogy a mérés hibája növekszik.

Az Es munkaellenállásán lefolyó áram i erőssége a katódra eső fényerősségen kívül függ attól, hogy mekkora a katódon a fénykvantumok elektronkiváltási valószínűsége és az Es összmultiplikációja. Ezek egyikét sem mértük. Közelítő lökésszámmeghatározással az összmultiplikációt 3000 Volt gyorsító feszültségnél 10^7 és 10^8 közé tehetjük.

Föltöltődés mérése alapján meghatároztuk az Es összmultiplikációjának változását a gyorsító feszültséggel 2200 és 3200 V között. A méréseredmények az 1. táblázatban láthatók. Ezekből leolvasható, hogy

Es-val kimértük a hidrogénlámpa ultraibolya összintenzitásának az anódáramával való változását. Az 5. ábra szerint a fényerősség eleinte gyorsabban emelkedik, majd kb. 120 mA áramerősségtől kezdve lineárisan változik az áramerősséggel. Az egyenes



5. ábra. A hidrogénlámpa összsugárzásának változása az áramerősséggel.

szakasz iránytangense 0,17-nek adódott, ami elég jól egyezik az idézett szerzők adatával (0,2). A hidrogénlámpát tartósan 260 mA-nél használtuk, de ennél valamivel nagyobb áramerősséget is megengedhetünk, anélkül, hogy huzamosabb használat alatt üzemzavarok állnának elő. A fényintenzitás állandóságát is ellenőriztük és azt találtuk, hogy az Es gyorsító feszültségének 0,05%-os ingadozása okozta változások mellett a lámpa fényerősségének változása elhanyagolható.

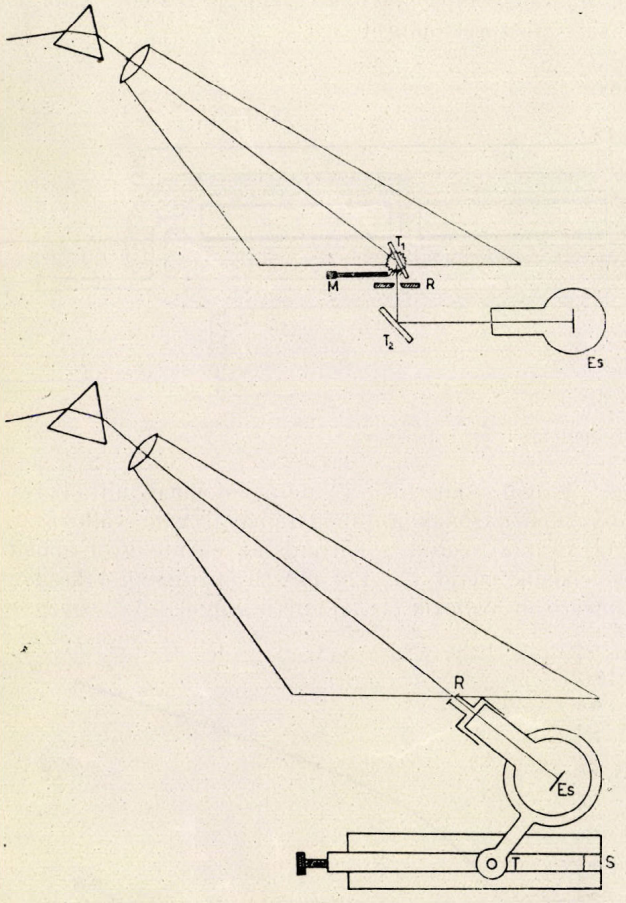
A hidrogénlámpa folytonos színképét Zeiss-féle kémikus kvarcspektográffal bontottuk föl. Az Es-t a lemeztartó mögött úgy helyeztük el, hogy a színkép síkjában eltolható réssel kiválasztott hullámhosszúságú színképvonal a katódra essék. Mivel az Es kvarcablaka igen távol (kb. 150 mm) van a katódtól, az Es elhelyezésénél külön kellett gondoskodni arról, hogy a katód-ablak irány minden egyes hullámhosszúságnál az optikai tengely irányába kerüljön. Két megoldást alkalmaztunk.

Az egyik esetben a 6a. ábra szerint a színkép síkjában változtatható nagyságú R rés van, mely a színkép síkjában eltolható és tetszőleges hullámhosszúságú színképvonalra beállítható. A réssel összeépítve két tükör látható. A rés előtti T_1 tükörrel a fénysugarat a színkép síkjára merőleges helyzetbe hozzuk. A rés mögötti T_2 tükörrel amely a színkép síkjával 45 °-os szöget zár be, a fénysugarat 90 °-os eltérítéssel a színkép síkjával párhuzamos helyzetbe hozzuk. Az Es-t ehhez az irányhoz képest helyezzük el úgy, hogy a fénynyaláb a katódra essék. Ennél az elrendezésnél az Es rögzített helyzetben van, és a különböző színképvonalakra való beállítás a rés eltolásával és a T_1 tükör forgatásával történik. A tükör érzékeny forgatásához M mikrometercsavar szolgál.

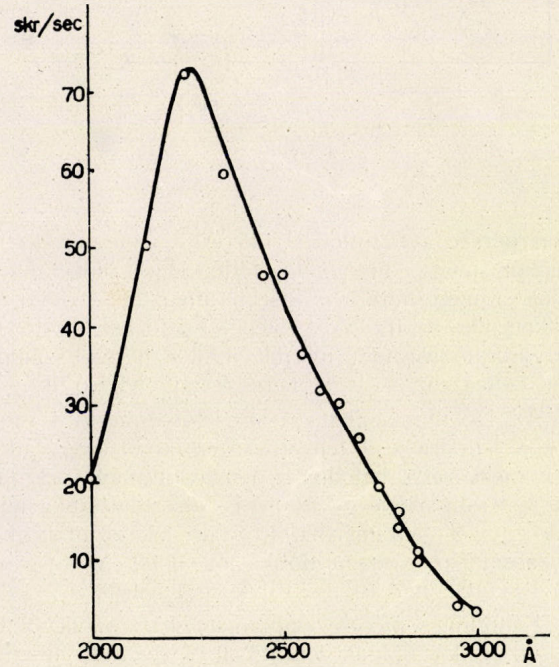
A 6b. ábrán adott elrendezésünkben az Es ablakát zárókupakkal láttuk el és ennek közepén hagytunk 0,5 mm széles rést, amely a színképvonalakkal párhuzamos. Az Es-t úgy helyeztük el, hogy az ablak előtti rés a színkép síkjában legyen. A különböző hullámhosszúságú színképvonalakra való beállításhoz az Es az S sín mentén eltolható és a T tengely körül forgatható. Mindkettő mikrometercsavar segítségével történik. Az Es helyzetét a rés fölött elhelyezett hullámhosszskálán olvashatjuk le.

Az első elrendezés olyan meggondolással készült, hogy egy színképvonalhoz két Es-t lehessen egyszerre alkalmazni, miáltal abszorpciós színképelemzésnél ugyanazon színképvonal két felének erősségét egyidőben tudjuk mérni. Ilyenkor a T_2 helyen két tükör van egymásfölött, amelyek síkja egymásra merőleges. Egyik a színképvonal felső felét jobbra, a másik a színképvonal alsó felét balra téríti el egyegy Es-ba. Tekintettel arra, hogy a kétszeres tükrözés következtében a fényerősség nagyon lecsökken, a második megoldásra tértünk át. Ez az előbbinél fényerősebb és abszorpciós méréshez is alkalmas. Elektronikus kapcsolással ugyanis megvalósítható, hogy a színképvonal két felének erőssége szimultán egyetlen Es-vel is mérhető.

Mindkét elrendezéssel végeztünk mérést, és kimértük 2000 és 3000 Å között az elektrometer föltöltődésének hullámhossz szerinti sebességeloszlását skr/100sec egységben kifejezve. Ebben benne foglaltatik az Es érzékenységének a hullámhosszúsággal való változása, a hidrogénlámpa fényerősségeloszlása, a kvarc abszorpciója stb. A mérések eredményét a 7. ábrán levő diagrammon olvashatjuk le.



6. ábra. Az Es illesztése a kvarcspektográfhoz. a) Rögzített helyzetű Es tükör és rés állítással; b) Es közvetlen beállítása a színképvonalra.



7. ábra. Az Es -munkaáramának változása a hullámhosszúsággal az elektrometer föltöltődési sebességével mérve.

Eszerint a legnagyobb feltöltődési sebesség 2270 Å-nél van. A kisebb hullámhosszúságok felé a görbe elég hirtelen esik, de még 2000 Å alá nyúlik. A nagyobb hullámhosszúságok felé a görbe laposabb és 3000 Å-nél még jó mérhető értéket kapunk.

A föltöltődési áramot tekintve a maximális sebesség helyén 3000 volt gyorsító feszültség és 0,1 mm résszélesség mellett 10^{-8} amp. föltöltődés áramot kaptunk. Azonos körülmények között 300 Å-nél, a mért legkisebb sebesség helyén, a föltöltődési áram 4.10^{-10} amp., tehát 25-öd része annak, amit a maximum helyén kaptunk. A mérést minden esetben 100 skálarészre való föltöltődéssel végeztük el. A legkisebb sebesség helyén a kapacitás 10^4 pF, a föltöltődési idő pedig 32 mp. volt. Ha figyelembe vesszük, hogy az abszorpciós méréseket 0,5 mm-es réssel még nyugodtan elvégezhetjük, a feltöltődés intervallumát 100 skálarészről 50-re csökkenthetjük és a föltöltődési időt 60 mp-ig nyujthatjuk, akkor azt kapjuk, hogy a legkisebb sebesség helyén észlelt fényintenzitásnál 20-szor kisebb fényerősséget még 1% pontossággal tudunk mérni. Ebből következik, hogy az általunk leírt hidrogénlámpával elektronsokszorozónkat 2000 és 3000 Å közti színképtartományban abszorpciós színképelemzéshez kényelmesen tudjuk használni legalább 1% pontossággal.

A mérés pontosságának megítéléséhez ismernünk kell az Es sötétáramát. Mivel érzékenysége 3000 Å fölé nyúlik, azért szobavilágítás mellett is kapunk sötétáramot. Ennek kiküszöbölése végett méréseinket teljesen lesötétített szobában végeztük. A hidrogénlámpát és a fény útját teljesen leárnyékoltuk, hogy a hidrogénlámpából eredő szórt fényt is elkerüljük.

A sötétáram a nálunk még mért legkisebb fényerősségnél több mint két nagyságrenddel kisebbnek adódott. Ezért a mérésénél sokkal kisebb pontossággal elégedhetünk meg, mint amellyel a fényerősséget mérjük. Néhány skálarésznyi föltöltődés méréséből a sötétáramra 10^{-12} Amp. áramerősséget kaptunk. Ez 10^7-szeres sokszorozást tételezve föl, másodpercenkénti néhány lökésnek felel meg. Ezt a sötétáramot csak olyan kis fényerősségek mérésénél kell figyelembe venni, amelyeknél a munkaáram 10^{-10} Amp-nél kisebb.

Az Es sötétárama addig, amíg a gyorsító feszültséggel 3000 Volt fölé nem mentünk, — ez fokozatonként kb. 210 Voltnak felel meg — az időben állandónak bizonyult. 3000 Volt fölött azonban azt tapasztaltuk, hogy az Es működése közben lassan növekedett a sötétáram, de pár órás pihentetés után ismét eredeti értékére esett vissza. Viszont 3200 Volton huzamosabb használat után maradandó sötétáramnövekedést kaptunk. A maradandó sötétáramnak egy olyan változatával is találkoztunk, amikor pihentetéssel hosszabb idő után, a gyorsító feszültség ellentétes polaritású kapcsolásával pedig azonnal eredeti értékére esett vissza. Ez azonban csak látszólagos eltűnésnek bizonyult, mivel bekapcsolás után pár percre változatlan erősséggel jelentkezett akkor is, ha a gyorsító feszültséget 3000 Volt alatt tartottuk. Ez utóbbi esetben valószínűleg egy föltöltődési jelenséggel állunk szemben, míg az előbbiek gázosodásra ill. belső átvezetésre vezethetők vissza. A 3000 Volt tehát kritikus feszültségnek bizonyult, mely alatt sötétáram növekedést nem észleltünk, fölötte azonban az imént leírt sötétáramnövekedések egyike mindig jelentkezett.

Összefoglalás:

Hazai gyártmányú magnézium katódájú elektronsokszorozó alkalmazhatóságát vizsgáltuk az ultraibolya színképtartományban. Eszerint színképvonalak erősségének és intenzitásarányának mérésére egy olyan színképtartományban használhatjuk föl, mely kb. 3000 Å-nél kezdődik és 2000 Å alá nyúlik. Az érzékenység maximuma 2270 Å közelében van. A mérés pontossága az egész intervallumban legalább 1%. A sokszorozás a gyorsító feszültséggel igen érzékenyen változik, amiért 0,05%-nál nagyobb stabilitású áramforrásra van szükség. Az Es egyes példányai 10^{-12} Amp. és ennél kisebb sötétárammal bírnak. 3000 Volt kritikus gyorsító feszültség alatt a sötétáram az időben állandónak bizonyult. Különleges szerepet tölthet be az Es 2300 Å alatti színképtartományban, ahol a fotografiai eljárás már nagy nehézségekkel küzd.

A dolgozat a Műszaki Egyetem kémiai fizikai tanszékén készült. Köszönetet mondunk Schay Géza professzor úrnak, aki támogatásával vizsgálatainkat lehetővé tette. Ugyancsak megköszönjük az Egyesült Izzólámpa és Vill. Rt. kutatólaboratórium vezetőségének, hogy részünkre elektronsokszorozókat bocsátott rendelkezésre.

IRODALOM.

1. Slepian: U. S. A. Patent Nr. 1,450.265, 1923.
2. Bay: Rev. Sci. Instr. *22,* 397, 1951.
3. Faragó—Pócza: Előadás Eötvös L. fizikai társulatban, 1951.
4. Zworykin: Proc. Inst. Radio Eng. *24,* 351, 1936.
5. Bay: Zeitschr. f. Phys. *117,* 227, 1941.
6. Allen: Phys. Rev. *55,* 966, 1939.
7. Blau—Dreyfuss: Rev. Sci. Instr. *16,* 245, 1945. Coltman—Marshall: Phys. Rev. *72,* 528, 1947; Nucleonics *1,* 3, 58, 1947.
8. Moon: Phys. Rev. *73,* 5, 1210, 1948. Hofstadter: Nucleonics *4,* 4, 2, 1949; *4,* 5, 29, 1949. Bell: Phys. Rev. *73,* 6, 1405, 1948. Hofstadter: Phys. Rev. *74,* 7, 100, 1948. Jordan—Bell: Nucleonics *5,* 10, 1949.
9. Morton—Mitchell: Nucleonics *4,* 1, 16, 1949.
10. Morton—Robinson: Nucleonics *4,* 2, 25, 1949.
11. Kip-Bonsquet-Evans-Tuttle: Rev. Sci. Instr. *17,* 323, 1946.
12. Papp—Sasvári: Műegyetemi Közlemények *2,* 171, 1947.
13. Sunderson—Caldecourt—Peterson: J. Opt. Soc. Am. *35,* 11, 681, 1945.
14. Bay—Steiner: Zs. Phys. *45,* 337, 1927; *59,* 48, 1930.

Megjegyzések a metilaminek és ammonia egymás melletti meghatározásához

HIDI PÉTER és INZELTNÉ GERBER EDIT DR.*

Metilamint számos iparágban használnak, így a bőr-, gumi-, gyógyszeriparban és a vegyipar különböző más területein. Előállításuk során rendszerint nem tiszta prímer, tercier vagy szekunder metilamin, hanem ezeknek elegye keletkezik, amely még ammóniát is tartalmaz. Az egyes metilamineknek és ammóniának egymástól való elválasztása nem könnyű feladat, ezzel magyarázható, hogy a metilaminek analitikájával igen sokan foglalkoztak és a problémának bőséges szakirodalma van.

A közelmultban *Szekeres László*[1] foglalkozott a három metilamin egymás melletti kvantitatív meghatározásával, összefoglalva egyben a kérdés szakirodalmát is.

Az általa ismertetett módszereken kívül megemlítjük az *Atwood* és munkatársai[2] által kidolgozott eljárást. Ennél az eljárásnál a dimetilamin elválasztása dimetilparatoluolszulfonamid formájában történik. A trimetilamin meghatározására a szokásos salétromsavas módszert adják meg, de két különböző kivitelezést közölnek aszerint, hogy a trimetilamin-tartalom 5 mol %-nál nagyobb, vagy kisebb. A primer amint ők is az ismert van Slyke módszerrel határozzák meg.

Ezek a tisztán kémiai módszerek hosszadalmasak, bonyolultak, és miután több különböző lépésből állnak, több hibaforrást rejtenek magukban. Éppen ezért néhány módszer empirikus korrekciós faktorokkal is dolgozik.

Igen alkalmasnak látszik a metilaminek és az ammónia egymás melletti meghatározására *K. Blumerich*[3] módszere, amit *C. D. Wagner* és munkatársai[4] fejlesztettek tovább. A módszer elve: a primer amint szalicilaldehiddel azometinné alakítják, amely gyenge bázisként viselkedik. Ezután az elegyet ecetsavas közegben perklórsavval potenciometrikusan titrálva, a titrálási görbe két meredek potenciálváltozást mutat. Az első végpont a szekunder és tercier amin mennyiségét jelzi, az első és második potenciálugrás között fogyott savmennyiség pedig a primer aminból keletkezett gyenge bázissal egyenértékű. A tercier amint és az ammóniát ők is kémiai módszerekkel határozzák meg.

Az alkilaminek katalitikus szintézisével foglalkozva, munkánk során szükségessé vált egy egyszerű és gyors módszer a három metilamin és az ammónia egymás melletti mennyiségi elemzésére. Áttanulmányozva és részben kipróbálva az irodalomban ismertetett módszereket, a fentieknél sokkal egyszerűbbnek és biztosabbnak találtuk a *Fuchs* és *Rappaport*[5] szovjet szerzők által közölt, megoszlásos kromatográfia [6,7] elvén alapuló eljárást. Ezzel a három metilamin és az ammónia elválasztható egymástól és mennyiségük egyenként meghatározható.

A módszer felhasználja a három metilamin, valamint az ammóniának víz és valamely organikus oldószer közötti megoszlási hányadosának különbözőségét. A szerzők organikus oldószerként a vízzel telített normál butanolt használták. A vizes fázist burgonyakeményítőből készült oszlop jelentős megkötött víztartalma képezi. A megoszlási hányadosokat víz és n-butanol között 0,5 n összkoncentráció mellett az I. táblázat tünteti fel.

I. TÁBLÁZAT

	Koncentráció a vizes fázisban / Koncentráció a n butanolos fázisban
ammónia	3,7
monometilamin	2,0
dimetilamin	1,0
trimetilamin	0,6

Mivel az aminek és az ammónia disszociációja az elválasztásra zavarólag hat, a disszociáció visszaszorítására a burgonyakeményítőhöz 1% CaO-t adagolnak.

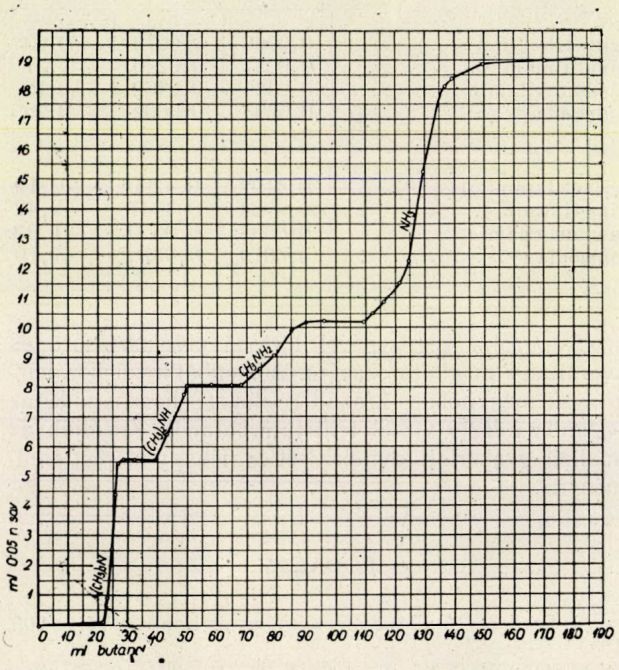
A burgonyakeményítőből készült oszlopra felviszik a vizsgálandó ammónia és metilaminek keverékének butanolos oldatát. Ez az oldat áthalad az oszlopon és az egyes komponensek a megoszlási hányadosoknak megfelelően elkülönülnek. Az oszlopot az egyes komponenseket tartalmazó frakciók már különkülön hagyják el, mint az a fenti hányadosokból is következik az alábbi sorrendben: trimetilamin, dimetilamin, monometilamin és ammónia. Az oszlopból kilépő butanolt szedőedénybe folyatjuk, mely indikátorral megfestett desztillált vizet tartalmaz. Azt, amikor az áthaladó butanol az egyes frakciók megindulásakor már bázist is hoz magával, az indikátor hirtelen színváltozása jelzi. Így az egyes frakciók közvetlen acidimetriás titrálással meghatározhatók. A frakció lefutása alatt ugyanis a szedőedény tartalmát folyamatos sav hozzáadagolása mellett állandóan neutrálisan tartjuk, és az így fogyott sav mennyiségéből a bázis-koncentráció közvetlenül számítható. Amikor egy-egy frakció befejeződött, egészen a következő frakció kezdetéig az oldat sav adagolása nélkül is semleges marad. Ilyenkor az ú. n. „hézagok" alatt, csak a közömbös oldószer folyik ki az oszlopból.

A szétválasztást a titrálással nyert kromatogrammok jellemzik. Az 1. ábra egy ilyen kromatogramm lefutását szemlélteti. Az abszcisszán a mosófolyadék ml-eit, ordinátán pedig a titráláshoz fogyott 0,05 n. sav ml-eit tüntetjük fel. A grafikonon látható, hogy az egyes frakciók jól elkülönülnek, köztük széles hézagok észlelhetők. Éppen ezért némi gyakorlat után a kromatogrammok grafikus kiértékelésére már nincs is szükség. A kromatogrammon az egyes lépcsők magassága (ordináta) ugyanis változik a koncentrációktól függően, de a lépcsők helye (abszcissza) változatlanul marad. Vagyis az egyes frakciók megindulása és befejeződése, egyazon oszlopon végzett különböző

* Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Intézet.

analízíseknél is, függetlenül a koncentrációtól mindig azonos térfogatú mosófolyadék áthaladásánál következik be.

Ez a kromatográfiás módszer egyszerűbb a szokásos kémiai módszereknél. Nagy előnye, hogy egy azon mintából meghatározható a három metilamin on kívül, az ammónia is. Nincs szükség az egyéb módszereknél használt nagyszámú reagensre, mert ugyanazzal a mérőoldattal folyamatosan az egész sorozat végigtitrálható. Az analizis megbízható, mert az egyes komponensek fizikai-kémiai tulajdonságainak különbözőségén alapszik, és nem olyan szerves kémiai reakciókon, melyek nem minden esetben folynak le



1. sz. ábra.

kvantitatíven. Empirikus korrekciós faktorok alkalmazására nincs szükség. Az eljárás gyorsabb a többi módszernél, két-három óra alatt egy teljes analizis elvégezhető.

Meg kell említenünk, hogy az egyes frakciók indikálására az oszlopból kilépő oldat fizikai tulajdonságai is alkalmasak, így például különösen az elektromos vezetőképesség megváltozása. Az ilyen módszerrel történő mérés kétségtelenül bonyolultabb berendezést igényel, de ipari ellenőrző munkához könnyen automatizálható volta miatt előnyösen felhasználható.

Az eljárás nemcsak analitikai célokra, hanem az egyes metilamineknek keverékükből tiszta állapotban való kinyerésére, illetőleg technikai minőségű metilaminek laboratóriumi megtisztítására is alkalmas. Ennek azért van gyakorlati jelentősége, mivel más módszerekkel az egyes metilaminek egymástól és ammóniától való tökéletes megtisztítása meglehetősen nehéz feladat.

Fuchs és *Rappaport* által közöltek alapján az analizis elvégzésére a gyakorlatban jól bevált módszert dolgoztunk ki. A folyamat meggyorsítására kb. 2 atmoszféra túlnyomást alkalmazunk. A kromatográfiás oszlop méreteit a jobb elválasztás érdekében megváltoztattuk. Kidolgoztuk a butanolos amin-törzsoldat desztillációval történő elkészítését, gyakorlatilag kiküszöbölve az illó bázis veszteséget.

Az eljárás technikai kivitelezését a következőkben adjuk meg:

1. *A kromatográfiás oszlop elkészítése:* 44 g, desztillált vízzel többszöri dekantálással kimosott és 35 C-fokon kiszárított burgonyakeményítőt finoman elporítunk és 2% kalciumoxiddal dörzscsészében jól elkeverünk. Ezt a keveréket 200 ml — szobahőmérsékleten vízzel telített — n butanollal félórán keresztül rázzuk. Az így kapott szuszpenzióval megtöltjük a 15 mm belső átmérőjű és 36 cm hosszú üvegből készült kromatográfiás csövet (2. ábra *b*). A cső aljára előzőleg a szokásos Witt-lemezkét, vékony réteg vattát és szűrőpapírt helyezünk el. Mivel a szuszpenzió saját súlyától igen lassan tömörülne, az ülepedés meggyorsítására az oszlop alsó szárát szívópalackba helyezzük, kb. 100 Hg-mm légritkítás mellett szívatjuk, míg az egész szuszpenzió kb. 30 cm maga stömör, homogén oszlopot alkot. Szivatás közben állandó utántöltéssel gondoskodunk arról, hogy az oszlop teteje ki ne száradjon. Az így elkészített oszloppal 15—20 kromatográfiás analízis végezhető, ha ügyelünk arra, hogy az oszlop használaton kívül is butanollal legyen fedve, a kiszáradás meggátolására.
2. *Butanolos törzsoldat készítése:* A vizsgálandó aminek és ammónia — melyek összmennyisége kb. 1/30 mol savval legyen egyenértékű, — sóikból Kjeldahl-készülékben 20%-os lúggal szabadítjuk fel és desztilláljuk. Szedőnek jéggel hűtött becsiszolt dugóval elzárható 100 ml-es kémcsövet használunk. Ezt a kémcsövet harmad részéig vízmentes butanollal töltjük meg, és a desztillációt a vizes fázis megjelenése után is folytatjuk, míg ez a fázis kb. 10—12 ml térfogatot ér el. Az így felfogott desztillátumhoz addig adagolunk kis részletekben vízmentes butanolt, míg a fázishatár eltűnik. Ilyen körülmények között a desztillációs maradékban visszamaradó, valamint a desztilláció folyamán a butanolból elillanó bázisok összmennyisége 1% alatt marad. Az így elkészített törzsoldatból 1—5 g-nyi mennyiséget viszünk a kromatográfiás oszlopra.

   Amennyiben a vizsgálandó oldat más illó organikus anyagot is tartalmaz (pl. metanolt), úgy azt a lúgos desztilláció előtt gyengén kénsavas közegből le kell desztillálni, hogy a kromatográfiás elválasztás menetét ne zavarja.
3. *A kromatográfiás analízis menete:* A vizsgálandó oldatot az oszlopra töltjük, és az oszlopot alulról 100 Hg-mm-es légritkítással szívatjuk. Az oldat leszívatása után (azonnal, nehogy az oszlop közben kiszáradjon) az oszlop üvegfalát kétszer 1—2 ml vízzel telített butanollal leöblítjük. Az öblítőfolyadékot is leszívatva, a szívatást leállítjuk, az oszlop tetejét vízzel telített butanollal feltöltjük és a meghatározáshoz szükséges egyszerű berendezést összeállítjuk. (Lásd 2. ábra.)

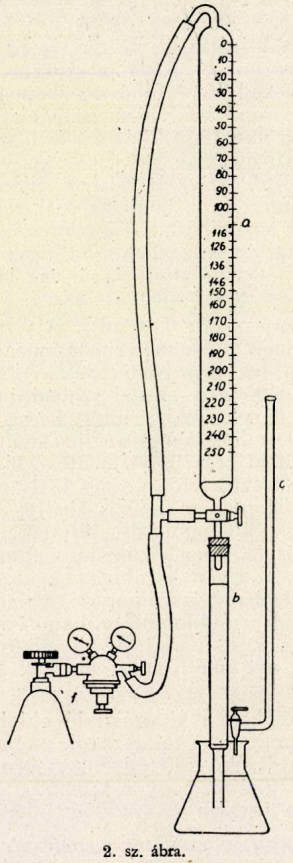
   Az oszlop alsó végződését alkalmas szedőedénybe töltött (2. ábra *d*) metilvörössel indikált, egy csepp 0,01 n. savval megsavanyított, desztillált vízbe helyezzük. A kifolyó amin-oldatot a büretából (2. ábra *c*) 0,05 n. savval keverés közben folyamatosan titrálva, a sav-fogyásokból megkapjuk az egyes aminek mennyiségét. A mosófolyadékot az oszlop tetejére szerelt tartály-büretából (2. ábra *a*) nyomjuk le.

   Az 1. ábra kromatogrammjából látható, hogy egy-egy analízis folyamán kb. 180—200 ml vízzel telített, n butanol halad át az oszlopon. Mivel a víz és a butanol csak korlátoltan elegyedik, a butanol egy bizonyos idő mulva a szedőben külön fázist alkot. A két fázis az átcsapás észlelését megnehezíti, ezért célszerű időnként szedőt cserélni (természetesen akkor, amikor éppen semleges az oldat.)

   A mosófolyadékra adott kb. 2 atmoszféra nyomást reduktorral ellátott nitrogéntartály segítségével (2. ábra *f*) állandósítjuk.

A leírt módon egy-egy kromatográfiás analízis 2—3 óra alatt elvégezhető.

Az analitikai meghatározásoknál a desztillációs veszteségeken kívül még egy hibafaktorral kell számolni, éspedig, különösen frissen készült oszlopnál, a CaO savfogyasztásával. Ez az összes savfogyásnak legfeljebb 1%-át teszi ki, és így nagyságrendileg legtöbbször kompenzálja a desztillációs veszteséget. Amint ez a II. táblázatban közölt mérési adatainkból látható, ezen hibafaktorok korekcióba vétele nélkül is kielégítő pontosságú eredményekhez jutunk.



2. sz. ábra.

II. TÁBLÁZAT

Desztillációhoz bemért anyag	g	Talált mennyiség g	Hiba %
trimetilamin	0,1291	0,1284	—0,54
dimetilamin	0,1313	0,1319	+0,45
monometilamin	0,0724	0,0719	—0,69
ammónia	0,1741	0,1737	—0,23
trimetilamin	0,1539	0,1533	—0,39
dimetilamin	0,1779	0,1770	—0,50
monometilamin	0,0872	0,0867	—0,69
ammónia	0,2169	0,2160	—0,42
trimetilamin	0,0966	0,0972	+0,63
dimetilamin	0,0237	0,0240	+1,27
monometilamin	0,2466	0,2462	—0,16
ammónia	0,0694	0,0692	—0,29
trimetilamin	0,4192	0,4200	+0,19
dimetilamin	0,4968	0,4347	—0,42
monometilamin	0,0608	0,0600	—1,32
ammónia	0,0819	0,0810	—1,10

Összefoglalás:

Egyszerű eljárást ismertetünk a mono-, di- és trimetilamin, valamint ammónia elegyének megoszlásos kromatográfia segítségével történő elválasztására és kvantitatív meghatározására. A meghatározáshoz burgonyakeményítőből készült oszlopot használunk, az organikus fázis vízzel telített n butanol. Közöljük az analízis gyakorlati kivitelezését és néhány mérési eredményt.

IRODALOM.

[1] *Szekeres L.*: Magyar Kémikusok Lapja, VII. 205. 1952.

[2] *Atwood C. W., Ford S. A. M., Hoyle E. R., Parkers D. W.*: J. Society Chem. Industry, *69*. No. 6. 1950.

[3] *Blumerich K.*: Angewandte Chemie, 374. 1941.

[4] *Wagner C. D., Russel, Brown H., Petters E. D.*: J. Am. Chem. Soc. *69*, 2 609 és 2 611. 1947.

[5] *Fuchs M. A.* és *Rappaport M. A.*: Dokládi Akad. Nauk, Sz. Sz. Sz. R. *60*. 1219. 1948.

[6] *Martin A. J. P.* és *Synge R. L. M.*: Biochem. J. *35*. 1358. 1941.

[7] *Pongor G.*: Magyar Kémikusok Lapja. VI. 374. 1951.

Műszaki szemle

Az 1951. októberi német műanyag-ankét anyagából

Polietilén olvadék rugalmasságának és viszkozitásának mérése. E. A. W. Hoff. — Elméleti meggondolásokból várható, hogy makromolekulás anyagok olvadt állapotban is mutassanak bizonyos fokú rugalmasságot. Ezt bizonyítja pl. a csigaprésen kinyomott profilok ú. n. utólagos duzzadása, ami a csigaprésben orientált molekuláknak utólagos dezorientálódásának a következménye. Éppen ezért makromolekulás anyagok olvadékainak viszkozitását nem is tudjuk kapillárviszkoziméterrel mérni. Erre egy rezonancián alapuló módszert dolgoztak ki. A maximális rezonancia-amplitudók kiértékeléséből másodrendű differenciálegyenlethez jutunk. A közönséges polietilén a Maxwell-modellhez áll közel, míg az oxidált polietilén a Voigt-modellt követi. Sikerült külön értékeket levezetni a nyírás-modulusra és a viszkozitás állandóra. Meghatározták ezeknek az értékeknek a hőfoktól és a mólsúlytól való függését, valamint az aktiválási meleg-

* Gummi und Asbest *4*. 12, (1951) és *5*. 1, (1952) nyomán.

mennyiségeket, melyek 3 kcal/mol körül adódtak. A nyírási modulusok igen nagyok: 10^5—10^6 din/cm². A rezonancia-módszerrel meghatározott viszkozitások kisebbek, mint a kapilláris módszerrel meghatározott értékek és inkább függnek a mólsúlytól, mint a hőfoktól. A relaxációs idő kb. 1/100 mp. Röntgen-felvételek szerint a polietilén kristályosságát az elágazások nem befolyásolják lényegesen.

A növényi alkaloidák kémiai fiziológiája.

A növényi alkaloidák képződési mechanizmusának felderítésére oltással egyesítettek alkaloida tartalmú (Nikotiana Tabacum) és alkaloida mentes (paradicsom) növényeket. Paradicsomgyökérre oltott dohányhajtás nem tartalmaz nikotint, viszont dohánygyökérre oltott paradicsomhajtás esetében mind a dohánygyökér, mind a paradicsomhajtás levelei sok nikotint tartalmaznak. A kísérleti eredmények értelmezése körül vita folyt. Felvetődött a kérdés, vajjon nem az idegen gyökér hatására válik-e képessé a paradicsomlevél nikotin előállítására. Miután azonban sikerült izolált, sterilen tenyésztett gyökerekben alkaloida képződést kimutatni és az alkaloida útját az edénypályákon elemzéssel követni, bebizonyosodott, hogy a nikotin fő képződési helye a gyökér és onnan jut el a földfeletti részekbe. Élenjáró szovjet szerzők (Iljin, Laschuk) is ezt az álláspontot képviselik. Ezek az eredmények megdöntik a növényélettan régebbi felfogását, mely a levelet tartotta a növény fő kémiai laboratóriumának és a gyökérnek nem tulajdonított szerepet a szintézisekben.

Ez a mechanizmus azonban nem minden növényre érvényes. Pl. a Nicotiana Glauka levelei anabasint termelnek, az Atropa Belledonna hajtás csúcsai és fiatal levelei pedig hiosciamint. Romeike paradicsomgyökérre atropa hajtást oltott és többször visszanyeste, míg a hajtás alkaloida tartalékai kimerültek. Az ezután kifejlődő fiatal levelek nagymennyiségű hiosciamint tartalmaztak, mely azután a levelekből idősebb korban eltünt. Más megfigyelések is arra utalnak, hogy minden fiatal, sejtoszlásban lévő, növekvő szövetben lehetséges az alkaloidaképződés, pl. gyümölcsökben, magvakban, de különösen fiatal gyökerekben és gyökércsúcsokban.

Arányosságot találtak izoláltan növekvő gyökércsúcsok növekedése és alkaloida tartalma között. Összefüggések a növény nikotintartalma és a gyökér fehérjetartalma között arra mutatnak, hogy az alkaloidaképződés kapcsolatos a fehérje anyagcserével, de nincs feltétlenül szükség hozzá fehérje szétesésre, hanem már a kívülről felvett anorganikus nitrogénből és a szénhidrogének bomlástermékeiből is képződhetnek alkaloidák a következő folyamat szerint:

anorg. N
↓
szénhidrátok — A—B—c — aminosavak
↓
alkaloidák

Az oltási kísérletek eredményeiből nem szabad megfontolás nélkül azt a következtetést levonni, hogy normális növényekben is a gyökérből származik az alkaloida túlnyomó része, hiszen a gyökér és a hajtás befolyásolják egymást. Különböző fajtáknál ingadozó az oltási kísérleteknél nyert alkaloida eloszlás. Morphologiai elváltozásokat is megfigyeltek. A szerző nem tekinti ezeket genetikus jellegűeknek, bár pl. dohánygyökéren nevelt paradicsom magjaiból nevelt növények jellegzetes elváltozásokat mutatnak. Azonban 1000 oltási kísérletben nem találtak olyan esetet, mikor alkaloidatartalmú gyökéren nevelt alkaloidamentes növényhajtás utódai alkaloidatermelő képességet nyertek volna.

Az alkaloidák a hajtásban, pld. a levélben másodlagos változásokat szenvedhetnek. A Nicotiana Glutinosa levelei főleg nornikotint szoktak tartalmazni. Ha azonban gyökerére paradicsomhajtást oltanak, a paradicsomlevelekben elsősorban nikotint találnak. A Glutinosa gyökér valószínűleg nikotint termel, mely a normális növény leveleiben alakul át nornikotinná. Ezt a feltevést bizonyítja, hogy 1. a paradicsomlevél nem képes nornikotint nikotinná metilezni. 2. Nikotint termelő Nicotiana Tabacum gyökérre oltott Glutinosa levelekben nornikotint találtak. 3. Glutinosa levelek képesek beszűrődő nikotint gyorsan demetilálni. A levél tehát részt vesz az alkaloida-anyagcserében.

Paradicsomgyökérre oltott Nicotiana Glauca levelei anabasint termelnek, nikotin, illetve nornikotin helyett. Képződhetik azonban anabasin, nikotin mellett magában a Nicotiana gyökérben is, mint ezt Glauca gyökérre oltott paradicsomon megfigyelték. A saját gyökerén nőtt Glauka levelében viszont anabasint és nornikotint találnak. Tehát a Nicotiana Glauca gyökere nikotint és anabasint szintetizál, a levele anabasint szintetizál és nikotint alakít át nornikotinná. A levél képes ezenkívül nikotint anabasinná változtatni (Iljin). Ez arra mutat, hogy a heterociklusos gyűrűrendszerek rokonszármazásúak.

Az alkaloidák biológiai szerepe a növények életében még tisztázatlan. A védőanyagelmélet nem kielégítő. Az oltási kísérletek bizonyítják, hogy növények alkaloidamentesen is normálisan fejlődnek. Vannak alkaloidamentes mutánsok is. Talán ilyenkor más anyagok veszik át az alkaloidák szerepét.

K. Mothes, Angewandte Chemie *64* 9/10 sz. 254—258. old. (1952.)

H. D.-né

Anyagtakarékossági mozgalom a Német Demokratikus Köztársaságban.

A Leunawerke-nél az üzemellenőrzés nagyfokú önköltségcsökkenést ért el a tömítetlenségek és egyéb hibaforrások felkutatása révén. Ezt a dolgozók minőségi munkáján kívül a magasszínvonalú mérésitechnika tette lehetővé. Az üzem gazdaságossága többek között a szintézisgáz előállítása és tisztítása közben fellépő energia- és anyagveszteségektől függ. Ennek következtében egyike a legfontosab feladatoknak a gázmennyiségeknek és az energiának a mérése és annak havi, illetve évi kiértékelése. Ezt követi a mért értékeknek az elméleti értékkel való összehasonlítása.

Elsősorban feltérképezték az egész gázvezetéket az összes szerelvényekkel és megfelelő mérőműszerek bekapcsolásával megindult annak a megállapítása, hogy a veszteségek hol lépnek fel.

A szintézisgáznál a veszteséget 18—20%-ról 5%-ra szállították le. A magasnyomású gőzvezeték veszteségét 13%-ról 3—5%-ra csökkentették. Hasonló megtakarításokat értek el az alacsonynyomású gőz és a vízhálózatban is.

(Leuna Echo, Betriebszeitung der Belegschaft der Leunawerke Walter Ulbricht, 1951, IV. 13.)

Új reagens kolofoniumra ill. lanolinra.

R. Castle szerint (Chem. & Ind. 1951, 129: lásd Angew. Chemie 1951, 177) diklórecetsav fenyőgyantával (kolofonium) zöldeskékbe átmenő vörös színeződést ad.

A Liebermann-reakcióhoz hasonló színeződést kaphatunk kolofoniummal akkor is, ha diklóracetaldehidot ($CHCl_2CHO$) tartalmazó oldatokkal rázzuk. Igy pl. a klorál előállításánál, ha az alkoholt csak 1,37-es fajsúlyig klórozzuk és utána desztilláljuk, egy vízben nagyobbrészt oldhatatlan, aránylag viszkózus, átható szagú folyadékot nyerünk, mely nagyrészt diklóracetaldehidet tartalmaz. (További klórozásnál az anyag ismét vízben oldhatóvá válik, mert triklóracetaldehid és alkoholátja képződik.)

Ha 1—2 ccm ilyen folyadékra néhány cg porított kolofoniumot szórunk, néhány percnyi rázás után szép, intenzív lilás-vörös színeződést kapunk, mely idővel mély zöld színűvé válik, és víz hozzáadására sem tűnik el.

Azonos körülmények között a diklóracetaldehides folyadékot porított dammarral rázva barnás-piszkos színeződés, szandarakkal világossárga, idővel barnássá váló, masztix-al sárgásbarna, idővel piszkos-zöldbe átmenő színt kapunk, melyek sokkal kevésbbé intenzivek, mint a kolofoniummal kapott szín.

Cholesterin-tartalmú anyagokkal (lanolin) a klórozott alkohol néhány percen belül — kénsav hozzáadása nélkül is — szép, tartós smaragdzöld színeződést ad.

Valószínűnek látszik, hogy e színeződések a lanolin ill. kolofonium fotometriás meghatározására is alkalmazhatók lennének.

Dr. Vágó György

Magas hőfok (100—200°) hatására butadiénkaucsukoknál előidézett szerkezeti változások természetéről

Egyes kaucsokoknál a magas hőfok által előidézett szerkezeti változások lényeges szerepet játszanak a szerkezeti átalakulások általános komplexumában, melyeket a kaucsukok feldolgozásuknál, a gumik használatuknál szenvednek.

Egyes szovjet kutatók munkájukban bebizonyították, hogy butadiénkaucsukok 100—200° hőfok-intervallumban való melegítésénél szerkezeti változások lépnek fel, melyek a szilárdság és modulus növekedésében a fajlagos nyúlás és a telítetlenség csökkenésében, stb. nyilvánultak

A kérdés feltevése ahhoz vezet, hogy vajjon a szerkezeti változások egy termikusan aktivált oxidációs folyamat kifejlődése következtében, vagy közvetlenül a kaucsuk szerkezetére ható magas hőfok által mennek-e végbe.

A kérdés bonyolultsága abból adódik, hogy hiányoznak olyan módszerek, melyekkel a kaucsukban, evakuálás után is jelenlévő kis oxigénmennyiséget el lehetne távolítani.

A szerzők által kidolgozott módszer lehetővé tette a kaucsukok termikus teljesen oxigén mentes változásának tanulmányozását.

A kísérletek alapján megállapították, hogy butadiénkaucsukok 200°-ra való hevítése az oldalláncok telítetlenségének nagymértékű csökkentéséhez vezet. A kettős kötések bomlása annál nagyobb, minél nagyobb számban vannak a kiindulási kaucsukban. A főláncok telítetlenségének csökkentése csak a termikus behatás elején lép fel.

Az inhibitor felhasználása csak a folyamat kezdeti stádiumában lép fel és fogyasztása a kaucsukban jelenlévő oxigénnyomok által van előidézve. Ezek a kísérletek meg azért is fontosak a kaucsukok tanulmányozásában, mert lehetőséget nyujtanak a folyamat azon kinétikai határainak megálllapításához, ahol szabad oxigén teljesen hiányzik.

Ily módon a butadiénkaucsukok termikus szerkezeti változása, mely az oldalláncok kettőskötésére terjed, oxigén részvétele nélkül zajlik le.

(A. Sz. Kuzminszkij, I. A. Sochin, R. M. Belickaja. — A N. SzSzSzR 1950 LXXIV. 4.)

A szénhidrogének vegyi szerkezete és a képződési hők törvényszerűségei.

Ismeretes, hogy eddig nem sikerült kapcsolt kettős kötések szisztémájából álló szénhidrogének és aromás magok képződési energiája részére aditív sémát felállítani. Ebből adódott az az elképzelés, hogy butadién típusú és aromás vegyületek képződési hői nem additív természetűek. Ez a szakvélemény még sem látszik helytállónak és a szénhidrogénmolekulákban lévő szén-szén kötések típusainak kérdéséhez való hibás közeledésből eredt.

Az egyik szerző munkájában kimutatta, hogy szénhidrogénmolekulákban lévő CC atomközti távolságok törvényszerűségei a kötéstípus meghatározásánál legalább két faktor számításbavételét követelik, — a kötések többszörösségét és a kötést képző szénatomok vegyértékállapotának típusát.

A fent említett vélemények a kapcsolt kötésekkel bíró alkadiének és aromatikus szénhidrogének képződési energiájának részére szerkeszthető additív sémájának lehetetlenségéről éppen a második faktor elhanyagolásából adódtak.

Figyelembevéve a második faktort, azaz a kötési típusok a szénatomok vegyérték állapot különbsége által előidézett eltéréseit, lehetségessé válik a szénhidrogén molekulák képződési energiájának részére egy additív-séma szerkesztése. Ettől a sémától csak azok a szénhidrogén molekulák térnek el, melyek nagyobb vegyértékszög feszültségekkel bírnak és éppen úgy lépnek fel elhajlások térbeli különbséggel rendelkező molekuláknál. (Ciszt-ranz, orto-meta-para, és más izomerek.)

Fent fejtegetett tényeket a kísérletileg mért és az additív-séma szerint kiszámított képződési hők összehasonlítása igazolta. A szénhidrogén molekulák atomokból való képződésének kiszámítása a különböző kötésü típusok energiájának alapján történik.

(V. M. Tatevszkij, V. V. Korobov és E. A. Mendzserickij, Dokladi akadémii nauk 1950. LXXIV. 4. 743—746.)

Voracsek János

Felületre nyomott áramkör-vezető rendszerek használata.

A gyengeáramú készülékek szerelésének egyik legnehezebb része az áramkör összeállítása, az apró vezetőhuzalok elhelyezése, a végződések leforrasztása és rögzítése. A gyengeáramú készülékek szerelésének nagyüzemesítését, fenti nehézségek kiküszöbölését teszi lehetővé az alábbi módszer:

A szerelvény alapját képező műanyaglemezre vékony lakkréteg segítségével felerősítenek egy 0,034 mm vastagságú rézfóliát. A kapcsolási rajzot elkészítik egy áttetsző papíroson, melyről átfényképezik a rézlemezre, majd a foto-offszet technikában szokásos módon kimaratják a rajzon nem szereplő rézfólia-részeket. Másik módszer szerint a kapcsolási rajzot litográfiai módszerrel zsíros nyomdafestékkel viszik fel a rézlemezre. A festékréteget gyantaporral beporozzák, megmelegítik, finom aszfalt port visznek rá, majd a kemográfiában használatos gyakorlat szerint 1 vagy 2 lépésben kimaratják a festékréteggel nem védett rézterületeket. Mindkét módszerrel előállított rézcsíkhálózat az előállítandó készülék kapcsolását tartalmazza, a végződésekre rácsavarozhatók a készülék egyéb tartozékai, a ki nem maratott rézcsíkok szállítják az áramot a készülékben. A módszer tömeggyártásra alkalmas, teljesen egyenletes készülékszéria előállítására megfelelő. A rézcsíkok 0,034 mm vastagságban 23A terhelésig üzembiztosak. Kétszeres fóliavastagsággal 35A-ig használhatók.

Industrie des Plastiques Modernes, *4.* 23—28, 1952. február.

M. J.

Egyesületi hírek.

A Magyar Kémikusok Egyesületének veszprémmegyei csoportja a Nehézvegyipari Kutató Intézet és a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet augusztus 23-án és 24-én Veszprémben a vegyipari kutatás laboratóriumi technikájának gyakorlati kérdéseiről tudományos tapasztalatcserét rendezett. A napirenden 4 témakör szerepelt: 1. Kismennyiségű folyadékok és gázok adagolása, mérése és szállítása. 2. Szabályozás és automatizálás laboratóriumi kísérleti készülékeknél. 3. A laboratóriumi frakcionált desztilláció gyakorlati problémái. 4. Laboratóriumi extrakciós kísérleti berendezések problémái.

A megbeszélésen kb. 100 résztvevő jelent meg, akik végig nagy figyelemmel kísérték az elhangzott előadásokat és hozzászólásokat, amelyeknek száma összesen 40 körül mozgott. Az értekezlet végén hozott határozatban felkérték a Magyar Kémikusok Lapját a tapasztalatcsereankét anyagának leközlésére, amire néhány hónapon belül sor kerül.

A Magyar Kémikusok Egyesülete a Szegedi Tudományegyetemmel együtt szeptember 18—21. között Szerves Kémiai Konferenciát rendezett Szegeden. Két szekcióban összesen 43 előadás hangzott el, amelyeknek ismertetése részben a Magyar Kémiai Folyóiratban, részben a Magyar Kémikusok Lapjában fog megtörténni.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (6653) — Felelős vezető: Lengyel Lajos — Megjelenik; 1200 példányban.

DIA

DEUTSCHER INNEN- UND AUSSENHANDEL

Glas und Keramik

SZÁLLÍT MINDEN ORSZÁGBA

műszaki üvegárut
műszaki öblösüvegárut
laboratóriumi üvegeket
tűzálló üvegárut
laboratóriumi és műszaki porcelánt
épületkerámiát és egészségügyi kőedényárut
elektromos kerámiai cikkeket

TOVÁBBÁ

háztartási üvegárut
világítási üvegárut
ólomkristályt
Jena-i tűzálló üvegeket
háztartási porcelánárut
Meissen-i porcelánt
porcelán és kerámia díszműárukat

BERLIN NW 7., Luisenstrasse 61 Tel.: 42-52-56

Sürgönycím: DIAKERAMIK

ELŐJEGYZÉSI FELHÍVÁS!

A közeljövőben jelenik meg

Bárány Nándor:

OPTIKAI MŰSZEREK ELMÉLETE ÉS GYAKORLATA

című szakmunka IV. kötete.

E kötetben a szerző részletesen foglalkozik az üveg történeti, technológiai fejlődésével, az optikai nyersüveg készítésével, kémiai és fizikai tulajdonságaival, továbbá az üvegben észlelhető különféle jelenségekkel.

Részletesen tárgyalja a különféle üvegcsiszoló, fényesítő eljárásokat és gépeket. A feszültség alatt álló üveget külön fejezetben ismerteti, felhasználya a Szovjetunió élenjáró irodalmának legújabb eredményeit.

Terjedelme kb. 1070 oldal, ára kb. 130.— Ft.

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT KIADÁSA

A könyv előjegyzésben kerül forgalomba.

Előjegyezhető: az ÁLLAMI KÖNYVTERJESZTŐ VÁLLALATNÁL
BUDAPEST, V., DEÁK FERENC-UTCA 15. SZÁM
Tel.: 188-890

Silit

FÜTŐPÁLCÁK
AMI ELEKTROMOS
KEMENCÉINKBEN
IPAR ÉS LABORATORIUMOK RÉSZÉRE



1400° C-ig

SIEMENS
PLANIA

BERLIN-LICHTENBERG - HERZBERGSTRASSE 128-139

Magyar Kémikusok Lapja

11

MKL. VII. ÉVFOLYAM 11. SZÁM 321—352 OLDAL BUDAPEST, 1952. NOVEMBER

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN – BÁNYAI ÉVA – BOGLÁR GÉZA – BORSODI LÓRÁNT – HASKÓ LAJOS – JÓNÁS GÉZA – MARTON JÓZSEF – NAGY IVÁN – POLINSZKY KÁROLY – PREISICH MIKLÓS – SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ – SELLŐ ISTVÁNNÉ – SZABÓ GERGELY – SZÓBEL LÁSZLÓ – VADAS IMRE – VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. *Marton József* és *Pászthory Imre:* Rézkatalizátorok öregedésének vizsgálata nitrobenzol gőzfázisú redukciójánál 321
2. *Dullien Ferenc:* A Raman-spektroszkópia és jelentősége a molekulaszerkezetkutatásban 326
3. *Romwalter Alfréd:* Szénhamuapasztó kísérletek népgazdasági vonatkozásai 333
4. *Halmi Gábor:* A melamin gyártása és felhasználása a műanyagiparban .. 334
5. *Bács László* és *Zádor György:* Gipszből történő kénsavgyártás 339
6. *Krisztinkovich Béla:* A pneumatikgyártás különleges problémái 343
7. Hozzászólás *Tarján Gusztáv:* A hidrociklon elmélete és alkalmazása a gyakorlatban c. cikkéhez 345
8. *Proszt János, Lipovetz Iván, Nagy József:* Szilikonok előállítása alkoxiszilánokból I. 347
9. Műszaki szemle 352

Содержание:

1. Й. Мартон и И. Пастори: Исследование старения медных катализаторов при парофазном восстановлении нитробензола 321
2. Ф. Дуллиен: Спектры комбинационного рассеяния и их знагение в исследовании строения молекул 326
3. А. Ромвальтер: Народнохозяйственные отношения исследований касающихся уменьшения золи в угле 333
4. Г. Хальми: Производство меламина и его употребление в промышленности искуственных веществ. 334
5. Л. Бач и Дь. Задор: Получение серной кислоты из гипса 339
6. Б. Кристынкович: Специальные проблемы производства пневматиков 343
7. Примечание к стате Г. Тарьян: „Теория гидроциклона и его применение в практике 345
8. Я. Прост, И. Липовец, Й. Надь: Получение силиконов из алкоксисиланов. I. 347
9. Технический обзор 352

Inhalt:

1. *Joseph Marton* und *Emerich Pászthory:* Untersuchung betreffend der Alterung der Kupferkatalysatoren bei der Reduktion von Nitrobenzol in der Dampfphase 321
2. *Franz Dullien:* Die Raman-Spektroskopie und ihre Bedeutung in der Forschung der Molekular-Struktur 326
3. *Alfred Romwalter:* Volkswirtschaftliche Beziehungen der Versuche betreffend der Kohlenasche-Verminderung 333
4. *Gabriel Halmi:* Die Fabrikation von Melamin und seine Verwendung in der Kunststoff-Industrie 334
5. *Ladislaus Bács* und *Georg Zádor:* Schwefelsäure-Fabrikation aus Gyps 339
6. *Adalbert Krisztinkovich:* Die besonderen Probleme der Fabrikation von Pneumatik 343
7. Bemerkungen zu der Mitteilung von *Gustav Tarján,* betitelt: „Theorie des Hydrocyklons und die Anwendung dessen in der Praxis“ 345
8. *Johann Proszt, Ivan Lipowetz* und *Joseph Nagy:* Herstellung der Silicone aus Alkoxysilanen I. 347
9. Technische Rundschau 352

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

VII. évfolyam, 11. szám. 1952. november 5.

Magyar Kémikusok Lapja

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Rézkatalizátorok öregedésének vizsgálata nitrobenzol gőzfázisú redukciójánál*

MÁRTON JÓZSEF ÉS PÁSZTHORY IMRE

Исследование старения медных катализаторов ири парофазном восстановлении нитробензола.

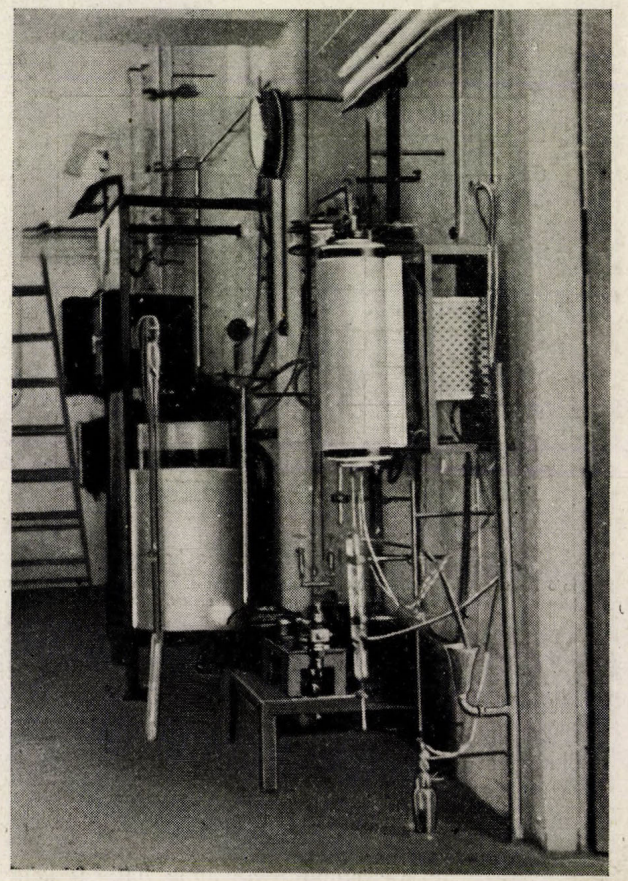
Авторы: Мартон Йожеф и Пастори Имре.

Авторы произвели исследования по активности и старению медных катализаторов, нанесенных на различные носители (с малой или большой адсорбционной поверхностью) Установлено, что в отношении активности и старения лучше всего показалась с положительной стороны пемза. Были произведены также испытания по отравлению катализаторов, исследовались действие загрязнений нитробензола и водорода по работе катализатора. Медные катализаторы на разных носителях показали, разный срок эксплоатации. Так как на редукцию с хорошей аппроксимацией можно было применять I.— пор. равенство скоростей реакции, сравнение видимых энергий активации показало, что расчетные резултаты на разных носителях в начале сходятся, имея хорошую аппроксимацию, т. е. измеренные на носителях с большой адсорбционной поверхностью резултаты меньше на величину, равную прибл. адсорбциоиой теплоте. Размеры видимой энергии активации в ходе старения увеличиваются. По измерениям авторы пришли к такому выводу, что на реакционный механизм имело влияние не разное состояние носителей, а качество и продолжительность того взаимодействия, которое имеется между молекулами носителей и катализаторов. Это взаимодействие отражается на разной стабильности катализаторов с носителями.

Nitrobenzol gőzfázisú redukciójához anilin előállítása céljából előnyösen használható hordozóra vitt rézkatalizátor (1). Ezen katalizátor típus nagyon szelektív és megfelelő körülmények között élettartama is kielégítő. Hátrányos tulajdonsága aránylag kis aktivitása és érzékenysége különböző szennyező anyagok iránt. A rézkatalizátor szelektivitását széles hőfoktartományban megőrzi. Kísérleteink során igyekeztünk egyes katalizátorok aktivitását kis mennyiségű Ni-promotor hozzákeverésével erősíteni. A promotált katalizátor erősen hőfokérzékeny lett és a működtetési hőfok felett 10—20° C fokkal megkezdődött a maghidrálás reakciója, majd NH_3 leszakadása mellett nagyobbmennyiségű benzol és ciklohexanol keletkezett. Előadásunkban a tiszta rézkatalizátorok öregedésére és aktivitására vonatkozó megfigyeléseinkkel fogunk foglalkozni. Ezek a kérdések alapvető fontosságúak a redukció gyakorlati kivitelezésének szempontjából.

Megfelelő feltételek betartásával a nitrobenzol redukció egyértelműen anilinhez vezet. Csökkentett H_2 parciális nyomás mellett a közti termékeket is ki tudtuk mutatni, ezek szerint a redukció menete: nitrobenzol - nitrozobenzol - fenilhidroxilamin - anilin úton megy át kísérleti körülményeink mellett. H_2 felesleget használva a reakció a nitrobenzolra nézve látszólagosan elsőrendűnek mutatkozik, első közelítésre, állandó H_2 parciális nyomás mellett. Ez az egyszerűsítés megkönnyíti az összehasonlításokat, de tág határok között nem alkalmas minden kísérleti eredmény magyarázatára. A reakció kinetikájának részletesebb felderítése további kísérleteink tárgyát fogja képezni.

A kísérletekhez használt berendezést az 1. ábra illusztrálja. A reaktorcső 25 mm. ∅ vascső, első részé-

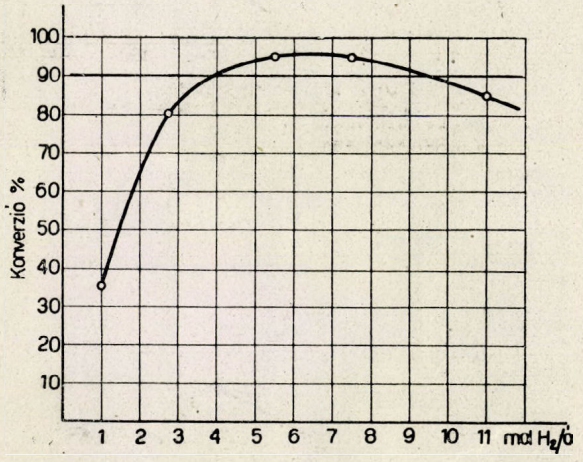


1. ábra.

* Szegedi szerves kémiai konferencián 1952 szeptember 19-én tartott előadás.

ben előmelegíti a reagenseket, a katalizátorágy térfogata 400—600 ccm. A reaktor hőfokát a katalizátorágy hosszában belsőleg centrálisan elhelyezett pirométerrel mértük. A külső fűtést szabályoztuk. A katalizátorágy hosszában és széltében 1—1 menet során a hőfokingadozás nem haladta meg a ± 2 C°-t. A nitrobenzol adagolását egy 2 mm dugattyú ∅-jű, kielégítő pontossággal adagoló kis szivattyúval végeztük, a H_2 gázt — differenciál manométeren át mérve — kis rotációs fúvóval forgattuk. A termékek analízise sósavas oldással térfogatosan történt. Ez az egyszerű módszer kielégítő pontosságúnak mutatkozott az ellenőrző analízisek szerint. A katalizátorok elkészítése az egyes esetekben lényegileg azonos módon történt. A rezet bázisos rézkarbonát formájában vittük fel a különféle hordozókra. 400 ccm reaktor térfogatban esetenként 14,4 g rézkarbonát volt. A rézkatalizátor kialakítása szokásos módon H_2 áramban — in situ — történt.

Összehasonlító kísérleteinknél az aktivitás mérőszámául — azonos adagolási és kísérleti körülmények mellett — rendszerint az azonos konverzió érték eléréséhez szükséges hőmérsékletet választottuk. Tapasztalataink szerint az optimális adagolási viszonyoktól felfelé való eltérés az egyes katalizátorok összehasonlíthatóan gyorsított öregedéséhez vezet. Az öregedést vizsgáló méréseinket 5-szörös túladagolás mellett aránylag kis H_2 feleséggel végeztük. A 2. ábrán látható: állandó nitrobenzol (NB) adagolás mellett a H_2 mólarány befolyása a konverzióra. Az öregítési kísérletek során általában alkalmazott mólarány 10 : 1 = H_2 : NB volt.

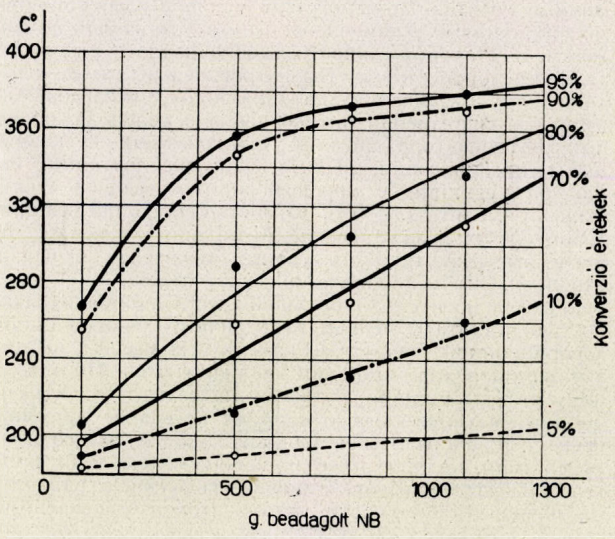


2. ábra. A H_2 arány befolyása a konverzióra.
0,1 m/ó NB adagolás. 165—170 C°. 600 cm³ reaktor. Cu-horzsakő katalizátor. Szemcse: 5 mm. 21 g bázisos rézkarbonát.

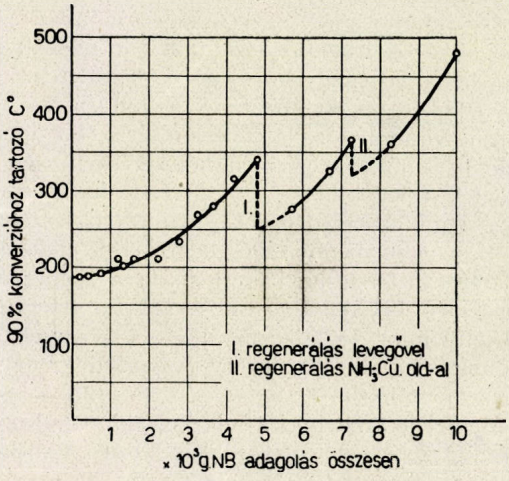
Az üzemeltetés folyamán a katalizátorok aktivitása fokozatosan csökken, a kívánt konverzió eléréséhez a reakció hőmérsékletét emelni kell. Aktivitáscsökkentést okozhatnak a reagensekkel bevitt szennyezések, a katalizátor felületen lerakodó gyantás termékek, és a katalizátor egyéb, irreverzibilis változásai.

Elsősorban a szennyező anyagok hatását kellett tisztáznunk. Megállapítottuk, hogy a NB-ban található 0,1—0,2% dinitrobenzol nem zavar észrevehető mértékben; a SO_4'' és NO_3' mellékreakciókat okozhat; a Cl' és S'' mérgezi a katalizátort. Az ipari H_2-t szennyező N_2 iners, 5—10%-ig nem okoz jelentős eltolódást; az O_2 0,1% mennyiség körül nem zavar, 1—2% felett csökkenti a konverziót — reakcióba lépvén valószínűen a katalizátor felületen aktiválódott H atomokkal, a lejövő termék színe erősen sötét; a CO reverzibilisen mérgez 0,1% felett, bár maga is részt vesz a redukcióban, az összkonverziót csökkenti. (9) Kísérleteinket a továbbiakban tiszta elektrolit H_2-vel és desztillált nitrobenzollal végeztük.

Az aktivitás csökkenés egyik jelentős — látszólag reverzibilis — tényezője a katalizátorok elgyantásodása. A 4. ábrán látható a horzsakőre vitt rézkatalizátor öregedési görbéje. Ha 90%-os konverzió elérését biztosító hőmérsékleteket tekintjük, láthatóan egy exponenciális jellegű görbét kapunk. Az egyes regenerálási periódusok csak eltolódást okoznak, a görbe menete nem változik.



3. ábra. Konverzió-hőfok-öregedés összefüggése.
Szilikagél hordozó. 400 cm³ reaktor. 0,1 m NB/ó; 1 m H_2/ó.



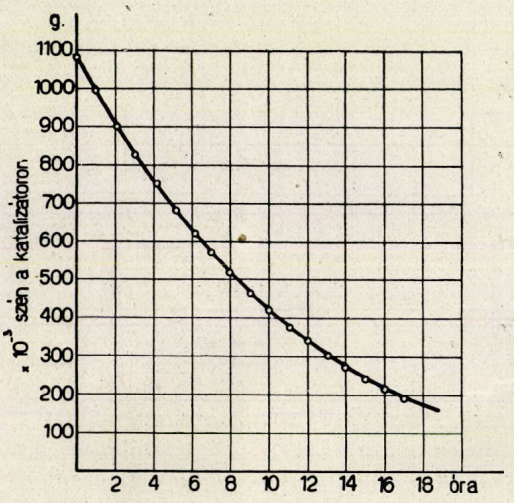
4. ábra. Horzsakő-rézkatalizátor öregedése.
400 cm³ reaktor. 12 g/ó NB. 24 l/ó H_2. 14,4 g bázisos rézkarbonát.

Mint később látni fogjuk, lényeges különbség van a horzsakő és a többi hordozó görbéi között a magas konverzió értékek ábrázolásánál, kis konverzió értékek mellett az öregedési görbék lefutása mindegyik hordozón hasonlóságot mutat. Lásd p. o. 3. ábrát.

A katalizátor felületre rakódott gyanta levegővel leégethető, ilyenkor a katalizátor bizonyos mértékig regenerálódik. A szén leégetés reakcióját állandó O_2 parciális nyomás mellett látszólagosan elsőrendűnek találtuk (5. ábra). A reakció felezési ideje 200 C-fokon 7,8 óra. A látszólagos sebességi állandó:

$$k' = 6{,}5 \cdot 10^{-1} \exp - \frac{18{,}600}{T}$$

A látszólagos aktiválási energia 18,600 cal/mól, szemben Kirkbride (2) által a krakk katalizátorok regenerálásánál mért 26,600 cal-al.

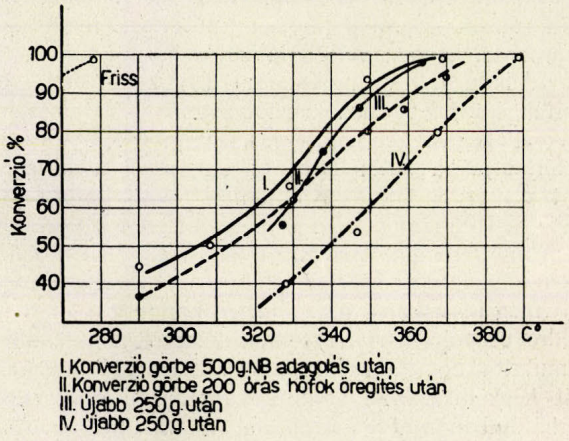


5. ábra. Horzsakő-réz öregített katalizátor regenerálása levegővel.
400 cm³ reaktor. 14,4 g rézkarbonát. 4—5 mm hordozó.

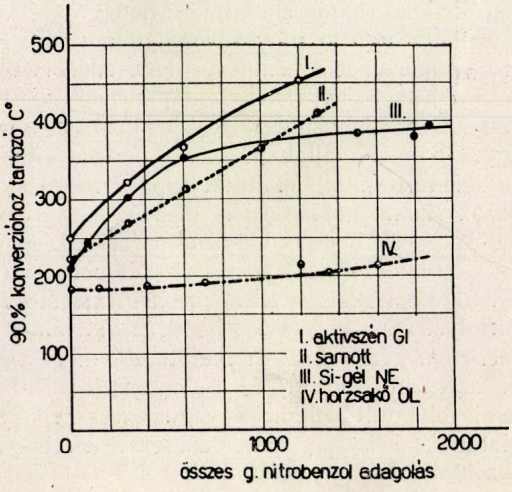
A gyantaleégetéssel történő regenerálhatóság korlátozott, a 4. ábra tanulsága szerint egyéb, irreverzibilis változások is történtek a katalizátoron. Az ilyen aktivitás csökkenés főelőidézője általában az adszorpciós felület csökkenése és a katalizátor kristályok növekedése. Ilyen esettel találkoztak a szerzők az etilbenzol dehidrogénezésénél (az egyik vizsgált stirol katalizátor felülete pl. 40 m^2-ről 6 m^2/g-ra csökkent). A következőkben ebből a szempontból vizsgáltuk meg rézkatalizátorainkat.

BET módszerrel történő aktív felületméréshez a horzsakő-réz kis felülete miatt (8 m^2/g) nem megfelelő. A viszonyokat szilikagél-réz katalizátoron próbáltuk tisztázni. A mérések szerint jelentős változásokat nem tapasztalhatunk. A vizsgált katalizátor felülete adagolás előtt 77 m^2/g-nak adódott, az adagolás során a felület megnövekedett 100 m^2/g értékre, valószínűen a hőfokemelés okozta szerkezet változás következtében. Volkenstejn (3) szerint a reakcióhőfok emelésével a felület térszerkezetében előálló hiányhelyek, aktív gócok száma növekszik, a felület aktivitása megnő. Az öregítés során vizsgált katalizátor felülete lecsökkent 84 m^2/g-ra, a regenerálás után felemelkedett 91 m^2/g-ra, majd ismét lecsökkent 80 m^2/g érték alá. Mint az adatokból látható, a felület csökkenés mértéke nem adhat teljes magyarázatot az aktivitás jelentős csökkenésére.

Szilikagél, aktívszén és horzsakő hordozókra vitt rézkatalizátorok röntgenográfiai vizsgálata az előbbihez hasonló képet mutatott. A friss és öregített katalizátorokon a rézkristályok szemcsenagysága egyáltalában nem, vagy alig változott. Ahol eltérés mutatkozott, a részletesebb vizsgálatok kiderítették, hogy az öregített katalizátorok mechanikus leporlódás miatt sokszor kevesebb rezet tartalmaztak. A felület zsugorodás, átkristályosodás a katalizátorok többségénél főleg a magas hőfok következtében szokott előállni. 200 órán át az egyik szilikagél-*réz* katalizátorunkat adagolás nélkül 350 C-fokon tartottuk. A 6. ábra görbéjéből leolvasható, hogy I. görbéhez képest a magas hőmérséklet nem okozott jelentős változást, míg újabb 45 órás üzemeltetés, adagolás után az aktivitás erősen lecsökkent, l. IV. görbe.



6. ábra. Hőfok öregítés hatása.
Szilikagél-réz. 400 cm³ reaktor. 0,1 m/ó NB. 1 m H_2/ó.



7. ábra. Rézkatalizátorok öregedése különféle hordozókon.
400 cm³ reaktor. 12 g/ó NB adagolás. 24 l/ó H_2.

Az eddigi kísérleti adatokból arra következtethetünk, hogy rézkatalizátoraink öregedésénél a főszerepet a lekonvertált anyagmennyiség játssza. Fel kellene tételezni, hogy a beadagolt nitrobenzollal valami mérgező anyag került be és ez aktív gócokon irreverzibilis elváltozást okoz. Ha azonban összehasonlítjuk a különböző hordozókon felvett öregedési görbéket (7. ábra) — ez a feltételezés magában nem látszik igazoltnak. Az ábrázolt grafikonok azt mutatják, hogy a hordozó minősége is jelentősen befolyásolja mind a katalizátor aktivitást, mind pedig az öregedési görbék lefutását. A katalizátor öregedés közvetlenebb tanulmányozásához a hordozók szerepét közelebbről kell megvizsgálnunk.

Kísérleteinkhez használt hordozók közül a horzsakő és samott BET módszerrel mért aktív felülete igen kicsi (1 m^2/g), a használt aktív szén és szilikagél hordozók felülete nagyságrendben azonosnak (50 m^2 és — 80 m^2/g) adódott. Az aktív felületek összehasonlítása nem ad magyarázatot az eltérésekre, az aktív gócok száma nem feltétlenül arányos az adszorpciós úton mért felülettel. A kiformált horzsakő-rézkatalizátor 8 m^2/g felülettel aktívabb, mint a szilikagél-réz 100 m^2/g felülettel. A stabilitás szempontjából az eltérés még nagyobb. Kísérleteink során a hordozók specifikus hatást mutattak, tehát nem szoros értelemben vett katalizátor hordozók.

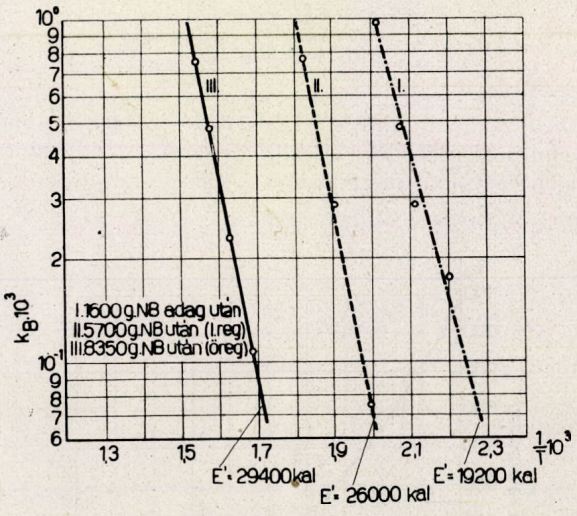
Adadurov és munkatársai (4) kísérletileg igazolták, hogy a hordozók befolyásolják a katalizátorok ellenállóképességét mérgezéssel szemben. A hordozók deformálják a katalizátor ionokat, ez a deformációs hatás függ a hordozó ionjainak távolságától, töltésétől, a katalizátor atomok méretétől. A hordozó tehát nem indifferens, polarizálja a katalizátor molekulákat. Ezen elmélet helyességét csak egyes esetekben lehetett még kísérletileg igazolni. De Lange (5) diatomaföldre csapott $Ni(OH)_2$ hidrogénező katalizátoron kimutatta, hogy a redukciónál közbenső Ni-hidroszilikát képződik, a Ni atomok szétszóródása a szilikát térhálójában röntgenográfiailag is követhető volt. Az általunk vizsgált rézkatalizátorokon ilyen határozott megfigyelést nem tettünk. A friss állapotú, legaktívabbnak mutatkozó horzsakő-réz azonban jelentősen eltér az öregített, vagy más hordozóra vitt katalizátorainktól. Friss horzsakő-réz katalizátoron felvett X-diagrammban határozottan ki lehetett a rézkristályok mellett Cu_2O kristályok vonalait mutatni. Bár a katalizis finom mechanizmusa a NB redukció közben nehezen deríthető fel, feltételezhetjük, hogy a $Cu\text{-}Cu^+$ redox-rendszer kialakulásának jelentős szerepe van, az egyes hordozó fajták polarizáló hatása különböző és az Adadurov által felállított képnek megfelelően a hordozók stabilizáló hatása is más és más a mérgezéssel és egyéb irreverzibilis változásokkal szemben.

Adadurov szerint a hordozók különböző elektromos tere a katalizis reakció mechanizmusát is erősen befolyásolja, ez elsősorban az aktiválási energiák erős megváltozásában mutatkozik meg. Ugyanakkor azonban Zelinskij és Balandin (6) Pt-katalizátorral folytatott dehidrogénezési kísérleteik során azt találták, hogy az aktiválási energiák értékei a hordozóktól és az egyes katalizátorok relatív aktivitásától függetlenek. (Méréseik valószínűen friss katalizátorokkal történtek.)

Már a bevezető részben említettük, hogy a NB redukcióra az elsőrendű sebességi formulák közelítően alkalmazhatók. Ha az ismert integrális formula (7) egyszerűsített alakjának:

$$k_B = \frac{n_0}{V_r} \cdot 2{,}303 \cdot \log \frac{1}{1-x}$$

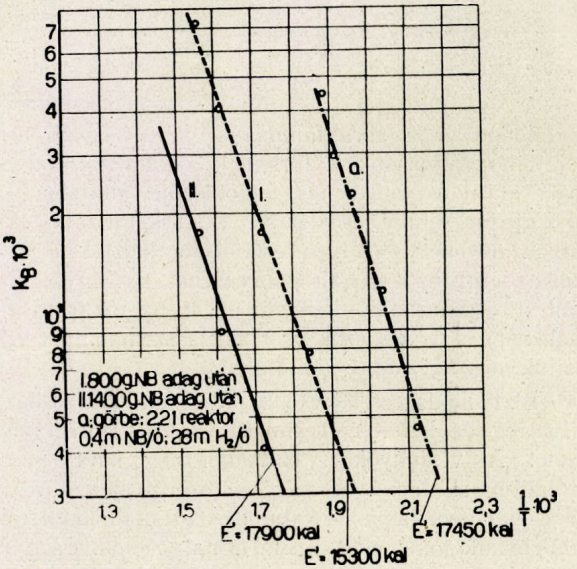
segítségével a látszólagos sebességi állandókat kiszámítjuk és az $\frac{1}{T}$ összefüggés szerint ábrázoljuk, akkor a $\log k_B$ értékei igen jó közelítéssel egyenesen fekszenek. A 8. ábrán a horzsakő-rézkatalizátor



8. ábra. Látszólagos sebességi állandók változása az öregedéssel.

400 cm^3 reaktor. 0,1 m NB/ó. 1 m H_2/ó. 14,4 g báz. rézkarbonát. Horzsakő-réz katalizátor.

látszólagos sebességi állandóit tüntettük fel a hőfok és terhelés függvényében. A látszólagos aktiválási energiák kiszámított értékeinél a terhelés növekedésével jelentős növekedés mutatkozik. A 9. ábrán a

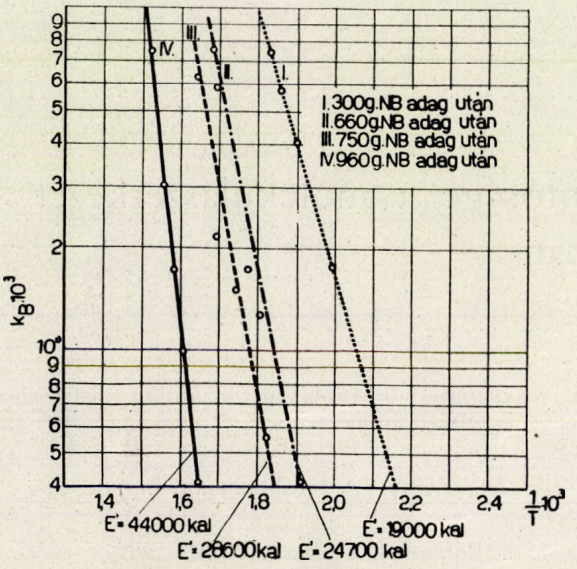


9. ábra. Látszólagos sebességi állandók változása az öregedéssel.

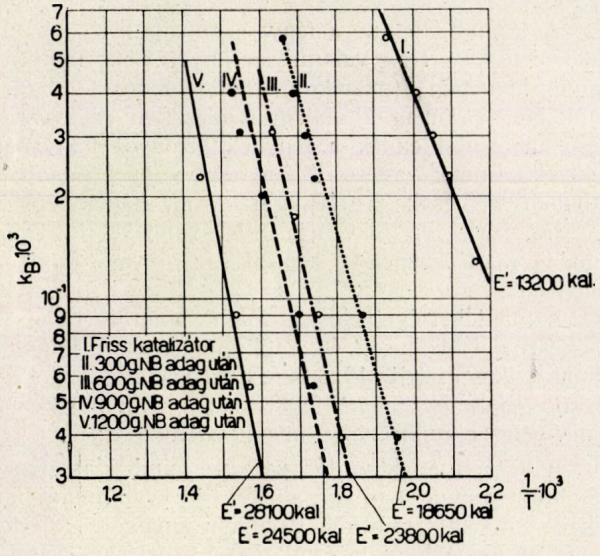
400 cm^3 reaktor. 0,1 m NB/ó. 1 m H_2/ó. 14,4 g báz. rézkarbonát. Szilikagél-réz katalizátor.

a) görbe: Szilikagél-réz kat. átlagos terhelés után optimális viszonyok mellett.

szilikagél-réz katalizátoron mért hasonló értékeket tüntettük fel. Az I. és II. görbénél a jelenség hasonló, az aktiválási energiák különbsége a kis terhelés differencia miatt arányosan kisebb. Az a) jelű görbe egy másik kísérletsorozat adatait ábrázolja, ahol a reaktor térfogata 2,2 l volt. Figyelemre méltó, hogy ennél az optimálisabb H_2 mólarány miatt az entrópia konstans értéke nagyobb (az aktivitás nagyobb). A kiszámított látszólagos aktiválási energia értéke jó egyezést mutat a kisebb H_2 arány és kb. azonos terhelés mellett felvett adatokkal. (II. görbe) A nagyfelületű szilikagélen mért kisebb aktiválási energiaérték azzal magyarázható, hogy itt az aktiválási energiát az adszorpciós hő (melynek nagyságrendje 5—15 Kcal) erősebben csökkenti, mint a kisfelületű



10. ábra. Látszólagos sebességi állandók változása az öregedéssel.
400 cm³ reaktor. 0,1 m NB/ó. 1 m H_2/ó. Samott-réz katalizátor.



11. ábra. Látszólagos sebességi állandók változása az öregedéssel.
400 cm³ reaktor. 0,1 m NB/ó. 1 m H_2/ó. Aktívszén-réz katalizátor.

horzsakő esetében. (A valódi aktiválási energiák nagyságrendje 15—50 Kcal/mól). A 11. sz. ábra az aktívszén-réz katalizátoron felvett adatokat mutatja be. Az induláskor mért értékek itt is alacsonyabbak, a terhelés során az aktiválási energiák gyorsan növekednek. A 7. sz. ábra mérései szerint az aktívszén rohamosan veszti el aktivitását. Az aktiválási energiák változása ezt a helyzetet szépen illusztrálja. A vizsgált kérdés szempontjából döntő a kis felületű samott-réz viselkedése. A 10. sz. ábrán ábrázoltuk a látszólagos sebességi állandók változását. A kezdeti érték közel áll a horzsakő-rézen talált értékhez. A terhelés növekedésével az aktiválási energiák értékei rohamosan növekednek. A 7. sz. ábra megfelelő görbéje szerint a samott-réz veszti el leggyorsabban és legmeredekebben aktivitását. Az aktiválási energia ilyen mértékű növekedése nem írható az adszorpciós hő csökkenésének számlájára. Az üzemeltetés során a katalizátorokon jelentős változásoknak kellett bekövetkezniök és ezek a változások kihatnak a katalizis mechanizmusára is. (1. sz. táblázat).

Látszólagos aktiválási energiák változása az öregedés folyamán.

NB g	E'cal	NB g	E'cal
Horzsakő-réz		Szilikagél-réz	
1600	19,200	800	15,300
5700	26,000	1400	17,900
8350	29,400		
Samott-réz		Aktivszén-réz	
300	19,000	friss	13,200
660	24,700	300	18,700
750	28,600	600	23,800
960	44,000	900	24,500
		1200	28,100

400 ccm reaktor
0,1 m/ó NB adagolás
1 m/ó H_2
14,4 g báz. rézkarbonát

További kísérleteink során tisztázni kívánjuk az adszorpció kinetikai szerepét a nitrobenzol redukciónál, és ezzel a most használt közelítő egyenlet érvényességi és hiba határait. Nem látszik valószínűnek azonban, hogy az adszorpciós tényezők okozta korrekció az eddigi megfigyelések jellegén jelentősen változtasson.

Az az ellentmondás, amely Adadurov és Zelinszkij idézett munkáiban fennáll, valószínűvé teszi, hogy Adadurov és munkatársai elhanyagolták a mi kísérleteinkből levonható szempontokat. Ivannikow (8), aki megismételte Adadurov egyes kísérleteit, megjegyzi, hogy a kísérletek során használt katalizátorok stabilitása nagyon kicsi volt. A mi kísérleteink során egy aránylag egyszerű fémkatalizátort és katalitikus folyamatot vizsgálva sikerült kimutatnunk, hogy a rézkatalizátorok öregedésének fő oka nem az adszorpciós felület csökkenése és a katalizátor kristályok növekedése, hanem a katalizátor aktiv helyeinek fokozatos elváltozása. A különböző hordozókon mért kezdeti aktiválási energiák azonossága arra mutat, hogy a reakció mechanizmust nem a hordozók különböző volta befolyásolja, hanem annak a kölcsönhatásnak a minősége és tartóssága, amely a

hordozók molekulái és a katalizátor molekulák között fennáll. Ez a kölcsönhatás mutatkozik meg a hordozós katalizátorok különböző stabilitásában.

Heterogén katalitikus folyamatok vizsgálatánál többnyire el szokták hanyagolni a katalizátor hordozók szerepét és a katalizátoron az öregedés következtében beállott változásokat. Egyéb katalitikus folyamatok ilyen szempontból történő vizsgálata jelentős lépéssel járulhat hozzá a rézkatalizátorokkal végzett méréseink általánosíthatóságának és magyarázatunk helyességének értékeléséhez.

A kísérleteket a Szerves Vegyipari Kutató Intézet II. sz. laboratóriumában végeztük 1950—51. év során. A kísérletek elvégzésénél Kertész István művezető működött közre. Az egyes katalizátorok röntgen diagrammjait Sasvári Kálmán, a Budapesti Műszaki Egyetem Fiz.-Kémiai Intézetének munkatársa vette fel, a BET felületméréseket Halász István ugyanennek az intézetnek aspiránsa és Steingassner Pál a Nagynyomású Kutató Intézet munkatársa végezték.

IRODALOM.

9. BIOS Misc. 104. FIAT 1313. A használt katalizátorokról összefoglaló irodalmat l.: Voroscov: Színezékek és közbenső termékek **777.** (1952).
2. Dart, J. C. Savage, R. T. és Kirkbride, C. G. Chem. Eng. Progr. **45,** 102 (1949).
3. Volkenstein: Zsur. Fiz. Khim USSR. **23.** 917 (1949).
4. Adadurov et al. Zs. Prikladnoj Ch. **9,** 399 (1936). Zs. Fiz. Chim. **6,** 206, 220 (1935).
5. l R. H. Griffith: The mechanism of contact catalysis. Oxford Press. 107. (1946).
6. Z. phys. Chem. **126,** 267 (1927).
7. l. Hougen—Watson: Chem. Proc. Principles. J. Wiley (1948).
8. Ivannikow: Zs. Obscsej Ch. **6,** (68) 1462—1469 (1936).
9. Marton J.: Magy. Kém. Lapja: 1950. évf. 6. sz.

A Raman-spektroszkópia és jelentősége a molekulaszerkezet-kutatásban

DULLIEN FERENC

Элементарное выяснение возникновения комбинационного рассеяния света по классическому и квантовому механике. Зависимость интензивности эффекта от вида связи и колебания. Поляризационное состояние спектра комбинационного рассеяния. Основы получения спектра комбинационного рассеяния: проблема источника евета и посторонных светов. Значение очистки исследуемого материала. Появление сплошного фона. Зависимость времени експозиции от количества исследуемого материала. Вопросы по подборке линий возбуждения: Краткое описание получения поляризационных спектров. — Принципальная схема применения спектра комбинационного рассеяния для изучения структуры молекил. Зависимость спектра комбинационного рассеяния и нормальных колебаний колебательных систем от структуры молекул. Трудности по вычислении потенциальных условий в молекулах. Роль условий симметрии. Нормальные колебания молекул и сопраженные ими спектральные линии. Цепной спектр. Настоящее положение модельного исчисления.

Bevezetés

A Raman-spektroszkópia az elmúlt két évtized alatt a molekulaszerkezet vizsgálatának egyik jelentős eszközévé fejlődött. Hazánkban — sajnálatos módon — ez is egyike volt azon nagyszámú tudományágaknak, melyeket a múltban teljesen elhanyagoltak. A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai kémiai tanszékén már több mint egy éve foglalkozunk egy korszerű Raman-berendezés összeállításával. Ez a készülék, melyről más alkalommal fogunk beszámolni, jelenleg már alkalmas olyan minőségű felvételek készítésére, melyek alapján molekulaszerkezeti kérdések tárgyalhatók. Ennek kapcsán, jelen áttekintésben arról szeretnék képet nyújtani, hogy milyen jellegű szerkezeti kérdések megoldása várható a Raman-spektroszkópiától. Mivel ilyen jellegű kérdések szempontjából csaknem kizárólag a rezgési spektrumok tarthatnak érdeklődésre számot, itt csak ezeket tárgyalom.

A közlemény a továbbiakban három főrészre tagolódik:

1. A Raman-effektus.
2. A kísérleti technika alapelvei.
3. Molekulaszerkezet-vizsgálat a Raman-spektrumok alapján.

A Raman-effektus

A Raman-effektus a fény és anyag kölcsönhatásakor lép fel. Ha valamilyen anyagot ν_0 frekvenciájú, homogén (monokromatikus) fénnyel sugárzunk be, az anyag általában rendezetlen elhelyezkedésű molekulái ennek a fénynek bizonyos hányadát szórják. Ennek a szórt fénynek a spektrumában azonban nemcsak a besugárzó ν_0, hanem egyéb ν_1, ν_2, ... ν_i frekvenciák is vannak. Ezek az utóbbi, új frekvenciák képezik az anyag Raman-spektrumát.

Ezt a jelenséget először Mandelstam és Landszberg szovjet fizikusok és tőlük függetlenül Raman, hindu fizikus észlelte 1928-ban, de a jelenség szükségszerűségét Smekal már 1923-ban, az elemi fénykvantumelmélet alapján előre megmondta.

A Raman-effektus tárgyalható mind klasszikus, mind kvantummechanikai alapon. A kvantummechanikai szemlélet szerint, ha valamely anyagot, ν_0 frekvenciájú fénnyel sugározunk be, lesznek molekulák, melyek $h\nu_0$ energiát vesznek fel. Ez a $h\nu_0$ energiaszaporulat részben tartós, vagyis a fény abszorbeá-

lódik, részben pillanatszerű, vagyis a fény szóródik. Utóbbi esetben lehetőség van arra, hogy bizonyos molekulák energiája ne a besugárzás előtti,[1] hanem attól eltérő értékre csökkenjen, ami azt jelenti, hogy ez az energia a molekula valamely stabilis energiaállapotának felel meg. Különbözzék a molekulának ez az állapota $h\omega$ energiakvantummal a besugárzás előtti állapotától. Ebben az esetben a molekula által leadott energiakvantum $h\nu \pm h\omega = h\nu$, tehát ν frekvenciájú fény távozik az anyagból. A negatív előjel arra az esetre vonatkozik, amikor a molekulában $h\omega$ energiakvantum bentmarad, s ez a molekula valamely periodikus mozgásának gerjesztésére fordítódik, a pozitív előjel pedig azt jelenti, hogy a molekula besugárzás előtt gerjesztett állapotban volt, s a szórt fény kisugárzása közben alapállapotába esik vissza. Mivel a rezgések szobahőmérsékleten nagyon kis százalékban vannak gerjesztve, az utóbbi jelenség közönséges körülmények között sokkal kisebb intenzitású.

A klasszikus szemlélet szerint fényszórás úgy jön létre, hogy a beeső fénysugárnak megfelelő rezgő elektromos tér (ε) a könnyű negatív vegyértékelektronokat a pozitív atomtörzshöz képest periodikusan eltolja, s így periodikusan rezgő dipólusmomentumot (m) hoz létre. Ez a momentum arányos az őt létrehozó térrel, vagyis $m = \alpha\varepsilon$, ahol α az elektronok úgynevezett „polarizálhatósága", mely jellemző az illető molekulára. A ν_0 frekvenciájú besugárzó hullám által előidézett, ugyanilyen frekvenciájú periódikusan váltakozó dipólusmomentum kölcsönhatásba léphet a molekula valamilyen ω frekvenciájú periódikus mozgásával, aminek következtében $\nu = \nu \pm \omega$ frekvenciájú szórt sugárzás jön létre.

Az elmondottakból következik, hogy az észlelt $|\nu_0 - \nu| = \Delta\nu$ frekvenciaeltolódás a molekula valamely periódikus mozgása frekvenciájának (ω) felel meg. Természetesen ez a frekvenciaeltolódás teljesen független a besugárzó ν_0 frekvencia értékétől.

A Raman-effektus „klasszikus" elméletével kapcsolatban már elmondottak alapján könnyen belátható, hogy az indukált momentum csak akkor léphet kölcsönhatásba a molekula — tehát a súlyos atomtörzsek — valamely periodikus mozgásával, vagyis az effektus csak akkor jelentkezhet, ha az α „polarizálhatóság" értéke egyáltalában függ ettől a mozgástól. Ha ez a periodikus mozgás rezgés — s itt csak ezzel az esettel foglalkozom — akkor α-nak a magok közti távolságoktól kell függnie ahhoz, hogy az effektus fellépjen. Hogy ez a függés milyen mértékű, azt két tényező szabja meg: a kötés és a rezgés fajtája. A második tényező szerepe csak fáradságos leveztések útján látható be (kiválasztási szabályok), s ezért ennek tárgyalásától kénytelen vagyok eltekinteni, azonban a közlemény harmadik részében a szerkezetkutatásban vitt szerepére rá fogok mutatni. Ezzel szemben az első tényező lényege könnyen szemléletessé tehető. Tudjuk ugyanis, hogy minél heteropolárosabb egy kötés, annál inkább csak az egyik atomtörzshöz tartoznak a vegyértékelektronok. Ezzel az jár együtt, hogy ezek polarizálhatósága is egyre kevésbbé függ a két atomtörzs egymástól való távolságától. Határesetet képeznek ilyen szempontból az ionos kötések, melyeknél a vegyértékelektronok teljesen az egyik atomtörzshöz tartoznak, s így ionos kötéseknél az elektronok polarizálhatósága teljesen független a magrezgéstől. Mivel pedig a Raman-effektus intenzitása, többek között, attól függ, hogy milyen mértékben változik a polarizálhatóság a magrezgés következtében, fennáll, hogy minél heteropolárosabb egy kötés, a rezgéseihez tartozó Raman-sugárzások intenzitása annál kisebb, ionos kötésnél pedig az effektus egyáltalában nem lép fel.

Fontos körülmény, hogy a Raman-effektus intenzitása minden esetben sokkal kisebb, mint a közönséges szórt fényé. Egyébként a Raman-effektus intenzitása csakúgy, mint a közönséges szórt fényé is egyenesen arányos a besugárzó fény frekvenciájának negyedik hatványával.

Rá kell még mutatni egy lényeges különbségre a klasszikus fényszórás és a Raman-effektus között. Ugyanis, ellentétben a közönséges fényszórással, melynél a szórt fény egy fázisban rezeg a besugárzó fénnyel, a Raman-sugárzás mindig „inkoherens" (az egyes szórócentrumokból kiinduló hullámok fázisai teljesen függetlenek egymástól), aminek az a következménye, hogy erőssége minden halmazállapotban, minden körülmények között arányos a részecskesűrűséggel.

A szórt fény polarizációs viszonyai, melyeket közönséges szórt fény esetében is felhasználnak a molekulák szerkezetvizsgálatában, a Raman-sugárzás esetében a szerkezet további részleteire adnak felvilágosítást. A polarizáció elvét a következő gondolatkísérlet alapján érthetjük meg:

Képzeljünk el gömbszimmetrikus molekulákat. Ezek optikailag izotrópok lennének, ami azt jelenti, hogy ezekben az eletronok polarizálhatósága minden irányban azonos lenne. Ha ilyen molekulákat sugároznánk be monokromatikus fénnyel, akkor a beeső sugár irányára merőleges megfigyelés esetén lineárisan polarizált szórt fényt észlelnénk, akkor is, ha a besugárzás nem lineárisan polarizált fénnyel történt. Ennek az az oka, hogy egyrészt a besugárzó fényben az elektromos térerő minden körülmények között a hullám haladási irányára merőleges síkban rezeg, tehát a haladási irányban nincsen komponense, másrészt pedig, ha az elektronok polarizálhatósága minden irányban azonos lenne, az egyértelmű lenne azzal, hogy az ilyen molekulák szórómomentuma — a molekulák beállási irányától függetlenül — egy síkban rezegne a besugárzó fényével.

A valóságos molekulák kisebb-nagyobb mértékű anizotrópiát mutatnak, vagyis bennük az elektronok polarizálhatósága az iránytól függ. Ezeknél tehát a bennük indukált m momentum iránya attól függ, hogy a molekula hogyan helyezkedik el a besugárzó fény elektromos terének rezgési síkjához képest. Következésképpen, ha a kilépő szórt fényt nikollal vizsgáljuk[1], izotróp molekula esetén azt tapasztalnánk, hogy egy

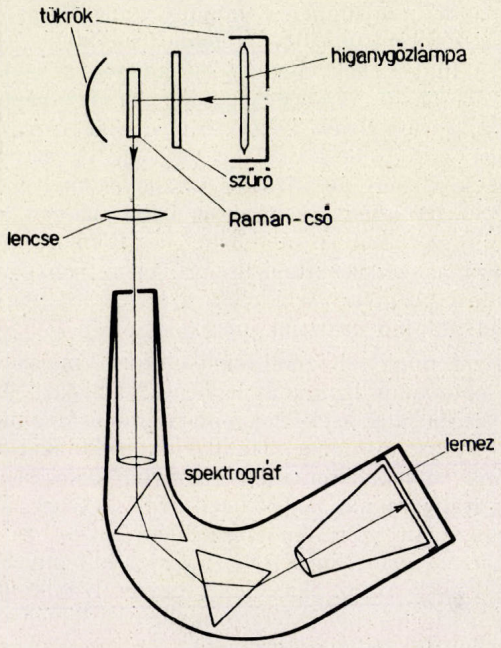
[1] Amennyiben a molekula energiája a besugárzás előtti értékre csökken, közönséges fényszórás lép fel.

[1] Raman-effektus esetében, a kis fényintenzitás miatt, ezt a vizuális kísérletet nem lehet elvégezni. A gyakorlati kivitelezésről a közlemény második, módszertani részében röviden beszámolok.

bizonyos nikolállás mellett maximális a világosság, arra merőleges nikolállás mellett pedig teljes kioltás van. Anizotróp molekulák esetében mindkét nikolállás mellett csökkent világosságot észlelünk, ennek mértéke azonban a két állásban különböző. Jelöljük a megvilágító fény rezgési síkjára merőleges irányú komponens intenzitását $i\ (\sigma)$-val, az evvel párhuzamosét pedig $i\ (\pi)$-vel. Ezek hányadosa $\varrho = i\ (\omega)/i\ (\pi)$ az ú. n. „depolarizációs faktor", mely adatnak — mint a későbbiek során látni fogjuk — igen nagy a jelentősége a molekulaszerkezet-vizsgálatban.

A kísérleti technika alapelvei

Amint már az előbb elmondottakból is kitűnik, a vizsgálandó anyagot valamilyen homogén, vagy legalább is diszkontinuus spektrumú fénnyel kell megvilágítani, s a megvilágítás irányára merőlegesen szórt fényt kell a spektrográfba bevezetni. Fényforrásként csaknem kizárólag a nagyteljesítményű higanygőzlámpák váltak be. Egy ilyen berendezés elvi vázlata látható az 1. ábrán.



1. ábra.

Az itt alkalmazott technikának végeredményben két, egymástól nem független körülményhez kell igazodnia: (1) A besugárzó fénynek csak igen csekély hányada hasznosul a Raman-spektum szempontjából, s ezért a Raman-effektus igen fényszegény. (2) Nem a vizsgált anyagból származó bármilyen más fény rendkívüli mértékben zavar, sőt a Raman-spektrumot teljesen el is födheti.

Az (1) szempont miatt igyekezni kell a lehető legerősebb fényforrást alkalmazni, s annak fényét tükrök segítségével kihasználni. Lencsék használata ilyen szempontból csak akkor jelent határozott előnyt, ha valamilyen oknál fogva a vizsgált anyagot nem tudjuk a réshez közel vinni. A (2) körülmény viszont nagyszámú óvintézkedést tesz szükségessé az idegen, zavaró fények kiküszöbölésére.

Zavaró fények jöhetnek egyrészt kívülről, tehát a vizsgált anyagból kilépő fény útját a rés ig célszerű belül feketített csatornával körülvenni. Másrészt azonban, minthogy folyadékokat általában üveg- vagy kvarccsőben vizsgálunk (ú. n. Raman-cső; l. 1. ábra), ennek a csőnek a fala is szórja és tükrözi a besugárzó fényt, tehát arról is gondoskodni kell, hogy ennek a káros hatása a lehető legkisebb legyen. Erre a célra a Raman-cső kilépési végénél diafragmákat szokás elhelyezni, azonkívül a cső másik végét néha feketére festik. Végül, ha a vizsgált anyag lebegő, vagy fluoreszkáló szennyezéseket tartalmaz, ezek is szórják a fényt, tehát az anyagot vizsgálat előtt a lehető legnagyobb gonddal meg kell tisztítani az ilyen jellegű szennyezésektől. Ezek azok a hatások, melyek az ú. n. „folytonos háttér" legsúlyosabb esetét okozzák. Az történik ugyanis, hogy ezek a tükrözött vagy szórt fények a spektrográf optikájában újabb tükrözést és szóródást szenvednek, s a spektrumot többé-kevésbbé egyenletes fátyollal vonják be.

A Raman-spektrumok készítéséhez használt spektrográfokkal szemben két lényeges követelmény áll fenn: a lehető legnagyobb felbontás és az emellett lehetséges legnagyobb fényerő.

Gáznemű, folyékony és átlátszó szilárd anyagok Raman-spektrumát egyaránt fel lehet venni, mindegyik halmazállapot esetében azonban kissé módosul a felvételkészítés technikája.

Az előző fejezetben elmondottakból következik, hogy gázok esetében a legfényszegényebb a jelenség, tehát itt az idegen fények zavaró hatása sokszoros súllyal érvényesül. Legkiterjedtebben a folyadékokat, ill. az oldott anyagokat vizsgálják. Utóbbiaknál lényeges, hogy a vizsgált anyag nagy koncentrációban legyen jelen. Ha nem ez a helyzet, kiértékelhető Raman-spektrumot nem lehet készíteni. Ugyanis, ha a vizsgált anyag molekulái kis koncentrációban vannak jelen, az expozíciós idő természetszerűleg meghosszabbodik. Minthogy az oldószer molekulái is szórják a fényt, a hosszú expozíciós idő alatt ezáltal létrejövő folytonos háttér is erősebb lesz, s kedvezőtlen esetben erősebb lehet a vizsgált anyag Raman-vonalainál is, úgy hogy azokat elfödi. Szilárd anyagok spektrumának felvételénél is a folytonos háttér jelent nehézséget, minthogy ezek általában igen nagyszámú tükröző felületet tartalmaznak. Amennyiben az anyagból lehetőleg hibamentes egykristályt lehet készíteni, a Raman-spektrum felvétele sokkal könnyebbé válik.

A vizsgált anyag térfogata folyadékok esetében általában 50—10 ml, sikerült már azonban a megvilágítási idő növelése, valamint a felvétel minőségének (folytonos háttér és Raman-vonalak intenzitásviszonya) romlása nélkül egy-két ml anyaggal is felvételeket készíteni. Az expoziciós idő növelése mellett azonban még jóval ez alá is le lehet menni.

A megvilágítási idők folyadékok esetében, erős megvilágítás, de amellett gyengébb fényerejű spektrográf használata mellett is, már a percek nagyságrendjébe esnek. Gázok esetében a nagyságrend, a sűrűségviszonynak megfelelően kb. ezerszeres.

Mégegyszer utalok arra, hogy természetesen a besugárzó fény minden frekvenciája gerjeszt — erősségének és frekvenciájának megfelelő mértékben — Raman-spektrumot. Hogy a higanyspektrum mely te-

rületét választjuk ki gerjesztés céljára, az részben attól függ, hogy a vizsgált anyagnak hol nincs számottevő abszorpciója. Ezenkívül még lényeges szempont, hogy a kiválasztott területen nagyintenzitású higanyvonal legyen, s hogy ettől — főleg a nagyobb hullámhosszak felé eső területen — minél nagyobb távolságban legyen a következő higanyvonal. Mivel a legtöbb anyag az ultraibolya fényt elnyeli, általában a látható spektrumterületen veszik fel a Raman-spektrumokat. Gerjesztésre itt igen alkalmas a higany erős, 4358,4 A hullámhosszúságú vonala. Ettől nagyobb hullámhosszak felé eső, kb. 500 A-nyi területen a higanynak nincs vonala, s így a spektrum kiértékelése könnyebbé válik. Legáltalánosabban ezt a vonalat használják gerjesztésre. Ekkor a Raman-spektrum a kék és a zöld tartományban helyezkedik el, s ezért a vizsgált anyagnak nem szabad ezen a területen abszorbeálnia. Ezt általánosabban úgy lehet megfogalmazni, hogy színes anyagok Raman-spektruma ezzel a higanyvonallal, vagyis a látható színképterületen nem, vagy esetleg kivételes esetben, igen hosszú megvilágítási idővel vehető fel.

A felvételek kiértékelésében mindenekelőtt arra kell tekintettel lenni, hogy a gerjesztést nem homogén fénnyel végeztük, tehát abból a célból, hogy az anyag Raman-spektrumát megkapjuk, el kell dönteni, hogy a spektrumban lévő Raman-vonalak egyenként melyik gerjesztő vonaltól származnak. Ez úgy történik, hogy komparálással meghatározzuk az összes Raman-vonal frekvenciáját, majd a számbajövő összes gerjesztővonal frekvenciáját kivonjuk ezen értékek mindegyikéből és figyeljük, hogy hányszor fordul elő ugyanaz a frekvenciakülönbség. Elvileg természetesen minden egyes $\Delta\nu$ frekvenciakülönbségnek annyiszor kellene előfordulnia, amennyi a gerjesztővonalak száma. Mivel azonban a gerjesztővonalak intenzitása igen nagymértékben különbözik, csak az erősebb Raman-vonalak fognak többször megjelenni, természetesen a kisebb intenzitású higanyvonalaktól gerjesztve megfelelően csökkent intenzitással. Kétes esetekben szokás úgy eljárni, hogy a besugárzó fény spektrumának egy részét, az anyagba való belépése előtt szűrővel gyengítik, amiáltal az abban a tartományban lévő gerjesztővonal intenzitása csökken, a többié pedig változatlan marad. Ezáltal a gyengített intenzitású higanyvonalhoz tartozó Raman-vonalak intenzitása is csökken és hozzárendelésük kérdése megoldódik.

Mint már említettük, nagy jelentősége van a molekulaszerkezetvizsgálat szempontjából a ϱ depolarizációs faktornak. Ezért ezt igen sok vizsgált anyag esetében meg kell határozni az összes spektrum-vonalra. Erre a célra azonban olyan spektrumot kell készíteni, melynek alapján a ϱ depolarizációs faktor kimérhető. Ezeket a spektrumokat „polarizációs spektrumoknak" nevezik. Ezek előállításának részletes tárgyalásába itt nem mehetünk bele. Az eljárás elve az, hogy a vizsgált anyagot a lehetőségig párhuzamos (nem polarizált!) sugarakkal világítjuk meg, majd az erre merőleges irányban kilépő szórt fényből diafragmákkal kivágunk egy olyan kis kúpszöget, mely gyakorlatilag párhuzamos sugárnyalábnak tekinthető. Ezt a sugárnyalábot lencsével a spektrográf résére gyüjtik össze. Mielőtt azonban a sugarak a réshez érnének, áthaladnak két, egymást követő, megfelelő orientációban kivágott mészpát prizmán. Ezek közül az elsőben a fény lineáris polarizációt szenved, s a két, egymásra merőlegesen polarizált fénysugár függőleges irányban válik szét. A második prizmára nem is lenne szükség, ha nem zavarna az a körülmény, hogy a két, egymásra merőleges síkban rezgő lineárisan poláros fény a spektrográf optikájában különböző mértékű reflexiós veszteségeket szenved, melyek a valódi intenzitásarányt meghamisítják. Ennek a zavaró körülménynek a kiküszöbölésére a legjobban bevált eljárás, hogy a második prizma segítségével mindkét sugarat külön-külön elliptikusan polarizálják („depolarizálják"). A résen tehát végeredményben két kép jelenik meg, az egyik az ordinárius, a másik az extraordinárius sugár, mindkettő elliptikusan polarizálva. A fényképezőlemezen is két, azonos vonalakat tartalmazó spektrum lesz egymás felett, melyekben az azonos frekvenciájú vonalak intenzitása különböző; egyikük a σ, másikuk a π komponenshez tartozik. Az intenzitásarányt, tehát a ϱ depolarizációs faktort minden egyes vonalpárra nagy gonddal végzett fotometrálással határozzák meg.

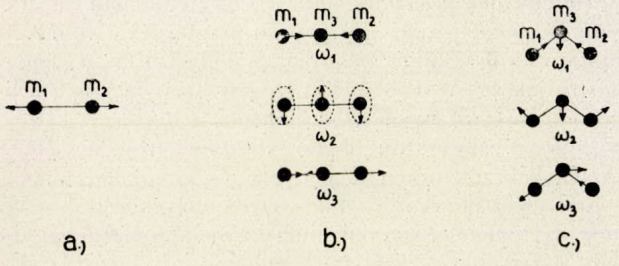
Molekulaszerkezet-vizsgálat a Raman-spektrumok alapján

Többatomos molekulák rezgési viszonyai egyaránt vizsgálhatók a Raman-effektus és az infravörös abszorpció segítségével. Nem arról van szó, hogy mindkét eljárással pontosan ugyanazt a képet kapnók a vizsgált molekuláról, mert vannak bizonyos rezgési frekvenciák, melyek csak az egyik, míg mások csak a másik vizsgálati módszer segítségével találhatók meg. Az infravörös és a Raman-spektroszkópia egyébként sok más szempontból is szerencsésen kiegészíti egymást, úgyhogy molekulaszerkezet-vizsgálatnál is a két módszer együttes alkalmazásától várható a legtöbb eredmény. Az infravörös abszorpció elmélete természetszerűleg különbözik a Raman-effektusétól, azonban a rezgési spektrumok értelmezése mindkét esetben csak a rezgő-rendszerek tanulmányozása alapján végezhető el:

Tekintsünk egy több atomból álló molekulát. Ilyenek valóságos rezgése rendkívül bonyolult mozgás (sok Lissajous-görbe szuperpoziciója), azonban ezek — kis amplitudók esetében — egyszerű harmónikus mozgásokból tevődnek össze. Ezek az ú. n. „normálrezgések", melyekre jellemző, hogy egymásra „ortogonálisak" (merőlegesek), ami azt is jelenti, hogy ezek függetlenek egymástól pl. olyan értelemben, hogy egyik normálrezgés hatására sem fog egy másik normálrezgés se megindulni, se megszűnni. A spektrumban is a normálrezgésekhez tartozó frekvenciákat észleljük.[1] Hogy melyek egy bizonyos molekula normálrezgései, az igen körülményes úton állapítható csak meg, s ezért erre itt nem tudok kitérni. A normálrezgések számára nézve azonban igen egyszerű összefüggés van. Ezek száma ugyanis megegyezik az ú. n. rezgési szabadsági fokok számával. Ismeretes, hogy n-atomból álló

[1] Molekulaszerkezetkutatás szempontjából a Raman-spektroszkópiának az infravörössel szemben komoly előnye az a körülmény is, hogy a Raman-effektus során a rezgések csaknem mindig harmónikusak, s ezért kombinációs és felhangok csak elvétve lépnek fel.

molekulának összesen 3n szabadsági foka van, amelyek közül 3 haladó mozgásnak felel meg, 2 (lineáris molekula) vagy 3 (nem lineáris molekula) pedig forgó mozgást jelent. Így tehát általános esetben, lineáris molekulának 3n—5, nem lineárisnak pedig 3n—6 rezgési szabadsági foka, s ugyanannyi normálrezgése is van. Néhány egyszerű molekula normálrezgései a 2. ábrán láthatók.



2. ábra. Szimmetrikus ($m_1 = m_2$), egyszerű molekulák normálrezgései

(A nyilak a megfelelő atomok kimozdulásának irányában mutatnak, s hosszuk arányos a kimozdulás nagyságával.)

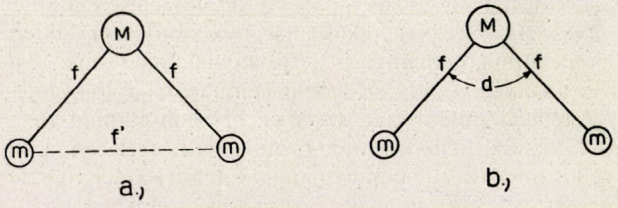
a) Kétatomos molekulának csak egyetlen rezgése van, itt nincs is értelme normálrezgésről beszélni. *b)* Háromatomos lineáris molekulának 3.3—5 = 4 normálrezgése van. Az ω_2 rezgés kétszer degenerált, tehát két normálrezgésnek felel meg (valójában véptelen sok azonos frekvenciájú ω_2 rezgés lehetséges, azonban ezek mind előállíthatók két független rezgés szuperpoziciója révén.) *c)* nem lineáris háromatomos molekulának 3.3—6 = 3 normálrezgése van.

Előfordul, hogy adott molekulának két, vagy három normálrezgése azonos frekvenciájú, vagyis azonos energiájú. Az ilyen normálrezgéseket kétszer (l. 2. ábra), vagy háromszor degeneráltnak nevezik.

A normálrezgésekhez tartozó sajátfrekvenciák összességét nevezik az anyag rezgési spektrumának. Ez vonalas spektrum, melyben a vonalak száma, frekvenciája, erőssége és polarizációs állapota jellemző a molekulát alkotó rezgő atomok számára, tömegére és térbeli elrendeződésére, valamint az ezeket összetartó erőtérre. Utóbbiak a rezgési spektrumot egyértelműen meghatározzák. A molekulaszerkezet-vizsgálat célja viszont éppen fordított jellegű, tehát a rezgési spektrum ismeretében a geometriai és az erőviszonyok meghatározása.

Természetesen az igazi cél az abszolút szerkezet meghatározása, vagyis a molekulát alkotó atomok térbeli elhelyezkedésének, s a köztük ható erőknek teljesen pontos kiszámítása lenne. Kétségtelen, hogy ennek a feladatnak általános megoldásáról nem igen lehet szó, tehát nem képzelhető el egy olyan képlet, melybe az észlelt frekvenciákat behelyettesítve mind a geometriai, mind az erőviszonyok egyértelműen kiszámíthatóvá válnának. Ez már csak azért sem lehetséges, mert a frekvenciaegyenletek a geometriai viszonyok függvényében más-és-más alakot öltenek. Tehát a számításhoz csak úgy foghatunk hozzá, ha valamilyen geometriai képet előre feltételezzük. Ezzel azonban az elvi jellegű nehézségeknek még nincs vége, ugyanis a tömeg és a geometriai viszonyok tökéletes ismerete mellett is fennáll az az elméleti meggondolásokból adódó tény, hogy s normálrezgéssel bíró rendszer erőterének teljes leírásához s (s+1)/2 adatra van szükség. (Bármilyen egyszerű is ez a képlet, levezetése csak elméleti fizikai meggondolások alapján történhetik, s ezért ezt — mivel ez a jelen ismertetés célkitűzéseitől messze vinne — kénytelen vagyok elhagyni.) Nyilvánvaló, hogy a rendelkezésünkre álló s adatból az s(s+1)/2 ismeretlen egyértelműen nem számítható ki. Mindenesetre nagy könnyebbséget jelent két körülmény:

Először is nem mind az s(s+1)2 erőállandó szól bele egyenlő súllyal a molekula rezgési viszonyaiba. Vannak olyanok, melyeknek hatása igen kicsi, vagy éppen teljesen elhanyagolható. Legfontosabb közülük az ú. n. vegyértékerő (f), mely a kémiai vegyérték-vonal irányába mutat. Ezenkívül kézenfekvő volt a közvetlenül nem kapcsolódó atomok közt úgynevezett szélső erőket (f'), azonkívül ú. n. deformációs erőket (d) feltételezni, melyek mind a vegyértékszög deformációjának szegülnek ellen. Ha csak f-et és f'-t veszik figyelembe, akkor az így kapott egyszerűsített képet „centrális erőmodelinek", ha pedig csak f-et és d-t veszik fel, akkor ezt a modellt „vegyértékerőmodellnek" nevezik. (Lásd 3. ábra.) A fenti megállapításból következik, hogy nem követünk el nagy hibát, ha az erőállandókból bizonyos számút egyáltalán nem veszünk figyelembe. Másrészt azonban, mivel a korrekciós jellegű erőállandók (f', d) felvétele meglehetősen önkényes, fennáll az a körülmény, hogy az így kapott kép nem adja meg tökéletesen a molekulákban uralkodó erőviszonyokat, s a lényeges erőállandók (f) számított értékére kissé különböző számok adódnak, aszerint, hogy a korrekciós természetű állandókból hányat vettünk fel, s melyek azok. Tehát röviden összefoglalva: az erőállandók kiszámítása minden matematikai apparátus mellett is csak közelítő jellegű, viszont a közelítés jelenleg már igen magas fokra van kifejlesztve.



3. ábra. A két alapvető erőmodell.

a) Centrálls erőmodell, *b)* Vegyérték erőmodell (a deformációs állandó elsősorban a M atom függvénye). A molekulában a kettő szuperpozicióját szokás feltételezni, azonben némely esetben még ez sem kielégítő

A másik könnyebbség abból adódik, hogy amennyiben a molekulának szimmetriaelemei vannak, a meghatározandó ismeretlenek száma lényegesen csökken. Bizonyos szimmetriaelemek összességét „szimmetriacsoportnak", vagy „pontcsoportnak" nevezik. A különböző molekulák, aszerint, hogy milyen szimmetriaelemek vannak bennük, különböző pontcsoportokba osztályozhatók. Minden pontcsoporton belül a normálrezgéseket több osztályra osztják fel, aszerint, hogy a molekula szimmetriáját hogyan módosítják. Azokat a normálrezgéseket, melyek a molekula szimmetriáját egyáltalában nem változtatják meg, teljesen szimmetrikus rezgéseknek nevezik. A többi normálrezgés következtében a molekula bizonyos szimmetriaelemei megszűnnek. Az ilyen normálrezgéseket antiszimmetrikusnak vagy degeneráltnak nevezik. Ilyen értelemben általában a „rezgés szimmetriájáról" szokás beszélni, tehát úgy mondhatjuk, hogy egy-egy osztályba az azonos szimmetriájú, vagyis az ú. n. „azonosfajú" rezgések tartoznak.

Az erőállandók számára vonatkozó fenti tétel pedig szimmetriaelemek jelenléte esetében úgy módosul, hogy az egyes rezgésosztályokhoz tartozó rezgésekre külön-külön kell kiszámítani az említett $s(s+1)/2$ értéket, s az egész molekula erőviszonyainak egyértelmű megadásához szükséges erőállandók számát úgy kapjuk meg, hogy ezeket az értékeket az adott pontcsoport összes osztályára összegezzük. Könnyen belátható, hogy ilyenformán valóban csökken a szükséges erőállandók száma. Nézzük pl. a 2c. ábrát. Az ott ábrázolt molekula szimmetrikus ($m_1 = m_2$). Látható, hogy az ω_1 és ω_2 rezgések szimmetriája azonos, ezek tehát azonosfajú rezgések. Az ω_3 rezgés szimmetriája más, tehát ez más rezgésosztályba tartozik. Igy tehát a potenciálviszonyok egyértelmű megadásához szükséges erőállandók száma ebben a molekulában: $2\,(2+1)/2 + 1\,(1+1)/2 = 4$.

Azonban, ha ugyanilyen típusú, de aszimmetrikus molekula esetét nézzük ($m_1 \neq m_2$), akkor a molekulának egyáltalán nincs szimmetriája, minek folytán mindhárom rezgés egyformán antiszimmetrikus, és így közös rezgésosztályba tartozik. Ebben az esetben a szükséges erőállandók száma: $3\,(3+1)/2 = 6$, tehát nagyobb szám.

Az egyes osztályokba tartozó összes rezgésre nézve elméleti úton levezettek néhány nagyon fontos szabályt, melyek megmondják, hogy az illető rezgések Raman-aktívak-e vagy sem (tehát hogy várhatók-e a megfelelő vonalak a spektrumban), milyen ezeknek a polarizációs állapota, azonkívül, hogy egy adott molekula esetében hány normálrezgés tartozik az egyes osztályokba. Az egyes Raman-vonalakhoz tartozó ϱ értékek, és az ezeket létrehozó molekularezgések szimmetriaviszonyai között ugyanis egyszerű összefüggés van: teljesen szimmetrikus rezgéseknél $\varrho < 6/7$, ekkor azt mondják, hogy az illető vonal „polarizált", antiszimmetrikus és degenerált rezgéseknél pedig $\varrho = 6/7$, amikoris „depolarizált" vonalról beszélnek.[1]

Hasonlóan, szabályok vannak az infravörös abszorpcióra nézve is: tehát, hogy az illető osztályba tartozó rezgések abszorpcióban aktívak-e vagy sem, s azonkívül, hogy a molekula dipólusmomentuma valamilyen kitüntetett koordinátarendszerben milyen irányban rezeg.

Az elmondottak alapján vázlatosan már látható az az út, amelyen a Raman-spektrumok alapján eljuthatunk a molekulaszerkezet meghatározásához:

A molekulát alkotó atomokat és azok kapcsolódását általában ismertnek tételezhetjük fel. A térbeli elrendeződést illetően pedig rendszerint mindössze néhány lehetséges eset között kell dönteni. A lehetséges eseteket egyenként meg kell vizsgálni. A pontcsoporttáblázatok alapján eldönthető, hogy mindegyik esetben hány Raman-aktív normálrezgés várható, s azok közül hány depolarizált. Összehasonlítást végezve az észlelt spektrummal, igen gyakran már ilyen alapon kitűnik, hogy melyik a legvalószínűbb konfiguráció, tehát pl. cisz vagy transz helyzetű elrendeződés van-e. Mindenesetre ilyen egyszerűen csak akkor tudunk erről felvilágosítást kapni, ha a két konfiguráció esetében a molekulának más és más a szimmetriája, tehát más pontcsoportba tartozik. Komoly segítséget jelent itt, ha mód van az anyag infravörös abszorpciós spektrumának felvételére is, s hasonló szempontok szerint ezt is megvizsgálhatjuk.

Mindez azonban csak az első, tapogatózó lépés. A következő feladat az ú. n. besorolás, vagyis el kell dönteni, hogy az egyes frekvenciák a feltételezett konfigurációjú molekula mely normálrezgéseihez tartoznak. Egyszerű, tehát olyan molekuláknál, melyeknek kis számú normálrezgése van, ez a feladat általában csaknem hiánytalanul megoldható. Mindemellett ez a művelet igen komoly körültekintést igényel, és semilyen sablonos előírás nem adható meg a kivitelezésére nézve. Csak néhányat szeretnék itt megemlíteni a szempontok sokaságából, melyekre ennél az eljárásnál tekintettel kell lenni:

Az alapok egészen a kétatomos molekulákig, illetve ionokig nyúlnak vissza. Ezeknek ugyanis csak egyetlen „normálrezgése" van, egy ú. n. vegyértékrezgés, melynél a vegyértékerő húzó igénybevételnek van kitéve (l. 2. ábra). A kétatomos rendszerek egyedülállóak abból a szempontból, hogy az itt ható egyetlen erőállandót teljesen pontosan ki lehet számítani. Az így kiszámított értékeknek a többatomos molekuláknál is nagy hasznát veszik. Már a háromatomos molekulákban is megvan a másik alapvető rezgésfajta, ami a kétatomosban még nem lehet meg. Ez az ú. n. deformációs rezgés, melyet úgy kell elképzelni, hogy a molekula rezgés közben meghajlik (l. 2. ábra). Többatomos molekulában azonban az egyes kötések nem külön rezegnek, hanem az egész molekula mint egység rezeg. Kérdés tehát, hogyan változnak meg az egyes atompárokra jellemző normálfrekvenciák a molekulában. Elméletileg levezethető, s a tapasztalat is igazolta, hogy ha két különböző frekvenciájú kötés összekapcsolódik, a nagyobb frekvencia ezáltal még nagyobb lesz, a kisebb pedig még kisebb. Ha pedig a két kötés frekvenciája lényegesen különbözik egymástól, mindig lesz a rendszernek egy olyan normálrezgése, melynek a frekvenciája közel esik az egyik, és egy másik rezgése, mely közel esik a másik kötés frekvenciájához. Ha nagyobb molekulában csak az egyik kötés frekvenciája tér el számottevően a többitől, akkor a fenti szabály csak erre a kötésre érvényes. Ezeket a frekvenciákat „karakterisztikus" frekvenciáknak nevezik.

Általában karakterisztikus frekvenciák várhatók, ha a molekulában olyan atom van, melynek tömege kb. 100 százalékkal nagyobb, vagy 50 százalékkal kisebb, mint a többi atomé. Ez pl. a szerves vegyületek területén azt jelenti, hogy 24-nél nagyobb és 6-nál kisebb atomsúlyú atomok, vagy csoportok adnak karakterisztikus frekvenciákat. A karakterisztikus frekvenciák értékét általában még lényegesen befolyásolja az illető atomhoz, vagy csoporthoz α-helyzetben lévő egyéb szubsztituens. A β-helyzetű szubsztituens befolyása már sokkal kisebb, minden távolabbié pedig általában teljesen elhanyagolható. Kettős- és hármas-

[1] Ezt az eredményt Placzek (Zs. f. Phys. 70. 84. 1931) vezette le, a Kramers—Heisenberg-féle diszperziós elmélet alapján, egyszerűsítő feltevésekkel. Ennek ellenére a levezetés olyan matematikai apparátust igényel, mely lehetetlenné teszi, hogy itt tárgyaljam. Ujabban szovjet fizikusok (Volkenstejn, M. V., Jeljasevics, M. A. és Sztepanov, D. I. „Molekulák rezgése" II. kötet, 22. fejezet) finomították ezt az elméletet.

kötések szintén adnak karakterisztikus frekvenciákat. Ha molekulapályák lehetősége áll fenn, az így kialakuló, mechanikusan nem egészszámú kötésekhez szintén tartoznak karakterisztikus frekvenciák. Ezeken túlmenően azonban, van értelme annak is, hogy nagyobb láncok, vagy gyűrűk, mint egységes tömegek karakterisztikus rezgéseiről beszéljünk.

Egyébként a kötések egymást befolyásoló hatása, függetlenül a viszonylagos frekvenciaértékektől, annál kisebb, minél kevésbbé esik a két kötés egy síkba; merőleges állás esetében ez a hatás zérus.

A besorolásnál további szempont, hogy a deformációs frekvenciák sokkal kisebbek a vegyértékfrekvenciáknál.

Ha valamelyik vonal depolarizált, ezáltal már tudjuk róla, hogy melyik rezgésosztályba, vagy rezgésosztályokba tartozhat.

Elméleti meggondolások alapján a vonalak viszonylagos erőssége szintén támpontot jelent a besorolásnál.

Elemi összefüggésből ismeretes, hogy azonos kötőerő mellett, nagyobb tömeghez kisebb, kisebb tömeghez pedig nagyobb frekvencia tartozik; azonos tömeg mellett pedig a kötőerő növekedésével növekszik a frekvencia. A hidrogénatom kis tömege miatt mindazok a kötések, melyeknek az egyik résztvevője hidrogén, olyan nagy frekvenciájú vegyértékrezgésekkel bírnak, hogy a „hidrogén-vegyértékfrekvenciák" minden hidrogént tartalmazó molekula spektrumában külön csoportban, a gerjesztővonaltól legtávolabb helyezkednek el.

Végül nagy jelentőségük van a besorolásnál az analógiáknak is. Ha valamely molekula spektrumát már besorolták, attól csak egy-egy atomban, vagy csoportban különböző másik molekula spektrumát viszonylag már könnyű besorolni, a következő két, általános érvényű tétel segítségével: (1) Ha valamely rendszerben egy atomot nagyobb tömegű atomra cserélünk ki, vagy a kicserélés kapcsán a kötőerő csökken, úgy a rezgőrendszer összes frekvenciája csak állandó maradhat, vagy csökkenhet, de sohasem nőhet. (2) Azonosfajú (szimmetriájú) rezgések egymással nem degenerálódnak. Ez azt jelenti, hogy ha valamely molekulában egy atomot, vagy csoportot másik atommal, vagy csoporttal helyettesítünk, a molekula azonos fajú rezgéseinek frekvenciasorrendje nem változik meg.

Ilyen meggondolások segítségével, ha kellő kritikával járunk el, eljuthatunk oda, hogy legalábbis a Raman-vonalak egy részét bizonysággal a molekula egyes normálrezgéseihez rendelhetjük, a többiről pedig bizonyos valószínűséggel állíthatjuk, hogy melv normálrezgésekhez tartoznak. Ha a molekula szimmetriája nagyságához viszonyítva kicsiny, az így nyert eredmények ellenőrzésére csupán azt lehet megtenni, hogy több, hasonló felépítésű molekulánál elvégezzük ugyanezt a műveletsorozatot és az eredményeket összehasonlítjuk. Viszont kisebb, és amellett nagyszimmetriájú molekuláknál módunkban van modellszámítást is végezni, s a két úton nyert eredményeket összehasonlítani. A modellszámítás elvi menete a következő:

Elképzelünk egy adott geometriai elrendezésű molekulamodellt, melyben bizonyos számú erőállandót veszünk fel, s előállítjuk ennek a normálfrekvenciáit megadó rezgésegyenleteket. A rezgésegyenletek levezetésével, mivel ez túlmenne a közlemény keretein, itt nem foglalkozom. Ezekbe az egyenletekbe olyan erőállandókat írva, melyeket más molekulák esetében, a hasonló környezetben lévő kötésekre már kiszámítottak, meg kell kapnunk a normálfrekvenciák közelítő értékeit. Ha ilyen módon a besorolást sikerült igazolni, az egyenletekbe a tényleg észlelt frekvenciákat helyettesítve viszont az erőállandókra fogunk jobb értékeket kapni.

Az utóbbi lépés azonban, a molekulát alkotó atomok számának növekedésével hamar nagy matematikai nehézségekbe ütközik. Szimmetrianélküli molekuláknál kb. 5 atomig lehet ezekkel a nehézségekkel gyakorlatilag megbírkózni. Minél nagyobb a molekula szimmetriája, annál nagyobb lehet az atomok száma.

Meg kell azonban jegyezni, hogy szerves vegyületek vizsgálata esetében a hidrogénatomokat, kis tömegük miatt, gyakran nem tekintik külön tömegpontoknak, hanem ezek tömegét hozzáadják annak az atomnak a tömegéhez, melyhez közvetlenül kapcsolódnak, s úgy tekintik, mintha az egész csoport együtt rezegne. Az így adódó spektrumot „láncspektrum" nak nevezik. Ez az eljárás általában igen jó közelítésnek bizonyult.

Felsorolok egypár jellemző példát azokból a molekulákból, vagy molekulatípusokból, melyekre modellszámítást végeztek: O:C:C:C:O (szénszuboxid), $X_2C:O$ (foszgéntípus), XHC:CHX (cisz és transz etilénszármazékok), CO_3^{--} és NO_3^-, $X_2C:CX_2$ (etiléntípus), XY_3 (ammóniatípus), XY_4 (metántípus), XY_6 (kénhexahalogenidtípus), X_2Y_6 (etántípus), Et-X (etilhalogenidek), $(CH_2)_n$ (polimetilén-gyűrűk), etilénszulfid, -imin, -oxid, benzol, naftalin stb.

Bár már igen nagyszámú vegyület szerkezetét tisztázták a rezgési spektrumok alapján, főleg a bonyolult molekulák területén azonban még rengeteg tennivaló van. Ezeknél úgy szokás eljárni, hogy a vázolt törvényszerűségek figyelembevételével megkísérelik a molekula spektrumát az azt alkotó egyes kisebb csoportok spektrumaiból összetenni. Ilyen téren szép eredményeket értek el már pl. a jononoknál és az ironnál.

Képet próbáltam nyujtani arról, hogy ez a 24 éves tudományág milyen komoly eredményeket ért el a molekulaszerkezetkutatás területén. Mindamellett rá kell mutatni arra, hogy mind az elméleti, mind a tapasztalati alapok állandó fejlődésben vannak, tehát jogunk van feltételezni, hogy az eddigi eredmények csak sokatígérő kezdetnek tekintendők, s a jövőben még sokkal biztosabb és pontosabb összefüggések várhatók a rezgési spektrumok és a molekulák szerkezete közt.

IRODALOM:

Kohlrausch, K. W. F.: Ramanspektren (Akademische Verlagsgesellschaft Becker u. Erler Kom.-Ges. Leipzig, 1943.)

Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. (D. Van Nostrand Company, Inc. New-York, 1947.)

Papalekszi, N. D.: Fizika. II. kötet. (Tankönyvkiadó, Budapest, 1951.)

Goubeua, J.: Z. angew. Phys. II., 8., 343. (1950).

Szénhamuapasztó kísérletek népgazdasági vonatkozásai

ROMWALTER ALFRÉD

Szerencsés körülmények tették lehetővé, hogy az Agrártudományi Egyetem Erdőmérnöki Kar soproni Kémiai Tanszéke ötéves kutatási terve keretében folytathatta szénhamuapasztásra vonatkozó kísérleteit, amelyeket 1949-ben, kohászati tanszék minőségében, a Könnyűfémipari Kutatóintézet megbízása alapján kezdett meg. A szénhamuapasztás feladatának megoldása közben derültek ki a megoldásnak szerteágazó népgazdasági vonatkozásai, amennyiben a nyert termékek az agrárgazdaságot, az erdőgazdaságot, főkép a csemetekertek telepítését, a nehéz és könnyűipart, illetve azoknak nyers- és segédanyag ellátását egyformán érdeklik. A fejlődés sorrendjét követve, lássuk sorban a kapcsolatokat.

Már 1949-ben észleltük, hogy a legtermészetesebb hamuapasztás a szénelőkészítés fizikai elválasztását akadályozó nehézségeit megszüntető kémiai elválasztás: a hamuképzők kioldása savakkal, a hazai szenek esetében csak az extrakciós elv alkalmazásával végezhető el sikerrel. (1) Mihelyt azonban a hamuapasztásra használt savban az oldás folyamán a hamu alkotórészek némileg feldúsulnak, érvényesül a hazai szenek erős ioncserélő képessége, tehát egyensúly áll be az oldott és a szenekben foglalt fémkationok között. Az elsősorban szóbajöhető oldósavnak: a sósavnak alkalmazása népgazdaságunk szempontjából két oknál fogva meggondolandó. Ugyanis a sósav termelésünk sóhiány miatt szükségképen külföldi nyersanyagra támaszkodik, másrészt a sósav fémoldó tulajdonsága miatt a gyártó berendezéseket különleges sósavkorrózióálló anyagból kell készíttetni.

A fenti okok a salétromsav használatára terelték figyelmünket, mert ez a sav belföldi nyersanyagból készül és tömény állapotban egyik hazai termelésű fémünket, az alumíniumot passziválja, tehát megkönnyíti a szükséges berendezések építőanyagának kérdését. Előrelátható volt, hogy sav volta miatt éppenúgy kioldja a hamuképzőket a szenekből, mint a sósav, sőt a kinyert fémnitrátok könnyen átalakíthatók az agrárgazdaságban hasznos műtrágyává: kalciumnitráttá. Például

$$2\ Fe(NO_3)_3 + CaCO_3 + 3\ H_2O \rightarrow$$

$$2\ Fe(OH)_3 + 3\ Ca(NO_3)_2 + 3\ CO_2$$

(amennyiben az oldatban nincsenek olyan sók, amelyek a $Ca(NO_3)_2$ kristályosodását gátolnák).

Azonnal felvetődik a kérdés, hogy mennyire enyhíti a szén szerves állagának ioncserélő képességét a salétromsav oxidáló hatása. Ugyanis hazai barnaszeneink feldolgozásakor tapasztaltuk, hogy a salétromsav a szeneket igen nagymértékben oxidálja. Így pl. a dorogi szenet salétromsavval kezelve azt tapasztaltuk, hogy nyerszénre számítva 60—70% a huminsav termelés. Ezen oxidált széntermék lúgokban, főkép ammóniában oldódik. Az oxidációs költségeket csökkenteni lehetne, ha egy ilyen salétromsavval való hamuapasztó üzemet salétromsav gyáraink mellé építenénk meg, amidőn a $2HNO_3 = H_2O + 2\ NO_2 + O$ egyenlet értelmében felszabaduló nagymennyiségű NO_2-t salétromsav visszanyerés végett bevezetnénk a nitrogénoxidokat abszorbeáló rendszerbe.

Fentiekben ismertetett salétromsavas szénoldat ammoniával való kezelés után szűrve, illetve centrifugálva elkülöníthető a szén hamualkotórészeitől. Ismeretes, hogy a hamuképző alkotórészek számottevő része kovasav, ami a sósavas kezelésnél változatlanul visszamarad a szén fel nem tárt maradékában. Szűrés után az ammoniumhuminát oldatból bepárlással, vagy savanyítással akár a huminátot, akár a huminsavat előállíthatjuk és a termékek száraz lepárlásával kokszhoz juthatunk, amelynek súlyára vonatkoztatott hamumaradványa 1%-on aluli mennyiségre csökkenthető. A kokszmennyiség a feldolgozott szén súlyának kb. felére rúg. Amilyen örvendetes ez az eredmény, olyan értékes maga a szénsúlyra vonatkoztatott, kb. 70%-os huminátkihozat.

Már 1950-ben megállapítottuk, hogy a huminsav hidroszolt szolgáltat, amely 14% huminát tartalomra besűrítve hidrogellé alakul át. Ezt a rugalmas, könnyen alakítható tömeget be lehet táplálni nemesítése végett nagynyomású hidrogénező berendezésbe. Ebben az esetben mód nyílik a hamuapasztott szénnek folyékony tüzelőanyagokká való átalakítására.

A makacs vízkötő képességű huminsavas géleknek sivár-homokos talajok megjavításánál van nagy szerepük. Ezzel a kérdéssel még 1950 év decemberében munkatársaimmal dr. Varga József műszaki egyetemi tanár elnöklete alatt tanszéki aktíván behatóan foglalkoztunk és egyhangúlag oly irányú határozatot hoztunk, hogy tanszékünk összpontosítja erejét a huminsav kutatásra. Népgazdaságunk szempontjából erre azért volna szükség, mert szénkincsünk számottevő része lignit és tőzeg, amelyből a fentiekben említett 70% körüli huminsavkihozat várható. A jövőben megoldandó feladatokat munkatársaim között a következőképpen osztottuk fel: *Hauer Alfréd* a fizika kémiai résszel, *Cserjesi Antal* a szén- és lignit feldolgozással, *Jurcsik István* tőzeg feldolgozással, a huminsavak és csersavak technológiájával, régi munkatársam *Fekete László* az idevágó szénfeldolgozás egyéb technológiai feladataival fog foglalkozni. A fenti munkaközösség kiegészül a Termőhelyismerettani Tanszéknek a szovjet irodalomból ismeretes új tapasztalatok figyelembevételével való huminsav csírázás és csemetefejlődés gyorsítás hatásának kutatásával, továbbá az Erdészeti Kutató Intézet soproni részlege tanulmányozza a huminsavak csemetekerti alkalmazhatóságát, csemeték jobb növekedése céljából, továbbá vizsgálatokat végezne a huminsav baktériumokat és gombákat ölő hatására vonatkozólag.

Külön tanulmányt kell végezni a hazai alapanyagokból előállított huminsavnak alumíniummal

szemben való viselkedésére vonatkozólag. Tisztázandó az a kérdés, hogy huminsavaknak és a fémhumátoknak milyen magasak az előállítási költségei és tanulmányozandó a továbbiakban az is, hogy a fentiekben megemlítetteken kívül a ligniteknek és tőzegeknek salétromsavval való kezelésekor milyen új anyagok állíthatók elő. Köztudomású ugyanis, hogy hazánk legfontosabb „kén-érce" az ásványszén. Salétromsavas oxidáció révén a szenek átlag 3 súly % kéntartalmának számottevő része, esetleg zöme kénsav alakjában kerül oldatba. (3) Ebből a kénsavkihozatból ismert eljárásokkal szin kénhez juthatnánk. Ebben az esetben is felvetődik az a kérdés, hogy egy ilyen irányú üzem megépítésénél szóbajöhet-e az alumínium, mint készülékanyag és ha igen, milyen korroziós jelenségekkel kell számolni. Ezeket a kérdéseket a kutató munka van hivatva eldönteni.

Ismeretes, hogy a huminsavak fenolkarbonsav alapjellegű anyagok, miáltal ezek az anyagok alkalmasak lehetnek cserzőanyag előállításához.

Az elmondottak alapján nyilvánvaló, hogy a szénhamuapasztás érdekében megindult kísérletezések olyan témacsoportot tártak fel, amelyek a hazai szénfeldolgozáson keresztül nagymértékben előretörő kémiai iparunknak új perspektívákat nyitnak meg. Ezeket a kapcsolatokat mondtam szerencsés körülményeknek közleményem elején. Tisztában vagyunk, hogy a megjelölt problémák közül többet tanszékünkön nem fogunk tudni megoldani. Mégis reméljük, hogy oktató munkánk ellátása mellett marad elég időnk kutatási tervünk végrehajtására. Reméljük, hogy munkaközösségünk az ötéves terv hátralevő éveit népgazdaságunk számára okszerűen és eredményekben gazdag tapasztalatokkal fogja tudni kihasználni.

Szükségesnek tartom még kiemelni azt, hogy a huminsavakon keresztül tervbevett szénfeldolgozás a kihozatalok mennyiségét illetőleg új eredményeket fog mutatni. Például a szenek alacsony hőmérsékletű lepárlása révén (Schwelung) nyertük a legtöbb fenolt. A nyerssz énre számítva 10% párlási kátrányban 40 súly % fenolt várhatunk. A huminsav mennyisége, amint már említettem, nyerssz énre vonatkoztatva 60—70 súly %, belőle ugyancsak a nyerssz énre vonatkoztatva 50—60 súly % fenolt lehetne előállítani. A párlással szemben tehát huminsavon keresztül $\frac{55}{4} = 13{,}7$-szeres az előrelátható fenol növekedés, ami a műanyaggyártás nyersanyagellátása szempontjából nem közömbös. Ez a fenolnövekedés egymaga is indokolja tervünket, különösen ha tekintetbe vesszük, hogy a szénfeldolgozás technológiáját e lehetőséggel távolról sem merítettük ki. Nehéz volna megjósolni, hogy milyen módon és milyen irányban fog változni és fejlődni a szénfeldolgozás. Ellenben kétségtelen, hogy ezentúl nemcsak a lepárlás lesz a szénfeldolgozás egyetlen ipari módja, hanem mellette a tárgyalt eljárás is tért hódít. Az önköltségszámításon mulik, hogy milyen mértékben. Nem vitás az sem, hogy tervünk az agrár- és erdőgazdasági vonalon épp olyan indokolt, mint ipari vonalon.

IRODALOM:

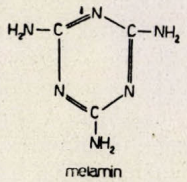
1. Romwalter: „A szén hamuképző alkatrészeinek eltávolítása vegyi úton. Alumínium I (1949 4—6).
2. Romwalter—Fekete: „Entfernung von Aschebildern aus Mineralkohlen mittels Salpetersäure, Acta Technica Hungarica Tomus II. fasciculus I. (59—72).
3. Romwalter: Hozzászólás a Magyar Kémikusok Egyesülete Veszprémi Csoportjának ankétján 1951. II. 18-án, lásd Magyar Kémikusok Lapja VI. (1951) 110. o.

A melamin gyártása és felhasználása a műanyagiparban

HALMI GÁBOR

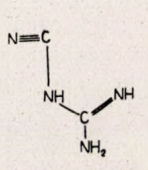
Az utolsó két évtizedben a műanyagiparban komoly jelentőségre tettek szert a melamin alapú gyanták és présporok. A nagymérvű elterjedtsége teszi indokolttá az alapanyag nagyüzemi előállításának és a késztermék felhasználásának rövid ismertetését.

A melamin szerkezetét tekintve egy triazin, közelebbről tekintve 2,4,6-triamino-1,3,5 triazin.

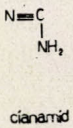


melamin

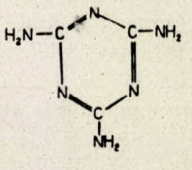
A melamint a cianamid trimerjének is tekinthetjük, éppen úgy, ahogy a diciandiamid ez utóbbi dimerjének is tekinthető.



diciandiamid



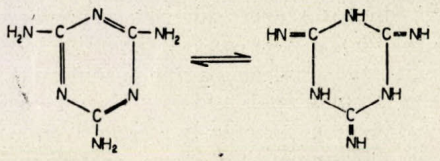
cianamid



melamin

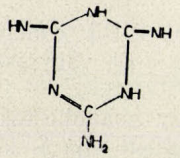
A triazin-gyűrű stabilitását tekintve emlékeztet a benzol-gyűrűre, a triazin-származékok nagy része szilárd, melyeknek olvadáspontja 200° C fölött van.

A melamin fizikai-kémiai tulajdonságait és egyes reakcióit vizsgálva a kutatók egy része tautomer egyensúlyt tételezett fel a melamin amino és imino szerkezete (izomelamin) között.



melamin izomelamin

Ostrogovich egy olyan közbülső képletet ajánl,

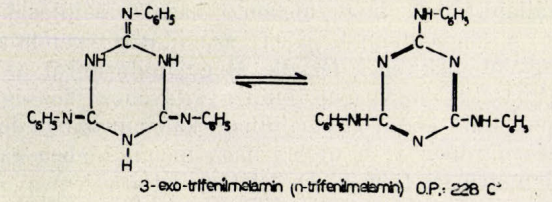


melyben csak egy amino-csoport van. Ez — véleménye szerint — megmagyarázza, hogy a melamin egyértékű savval, sóképzés közben könnyen reagál, de nehezen kényszeríthető rakcióba három egyenértéknyivel.

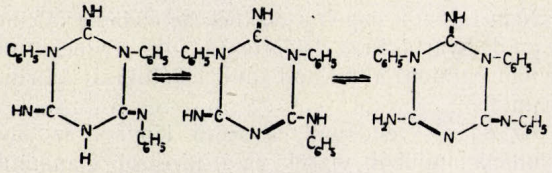
Rá kell azonban mutatnom arra, hogy sem az amino, sem az imino, sem pedig a közbülső képlet nem képes arra, hogy kielégítő magyarázatot adjon a melamin összes fizikai és kémiai viselkedésére.

A szubsztituált melaminoknál a melamin és izomelamin-származékok tulajdonságai határozottan különbözőek.

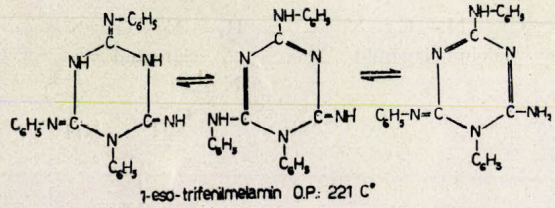
A trifenilmelamin szérián belül Rathke négy izomer létezésére mutat rá, melyek közül három hajlamos desmotropizmusra. A négy izomert, mint ezo, vagy exo vegyületet jellemzi, aszerint, hogy a szubsztituens a gyűrűs, vagy az oldalláncban lévő nitrogénhez kapcsolódik.



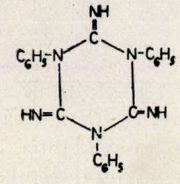
3-exo-trifenilmelamin (n-trifenilmelamin) O.P.: 228 C°



2-eso-trifenilmelamin O.P.: 217 C°



1-eso-trifenilmelamin O.P.: 221 C°



3-eso-trifenilmelamin (izotrifenilmelamin). Op = 185°

A melamin tulajdonságai

A melamin fehér, kristályos anyag, mely vízből monoklin prizmák alakjában kristályosodik. Vízoldékonysága az újabb adatok szerint:

Hőfok C°	Oldékonyság g/100 cm³
20	0,324
35	0,590
50	1,045
65	1,70
75	2,37
85	3,15
95	4,59
100	5,05

A fent közölt táblázatból az alábbi közelítő egyenlet vezethető le:

$$\log_{10} S = -\frac{1{,}642}{T} + 5{\cdot}101$$

ahol S = oldékonyság g/100 cm³ víz
T = abs. hőmérséklet

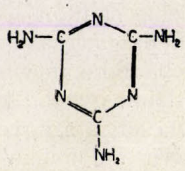
Glikolban, glicerinban, piridinben vízhez hasonlóan, alkoholban nehezen és más oldószerekben egyáltalán nem oldódik.

A melamin olvadáspontja Ostrogovich szerint 354 C°, tehát igen magas. Ugyanitt azonban rámutat arra, hogy a melamin teljes mértékben szublimálható hidrogén áramban olvadáspontja alatti hőfokon. Másutt adatokat találtunk a melamin optimális vákuum-szublimációs hőfokára.

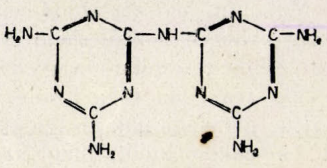
Nyomás Hg m/m	Első látható szublimáció C°	Gyors szublimáció C°	1 mol melaminból óránként felszabaduló NH_3
0,13	190	280	0,0038
0,93	210	290	0,0050
1,98	220	300	0,0056
7,77	250	320	0,0177
30,41	270	330	0,0252

A fentieket és a melaminnak továbbiakban részletezendő tulajdonságait feltétlenül szükségesnek láttam összefoglalni, mert ezek ismerete nélkül a melamin gyártása és tisztítása során fellépő problémák nem érthetőek meg teljes egészében.

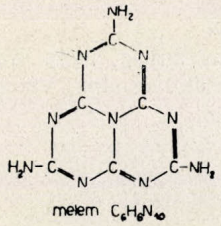
Ha a melamint levegőn hevítjük, ammóniafejlődés figyelhető meg és exoterm reakció közben a melamin fokozatos ammóniavesztés közben más termékekké — melam, melem, melon — alakul át.



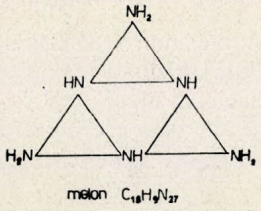
melamin $C_3H_6N_6$



melam $C_6H_9N_{11}$



melem $C_6H_6N_{10}$



melon $C_{18}H_9N_{27}$

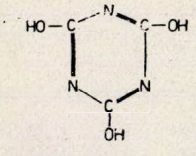
△-el jelölve a melem három kondenzált gyűrűjét

A fenti reakciók mechanizmusát tekintve a melamin szimultán polimerizációját és ammóniavesztéssel járó kondenzációját tételezzük fel.

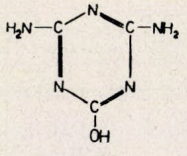
A melam, melem, melon keletkezése a melamin előállításakor igen súlyos nehézségeket okoz. Elválasztásuk a melamintól attól eltérő oldékonyságuk alapján lehetséges, ugyanis ezek a teljes egészükben ki nem küszöbölhető, még jól vezetett reakcióban is csak visszaszorított mennyiségben jelenlévő melléktermékek vízben igen rosszul, illetve egyáltalában nem oldódnak. Egymástól való elválasztásuk, egyenként való azonosításuk rendkívül nehéz, minthogy fizikai-kémiai állandóikra a legújabb irodalom is alig közöl utalást, vagy meghatározásukra használható analitikai módszert.

Minthogy a melamin fenti melléktermékeinek el nem hanyagolható jelentőségük van, a reakció mechanizmusának teljes tisztázásához a melléktermékek egyenkénti és egymás mellett történő meghatározásának igen nagy fontossága lenne. Itt tehát az organikus analízis részére a kutatómunkának tág tere van.

Más melléktermék is keletkezhet a melamin előállításánál, ugyanis vizes, alkalikus közegben a melamin hidrolizálódhat ammelid és ammelin keletkezése közben.



ammelid



ammelin

Ezeknek elválasztása a melamintól eltérő lúgoldékonyságuk (az ammelid és ammelin lúgokban kitűnően oldódik) alapján történhet, egyebekben ezekre is fennáll az, amit a vízoldhatatlan melléktermékekről már elmondottunk.

A melamin reagálni képes savakkal, fenolokkal, alkoholokkal, ketonokkal és aldehidekkel. A későbbiekben csak ez utóbbi reakciójával — nevezetesen a melamin formaldehiddel történő kondenzációjával — fogok részletesebben foglalkozni.

A melamin laboratóriumi és ipari előállítása

Melamint először 1834-ben Liebig állított elő. Sokáig nehezen hozzáférhető és igen drága, csak kis mennyiségben kapható vegyszer volt. Formaldehiddel való reakciója és a belőle előállítható gyanták kitűnő tulajdonságainak vizsgálata hívta fel rá a figyelmet és akkor indult meg széleskörű kutatómunka ipari előállítás lehetőségének tanulmányozására.

Melamin előállítására számos út kínálkozik. Az iparilag is realizálhatóak közül az alábbiakat sorolhatjuk fel:

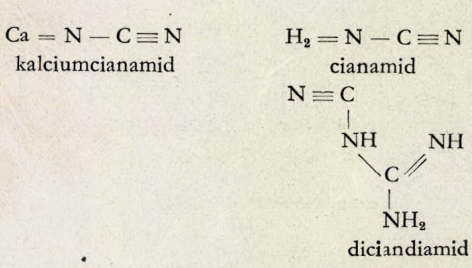
1. diciandiamidból (ill. cianamidból),
2. cianursavkloridból, vagy észterekből,
3. karbamidból,
4. guanidin vagy guanidin-sókból,
5. az előbb említett eljárások kombinációja, tehát azok, ahol dicindiamid + guanidin, cianamid + diciánamid + guanidin, diciandiamid + karbamid, stb-ből indulnak ki.

Ha hazai körülményeket veszünk figyelembe és a melaminnak hazai ipari előállítására keressük a lehetőségeket, azt kell megállapítanunk, hogy csak az 1.-gyel jelzett lehetőség jöhet számításba. Ugyanis — tudomásunk szerint — cianursavklorid (ill. észterek), vagy guanidin (ill. guanidin-sók) nem állanak ipari méretekben kiindulási anyagként rendelkezésre, és előállításuk a szükséges méretekben nem is valósítható meg a jelenlegi körülményeket figyelembevéve. Ugyancsak nem jöhet szóba — véleményünk szerint — karbamid sem kiindulási anyagként melamin előállításához egyfelől, mert ma még nem áll a szükségletnek megfelelő mennyiség a rendelkezésünkre, másfelől, mert a későbbiekben is a melamin-bázisú műgyanták éppen a karbamid-bázisúak pótlására és helyettesítésére lennének hivatottak.

Mindezeket a szempontokat figyelembe véve, az a megállapításunk, hogy melamin hazai előállításakor csak a diciandiamid jöhet számításba kiindulási anyagként, helyesnek látszik. Megállapításunkat az is alátámasztja, hogy a melamin gyártásához szükséges diciandiamid könnyen előállítható kalciumcianamidból („mésznitrogén"), ez utóbbi nagy mennyiségben kapható nagyipari termék. De alátámasztja véleményünket az a megállapítás is, hogy az újabb külföldi eljárások melamin előállítására túlnyomó többségben diciandiamidból indulnak ki.

Nem tartozik ennek a cikknek keretébe a kalciumcianamid gyártásának ismertetése, de röviden meg kívánom említeni a diciandiamid előállítását kalciumcianamidból.

Az eljárás rendkívül egyszerű, lényege az, hogy kalciumcianamidból vízzel való főzéssel cianamidot szabadítunk fel, ez utóbbi már a vizes oldatban dimerizál és így a megszűrt vizes oldatból diciandiamid kristályosodik ki.



kalciumcianamid — cianamid — diciandiamid

Néhány kísérletet folytattunk a cianamid előállítására és annak közvetlen trimerizálására is, azonban cianamid előállítása hosszadalmas és költségesebbnek látszó folyamat, a cianamid rendkívül gyors dimerizálódása pedig a közvetlen trimerizálást teszi nehézkessé.

A továbbiakban a melamin diciandiamidból történő előállításával kívánok foglalkozni.

Az eljárásokat két nagy csoportba oszthatjuk:

A) közönséges nyomáson,

B) autoklávban, nyomás alatt.

A) *Eljárások közönséges nyomáson*

1. Legegyszerűbbnek tűnik melamin előállítására az az eljárás, melynél diciandiamidot nyitott edényben olvadáspontja fölé hevítünk. Már az irodalom is megemlíti, hogy ezzel a módszerrel csak igen kevéssé tiszta melamin állítható elő, de saját kísérleteink is azt mutatták, hogy ez a módszer melamin előállítására még laboratóriumi méretekben sem alkalmas. A reakció rendkívül heves, exoterm, még kis mennyiségek esetén sem tartható kézben, a reakcióhő ellenőrzése szinte lehetetlen. Sűrű füstképződés és ammóniafejlődés közben a hőfok magától rohamosan megugrik. Mindezek következtében a kapott reakciókeverék vizsgálata azt mutatta, hogy a túlnyomó százalékban oldhatatlan melléktermékekből (melam, melem, melon) áll.

2. A fent leírt eljárás hibáit lennének hivatottak kiküszöbölni azok az eljárások, melyek szerint egyfelől a reakciót oldószerként, vagy nem oldószerként, de mindenesetre hőátadó közegként viselkedő folyékony anyagban kell végezni, másfelől a reakcióelegybe NH_3 gázt kell vezetni, vagy pedig abba NH_3-t fejlesztő anyagokat kell beadni. Az első körülmény a hőellenőrzés lehetőségének megjavítását és ebből kifolyólag a reakció jobb kezelhetőségét kívánná elősegíteni, míg az utóbbi célja az volna, hogy az ammóniavesztéssel képződő melléktermékek keletkezését szorítsa vissza. Elsőnek említem meg azt az eljárást, amelyik az irodalom szerint nagytisztaságú melamint ígér, jó kitermeléssel. Az eljárás lényege az, hogy diciandiamidot monoetanolaminban oldja melegítés közben. A hevítés hatására exoterm reakció indul meg, melynek lezajlása után a leírás szerint az oldatból a melamin vízzel választható le. Saját kísérleteink szerint ezzel a módszerrel nagytisztaságú melamin állítható elő, de csak gyönge hozammal. Az eljárás néhány változatát kikísérleteztük, de tapasztalatunk szerint a hozam 30% fölé nemigen emelhető.

3. Más adatok szerint melamin jó kitermeléssel állítható elő akkor, ha a reakcióelegybe katalizátorként valamely NH_3-nál erősebb alkáliát adunk. Ennek hatására az oldhatatlan, tehát NH_3 vesztéssel képződő melléktermékek mennyisége 10% alá csökkenthető. Kísérleteink szerint az idézett szabadalom hallgat arról, hogy oldhatatlan melléktermékek helyett a reakcióban oly mértékben képződnek lúgban oldódó melléktermékek (ammelid, ammelin), hogy a hozam itt sem sokkal magasabb, mint az előző pontban említett eljárásnál. Kísérleteket folytattunk számos oldószerrel, másrészt pedig megkíséreltük a hozam emelését azáltal, hogy a reakcióelegybe NH_3-at vezettünk azzal a meggondolással, hogy miután a katalizátorral az oldhatatlan termékek keletkezését gátoltuk, éppen ennek a hatására fellépő hidrolízist szorítjuk majd vissza az NH_3 bevezetésével. Mindezek a kísérletek azonban nem jártak a kívánt eredménnyel.

4. Az irodalomból ismeretes olyan közönséges nyomáson történő előállítás, melynek értelmében diciandiamidot nem oldószerként szereplő hőtadó közegben diszpergálva, NH_3 bevezetés mellett kell hevíteni. A hőátadó közeggel szemben felállított feltétel jelen esetben az, hogy forrpontja magas legyen és sem a diciandiamidot, sem a keletkezett melamint ne oldja. Sorozatkísérleteket folytattunk különböző oldószerekkel, és egyes sorozatokon belül további kísérletsorozatokban variáltuk a reakcióhőfokot és időt. Kísérleteink azonban azt mutatták, hogy ha a reakcióhőfok alacsony volt, vagy a reakcióidő kevés volt, úgy a reakciótermék túlnyomó többsége változatlan diciandiamid, hosszú reakcióidő, vagy magas hőfok pedig nagy százalékban jelenlévő oldhatatlan melléktermékeket eredményezett. Nem találtunk olyan alacsony reakcióhőfokot, amely mellett kellő hosszú idő alatt a reakció kielégítő mértékben végbement volna, vagy olyan magas hőfokot, mely alatt rövid idő alatt a melaminná való átalakulás oldhatatlan termékek keletkezése nélkül ment volna végbe. Kísérleteinkből arra kell következtetnünk, hogy az NH_3 gáz parciális nyomása az oldószerben nem elegendő ahhoz, hogy az ammóniavesztéssel járó mellékreakciók keletkezését visszaszorítsa.

Minthogy ezek az eljárások egyike sem bizonyult ipari realizálásra alkalmasnak, nézzük meg közelebbről azokat az eljárásokat, melyek nyomás alatt állítanak elő melamint.

B) *Eljárások autoklávban, nyomás alatt*

Ismeretesek olyan eljárások, melyek értelmében melamin vizes ammóniával állítható elő autoklávban, nyomás alatt. Ezeknél a hozam olyan alacsony (20—30%), hogy nem érdemes velük közelebbről foglalkozni.

Nehézségük és nehéz realizálhatóságuk miatt nem foglalkozom azokkal az eljárásokkal sem, melyek szerint melamin úgy állítható elő, ha az autokláv diciandiamiddal „majdnem tele van", ilyenkor oldó, vagy hőátadó közeg sem szükséges, — a leírások szerint.

Az újabb irodalomban leggyakoribbak azok az eljárások, melyeknek lényege az, hogy a melamint autoklávban, nyomás alatt, hőátadó közegben, NH_3 atmoszférában állítják elő. Ezek közül egyesekben a hőátadó közeg csupán folyékony ammónia, mások ezenkívül más oldószert, ill. hőátadóközeget is javasolnak. Ezeknél az eljárásoknál is a NH_3 az oldhatatlan melléktermékek keletkezésének lehetőségét szorítja vissza.

Ezek közül az eljárások közül az egyik legmodernebb az ú. n. „izobutanolos eljárás", mely lényegileg abban áll, hogy diciandiamidnak izobutanol és folyékony ammónia keverékében lévő szuszpenzióját autoklávban hevíti.

Intézetünkben sikeres laboratóriumi kísérleteket folytattunk ennek az eljárásnak olyan módosítására, melyben az izobutanolt más, olcsóbb, jobban hozzáférhető oldószerrel helyettesítettük és az eljárást apparatíve egyszerűsítettük azáltal, hogy folyékony ammónia helyett gázalakú ammóniát használtunk. Eljárásunk alapján laboratóriumi méretekben igen magas hozammal, nagytisztaságú melamin állítható elő.

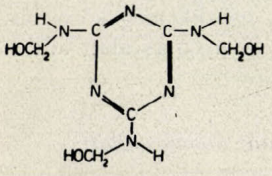
Nem kívánok ennek a cikknek keretén belül behatóan foglalkozni a melamin műanyagipari jelentő-

ségével, ezt a tárgykört csak annyiban kívánom érinteni, amennyi ahhoz szükséges, hogy alátámassza a melamin fontosságát.

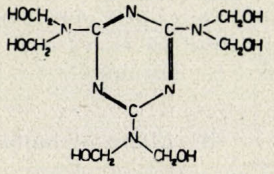
II. A melamin felhasználása a műanyagiparban.

A melamint a műanyagiparban elsősorban présporok, lakkgyanták és műanyagragasztók készítésére használják. Közvetve még idesorolhatnánk textilipari felhasználását is: a melamin-származékokat gyűrődésmentes appretúra, vízlepergető, impregnáló szerek készítésére is használják, azonban ezekkel itt nem kívánok bővebben foglalkozni.

A melamingyantákat — a karbamid alapúakhoz analóg módon — vizes formaldehiddel való kondenzáció útján állítják elő melaminból. A reakció mechanizmus is hasonló a karbamid—formaldehid reakció mechanizmusához. Mindkét esetben a reakció kezdetén vízoldható metilol származékok izolálhatóak a vizes oldatból, az első esetben tri- és hexametilolmelamin, az utóbbiban mono- és dimetilol-karbamid.



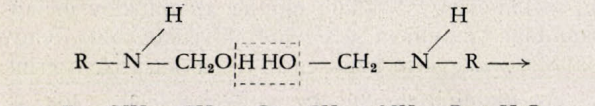
trimetilolmelamin



hexametilolmelamin

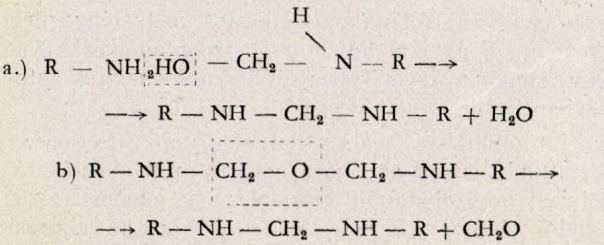
A metilol származékok a további kondenzáció során a következő módokon reagálhatnak:

1. Éterkötések alakulhatnak ki úgy, hogy két metilcsoport vízkilépés közben reagál:

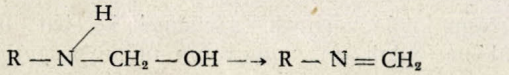


ahol R-rel jelöljük a megfelelő szusztituált triazin gyűrűt.

2. Metilén-kötések alakulhatnak ki úgy, hogy egy metilol-csoport egy amino-csoporttal vízkilépés közben reagál (a), vagy egy éterkötéses kondenzátumból formaldehid hasad ki (b).



3. Azo-methin-csoport képződhet metilol származékokból vízkilépés mellett.



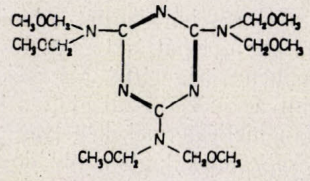
A melamin formaldehid kondenzációja általában úgy történik, hogy egy mol melamint 3—3,5 mol formaldehiddel (30%-os vizes oldattal) pH = 8—9-en, tehát gyengén lúgos közegben, 70—90 C°-on melegítenek, visszacsepegő hűtőn. Kezdetben vízoldható termékek, a metilol származékok keletkeznek. Ezek a fent leírt úton reagálnak tovább és kezdetben sík, majd a továbbiakban térhálós vegyületeket alkotnak. Ennek látható jele az, hogy a termék eleinte még organikus oldószerekben oldható és megolvasztható, hőre keményedő gyanta, majd a későbbiekben a térhálós szerkezet kialakulásával oldhatatlan és meg nem olvasztható gyantává alakul át. A kondenzáció még teljes befejezése előtt, tehát az előkondenzáció után a vizet vákuumdesztillációval távolítják el. A végkondenzáció ezután megy végbe, pl. a présporok préselésénél, vagy ragasztásnál.

A melamin présporok előállítása a készített gyantából a szokásos adalékanyagok, esetlegesen festékek és többnyire alfacellulóz töltőanyag hozzáadásával történik.

Bár a melamin présporok drágábbak a karbamid présporoknál, számos előnyös tulajdonságuk sok esetben kifizetővé teszik felhasználásukat. A belőlük készült formatestek keményebbek, hőállóképességük nagyobb, híg savakkal és alkáliákkal szemben tanusított ellenállásuk lényegesen nagyobb, mint a karbamid alapúaké. Fontos előnyük, hogy forró víz (gőz)- állóságuk lényegesen magasabb a többi aminoplaszténál. A melamin présporokból készült formatestek — megfelelően választott töltőnyag esetén — fehér, vagy tetszés szerinti szép, világos, pasztell színekben készülhetnek éppen úgy, mint a karbamid típusúak.

A textilszállal töltött préspor nagy ütő-hajlító szilárdsága kis vízabszorpció-képességgel párosul. Az azbeszttel töltött melamin présporok kitűnő elektromos tulajdonságai, nagy ellenállása és jó hőállósága az elektromos- és kábeliparban biztosít jó felhasználhatóságot.

A metilol melaminok alkoholokkal eterifikálhatóak és így organikus oldószerekben jól oldódó vegyületeket nyerünk. Pl. a hexametilolmelamin metanollal hexametilolmelaminhexametiléter keletkezése közben reagál.



A lakkipari célokra alkalmas melamingyantákat általában úgy nyerik, hogy

a) víztartalmú melamin-formaldehid szirupot fölös mennyiségű, alacsonyabb molsúlyú (többnyire butil) alkohol jelenlétében kondenzáltatnak, majd a fölös alkoholt és a vizet azeotroposan ledesztillálják.

b) Metilolmelaminokat állítanak elő és azokat izolálva reagáltatják alkoholokkal.

c) Melamint paraformaldehiddel és alkoholokkal szimultán reagáltatják.

Az így kapott gyanták önmagukban túlságosan ridegek, kis tapadó képességű filmeket adnak és így, hasonlóan a karbamid alapú lakkgyantákhoz, szükséges a lágyításuk fujtatott ricinusolajjal, trikrezilfoszfáttal, dibutilftaláttal, stb. Legtöbb esetben olajjal módosított alkidgyantákkal szokták kombinálni.

A lakkiparban használatos melamingyanták színtelen, átlátszó folyadékok, melyeknek viszkózitása ugyanazon szárazanyag tartalom mellett kisebb, mint a karbamidgyantákénak. Ezáltal nagyobb a szénhidrogén oldószerekkel való keverhetőségük. A lakkból kapott film hő- és vízállósága, vegyszerekkel szemben ellenállása nagyobb, mint a többi aminoplaszté, elektromos tulajdonságai, olajállósága igen jó.

Végezetül meg kívánjuk említeni a melamin alapú műgyanta ragasztókat. Melaminból — éppen úgy, mint karbamidból — megfelelő óvatos körülmények között előállítható olyan kondenzátum, mely magas viszkózitása ellenére is még vízoldható. A kapott szirup hónapokig változás nélkül tárolható és ilyen alakban, vagy megfelelő eljárással elporítva, mint műanyag-ragasztó használható. Nem kívánok ennek a cikknek a keretében a műanyag-ragasztók technológiájával foglalkozni, csupán néhány mondatban kívánom megemlíteni a műanyag-ragasztók, különösképpen pedig a melaminalapú ragasztók tulajdonságait és felhasználhatóságát.

A műanyag-ragasztók tulajdonságai közismertek: ragasztásánál igen nagy szilárdságot biztosítanak, szemben a természetes ragasztóanyagokkal (kazein, véralbumin, stb.) igen nagy a nedvesség- és vízállóságuk, rothadásállóak és teljes mértékben ellenállnak a penészgombáknak és baktériumoknak. Az aminoplaszt-ragasztók, szemben pl. a fenolalapúakkal (rezorcin-formaldehid), alkalmasak világos színű (fehér vagy pasztell színek) formatestek ragasztására, helyes alkalmazásuk esetén a ragasztás „nem üt át". A melaminalapú műgyanta-ragasztók mindezeken felül álló nagy előnye viszont az, hogy a kapott ragasztás — szemben a karbamid-típusú ragasztóknál észleltnél — forró víz-, illetve gőzállók. Ha összevetjük a karbamid- és melaminbázisú műgyantákkal történő ragasztást, azt fogjuk tapasztalni, hogy mindkettő a vizet hónapokig állja, sőt azt mondhatnánk, hogy előbb rothad el a fa, mielőtt a ragasztás szétmegy. Vízzel főzve, vagy gőz felett tartva a karbamid-enyvvel ragasztott tárgyat, rövid idő (max. 1—2 óra) alatt a ragasztás szétmegy, ezzel szemben a melamin-enyvvel ragasztott fa, furnir, stb. több órás főzés, vagy gőzölés után sem mutat komolyabb szilárdságcsökkenést.

Kézen fekvő tehát a melamin alapú ragasztók felbecsülhetetlen előnye mindazokon a helyeken, ahol a fa, illetve ragasztott furnir árukat gőzben hajlítják, vagy ahol a késztermék esetlegesen magas hőfokon, nagy páratartalom mellett kerül felhasználásra. Így a melamin ragasztók jelentősége igen nagy a hajó-, vasút-, repülőgépépítő iparokban.

Gipszből történő kénsavgyártás

BÁCS LÁSZLÓ és ZÁDOR GYÖRGY

Ötéves népgazdasági tervünkben lefektetett programm igen komoly feladatokat tűz ki vegyiparunk fejlesztése elé. Nem kisebb feladatot kell megvalósítani, mint vegyiparunk termelését 5 év alatt meg kell négyszerezni. Egy ország vegyiparának fejlettségét igen híven tükrözi vissza, ha a statisztikát vizsgáljuk, az illető országban termelt kénsav mennyisége, mert a kénsav az a nélkülözhetetlen alapanyag, melyet a vegyipar minden ága használ. Amint országunk agrárországból fejlett ipari országgá való átépítésének előfeltétele a nehézipar, a vas- és acéltermelés jelentős fokozása, úgy a vegyipar fejlesztésénél az alapanyag ipar a nehézvegyipar megteremtése és kiépítése kell hogy célunk legyen, korszerű kénsav-, marónátron-, szóda- és szerves alapanyaggyártó ipari üzemek létesítése révén.

Kormányzatunk nemcsak az ipar ilyen mérvű fejlesztését tűzte ki célul, hanem mint főfeladatot azt is kimondja, hogy létesítendő új ipari üzemeink a hazai nyersanyagelőfordulások felhasználására legyenek alapítva. Pártunk és Kormányunk ezen intézkedése különös figyelmet igényel kénsavüzemeink létesítésénél, mert eltekintve az elenyésző csekély hazai piritelőfordulást, üzemeink import nyersanyagot, külföldi piritet és ként dolgoznak fel. Ha vizsgálat tárgyává tesszük a világpiacon mutatkozó egyre nagyobb keresletet a kénsavgyártás nyersanyagai iránt, azt látjuk, hogy már most komoly nehézséget jelent külkereskedelmi szerveinknek meglévő kénsavgyáraink nyersanyagellátásának biztosítása.

A fentemlített szempontok, valamint az Észak-Magyarországon talált nagy gipsz- és anhidritelőfordulások ipari vezetőink figyelmét felhívták a hazai nyersanyagbázison alapuló kénsavgyártás: *gipszből történő kénsav előállítás* tanulmányozására. Ez az eljárás nemcsak azt az előnyt rejti magában, hogy hazai nyersanyagból történik a gyártás, hanem a kénsav mellett keletkező ikertermék, a portland cement is igen fontos nyersanyag építőiparunk számára, s így ezen gyártás megindítása nemcsak vegyiparunk fejlesztése szempontjából bír jelentőséggel, de építőiparunk fejlesztését is elősegíti.

A gipszből történő kéndioxid termelés a nagy tüzelőanyag- és elektromos energiaszükséglet miatt nem gazdaságos, csak abban az esetben, ha a keletkező melléktermék is hasznosítható. Anhidrit feldolgozása esetén, megfelelő adalékanyagok hozzáadásával, ikertermékként portlandcement állítható elő, mely az eljárás gazdaságosságát döntően befolyásolja.

Az anhidrit feltárása forgókemencében történik. Ahhoz, hogy a feltárás jól végbemenjen és a klinkerben az egyes alkatrészek aránya megfelelő legyen, a

hidraulikus és szilikátmodulusnak megfelelően kell az adalékanyagok arányát megválasztani.

A hidraulikus modulus képlete

$$\frac{CaO}{Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2}$$

A szilikát modulusé pedig

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Az adagolandó charge alapja az anhidrit, a többi komponensek pedig, amelyek az Al_2O_3, az Fe_2O_3 és SiO_2-t tartalmazzák, a homok és agyag. Abban az esetben, ha a vastartalom kevés, adagolhatunk piritpörköt is. Redukcióhoz koksz, a reakció lefolyásához megkívánt hőfok eléréséhez pedig szénportüzelés alkalmazása szükséges.

Az így előre elkészített anyagot magnezittéglával bélelt és a reakció lefolyásához szükséges hőfokra felfűtött forgócsőkemencébe adagoljuk a tüzeléssel ellentétes oldalon.

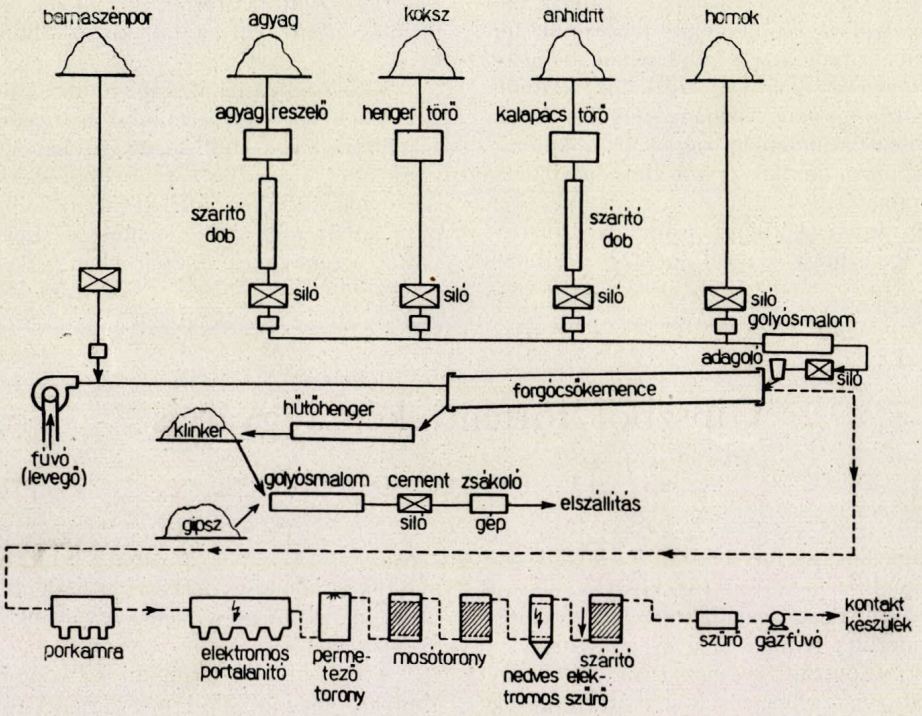
Kemencében a következő reakciók játszódnak le:

$$CaSO_4 + 2\ C = CaS + 2CO_2$$

A gipsz redukciója 900 C°-on megy végbe a kemence első zónájában. Ebben a zónában gyengén oxidáló atmoszférának kell lenni a kénképződés megakadályozása érdekében. További hevítésre szintén oxidáló atmoszférában:

$$3\ CaSO_4 + CaS = 4\ CaO + 4\ SO_2, \text{ illetve}$$
$$CaSO_4 + 3\ CaS = 4\ CaO + 2\ S_2$$

képződik. Ezek a reakciók a kemence közepén 1250—1350 C°-on játszódnak le és végül a kemence harmadik zónájában 1400—1450 C° hőmérsékleten történik



1. ábra

Egyik üzem adatai szerint az adagolandó charge összetétele a következő:

Anhidrit	78,0%
Száraz agyag	9,6%
Száraz homok	4,8%
Koksz	6,8%
Piritpörk	0,8%

Ezek az anyagok előzetes őrlés és a szükséges szárítás után a megfelelő bunkerekbe kerülnek. A charge összeállításakor szállítószalagok golyósmalomba adagolják az egyes komponenseket automata mérlegen történő pontos lemérlegelés után. A golyósmalomban homogén keveréket kapunk és az anyag megkívánt szemcsefinomsága is elérhető (a cm^2-ként 4900-as finomságú szitán az anyagnak csak 8—10%-a marad fenn).

meg a következő reakció értelmében a cement klinker képződése:

$$CaO + {}^1/_8\ (Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) = {}^1/_4\ (3CaO \cdot SiO_2) +$$
$${}^1/_8 \cdot (2CaO \cdot Al_2O_3)$$

A gipsz feltáródásának előbb kell véget érni, mint az anyag klinkerré égésének kezdete.

Az első reakció szerint akkor történik a feltáródás, ha a szén aránya az adagoláskor helyesen volt megválasztva, azonban a kénképződést teljesen elkerülni nem lehet, csak oxidáló légkör kialakításával, ez azonban gátolja a gipsz redukcióját. A keletkezett kén elégetése a kemence első harmadában történik, a gáztérfogat 5%-át kitevő levegőutánpótlás adagolásával. Ebben a zónában a gáz 800 C°-on lép be és ez a hőfok elegendő arra, hogy a kén elégjen, azonban a charge

koksztartalma még ne gyulladjon be és ne lépjen reakcióba a levegő oxigénjével.

A 450—500 C°-on kapott gáz összetétele.

SO_2	7,5%
CO_2	18— 20%
O_2	0,8—1,6%

8—12% portartalommal. Ezt a port a kénsavgyártás további folyamán el kell távolítani a gázból.

A kapott klinker összetétele a következő:

SiO_2	20—21 %
Al_2O_3	8—9 %
Fe_2O_3	2,3—2,8%
CaO	65—75%
MgO	0,5%-ig
SO_2	0,6—2 %

A klinkerhez 2—3% golyósmalomban őrölt gipszport adagolunk és finomra őrölve (10—12% marad fenn cm^2/4200-es szitán) a következő szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező portlandcementet kapjuk:

	hajlítási sz.	nyomási sz.
7 nap mulva	45—55	220—280 kg/cm^2
27 „ „	65—75	400—460 „

Ahhoz, hogy a fenti reakciók lejátszódjanak és végtermékként 8% körüli SO_2 gázt és megfelelő minőségű cementet kapjunk, a nyersanyagok helyes megválasztása, előkészítése, a keverési arányok pontos betartása, a hőfokok szabályozása, tehát igen gondos üzemvezetés szükséges. És még így is, mint azt Dr. Hans Kühne Ch. Ing. Technik 1949. 11—12. számában megjelent cikkében, valamint a varsói Kémiai Szemle 1947. 11—12. sz. megjelent Zawadzki—Weichart „Kéndioxid és cement előállítása gipsz és anhidritből" című tanulmányában láthatjuk, rengeteg nehézséggel kellett és kell megküzdeni.

Igen nagy figyelmet igényel a kemencében uralkodó atmoszféra optimális beállítása, mert túl magas oxigénkoncentráció esetén a beadagolt szén kiég, mielőtt a kalciumszulfátot kalciumszulfiddá redukálná. Ez a körülmény azt eredményezi, hogy túl sok $CaSO_4$ kerül a klinkerbe, azonkívül a kemence harmadik zónájában a magas hőmérséklet hatására a kemence falára gyűrűszerű formában rakódik le, ami a kemence eltömődéséhez, üzemzavarához vezet. A túl kevés levegő adagolása (redukáló atmoszféra) viszont a kemencében azt eredményezi, hogy a gázokban szénoxiszulfid (COS) képződik, míg a klinker CaS-tartalma erősen emelkedik és azonkívül, hogy a cement minőségét erősen rontja, vagy használhatatlanná teszi, a kemencében a sütési zónában nem zsugorodik, hanem olvadékot képezve a falra sül és eltömődéseket okoz.

Ugyanez a jelenség tapasztalható magas szénadagolás esetén is. Itt a magas hőfok következtében áll elő a klinker olvadása és a falra rakódása koszorú képződés formájában.

Zawadski és Weychart kísérleteikben megállapították a kemencében uralkodó optimális oxigénkoncentráció mértékét és 1,5—2,0%-ban határozzák azt meg.

Hans Kühne érdeme, aki átvette W. I. Müller Lewerkusenben folytatott kísérleteinek vezetését, a szén megfelelő arányának megállapítása nevezetesen az, hogy 1 mol. $CaSO_4$-hoz nem 1 mol, hanem $^1/_2$ mol C kell.

A forgódobkemence téglabélés anyagának megállapítása is igen fontos feladat, mert egy $1^1/_2$ éves kísérleti periódus alatt hússzor kellett a kemence falazatát átépíteni kioldódás miatt.

Az I. G. Farben Ind. wolfeni telepén egy magnezitbélés vált be legjobban. A bélés oldódását, tönkremenetelét a magas CaS-tartalom okozza és a kemence harmadik zónájában a zsugorodó reakciós massza teszi tönkre a bélésanyagot.

A gyártás technológiai ismertetésénél nem kívánok részletesen a nyersanyagelőkészítés kérdésével foglalkozni, csupán szeretném még egyszer felhívni a figyelmet arra, hogy milyen fontos kérdés az egyes komponensek tized százaléknyi pontosságú adagolása és a keverék teljesen egyenletes homogenizálása.

A továbbiakban a forgódobkemence és a kénsavgyártás egyes készülékeinek ismertetését és működési elvét szeretném vázolni. Egy napi 100 to. monohidrátot és ennek megfelelő 115 to. cementet termelő üzem kemence-méretei a következők: 3,3 m Ø, 85,4 m hosszú, belül magnezit- és samott-téglával bélelt 20 mm vastag folytacél cső, mely 2°-os lejtéssel szerelve, 5 görgőre támaszkodva forog 2,5 percenként 1 fordulattal. A kemence első része elmozdítható falazott fejrészbe van beépítve, itt nyer elhelyezést a tüzelőgázbevezetés, valamint a tüzelőszén csővezetéke is.

A kemence hátsó vége, az első részhez hasonlóan, a falazott porkamrába van beépítve, megfelelő tömítéssel. A forgódobon a porkamrától 7,6 m az anhidrit és koksz adagolására egy zárt gyűrű van szerelve, melyen keresztül az a kemence belsejébe kerül. A levegőadagolás a kemencével együtt forgó 50 m^3/perc teljesítményű ventilátor segítségével történik, a fejrésztől 55 m távolságra. A forgódobkemence különböző pontjain termoelem, gázelemző csonk és mintavevő nyílás van szerelve.

A kemence felfűtése az induláskor gázzal történik 600 C°-ig, majd a szénadagolást megkezdik 1100 C° elérése esetén — ha az oxigénkoncentráció 1% — kezdődik az anhidrit beadagolás a széntüzelés további folytatása mellett. A kemence hőfokai helyes üzemvezetés mellett a tüzelőtérben fotoelektromos pirométerrel mérve 1400—1450 C°, 35 m-nél 950—1100, 50 m-nél 700—800 C° és gázkilépésnél 420—460 C°. A kemencében a gázfúvó 1—2 mm v. o. megfelelő vacuumot biztosít. A kemence üzemének ellenőrzésére óránként vizsgálják

a) beadagolt anhidrit- és kokszkeverék C-tartalmát (7—8%),[1]

b) a 35 m vett klinkermintából a $CaSO_4$ (45%) — CaS (5—15%) — C (1—1,5%),

c) eltávozó klinker $CaSO_4$—CaS (1% alatt, de inkább a CaS legyen magasabb, mint a $CaSO_3$).

Ugyancsak ellenőrzik a kemencében a gáz CO_2 (24—30%) — CO (0%) — O_2 (0,4—1%) és a kilépő SO_2 (5—8%) koncentrációját.

[1] A zárójelbe tett számok helyes üzemvitel mellett az optimális adatok.

A kemence üzemmeneténél, mint azt az előzőekben is említettük, a legnagyobb veszélyt az olvadékoknak a kemence falára való lerakódása jelenti. Ezzel egyidőben hatalmas, 25—50 cm ∅ klinker-darabok is képződnek és mechanikusan is rongálják a kemence bélését. A kemence teljes eltömődése pár órai helytelen üzemmenet alatt is bekövetkezhet. A lerakódás ellen elsősorban a hőmérséklet állandó ellenőrzése útján lehet védekezni és amint az csökken, az adagolást is csökkenteni kell. Ha a kemence valamelyik részén lerakódás, gyűrű képződik és a hőmérsékletemeléssel sem tűnik el, külön kokszadag beadagolással lehet leoldani. Bizonyos fogásokkal lehet a lerakódás ellen védekezni, pl. ha távol van a fejrésztől, akkor egy időre a széntüzelés leállításával és csak gáztüzeléssel mennek, a hidegebb anyag az olvadékot lesodorja és a gáznak magas hőmérsékletű tűzterében történik újra a lerakódás, ezzel közelebb hozzák a fejrészhez, majd a hosszabb hatósugarú széntüzeléssel a keletkezett gyűrűt le lehet olvasztani. A műszak végeztével a kemence átadásakor kobaltüvegen keresztül nézve ellenőrzik a kemencét úgy, hogy a széntüzelést leállítják, az erős, fehér izzás megszűnésével át lehet látni az egész kemencén.

A kemencéből kikerülő cement klinker 2 m ∅, 28 m hosszú falazott és ellenáramban hideg levegővel hűtött 1 ford./perc forgású dobba kerül, ahonnan lehűtve őrlő, keverő, szitáló berendezésen keresztül kerül csomagolásra és elszállításra. A kilépő oxigénmentes kéndioxidgáz igen sok szállóport visz magával (a beadagolt anhidrit mennyiség mintegy 10%), ezt egy cca 30 m hosszú, 8 m széles és 9 m magas, tehát 2000 m^3-es porleválasztó kamrában ülepítik le. A gázban lévő szállópor további mennyiségét elektromos portalanítóban választják ki. Igen intenzív gázhűtést célszerű alkalmazni, majd pedig a gázokat egy üres és egy Raschig-gyűrűvel töltött 120 m^3/ó savcirkulációval locsolt mosótornyon átvezetni (6 m ∅, 12 m magas). A mosótornyok után a gáz nedves elektromos tisztító és cseppfogó berendezésen áthaladva kerül 2 db. 5 m ∅ és 9 m magas, saválló téglával falazott és Raschig-gyűrűvel töltött 120 m^3/ó savval locsolt szárítótoronyba. A szárítótorony előtt levegőbeadagolás történik, mivel az SO_2 gáz oxigénkoncentrációja kevés ahhoz, hogy a katalizátoron SO_3-á oxidálódjon. 4—5% SO_2 gázhoz 9—10% oxigént kell biztosítani. Ez a levegőadagolás azt eredményezi, hogy a gáz erősen lehígul, ez a további fázisokban gyakran komoly nehézségeket okoz és ezért szükséges a gázfúvó után igen nagy méretű csöves hőkicserélő (fenti üzemnél 2 db. 1380—1380 m^2 fűtőfelülettel), melynek fűtését a reakcióban keletkező SO_3 melegmennyiségen kívül külső meleg pótlásra is be kell rendezni. Gázzal, szénnel vagy pakura tüzeléssel működő előfűtő berendezésnek mindig üzemkész állapotban kell lenni, hogy szükség esetén a hőpótlást, a gáz lehígulása, vagy a kemence üzemzavara esetén haladéktalanul meg lehessen kezdeni és így a tálcás kontakt kemence hőegyensúlyát biztosítani lehessen. A kontakt kemence 4—5 tálcás vanadiumpentoxid katalizátor masszával töltött, elő- és utókontaktból álló készülék külső és belső hőkicserélőkkel. Ezen hőkicserélők biztosítják azt a hőfokszabályozási lehetőséget, mellyel a végbemenő reakciónál a kémiai fizika törvényszerűségeinek megfelelően az optimális kontaktozás foka érhető el (97—98%).

A keletkezett SO_3 gázok hűtése és elnyeletése a piritből történő kénsavgyártásnál alkalmazott elvek alapján teljesen azonos berendezésben történik.

Az üzem 1 to. kénsavmonohidrátra eső anyag- és energiafelhasználása a következő:

Anhidrit	2,8 to
Koksz	0,25 to
Tüzelőszén	0,32 to
Elektromos energia	640 kWo
Gáz	452 m^3
Víz	45 m^3
Közvetlen munkaóra	10,6 óra
Műhelyóra	1,8 óra

Ebből az látszik, hogy az üzem telepítésénél a nyersanyagelőfordulás figyelembevételén kívül a szén, koksz, olcsó elektromos energia és a vízellátás kérdése sem elhanyagolható szempont. Az üzem csak nagybani gyártás és ikertermékek termelése esetén gazdaságos, beruházási költségei pedig feltétlenül kisebbek, mint egy külön kénsav- és külön cementgyár létesítésének költségei.

Mint a fentiekben ismertetett gyártástechnológiából is látszik, igen sok nehézséggel kell megküzdeni egy ilyen üzem létesítése esetén. Mindenekelőtt a nyersanyagbázis pontos felmérése és analízise a legfontosabb és a tervezés megindítása előtt a hazai nyersanyag és konstrukciós anyagok tulajdonságainak laboratóriumi és félüzemi méretekben történő kivizsgálása és tanulmányozása. Utoljára, de nem utolsó sorban egy ilyen üzem megvalósítása esetén számíthatunk a Szovjetunió és a népi demokratikus államok, elsősorban NDK és Lengyelország segítségére, akiknek ezen gyártástechnológia kialakításában és kifejlesztésében nagy gyakorlatuk és elvitathatatlan érdemeik vannak.

IRODALOM

Malin: Technologija Szernoj Kiszloti VII. fej.
Winnacker: Chemische Technologie II. Band.
B. Waeser: Handbuch der Schwefelsaure Fabrikation.
Dr. Hans Kühne: Entwicklung des Gips Schwefelsaure Verfahrens nach Müller—Kühne (Ch. Ingenieur Technik 1949. jún. No 11/12).
Zawadsky—Weychart: Kéndioxid és cement előállítása gipsz és anhidritből. Varsói Kémiai Szemle 1947. 11/12. sz.
K. Akkermann: Siarczan wapnia jako surovice chemiczny Prsemysl Chemiczny 1952. 7/8. sz.

A pneumatikgyártás különleges problémái

KRISZTINKOVICH BÉLA*

Népgazdaságunk fejlesztésének ötéves terve a közlekedés nagyarányú növelését tűzte ki egyik céljául. Az iparosítás nagyarányú fokozása a nyersanyagok és késztermékek szállítási igényének megnövekedését hozzák magukkal. Az ország közlekedését a közúti gépesítéssel kell elsősorban fejlesztenünk, amelynek megvalósítására a lehetőségeink nagy mértékben adva vannak. A közúti gépjárműforgalom növelése a gumiipar fejlesztése nélkül nem képzelhető el, amennyiben a járművek kerekein futó pneumatikok mellett számtalan egyéb gumialkatrész is szükséges a járművek szerkesztéséhez.

Nem kívánunk jelen cikkben a gumiiparral szemben támasztott óriási követelményekről írni, hanem csak azokat a kérdéseket tárgyaljuk, melyek a pneumatikok gyártásával és használatával kapcsolatosak.

A közlekedés korszerűsítése a pneumatikok gyártásának nagyarányú fejlesztését kívánja meg. Ez a fejlődés részben mennyiségi, amennyiben a felemelt szükségletet kell a hazai pneumatikgyártásnak kielégítenie, de elsősorban minőségi, amennyiben magasabb élettartamú, tehát nagyobb kilométer-teljesítményű pneumatikokat kell népgazdaságunk rendelkezésére bocsátani. Különösen fontos a magasabb élettartam azért, mert a pneumatikok igen értékes anyagból vannak előállítva és korai tönkremenetelük a népgazdaságnak felbecsülhetetlen kárt okoz. A pneumatikok magas élettartama több tényezőtől függ, melyek közül a leglényegesebb a felhasznált anyagok minősége, a pneumatikok méretezése és szerkezete, a gyártás körülményei és a felhasználás módja. A legjobb minőségű pneumatikokat is rövid idő alatt tönkre lehet tenni helytelen használattal.

Az alábbiakban szeretnénk végigmenni azokon a kérdéseken, melyekkel a pneumatikok élettartamának növelését segíthetjük elő.

1. *Anyag*

Az autóköpenygyártás kb. 65 éves története alatt a felhasznált anyagokban óriási haladás következett be. Az első pneumatikok szövetbetéttel készültek, különböző színű gumikeverékekből alkotott futóval. Ezek a pneumatikok a gumikeverékek rossz kopása miatt hamar elkoptak, elvesztették futófelületük mintázottságát és használhatatlanná váltak. Ezalatt az idő alatt a pneumatikok szilárdságát alkotó szövetbetétek is tönkrementek, amennyiben a lánc- és vetülékfonallal rendelkező szövetek a pneumatikok állandó rúgózása következtében elkoptak, eldörzsölődtek és a keresztszálak egymást elnyírták. A szövetek káros dörzsölő hatásának kiküszöbölésére létrehozták a kablékat, melyek olyan szövetek, amelyekben a vetülékszálak nincsenek. A kablék alkalmazásával sikerült az autóköpenyek szövetvázának élettartamát többszörösére fokozni. A szövetváz a kezdeti időszakban nagy elemi szálhosszúságú pamutból készült, melyet kablék esetében kétszeri, vagy többszöri cérnázással egyesítettek. A kablék előállítására alkalmazott úgynevezett kordfonalak ugyanis tulajdonképpen kétszeres cérnák, azaz több alapfonalat magas sodrattal cérnázással egyesítünk, majd két, vagy több cérnát újból magas sodrattal kordfonallá dolgozunk fel. A kordfonalak előállítása magas sodratokkal előnyös, amennyiben magas sodrat esetén a kordfonal megfelelően tömör lesz és ezáltal az autóköpeny élettartamát megnöveli. Hátrányos a magas sodrat viszont azért, mert a kordfonalak nyúlását megnöveli, ami az autóköpenyek előállításánál konfekcionálási nehézséget okoz. A későbbi évek folyamán gyengébb minőségű pamutból is sikerült megfelelő élettartalommal rendelkező kordfonalakat, illetve kablékat előállítani. Fejlett textiliparral rendelkező országok pneumatik gyártás céljaira még ma is nagymenyiségben alkalmaznak pamutot. A pamutot fésülési eljárással készítik elő, majd különleges gőzöléssel a kordokat tömörítik és ennek következtében szilárdságukat növelik. A korszerű pneumatikgyártás a pamut használatáról áttért a műselymek és a műszálak használatára, amennyiben a műselymek azonos vastagság mellett sokkal magasabb szilárdságúak, nyúlásuk alacsonyabb és hő hatására károsodást a pamutnál sokkal kisebb mértékben szenvednek.

A pneumatikok használatánál ugyanis azok állandó rugalmas alakváltoztatásnak vannak alávetve, melynek következtében a szilárdságot alkotó textiliák állandó hajlítgatást szenvednek. Ez a hajlítgatás a textiliák kifáradását idézi elő és ezen kifáradási jelenség a szálak elszakadásában jelentkezik. Ez különösen magasabb hőfokon veszélyes, mert magasabb hőfok egyébként is csökkenti a textiliák szilárdságát. Az autóköpenyek állandó alakváltoztatása következtében belső melegedés lép fel, mely az autóköpenyben lévő hőfokot 100°-on túl is felemelheti. Ennek a belső melegedésnek az oka a molekulák belső surlódásában keresendő, (hiszterézis) ami az állandó rúgózás következményeképpen jön létre. A műselyem alkalmazásával a belső surlódás következtében előálló melegedés káros hatását sikerült lecsökkenteni, illetve a műselymek jó tulajdonságai miatt a textiliákra gyakorolt káros behatást kompenzálni. A korszerű pneumatikgyártás feltétlenül a fokozottabb műselyemfelhasználás irányában halad. Természetesen nem bármilyen minőségű műselyem alkalmas pneumatik céljaira használt kablé előállítására, hanem csak a legjobb minőségek. A műselyemmel szemben támasztott követelmények között szerepel az, hogy annak szakítási szilárdsága minimálisan 3 gr/den. legyen és több tízezres hajtogatásra se törjön meg. Nyomatékosan hangsúlyozni kívánjuk, hogy az autóköpenygyártás fejlesztése a legszorosabban kapcsolódik a műselyemgyártás fejlesztéshez, mert jóminőségű autóköpenygyártáshoz a műselyem felhasználása elengedhetetlenül szükséges.

A pneumatik futófelületének kiképzésére alkalmazott gumikeverékben már több évtizede 25—30%

* A Ruggyantagyár munkaközössége megbízásából.

aktív gázkormot alkalmazunk, melyről tudjuk azt, hogy a gumikeverékek kopását nagy mértékben lecsökkenti és annak egyéb fizikai tulajdonságait megjavítja. Tartós autóköpenyfutófelület nem is képzelhető el aktív gázkorom felhasználás nélkül. Fontos ezért, hogy a koromgyártás is lépést tartson a pneumatikgyártás fejlesztésével, hogy hazailag előállított megfelelő minőségű gázkorom, ú. n. kemencekorom álljon az autóköpenygyártás rendelkezésére.

Másik igen fontos kérdés, hogy az autóköpenyek gyártását természetes, vagy pedig műkaucsuk felhasználásával végezzük. Ezen kérdés részleteinek ismertetésére itt nem térhetünk ki.

A fent felsorolt anyagproblémák természetesen nem tartalmazzák mindazokat a nehézségeket, melyekkel a pneumatikgyártásban meg kell küzdenünk. Ezen kérdésnek felvetésével csak tájékoztatást akartunk nyujtani arra vonatkozóan, hogy a pneumatikok gyártásánál számos szempontra kell tekintettel lennünk, ha a követelményeknek legjobban megfelelő, legmagasabb kilométerteljesítményt mutató abroncsokat akarunk előállítani. Az anyagfelhasználással kapcsolatban a megállapításunkat az alábbiakban foglalhatjuk össze:

a) fokozottabb műselyem-felhasználás;

b) természetes és műkaucsuk arányok helyes megválasztása;

c) megfelelő minőségű és előállítású gázkorom alkalmazása.

Az anyaggal kapcsolatos problémák között szeretném felvetni azt is, hogy kísérletek folynak bizonyos műszálak alkalmazására a pneumatikgyártásban. Ilyen műszál pl. a nylon, perlon, stb. Ezen műszálak felhasználására a kísérletek folyamatban ban vannak és az eredmények igen biztatóak. A műszálak alkalmazásával a pneumatikok élettartamának további növelését érhetjük el. Különleges probléma még a fémbetétek alkalmazása, melyet egyes külföldi gyárak már sikeresen megoldottak. A fémszál betétekkel való pneumatikgyártás egészen különleges technológiát jelent, melyre jelenleg felkészülve még nem vagyunk. Igen nagy jelentőségű a műszál-kord betétek alkalmazása a különleges (repülőgép, földmozgató gép) rendeltetésű abroncsoknál.

2. *Pneumatikok méretezése*

A pneumatikok élettartama szempontjából döntő fontossággal bír azok méretezése. Ez elsősorban arra vonatkozik, hogy felhasználásnál pneumatikjainkat csak azzal a terheléssel terheljük, melyre azok eredetileg méretezve voltak. A pneumatikok terhelhetősége függ az autóköpeny méreteitől, a felhasznált textilbetétek számától és szilárdságától és az alkalmazott levegőnyomástól.

A méretezésnél meg kell találni azt a helyes összhangot, amely biztosítja azt, hogy a fonalak megfelelő feszültséggel (egyenszilárdan) helyezkedjenek el a köpenyben és a levegő térfogategységére csak olyan terhelés essék, melynek a fonalak károsodás nélkül ellen tudnak állni. A pneumatikok kezdeti korszakában az úgynevezett magasnyomású pneumatikokat alkalmazták, azaz a pneumatikok belső levegőnyomását 5 atm. felett határozták meg. Ez azzal járt, hogy a pneumatikok rugalmas alakváltozása aránylagosan alacsony volt, ami a gépkocsikat nagy mértékben kényelmetlenné, rázóssá tette. A pneumatikban levő levegő normál térfogatára aránylagosan alacsony terhelés eshetett. A fejlődés folyamán létrejöttek a ballonos, az úgynevezett alacsonynyomású pneumatikok, melyekben az alkalmazott levegőnyomást sokkal alacsonyabban lehetett meghatározni a pneumatikok konstrukciójának megváltoztatása következtében. Világviszonylatban is ezek a ballonos pneumatikok vannak a legnagyobb mértékben elterjedve és felhasználásuk kitűnően bevált. A legutolsó években a személygépkocsik kényelmének fokozása miatt létrehozták az úgynevezett szuperballonos pneumatik konstrukciót, mely pneumatikok egészen alacsony, 1—1,75 atm. nyomással alkalmazhatók, tehát melyeknek a rúgózó hatásuk igen magas és ennek következtében a gépkocsik majdnem rázásmentes haladását biztosítják. Személygépkocsiknál feltétlenül ezen szuperballonos kivitel látszik a legkényelmesebbnek és a legjobbnak. A szuperballonok torló-munkája, önbeálló-nyomatéka, kanyarképessége és akadály elnyelése a legkedvezőbb. A pneumatikkonstrukcióban bekövetkezett fejlődés számos egyéb módon is megváltoztatta a pneumatikok alakját, amennyiben a kezdeti gömbölyű futóról fokozatosan a lapos futóra tértünk át. A pneumatikok felfekvési felülete ellipszisnek felel meg. Ha a köpeny profilja köralakúra van kiképezve, úgy ezen felfekvési felület két átmérője közel van egymáshoz, ami az oldalfelületek nagyobb deformációjával jár együtt. A nagyobb alakváltozás a belső melegedést fokozza, tehát a köpeny élettartamának csökkenését eredményezi. A lapos futók alkalmazása a köpenyek torzulását csökkentette és ezzel a kilométerteljesítményt növelte.

Nem kívánunk a konstrukcióban bekövetkezett változásokról részletes beszámolót tartani, mert az nem egy cikk, hanem egy több kötetes mű kiadását tenné szükségessé. Ennek következtében még csak egy szempontra hívjuk fel a figyelmet: a futófelületek mintázatának kiválasztására. A helyes mintázat kiválasztásával nem csak az üzemanyagfogyasztást csökkenthetjük, de gépkocsijaink üzembiztonságát növelhetjük a jobb kapaszkodóképesség és jobb fékhatás következtében. A mintázat kialakítása külön tudomány és hosszas kísérletezés után lehet csak megállapítani azt, hogy az egyes talajviszonyokra mely mintázat a legalkalmasabb. A helyes mintázat biztosítja továbbá a hangtalan surranását az abroncsnak.

3. *Felhasználás módja*

Mint a bevezetőben már hangsúlyoztuk, a felhasználás módjával is befolyásolhatjuk pneumatikjaink élettartamát. A legjobb minőségű anyagokból, leggondosabb technológiával elkészített pneumatikok is rövid idő alatt tönkremehetnek, ha a felhasználásban nem tartjuk be azokat az előírásokat, melyeket a gyártó mű a felhasználók számára előír.

Az alábbiakban szeretnők röviden ismertetni azokat a szempontokat, melyekre a felhasználásnál külö-

nös gonddal kell ügyelni, ha a köpenyeinkbe beépített anyagok maximális kihasználását akarjuk elérni.

a) Köpenyeinket oly módon szereljük, hogy szerelés közben azokon semilyen sérülést ne okozzunk. Egy felületi sérülés, szennyeződés bekerülése következtében, a későbbiekben az autóköpeny tönkremenetelét idézheti elő.

b) A terheléssel sose lépjük túl azt az értéket, melyet a gyártó mű maximális terhelésként engedélyezett. A terhelést nem lehet fokozni a belső levegőnyomás növelésével. A terhelés fokozása a kordfonalak feszültségének növelését eredményezi, ami azok korai elszakadásához vezet.

c) A gyártó vállalatok által előírt levegőnyomást pontosan tartsuk be. Nem lehet olyan álláspontra helyezkedni, hogy a gépkocsi terhelése az előírtnál kevesebb, tehát az alkalmazott levegőnyomást is alacsonyabbra lehet beállítani. Az alacsonyabb nyomással futó pneumatikok alakváltozása magasabb az előírtnál, ennek következtében nagyobb mértékben melegszik (hiszterezésis), ami a textiliák élettartamát csökkenti. Használat közben a pneumatikok minden esetben előálló belső nyomásnövekedését nem szabad a nyomás kiengedésével lecsökkenteni, hanem a lehűtés útján kell az eredeti nyomás értékre beállítani.

d) Indításnál a gépkocsit ne kezdjük el nagy sebességgel járatni, hanem a sebességet fokozatosan növeljük a kívánt mértékre. Ugyancsak ne fékezzünk hirtelen, tehát ne engedjük, hogy a gépkocsi csúszszék. Úgy a hirtelen indítás, mint a hirtelen fékezés a futófelület egyenetlen kopását idézi elő, ami a köpeny használhatóságát csökkenti.

e) A köpenyen észlelhető legkisebb meghibásodás esetén a hibát azonnal javítsuk meg és ne engedjük, hogy egy esetleges kis hibából a köpeny tönkremenetele következzen be.

f) A gyártó vállalatok által adott előírásokat pontosan tartsuk be (előírt pánt, nyomás, terhelés stb.), mert ily módon érhetjük el a legmagasabb kilométerteljesítményt.

g) A gyárilag új köpenyeket szerelés után, kezdeti futtatáskor „be kell járatni!"

A felhasználással kapcsolatban meg kell még említeni, hogy a télen használatba vett pneumatikok mindig magasabb élettartamúak, mint a meleg időszakban használatba vetteké, aminek a magyarázata az, hogy a téli hónapokban a köpenyek melegedése alacsonyabb és az útfelületek síkossága miatt a kopási hatás is kisebb.

Ezen rövid ismertetésünk után néhány szóban beszélni kívánunk a pneumatikok előállításának technológiájáról is. A technológia az alkalmazott gépesítések következtében állandóan fejlődött és további fejlődésére is nagy lehetőségek vannak. Leglényegesebb változás a felépítésben következett be, amennyiben a régi, kézzel való felépítés helyett ma már gépi úton tudjuk a nyersen hordóalakú köpenyeket felépíteni. A korszerű felépítőgépek mechanizmusa olyan, hogy az egyes alkatrészek tökéletes összeépítését teszi lehetővé. A vulkanizálás is nagy fejlődésen ment keresztül, amennyiben a régebben használt fizikai erőt igénylő préskazánok helyett ma már elektromos úton mozgatott gépekben végzik a vulkanizálást. A vulkanizálásnál igen lényeges a gépek műszerellátása, mert megfelelő regisztráló műszerek alkalmazásával lehetőség nyílik a vulkanizálási folyamatok kézbentartására. A korszerű vulkanizálógépek automatikus működtetésűek, úgyhogy az emberi pontatlanságot teljes mértékben kiküszöbölik.

Fentieket összefoglalva meg kell állapítanunk, hogy az autóköpenygyártás az elmult évek alatt óriási fejlődésen ment keresztül és még további fejlődés előtt áll.

Autóköpenygyártásunkat fejlesztenünk és korszerűsítenünk kell minden szempontból. A pneumatikgyártás fejlesztésével párhuzamosan fejlesztenünk kell azokat az iparágakat is, melyeknek termelése elengedhetetlenül szükséges a pneumatikok termeléséhez. Ilyen módon elérhetjük azt, hogy autóköpenyeink tartósságával a közlekedés fejlesztéséhez döntő módon hozzájárulhatunk.

HOZZÁSZÓLÁS

Tarján Gusztáv „A hidrociklon elmélete és alkalmazása a gyakorlatban" c. cikkéhez

GYÖRKI JÓZSEF

Tarján Gusztáv már két évvel ezelőtt is közzétett irodalmi adatok felhasználásval egy ciklon elméletre és gyakorlati alkalmazásra vonatkozó adatokat (Bányászati és Kohászati Lapok 1950, 11. sz. 610—614. oldal, „A ciklon mechanikája") és most örömmel üdvözölhetjük újabb elméleti közzétételét. Ezt vártuk, de sajnálatos, hogy ez az újabb közzététel csak két év után történt meg. Helyes lett volna, ha első elméletét időben helyesbítette volna. A két évi időközben megjelentetett „elmélet" ugyanis éles ellentétben van egymással és azokat, akik kritika nélkül átvették számítási menetét, megkímélte volna csalódásoktól.

Nem óhajtok részletekbe belemenni, csak kiemelem, hogy első elméleténél (Bányászati és Kohászati Lapok) a centrifugáló erőt

$$C = \frac{a^3 \pi \delta \, V_t^2}{6 g r}$$

egyenlettel számolta (611. oldal), míg második elméleténél, melyet a kémikusok részére adott (Magyar Kémikusok Lapja) a centrifugáló erőt

$$C = \frac{a^3 \pi (\delta - \gamma) \, V_t^2}{6 g r}$$

egyenlettel fejezte ki (269. oldal). A lényeges különbség a kétféle számítás között az, hogy az elsőnél az m tömegű d szemecske fajsúlyát δ-val, a másodiknál $\delta-\gamma$-val számolja és erre a lényeges differenciára második közleményében nem alludál. Ha valaki tehát az első, a bányászok részére közzétett elméletét tette ciklonszámítások alapjául, tévútra ment. Ugyanez vonatkozik a szemcseméret számítására is, melynek képleténél az első elméletben, 612. o., csak tisztán δ szerepel, míg a második elméletben, 270. o. ($\delta-\gamma$). Melyik a helyes? Hiszen az első elméletben megadott adatok helyesbítéséről nem tesz említést Tarján második értekezésében. Nyilvánvalóan a második, ha az is nem szorulna további helyesbítésre. A Tarján által adott második elméletben az első elméletben szerepeltetett 1,3 fajsúly helyett 1,3—1,0=0,3 kell hogy szerepeljen, aminek számításbeli és a ciklon konstrukciókra való jelentőségét mindenki felmérheti. Azonban a második elméletben megadott δ és γ értékek, így tehát $\delta-\gamma$ differencia is korrekcióra vár, mint azt a Magyar Tudományos Akadémiának benyujtott eredeti értekezésemben kifejtettem. Még abban az esetben is, ha δ fajsúlyt a $\delta-\gamma$ különbséggel helyettesítjük, mint most már azt Tarján második közleményében tette, még ebben az esetben is értelmezni kell ezeket az értékeket és pedig olymódon (ezt fejtettem ki hivatkozott értekezésemben), hogy aero- és hidrociklonoknál nem a tömör fajsúlyt kell tekinteni, hanem a diszperz rendszer fajsúlyát, melynek magát a diszpergált részt és közeget is tekinteni kell. *Csak* akkor számítunk helyesen, ha így járunk el és nem egyszerűen a szemecske és a közeg tömör fajsúlyát számítjuk. Ez a meggondolásom lényeges eltolódást eredményez a ciklonok és hidrociklonok számításánál.

Az elmélettel szemben még a viszkozitásra vonatkozólag is helyesbítést kell tekintetbe venni, mert a cikkben említett

$$\eta = 1{,}02 \cdot 10^{-5} \text{ g mp/cm}^2$$

érték csakis abban az esetben bír érvénnyel, ha tökéletesen durva diszperz rendszer esetében a közeg viszkozitása egyenlő a víz viszkozitásával, ami laboratóriumi és üzemi tapasztalataink szerint általában nem áll fenn gyakorlati problémák megoldásával kapcsolatban. Hivatkozott értekezésemben erre vonatkozólag is kitértem és magyarázatot adtam.

A hidrociklon közzétett „elmélete" tehát javított állapotában is helyesbítendő és értelmezendő a fenti megjegyzések alapján, ha Tarján egymással ellentétben álló két közzétételének más részleteire egyébként nem is térünk ki.

Hidrociklonoknál, de más fajtázó készülékeknél is mindig a valóságban érvényesülő diszperz rendszer (lioszol, aeroszol) fajsúlyát kell tekintetbe venni, mint azt az ózdi kísérleti mosónál gyakorlatilag is igazolhattuk, amire vonatkozó hidrociklon kísérleti adatok, ellentétben a cikkel, ismeretlenek.

Válasz Györki József hozzászólására

Györki szóvá teszi, hogy a két év előtti közleményemben δ, míg a mostani közleményemben $\delta-\gamma$ érték szerepel.

A Bányászati és Kohászati Lapokban két év előtt megjelent „A *ciklon* mechanikája" című cikkemben a számítás nem hidrociklonra, hanem gázos ciklonra történt, ahol tehát levegő a közeg és γ elhanyagolható a δ mellett. Az igaz, hogy az így levezetett képletet figyelmetlenségből és helytelenül a hidrociklon esetére felvett számpéldákban is alkalmaztam, nem ügyelve rá, hogy itt δ helyett $\delta-\gamma$-val kell számolni. Erre az elnézésre különben elsőnek Demeter László, aki Györki munkatársa a Bányászati Kutató Intézetben, közvetlenül a cikk megjelenése után felhívta a figyelmemet, de nem hiszem, hogy a közölt számítási menetnek esetleges „kritika nélküli átvétele" folytán akár Györkit, akár mást csalódások érhettek volna. ($\delta-1$) érték helyett δ-val számolva ugyanis a d szemnagyság értékére $\delta = 1{,}3$ 1,5 2,65 5 fajsúlyoknál sorban 2,07 1,72 1,26 1,12-szer kisebb értékeket nyerünk, úgyhogy az eredmények *nagyságrendje* azonos marad; a „hibás" képlettel számolva sem tér el lényegesen az eredmény a helyes értéktől. Abszolút pontos számítási értékeket várni a ciklon bonyolult áramlási viszonyai mellett pedig úgyis utópia.

Hozzászólása további részében Györki arra hívja fel a figyelmet, hogy az aero- és hidrociklonok számításánál lényeges eltolódást okoz, ha a közeg fajsúlyát és viszkozitását a tiszta vízével vesszük egyenlőnek és nem a diszperz rendszer nagyobb fajsúlyával és viszkozitásával számolunk.

Két év előtti cikkemben a hidrociklonra kidolgozott számpélda kapcsán több bekezdés szól a hidrociklonban levő szuszpenzió tiszta víznél nagyobb fajsúlyának és viszkozitásának a befolyásáról. A Magyar Kémikusok Lapja multhavi számában megjelent újabb közleményemben is szó esik a közeg viszkozitásának a finom, szilárd szemek jelenléte folytán bekövetkező megnövekedéséről és arról, hogy hogyan módosul ennek következtében a szemnagyság képletének a 20°-os víz viszkozitásával kiszámított együtthatója. (270. lap lábjegyzete.) A 272. lap alján meg $\gamma = 1$ helyett $\gamma = 1{,}1$ ill. 1,05 értékek jelentkezése esetén bekövetkező változásokra történik utalás.

Valamely cikk hiányosságainak a felderítését vagy hibáinak a korrigálását célzó hozzászólás helyes és indokolt, de be kell vallanom, érthetetlen előttem, mit kíván helyesbíteni a jelen esetben Györki.

Tarján Gusztáv

Szilikonok előállítása alkoxiszilánokból I.

PROSZT JÁNOS, LIPOVETZ IVÁN, NAGY JÓZSEF

I. Az ortokovasavas etilészter mint alapanyag és a poliészter ipari alkalmazása

Szilikonok alatt olyan polisziloxánokat értünk, melyeknek H-atomjai alkil-, vagy aril-gyökökkel vannak helyettesítve. Az itt tekintetbe veendő sziloxánok a *monoszilánból* (SiH_4) származtathatók le, illetve halogénszilánok közvetítésével azokból könnyen elő is állíthatók, így pl. monobrómszilánból a $2\ H_3SiBr + 2\ HOH = H_3Si—O—SiH_3 + 2\ HBr$ reakció alapján, tehát egyszerű hidrolízissel, a disziloxán. Ha ennek *valamennyi* hidrogénje alkil-, vagy aril-gyökkel van helyettesítve, tehát a lényeges *Si—O—Si*-kötésen kívül csak *Si—C*-kötések fordulnak benne elő, nyerjük a legegyszerűbb szilikont: $R_3Si—O—SiR_3$. Ha a helyettesítésben más gyökök is, mint pl. RO (alkoxi, ill. aroxi), ill. OH, vagy halogéngyökök stb. *is* résztvesznek, akkor megfelelő megjelöléssel célszerűen továbbra is sziloxánokról (polisziloxánokról) beszélünk.[1]

A szilikonok, ill. általában a szubsztituált sziloxánok szintéziséhez kiindulási anyagként azonban ugyancsak nem maga a monoszilán[2] (vagy a fent említett disziloxán), hanem az elemi szilíciumon kívül csakis a szubsztituált monoszilánok, különösen pedig a halogénszilánok, kiváltképpen a tetraklórszilán ($SiCl_4$), vagy az alkoxiszilánok, pl. a tetraetoxiszilán ($Si[OC_2H_5]_4$), az *ortokovasavas etilészter* alkalmas.

Ez utóbbi vegyület egyébként nemcsak a polisziloxánok, ill. szilikonok szintézise szempontjából fontos, mint a továbbiakban látni fogjuk, hanem különösen az észterezéskor vele együtt keletkező poliészter formájában önállóan is nagyon sok célra felhasználható, melyek közül itt jobbára csak néhány olyat emelünk ki, melyet magunk is kipróbáltunk. Szilészterpolimérek pl. semleges töltőanyagokkal keverve fémfelületen jól tapadó, kemény, bár nem hajlítható, de *hőálló bevonatot* adnak, pigmentekkel keverve pedig ugyanilyen tulajdonságú festékeket kaphatunk belőlük, melyek fára is jól tapadnak és gyulékonyságát jelentősen csökkentik. Azbeszt ragasztására és átitatás útján szigetelőképességének fokozására is alkalmas a poliészter, valamint porózus kerámiák és beton (pl. tartályok) tömítésére, továbbá savanyú kemencebélések élettartamának fokozására.

Ezeknél is fontosabb szerepe van azonban a szilészterpolimérnek, mint homokkötőanyagnak, elsősorban a *preciziós acélöntésben,* melynek lényege az, hogy egyetlen ú. n. mesterminta segítségével gyorsan előállítható megfelelő számú viaszöntvényt készítenek, melyek alkalmas összetételű szilészteres homokszuszpenzióba mártva, majd megszárítva tűzállóvá tehető, belső felületén teljesen sima kérget kapnak. Az így elkészített viaszöntvényeket azután közönséges öntödei homokkal szekrénybe formázzák, majd a viaszt kiolvasztva a formák kiégetése után öntik az acélt. Az ilymódon készült öntvények (pl. komplikált gépalkatrészek, szerszámok, marófejek stb.) oly tökéletesek, hogy úgyszólván semmi utólagos megmunkálásra sem szorulnak, míg az eddig szokásos módon, süllyesztékbe kovácsolt darabok egyenként átlag még 60—70 munkaórát igényeltek. A szilészterpolimérnek ez a felhasználása hazánkban már néhány üzemben kisebb-nagyobb mértékben folyik és megállapíthatjuk, hogy a kísérleti stádiumon már túl is jutott.

Másik lehetőség a szilészterpolimér felhasználására abból adódik, hogy pl. dimetilolkarbamiddal vagy lágy alkidgyantával kokondenzálva és kevés ricinusolajjal lágyítva *hajlékonyabb, filmképző hőálló lakkokat* is lehet belőle készíteni. Laboratóriumunkban ilyeneket magunk is készítettünk, sőt gyártás technológiájukat éppúgy, mint a szilészterekét is, kidolgoztuk. Azt tapasztaltuk, hogy megfelelően előkészített fémfelületekre jól tapadnak. Így pl. bonderezett vas-, ill. cinkkel vékonyan alapozott rézfelületen, de különösen eloxált alumíniumon jól szigetelő, eléggé hőálló és meglehetősen vizettaszító réteget ad. Minthogy a film bizonyos hajlékonysággal is rendelkezik, különösen eloxált alumíniumhuzal szigetelésére mondható előnyösnek, ha utóbbit csak mérsékelt hajlításra, ill. vibrációra veszszük igénybe. Ez a lakk éppúgy, mint az egyszerű poliészterlakk jól pigmentálható, ill. színezhető és fára, lenolajkence helyett, mint száradó lakkfesték használható, fémen azonban célszerű 150 C°-on 15—20 percig beégetni, mert ezáltal hőállóbb, ill. hő hatására nem repedező, vizettaszító és atmoszférikus behatásokkal szemben korrózógátló bevonatot kapunk. Ez a lakk sokkal fényesebb felületű, mint az egyszerű szilészterlakk és így dekoratív hatása jobb és a fát gyuladástól, valamint átázástól éppúgy megvédi.

Jelentős alkalmazása lehet még a szilészteresnek a textil- és a papíriparban, továbbá igen tiszta ionmentes szilikagél előállításánál. A szilészter elégetése révén nyert igen finom eloszlású SiO_2-t gumitöltőanyagnak is használják. Kombinálják még a szilészteresket polivinilkloriddal, továbbá cellulóznitrát-, ill. cellulózacetátalapú filmképzőkkel is, ez utóbbi lakkok üveghez való tapadásának elősegítése céljából. Efféle felhasználásukról azonban közvetlen tapasztalataink még nincsenek.

II. A szilikon-intermediérek előállítása

Mint bevezetőben már említettük, a szilikonszintézis alapanyagai egyrészt az elemi Si, vagy a $SiCl_4$, illetve a $Si(OR)_4$ típusú észterek, melyekből alkil-, vagy aril-halogénmonoszilánok, ill. alkil-, vagy aril-alkoximonoszilánok[3] közvetítésével, megfelelő polikondenzáció útján polisziloxánokat nyerünk, ezekből pedig akár szilikongyantákat, akár olajokat vagy kenőcsöket állíthatunk elő. Bármelyik itt említett termék előállítása legyen is azonban célunk, *tapasztalataink szerint,* mint alább kimutatjuk, minden szempontból legcélszerűbb a szilészterekből kiindulni. Ugyanerre a következtetésre juthatunk egyébként már akkor is, ha csupán az intermediérek előállításának különféle módszereit és további feldolgozásukat *kritikailag* tekintjük át.

A) *Alkil-, ill. aril-halogénmonoszilánok előállítása:*

I. Sziliciumtetrakloridnak cinkalkilekkel való alkilezése révén, (Fridel—Crafts)[4] pl.:

$$SiCl_4 + Zn(CH_3)_2 \rightarrow Si(CH_3)_2Cl_2 + ZnCl_2$$

szerint alkilklórszilánt nyerünk, ennek azonban csak tudományos jelentősége van.

II. *Wurtz* módszerével, mely szerint $SiCl_4$-ből kiindulva fémnátrium és megfelelő alkil- vagy arilklorid hatására kapjuk a kívánt szilánmonomért:

$$SiCl_4 + 2\,CH_3Cl + 4\,Na \rightarrow Si(CH_3)_2Cl_2 + 4\,NaCl$$

Itt azonban igen sok mellékreakció játszódik le: pl. parafinsorbeli szénhidrogének

$$CH_3Cl + 2\,Na + CH_3Cl \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2\,NaCl$$

valamint *poliszilánok*

$$2\,(CH_3)_2SiCl_2 + 2\,Na \rightarrow Cl(CH_3)_2\,Si - Si(CH_3)_2Cl + 2\,NaCl$$

is képződnek.

III. Legújabban *Peake* és munkatársai[2] litiumalkilből és szilánból

$$SiH_4 + 2\,n{-}C_4H_9Li \rightarrow (n{-}C_4H_9)_2SiH_2 + 2\,LiH$$

szerint, szintén nyertek monoméreket.

IV. Ipari jelentőségre azonban először csak a *Kipping* által bevezetett Grignard-módszer tett szert. Az éteres közegben elkészített Grignard-reagenst szilíciumtetraklorid éteres oldatával hozva össze ugyanis különféle alkilklórszilánokat nyert:

$$SiCl_4 + CH_3MgCl \rightarrow CH_3SiCl_3 + MgCl_2$$
$$CH_3MgCl + CH_3SiCl_3 \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + MgCl_2$$

A Grignard-reagens képződését ($CH_3Cl + Mg \rightarrow CH_3{-}MgCl$) jóddal, vagy az előzőkből félretett Grignard-vegyülettel indította be.

A reakció végén változatlan $SiCl_4$ mellett, CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_4Si$, ill. más alkil-, vagy arilhalogenidekből kiindulva a fenti származékok analogonjait találjuk az elegyben. Ezeknek aránya főleg az alkalmazott Grignard-reagens mólszámától függ. Ugyancsak befolyásolja a folyamatot a hőmérséklet, a koncentráció és az adagolás sebessége. Magát a reakciót réz-, vagy célszerűen zománcozott vasreaktorban hajtják végre.

A reakció befejezte után a klórszilánokat két úton dolgozzák fel, éspedig vagy úgy, hogy az éteres oldatot a magnéziumsókról leszűrik, majd az étert lehajtva az alkil-, vagy arilklórszilánokat nagy tányérszámú frakcionáló oszlopon (88 tanyér) szétfrakcionálják, vagy úgy, hogy szűrés nélkül desztillálva, a sóról közvetlen lehajtják az étert, majd a klórszilánokat. Ez utóbbi alkalmasint jobb termeléssel jár.

I. TÁBLÁZAT

Kívánt intermedier	$SiCl_4$ és RMgCl mól-aránya	Reakciótermékek mólaránya $R_4Si : R_3SiCl : R_2SiCl_2 : RSiCl_3$	Alkalmazott oldószer és a reakció kezdetén a hőmérséklet
$(CH_3)_2SiCl_2$	1 :2,64		Dibutilétér 40 C°
	1 :2,55		Dietiléter 40 C°
CH_3SiCl_3	1 :1,22		Dibutiléter 20 C°
	1 :1,25	0 :1,15 :0,9 :1	Dietiléter 20 C°
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	1 :2,25	0 :0,26 :1 :0,5	Dietiléter —50 C°
$(C_2H_5)_3SiCl$	1 :3,6	0,24 :1 :0,89 :0,19	

Kipping grignard-módszerének igen sok előnyén kívül hátrányai is vannak.

Előnyei: 1. Sziliciumtetrakloridot grignardozunk, ami a legolcsóbb kiindulási anyag.

2. Az összes alkil- és aril-klórszilánok előállíthatók és a különböző funkciójú monomérek aránya nagymértékben szabályozható, sőt kevert szubsztituciós szilánok is előállíthatók, így pl. fenil-metil-diklórszilán is. Ebben az esetben először metileznek, majd fenilt visznek rá a siliciumra.

Hátrányai: 1. Az éter használata veszélyessé teszi az üzemet.

2. Az éternek nagy a párolgási vesztesége, ami az eljárást drágítja.

3. A klórszilánok rendkívül könnyű hidrolizálhatósága miatt a szintézist abszolut nedvességmentesen kell végrehajtani és ugyanígy kell a termékeket is feldolgozni.

4. A Grignard-reakció melléktermékeként kapott magnéziumsó nagy térfogata következtében igen sok klórszilánt tart vissza, amiből kinyerése csak bőséges éteres mosással lehetséges, ami persze az éter veszteséget megint csak növeli. Ha viszont a sóról desztilláljuk le a klórszilánokat, úgy nagyobb mennyiségű szilán marad ugyan vissza, de a kisebb hidrolízisveszély miatt valamivel mégis jobb lesz a termelés.

A nedvesség egyrészt magát a Grignard-vegyületet is bontja, másrészt a klórszilánok vízzel szilánolokat, majd ezek polikondenzációja révén nem kívánatos termékeket adnak, ami veszteséget jelent. Ezek olyan jelentős okok, hogy a nem eléggé gondos munka esetén előforduló, mindössze 40%-os termelés főként ezekre vezethető vissza.

E hátrányok kiküszöbölésére igyekeztek más lehetőségeket keresni, és így alakultak ki a további eljárások:

V. A Hurd-féle szintézis, melynek lényege, hogy *fémalumínium jelenlétében* alkil- vagy arilkloridok hatnak a tetrakloridra:

$$Al + 3\,CH_3Cl + Si\,Cl_4 \rightarrow (CH_3)_3SiCl + AlCl_3$$

Ez a módszer eddigelé gyakorlatilag nem vált be, mert igen körülményes és rossz termeléssel jár.

VI. A Rochow-féle direkt szintézis.

Itt *elemi szíliciumhoz* kapcsolják az alkil-, illetve arilhalogenideket és ez egyúttal a módszer főelőnye, ami a Grignard-szintézissel szemben mutatkozik. A szintézis gőzfázisban, magasabb hőmérsékleten, fémkatalizátor jelenlétében történik. Alkil-kapcsolásnál rezet, aril-kapcsolásnál ezüstöt használnak.

A réz katalitikus szerepét D. T. Hurd és E. G. Rochow[5] a következőkben vélték felismerni:

1.) $2\,Cu + CH_3Cl \rightarrow CuCl + CuCH_3$

2.) $Si + CuCl \rightarrow -\underset{|}{Si}- Cl + Cu$

3a.) $CuCH_3 \rightarrow Cu + CH_3^*$

3b.) $CH_3^* + -\underset{|}{Si}-Cl \rightarrow CH_3-\underset{|}{Si}-Cl$

Az 1. folyamatot a következő bizonyítja: ha 250 C°-on egy rézspirálist metilklorid hatásának teszünk ki 24 órán keresztül, fehér réz(I)klorid keletkezik, a rézmetil pedig instabilis vegyület lévén, elbomlik.

A 2. egyenlet bizonyítéka viszont az, hogy ha porított szilicium és réz(I)klorid 265 C°-on egymásra hat, valóban sziliciumtetraklorid és réz képződik. A 2. folyamatnál a sziliciumatomok *fokozatosan* klórozódnak, amint ismeretes is, hogy szilicium enyhe klórozásánál (150 C°-os lassú klórárammal) sziliciumtetraklorid mellett diszilíciumhexaklorid, trisziliciumoktoklorid, stb. keletkezik, vagyis Si—Si kötések is fennmaradnak.

A 3. a és b egyenlet viszont rámutat, hogy noha a metilklorid a sziliciumot egymagában 250 C°-on is alig támadja meg, réz jelenlétében a reakció végbemegy. Ólomtetrametilből keletkező metilgyök a sziliciumot viszont 250—400 C° közt sem támadja meg, amiből az következik, hogy szilikoorganikus vegyületek képződése csak akkor történik meg, ha a sziliciumatom egyik oldalról a rézmetillel, másik oldalról a réz (I) kloriddal egyszerre metileződik és klórozódik. Ezt bizonyítja egyébként az is, hogy sziliciumtetraklorid és metilklorid elegye 350 C°-on réz felett sem ad metil-szilicium-kloridokat. Ideális a következő reakció lenne:

1. $2CH_3Cl$(gáz) + Si(szil.)$\rightarrow (CH_3)_2SiCl_2$ (exotermás). Azonban több mellékreakció is lejátszódik éspedig E. G. Rochow szerint a következők:

2.) $3RX + Si \rightarrow R{-}SiX_3 + 2\ R^*$
3.) $3RX + Si \rightarrow R_3SiX + 2\ X^*$
$2X^* + 2\ R^* + Si \rightarrow R_2SiX_2$
$2R^* \rightarrow R{-}R$ X = halogén
$4X + Si \rightarrow SiX_4$ * = reakcióképes állapot
4.) $4RX + 2\ Si \rightarrow R_4Si + SiX_4$
5.) $2RX + Si \rightarrow RSiHX_2 + (H) + (C)$ (szénhidrogének)

Finom eloszlású rézzel kevert porított szilicium, metilkloriddal 300 C°-on élénk reakcióban valóban főként dimetil-diklor-szilánt ad (1. egyenlet), de mellékterméként egyéb sziliciumszármazékok (2, 3, 4, 5.) is keletkeznek. Így a sziliciumot 60%-os termeléssel alakították át metilklórszilánokká, melyek a következő arányban oszlottak meg egymás között:

$(CH_3)SiHCl_2$	$[SiCl_4+(CH_3)SiCl_3]$	$(CH_3)SiCl_3$	$(CH_3)_2SiCl_2$
11,8%	9,4%	36,8%	42,1%

Megfelelő fogások alkalmazásával a mellékreakciókat nagymértékben sikerült csökkenteni és ezáltal R_2SiCl_2-re nézve 70%-os termelést is el lehetett érni. A törekvés arra irányult, hogy minél több dimetildiklór-szilán keletkezzék. Ez pedig akkor történik meg, ha minél alacsonyabb hőmérsékleten reagál a metilklorid, amit viszont csak jó sziliciumréz preparátumokkal lehet elérni. Ezt úgy készítik, hogy kb. 10% rézoxidot tartalmazó Si-port mintegy 1050 C°-on hidrogénáramban zsugorítanak. Az optimális reakcióhőmérséklet különböző sziliciumkészítményeknél erősen változik. (285—350 C° között.)

A reakció végtermékei közt a dimetil-diklór-szilán és a már említett klórszilánokon kívül találunk még parafinsorbeli szénhidrogéneket, olefineket (5. egyenlet), a szilárd fázison pedig szénkiválást is, ami rontja a termelést. Minél nagyobb az alkilgyök, annál több mellékreakció játszódik le és az alkilnak oly erős bomlása következik be, hogy már etilnél hosszabb láncú alkilszilánok előállítására ez a módszer alkalmatlan.

A nyert terméket a továbbiakban nagy tányérszámú kolonnán kell szétfrakcionálni, ami itt, mivel több a melléktermék, jóval bonyolultabb, mint az előző Grignard-módszernél volt. A direkt szintézis előnyei közé tartozik azonban az, hogy

1. oldószer nélkül megy

2. sziliciumból közvetlenül klórszilánok képződnek, miáltal ki van küszöbölve a sziliciumtetrakloridnak, mint közbenső terméknek az előállítása.

3. dimetil- és difenil-klórszilánok a legjobb termeléssel állíthatók elő.

Hátrányai viszont:

1. hogy igen nagy tisztaságú (98%-os) szilicium szükséges, aminek technikai előállítása körülményes. Éppen ezért nagyon jelentős volna, ha ferroszilíciumból kiindulva is sikerülne megfelelő eljárást találni.[6]

2. Túlnyomólag dimetildiklórszilán keletkezik és így a lánclezáráshoz szükséges monofunkciós vegyületet, ill. ami ennél sokkal fontosabb, a térhálót eredményező trifunkciós monomért, mely pl. a szilikongyantáknál elengedhetetlenül szükséges, *Grignard-úton kell pótolni.* Bár ha a metilkloridot sósavgázzal higítjuk, a termelést fel lehet emelni a trifunkciós monomér javára, ezzel azonban velejár, hogy még több szénhidrogén és $RSiHX_2$-típusú szilán keletkezik.

3. Ez a szintézis bizonyos mértékig korlátolt, azaz főleg metil- és fenilklórszilánoknál vált be; már az etilszármazékoknál is rosszabb a helyzet, mint az előbbi kettőnél, más magasabb alkileknél pedig gyakorlatilag alkalmatlan.

4. Csak homogén szubsztitúciós szilánt lehet előállítani, így pl. vagy dimetil-diklórszilánt, vagy difenildiklórszilánt, de fenil-metil-diklórszilánt márcsak azért sem, mert hiszen különbözőek a katalizátoraik is (Cu,Ag). Ne tévesszük össze ezt az esetet a Rochow-módszerrel természetesen szintén előállítható fenil-metil-szilikonnal, ami azonban metil- és feniliszilikon kokondenzátuma.

Természetesen az egész művelet alatt ennél az eljárásnál is gondosan ki kell zárni a levegő nedvességét, amit azonban ennél a módszernél sokkal könnyebb betartani, mint az oldószeres Grignard-módszernél, ami megint csak az előnyei közé tartozik.

A fenti eljárásokon kívül még számos módszer ismeretes.[7] Ezek közül elvileg más irányt képvisel a szovjet kutatók, *Dolgov* és N. M. *Stetter,* valamint *Andrianov* és *Koton* módszere. Acetilént, etilént és szénmonoxidot reagáltatnak sziliciumtetrakloriddal alumíniumklorid, vagy higanyklorid jelenlétében, amikoris főleg trifunkciós vegyületeket kaptak. Eljárásuk egyelőre nincs ipari alkalmazásban, mert megvalósításához igen extrém körülmények szükségesek.

Legújabban egyébként olefinekből és szilikoklóroformból is állítanak elő etil- és metilklórszilánokat, mégpedig ipari méretben[7a].

B) *Alkil-, ill. aril-alkoximonoszilánok előállítása:*

Már régóta történtek próbálkozások abban az irányban, hogy a Grignard-módszert megjavítsák, kényelmesebbé és biztosabbá tegyék, valamint arra, hogy az *étert, mint oldószert kiküszöböljék.*

Ilyen volt többek közt az is, mikor a fenil-klórszilán előállításánál a Grignard-reagens elkészítéséhez nem étert használtak oldószernek, hanem magát a klórbenzol feleslegét. Az így kapott Grignard-

reagenst azonban megint csak éteres oldatban reagáltatták sziliciumtetrakloriddal.

Másik módosítás volt, amit egyelőre inkább csak a kutató preparatív munkában alkalmaznak, hogy etilortoszilikátot (ritkábban más alkilszilikátot) éteres közegben grignardoznak. A művelet ugyanúgy megy, mint a sziliciumtetraklorid grignardozásánál már láttuk, csak itt nem $MgCl_2$ (Br,J), hanem $Mg(OC_2H_5)Cl$ (Br,J) keletkezik melléktermékként.

Az észterszilánok grignardozásának előnyei közé tartoznak a következők:

1. Valamennyi alkil- vagy arilalkoxiszilán előállítható és a különböző funkciójú monomérek aránya nagymértékben szabályozható. Ugyanígy kevert szubsztitúciós szilánok is kaphatók.

2. A nedvesség kevesebb zavart okoz, mivel a szilészter távolról sem olyan nedvszívó, mint a sziliciumtetraklorid és amellett, hogy hidrolízise is sokkal lassúbb, egyszerűbb az apparatura is, nincs annyi korróziólehetőség, mint a klórszilánok előállításánál.

3. Könnyebb a reakciótermék feldolgozhatósága is, mert a magnéziumsókat itt jéghűtés mellett ki lehet oldani, miáltal a termék tiszta éteres oldatához jutunk.

4. A különféle funkciójú monomérek szétválasztása is sokkal könnyebb, mert az alkoxiszilánoknál általában nagyobbak a forrpont intervallumok, mint a klórszilánoknál és így jóval kisebb tányérszámú kolonna elegendő.

5. A főelőny pedig a hidrolízisben és kondenzációs lehetőségekben mutatkozik, amit majd később fejtünk ki.

Hátrányai közé tartozik:

1. Az éter üzemveszélyessége.

2. Az éter párolgási vesztesége.

3. Az, hogy drágább és költségesebb, mint a $SiCl_4$-ből kiinduló szintézis, mert az *észter előállítási költsége is terheli.*

Így az éteres oldatban való grignardozás csak ott fizetődik ki, ahol különleges eredményeket akarunk elérni, mint pl. kutatómunkában, vagy ahol a $SiCl_4$ grignardozása rosszabb termelést ad és éppen ezért drágább.

Észterek grignardozásának azonban mindezen nagy előnye mellett is csak akkor lehet ipari jelentősége, ha az *étert, mint oldószert kiküszöböljük.* Ebben az irányban a *Szovjetunióban* történt meg az első lépés *K. A. Andrianov* és *O. Gribanova*[8] részéről 1938-ban.

Tapasztalatuk szerint u. i. alkil-, vagy arilhaloidok magnéziummal kismennyiségű tetraetilszilikáttal *katalizálva* toluolos vagy xilolos oldatban jó termeléssel R MgX-é alakulnak át (X = halogén). Az exotermás reakció tehát *éter nélkül* megy végbe 40—50 C°-on 1½ óra alatt. Az így nyert Grignard-reagens oldatát azután a szilészterhez adják. Lehet azonban közvetlenül is eljárni, úgy hogy az alkil- vagy arilbromidot (esetleg kloridot) toluolos, xilolos vagy benzolos oldatban közvetlenül a szilészterhez adják, melyben előzőleg magnéziumot szuszpendáltak. Így etilbromidból és tetraetilszilikátból 61%-os termeléssel $(EtO)_3SiEt$ keletkezett. Egyéb alkilhalogenidekből viszont pl. 20,2% propil-$Si(OEt)_3$, ill 71% izobutil-$Si(OEt)_3$, ill. 48% izoamil-$Si(OEt)_3$, ill. 50,3% hexil-$Si(OEt)_3$, ill. 50% allil-$Si(OEt)_3$ adódott.

Ugyanez a grignard-reagens oldat sziliciumtetraklorid toluolos oldatához adva természetesen klórszilánokat eredményezett, így többek között hexil-$SiCl_3$-at, 42%-os termeléssel[9], $EtSiCl_3$-at pedig 80%-os termeléssel kaptak benzolos oldatban.

1938-ban *K. A. Andrianov, O. I. Gribanova* és *M. A. Kameszkaja*[10] szabadalmazták a metil-ortoszilikátból való éternélküli grignard-szintéziseket is, alkil- és arilszilánok előállítására.

Hasonló módszerrel élve *Tropicsijev* és *A. V. Nametkin*[11] feniletoxiszilánokat állított elő brómbenzolból és tetraetoxiszilánból úgy, hogy a reakciót kevés éterrel beindítva, majd az étert lehajtva, toluolos oldatban dolgozott tovább.

E módszereknél azonban, mint láttuk, valamennyien használtak oldószert, így toluolt, xilolt, benzolt, vagy egyes esetekben még étert is, bár utóbbit jóval kisebb mennyiségben, mint a szokványos Grignard-módszernél.

Teljesen étermentes, sőt minden oldószernélküli Grignard-műveletet észterekkel csak *R. R. Mc. Gregor* és *E. L. Warrick*[12] hajtott végre *nyomás alatt,* keverővel ellátott autoklávban. Azonban mindössze 50—60%-os termelést tudtak csak elérni és mint írják is, főleg csak monoalkiltrietoxiszilánt nyertek, kevés dialkildietoxiszilán mellett. A kapott terméket közvetlenül desztillálták ki a reakcióelegyből. Magasabb forrpontú alkilhaloidoknál (pl. etilbromidnál) nem volt szükséges nyomás alatt dolgozniuk.

1947-ben *M. M. J. E. Hackeford, Chifford, Shaw* és *W. E. Smith*[13] vették alaposabb vizsgálat alá az etoxiszilánok közvetlen grignardozását. Brómtoluolt, etilbromidot, brómbenzolt és klórbenzolt használtak grignardozó szerként, azonban az éter használatát mégsem tudták kikerülni és amellett csak iparilag drága bromidokból sikerült a szintézis.

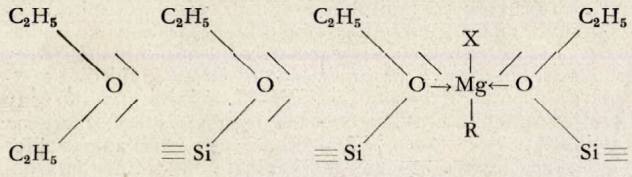
Ezért tűztük ki célul, hogy ezen az úton továbbhaladva, a szilikonok (gyanták és olajok) gazdaságos gyártásához — meggyőződésünk szerint a legmegfelelőbb — alkoxiszilán-intermediérek ipari előállítására is használható, Grignard-módszert dolgozzunk ki. A feladat az volt, hogy olcsó alkil-, ill. aril*kloridokkal* hajtsuk végre a szintézist és felkutassuk azokat a katalizátorokat, amelyek a közvetlen oldószernélküli grignardozást elősegítik és kedvező irányba terelik. Mindehhez azonban olcsó nyersanyagbázisra, tetraetoxiszilánra is szükség volt, amelyet, mint az előzőekben már láttuk, gazdasági szempontok figyelembevételével — éspedig a melléktermékként jelentkező poliészternek akár egyedül az acél- és fémöntészetben való alkalmazása révén is — sikerült megvalósítanunk. Meg kellett keresnünk továbbá azokat a feltételeket is, amelyek segítségével a mono-, bi- és trifunkciós szilánok arányát a felhasználási igényeknek megfelelően változtathatjuk.

Tájékozódás végett először poliszilészteren kezdtük el a vizsgálatokat etilbromid segítségével. Itt a reakció vége felé benzollal kellett higítani, nehogy a $Mg(OEt)Br$ kiválása a keverést megakadályozza. A nyert termék hidrolízise változó minőségű gyantákat eredményezett és így az a tervünk, hogy bár szerényebb igényeknek megfelelően, de rend-

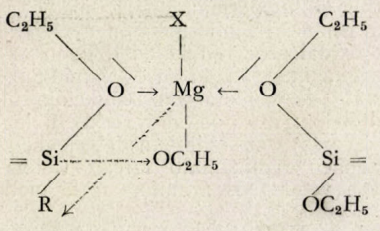
kívül olcsó szilikongyantát állítsunk elő, ezen az úton nem sikerült. Közben azonban mint a bevezetőben már említettük, a tetra-etoxi-szilán olcsó ipari előállítását is megoldottuk és így ennek a grignardozására tértünk át. Itt mindjárt az olcsóbb etilkloriddal dolgoztunk, azonban a reakció ennél sem volt sima és folyamatos; lökésszerűen ingadozva folyt le, ami nehézkessé, sőt veszélyessé tette a vele való foglalkozást. Közelebbről megvizsgálva a reakció egyes folyamatait, arra a megállapításra jutottunk, hogy a Grignard-reagensképződés simán megy, a kapcsolás azonban nehezen indul meg. A Grignard-kapcsolás megindulásakor u. i. szükséges egy minimális koncentráció, melynél a reakció oly hirtelen folyik le, hogy a hőmérsékletemelkedés explóziószerű lefutást eredményez. Ebből adódott az, hogy a Grignard-kapcsoláshoz kellett olyan *katalizátort* keresni, amely az aktiválási energiaértéket annyira leszállítja, hogy a Grignard-reagens ne halmozódjék fel az elegyben. Sikerült is ilyeneket találni a periódusos rendszer 4. periódusába tartozó átmeneti fémek sorában, melyek közül a szóbanforgó folyamatot többé-kevésbbé mindegyik katalizálja. Katalitikus hatásuk kvantitatív vizsgálata egyébként most van folyamatban. E fémek alkalmazásával a reakció akadály nélkül teljesen simán megy végbe és a termelés nagymértékben fokozódik, valamint a keletkezett mono-, bi- és trifunkciós intermediérek arányának szabályozása is könnyen kézben tartható.

A vegyi folyamatok itt a következők:

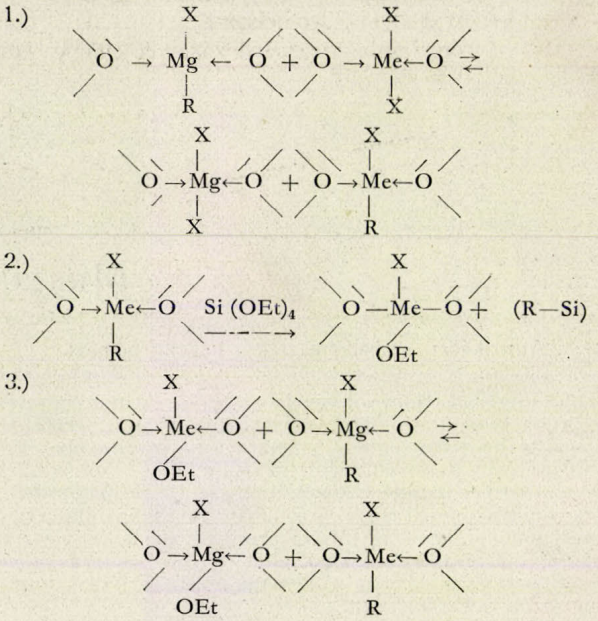
Amikor a tetraetoxiszilános magnézium szuszpenzióhoz hozzácsepegtetjük megfelelő ütemben az alkil- vagy arilkloridot, először a Grignard-reagens képződik. Képződését kevés jóddal és brómmal indítjuk be. A komplex kötést nyilván a szilészter oxigénje adja, úgy mint az éternél is:



A szilészter azonban nem olyan könnyen adja tovább az R-gyököt, mint az éter, már azért sem, mert itt egész más folyamatról van szó. Feltehetőleg ugyanis az alkil-gyöknek molekulán belüli vándorlása megy végbe, minthogy valóban komplex etoxi-magnéziumsó keletkezik és az alkil közvetlenül a sziliciumra kerül, pl. az alábbi séma szerint:



Ehhez azonban nyilván nagyobb aktiválási energia szükséges, mint az éter-komplex esetében. Bizonyítja ezt az is, hogy ha minimális mennyiségű étert adunk hozzá, mindjárt simább lesz a reakció. Ez volt az oka annak, hogy az előzőkben már említett kutatók hacsak minimális mennyiségben is, de étert csaknem mindig alkalmaztak. Feltehető volna annak a lehetősége is, hogy az észterkomplex az éterkomplexhez hasonlóan reagál nem koordinált észtermolekulákkal, ennek azonban ellene szól az, hogy a folyamat éter nélkül csak az említett fémkatalizátorokkal megy simán. Ez a katalízis valószínűleg azon alapszik, hogy



a fém (Me) a magnéziumalkil-, vagy aril-haloid-komplexből bizonyos mértékben átveszi az alkilt vagy arilt. (1. és 3.) Ebből a labilis kötésből azonban az alkil- és alkoxicsoport kicserélődése a sziliciumatomon könnyen végbemegy (2).

Hogy tényleg katalikus hatással van dolgunk, ezt nemcsak azzal bizonyíthatjuk, hogy folyamatos a reakció és jobb hatásfokkal megy végbe, hanem pl. azzal is, hogy a reakció alacsonyabb hőmérsékleten is megfelelő sebességgel megy. Így benzilszilánok előállításánál katalizátor nélkül csak 160 C°-on indul meg a reakció, ami — tekintve, hogy az etoxiszilán 168 C°-on forr — igen nagy robbanásveszéllyel jár, míg ugyanez fémkatalizátorral 70 C°-on simán megindul és jó termeléssel megy végbe.

Az etilortoszilikát általunk kidolgozott *valóban oldószernélküli* katalitikus grignardozásának jelentősége az éteres oldatban való grignardozással szemben abban van, hogy az ott felsorolt előnyök (1—5.) hiánytalan megtartása mellett a grignardozás és az észterekből való kiindulás minden hátránya (1—3.) kiküszöbölődött.

IRODALOM

[1] A szilikonok kémiáját és tulajdonságaikat illetőleg utalunk *Nyul Gyula* kitűnő, és az egész területet átfogó, lapunkban (V. évf. 85—92. és 177—188, 1950.) megjelent tanulmányára, melynek munkánk során magunk is nagy hasznát vettük. Különös köszönettel tartozunk azonban a szerzőnek azért is, mert további dokumentációs anyaggal is segítségünkre volt.

[2] *I. S. Peake, W. H. Nebergall, Yun Ti Chen* (Journ. Amer. Chem. Soc. *74.* 1952, 1526) szerint ugyan a monoszilánból litiumalkillal SiR_4-típusú vegyületek simán előállíthatók, ezek azonban további szilikonszintézisekre nem alkalmasak.

[3] A polikondenzációhoz természetesen mindhárom intermediérre (vagyis az A_3—Si—Ce, R_3—Si—OR mono-, az R_2—Si—Cl_2, ill. R_2—Si—$(OR)_2$ di-, és az R—SI—Cl_3, ill. R—Si—$(OR)_3$ trifunkciós termékre) szükségünk van, de mint ismeretes esetenként különböző arányban.

[4] Bővebben l. *Nyul Gyula* idézett tanulmányát.

[5] Journ. Amer. Chem. Soc. 67. 1057. 1945.

[6] Direkt szintézisnél a keletkező termékek arányának szabályozására nézve *Richard Müller* (Chemische Technik 1950. évi 1. és 2. szám) tanulmányára utalunk, amely ezzel kritikailag foglalkozik és irodalmi utalásokat is tartalmaz. A cikk írója azt állítja, hogy ferroszilíciumot használva, főleg mono- és trifunkciós monomérek keletkeznek, amelyeknek az értéke a szilikonok gyártása szempontjából csekély.

[7] Bővebben *Nyul Gyula* loc. cit., illetve *Dolgov:* Uszpechi Chimii *1.* 626 (1932), *Stetter:* Sz. Sz. Sz. R. Pat. *44.* 934. (1935), *Andrianov:* Zsurnal obscsei chimii *8.* 552—558 (1938), *Koton:* Zsurnal Prikladnoj chimii *12.* 1435. (1939).

[7a] Chemical Week 1951 november. (*Linde* and *Plaskon*).

[8] Zsurnal Obscsei chimii *8.* 552—6. (1938). (Ibid. 558—62.)

[9] K. A. *Andrianov,* Zsurnal Obscsei Chimii *16.* 487—92 (1946).

[10] Sz. Sz. Sz. R. pat. 53. 944. 1938. július 31.

[11] Dokl. Akad. Nauk. Sz. Sz. Sz. R. *80.* 897—898. 1951.

[12] Corning Glass Works, U. S. A. Pat. 2.380.057, 1945.

[13] Fr. szab. 957,818. 1947. dec. 24.

Folyt. köv.

Műszaki szemle

Amerikában szabadalmazták a napalm bombát

L. Fieser, a Harvard-egyetem szerves kémiai tanára, az ismert szterin-kémikus, most kapta meg a 2,606,107 számú szabadalmat, amely számára a napalm bomba előállítása terén az elsőbbséget biztosítja. Fieser munkatársaival 1941-ben kezdte el kísérleteit gazolin megszilárdítására vonatkozóan. Első eljárásukban az ásványolajtermékeket gumival keverték. Mivel azonban a háború alatt a kaucsukültetvényeiket elveszítették, újabb eljárás után folytatták a kutatásaikat. A napalm kókusz-olaj alumínium szappan, alumínium naftenát, és telítetlen zsírsavak keveréke.

Így szolgálják az amerikai tudósok az emberpusztítás ügyét.

Chemical and Engeneering News, 1952. 3726.

Új gyors-módszer halogén meghatározására organikus anyagokban

Új módszer bevezetése különösen magas halogéntartalmú szilárd és folyékony anyagok esetére volt kívánatos. Grote és Krekeler módszere, amely szerint az anyagot kvarccsőben oxigén hozzáadása mellett elgázosították és a gázalakú termékeket vizsgálták, csak 35% halogéntartalomig adott pontos értékeket. Ennek a módszernek legkényesebb pontja az, hogy a fűtés kitűnő legyen. Ezért a szerzők a hőt a készülék belsejében fejlesztik világítógázlánggal. Az anyagot (bemérés 0,1—0,5 g) oxigénáramban elgázosítják és a készülék belsejében előre meggyujtott gázlángon át vezetik az elgázosodás termékeit, oxigénnel keverve. Az elégésből származó gázokat kígyóhűtőn át vízvákuum segítségével az abszorpciós edénybe szívják. Klór-tartalmú anyagok széndioxiddá és sósavgázzá, bróm-tartalmúak bromhidrogénné és brómmá, jódtartalmúak jóddá és jódpentoxiddá alakulnak. Ezért első esetben az abszorpciós edényt híg nátriumhidroxiddal, második esetben nátriumhidroxid és kevés hidrogénperoxid elegyével, harmadik esetben nátriumhidroxid és nátriumtioszulfát elegyével töltik. A jódpentoxid fehér csapadék formájában az elégési térben rakódik le és vízzel kell a szedőbe mosni. Klór- és brómmeghatározásnál Mohr-titrálás használható, jód-meghatározásnál brómattal és ezüstnitráttal titrálnak, keményítő-indikátor mellett. Folyadékok elégetése szilárd anyagokhoz hasonlatosan történik. Gázokat csapokkal lezárt próbaedénybő szívják az elgázosító térbe és nitrogénnel utánaöblítik. A közölt táblázatok azt bizonyítják, hogy még olyan magas halogén-tartalom mellett is, mint amilyen a széntetrakloridé, az analízisek pontos értékeket adnak. Fluor-tartalmú vegyületeket nem vizsgáltak. A kvarc-apparátus élettartama igen magas, mert az elégési teret vízzel hűtik. Századnormál mérőoldattal, potenciometrikusan titrálva, mikroméretben is használható a módszer. Ha világítógáz helyett más, kénmentes gázt használunk, akkor a módszer kénmeghatározásra is megfelel.

R. Wickbold. Angewandte Chemie, 1952. 133. old.

K. E.

Elektrolitikus titrálás külső áramforrás nélkül

Savak és lúgok — tehát elégetés után a szén és kén is — elektrolitikusan meghatározhatók, a Faraday-törvény segítségével. A módszer pontossága az áramerősség állandóságától függ. Erre bonyolult berendezés szükséges. Ezért a szerzők elvben a következőképpen járnak el:

Nedves kollódium hártyával bevont cinkrudat olyan oldatba merítenek, melyben elegendő alkáliszulfáton kívül némi kénsav van. Az áramkört platinaháló elektródon át zárják. Ekkor az átfolyó áram erőssége a cinkrúd bemerülési mélységének függvénye, tehát könnyen szabályozható és egyenletesen tartható. Itt a platinaháló úgy működik, mint egy platinakatód, melyhez kívülről vezetjük az áramot. A kénsav semlegesítése a Faraday-törvény szerint érhető el. A berendezés igen egyszerű, mert az említett elektródokon kívül csak egy milliamperméter szükséges hozzá. Így vas- és kéntartalma is meghatározható, ha az elégetésből származó gázokat oxigénnel keverve áramoltatjuk a platinahálóhoz, t. i. így a kéndioxid rögtön eloxidálódik.

Az elektrolitikus redukció alapja a következő:

A csupasz cinkelektródot egy kicsi, kénsavval töltött elektród edénnyel választjuk el a redukálandó oldattól. Ezt az elektród-edényt alul kollodium hártyával zárjuk le az oldat felé. Ha ezt a kolódiummal bevont cinkrudat olyan savanyú oldatba tesszük, mely egy oxidálószert tartalmaz (pl. káliumpermanganát), akkor a két elektród rövidre zárása után a platinahálón nem fejlődik hidrogén, hanem az oxidálószer redukálódik. Ezen az alapon határozható meg a mangán, króm és vanádium, a permanganát-, kromát-, és vanadát-ion redukciója útján. Kivitelezési előfeltételek: a katód nagy felületű legyen (platinaháló, jó keverés), az oldatban feleslegben legyen jelen egy nehezebben redukálható anyag (teljes áramerősség kihasználása végett) és áramfogyasztó mellékreakciók ne legyenek.

W. Oelsen, H. Haase u. Graue. Angewandte Chemie, 1952. 76. old.

K. E.

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (7791) — Felelős vezető: Lengyel Lajos — Megjelenik; 1200 példányban.

MEGJELENT

BERTY JÓZSEF:

Az ásványolaj kémiai feldolgozása

A könyvben tárgyalásra kerülnek az ásványolaj kémiai feldolgozására alkalmas olyan eljárások, melyekkel szerves alapanyagokat lehet előállítani. Ezenkívül a szerző ismerteti ezeknek az alapanyagoknak közvetlen továbbfeldolgozási módszereit. Az ásványolaj kémiai feldolgozása mellett tárgyalásra kerül a földgáz kémiai feldolgozása is.

174 lap. Ára: fve 21.50 Ft.

RAPOPORT:

Mesterséges folyékony üzemanyagok gyártása

A szerző az üzemanyagok destruktív hidrogénezésének kémiáját és technológiáját rendszerbe foglalja, az ásványolaj kémiájával foglalkozó felsőbb iskolások és a mesterséges folyékony üzemanyagokat előállító iparban foglalkoztatott műszaki dolgozók részére.

353 lap. Ára: fve 33.— Ft.

Beszerezhetők:

a **Nehézipari Könyvesboltban** (VII., Lenin-krt 7),
minden állami könyvesboltban és az üzemi könyvpropagandistáknál.

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT
BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-U. 16.

Ára: 5·— Ft

AIXINGER—SZÁVA—VAJTA—ZAKAR:

Oldószeres kenőolajfinomítás

Gyakorlati alapon, számos táblázat kíséretében ismertetik a szerzők az oldószeres finomítás hatását, mértékét, az oldószerek és alkalmazásuk szempontjait, a finomítás kivitelezését, a laboratóriumi és kisüzemi előkísérleteket. Behatóan foglalkoznak a finomító berendezésekkel.

156 lap. Ára: fve 15.— Ft.

PURMAN JENŐ:

Gazolinleválasztás

A szerzőnek a Gazdasági és Műszaki Akadémián tartott előadásait tartalmazza e könyv. Könnyen érthető előadásban ismerteti a külföldi, elsősorban az élenjáró szovjet szakirodalom legújabb eredményei alapján a gázvisszasajtolás célját, a leválasztási módszereket.

130 lap. Ára: fve 11.— Ft.

RJABINOVICS—ADELZON:

Az ásványolajfeldolgozóipar eljárásai és készülékei

Ez a könyv az ásványolajfeldolgozóipar folyamatainak és legfontosabb készülékeinek leírását, valamint az ásványolajipari készülékek technológiai számításának módszertanát tartalmazza. Példákat közöl a készülékek számítására vonatkozóan. A könyv az ásványolajipari technikumban tankönyvül szolgál.

279 oldal. Ára: 26.50 Ft.

Beszerezhetők:

a **Nehézipari Könyvesboltban** (VII., Lenin-krt 7),
minden állami könyvesboltban és az üzemi könyvpropagandistáknál.

NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, V., Alkotmány-u. 16.

Magyar Kémikusok Lapja

9/4



12

MKL. VII. ÉVFOLYAM 12. SZÁM 353—384 OLDAL BUDAPEST, 1952. DECEMBER

Magyar Kémikusok Lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ
ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS
JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjának lapja.

Felelős szerkesztő: MAGYAR KÁROLY

Szerkesztők:
BAICZ ISTVÁN — BÁNYAI ÉVA — BOGLÁR GÉZA — BORSODI LÓRÁNT — HASKÓ LAJOS — JÓNÁS GÉZA — MARTON JÓZSEF — NAGY IVÁN — POLINSZKY KÁROLY — PREISICH MIKLÓS — SÁRKÁNY GYÖRGYNÉ — SELLŐ ISTVÁNNÉ — SZABÓ GERGELY — SZÓBEL LÁSZLÓ — VADAS IMRE — VAJTA LÁSZLÓ

Felelős kiadó: SOLT SÁNDOR

Tartalom:

1. *Berty József* és *Markó László:* Alkoholok közvetlen szintézise olefinekből szénmonoxid-hidrogén gázeleggyel 353
2. *Matolcsy Kálmán:* Ecetsav pirolizis kinetikájának elméleti vizsgálata üzemi adatok alapján 357
3. *Zöllner Gyula, Bálint György* és *Marton József:* Etilbenzol képződés vizsgálata 360
4. *Zakar Pál:* Az ásványolajbitumen 365
5. *Proszt János, Lipovetz Iván* és *Nagy József:* Szilikonok előállítása alkoxi-szilánokból. II. 373
6. *Bordás Sándor:* A trikrezilfoszfát és Higosan mérgező hatása 381
7. Folyóirat és könyvismertetés 383

Содержание:

1. Й. Берти и Л. Марко: Непосредственный синтез спиртов из олефинов газовой смесью окиси углерода и водорода 353
2. К. Матольчи: Теоретический осмотр кинетики пиролиза уксусной кислоты по заводским даниым 357
3. Дь. Целлнер, Дь. Балинт и Й. Мартон: Испытание образования этилбензола 360
4. П. Закар: Битумен нефти..... 365
5. Я. Прост, И. Липовец и Й. Надь: Получение силиконов из алкоксисиланов. II. 373
6. Ш. Бордаш: Ядовитое действие трикрезилфосфата и „Гигосана“..... 381
7. Библиография 383

Inhalt:

1. *Joseph Berty* und *Ladislaus Markó:* Die direkte Synthese von Alkoholen aus Olefinen mit Kohlenstoffmonoxyd-Wasserstoff Gasgemisch 353
2. *Koloman Matolcsy:* Die theoretische Untersuchung der Kinetik der Essigsäure-pyrolyse auf Grund von Betriebsergebnissen 357
3. *Julius Zöllner, Georg Bálint* und *Joseph Marton:* Die Untersuchung der Bildung von Aethylbenzol 360
4. *Paul Zakar:* Das Erdölbitumen 365
5. *Johann Proszt, Ivan Lipovetz* und *Joseph Nagy:* Herstellung von Siliconen aus Alkoxy-Sylanen. II. 373
6. *Alexander Bordás:* Die Giftwirkung von Trikresylphosphat und Higosan 381
7. Zeitschriften und Buch-Besprechung 383

KIADJA A NEHÉZIPARI KÖNYV- ÉS FOLYÓIRATKIADÓ-VÁLLALAT

Kiadóhivatal: Budapest, V., Alkotmány-u. 16. Telefon: 123-369, 123-328.
Megjelenik havonta.
Előfizetési díj egy évre egyesületi tagok részére: 60·— Ft, egyes példányok ára: 5·— Ft.
Mindennemű előfizetési ügyben felvilágosítás nyerhető az Egyesület hivatalos helyiségében: Szalay-u. 4. Telefon: 313-326.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át. Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges.

Szerkesztőség: Budapest, V., Szalay-utca 4. Telefon: 313-326.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

VII. évfolyam, 12. szám. 1952. december 5.

Magyar Kémikusok Lapja

Alkoholok közvetlen szintézise olefinekből szénmonoxid-hidrogén gázeleggyel*

(Módosított oxo-szintézis)

BERTY JÓZSEF, MARKÓ LÁSZLÓ

При оксо-синтезе, разработанном первоначально в Германии, получение высокомолекулярных спиртов осуществлялось в две ступени — по следующей схеме.

Альдегиды, полученные в первую ступень, во второй ступени восстанавливались в спирты. Удалось осуществить получение спиртов в одну ступень применением несколько более высокой температуры, чем это требуется для синтеза альдегидов, и синтезируемого газа с более высоким содержанием окиси углерода. В зависимости от молекулярного веса олефинов, альдегидов оптимальная температура равна 150—220° C, а наилучший состав газа иудет 30% H_2 + 70% CO.

Нами применялся исключительно только гомогенный катализатор — стеарат колальта. В таких условиях олефины еовершенно не восстанавливаются в парафины или же только в очень небольшой степени.

Ebben az előadásban a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet oxo-szintézissel kapcsolatos kutatásai egyik részletéről számolunk be. Bár intézetünk elsősorban ipari kutató intézet, az ismertetendő eredményeknek egyaránt van ipari és tudományos jelentőségük.

Az oxo-szintézisnél olefinek reagálnak szénmonoxiddal és hidrogénnel aldehidek keletkezése közben.

$$R - CH = CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{Co} R - CH_2 - CH_2 - CHO$$

A reakció 100—200 atm nyomáson és 140—160 C fokon játszódik le. Ezt a szintézist iparilag nagyobb molekulasúlyú alkoholok előállítására használják és ezért a keletkezett aldehideket tisztítás nélkül egy második reakcióban mindjárt alkoholokká redukálják.

Az ipar ezeket az ú. n. oxo-alkoholokot molekulasúlyuktól függően különböző célokra használja fel, mégpedig a 4—5 szénatomosokat, tehát a butil- és amilalkoholokat oldószereknek, a 7—10 szénatomosokat ftálsavészterek formájában lágyítószereknek és a 14—18 szénatomosokat mosószereknek alkoholszulfonátok vagy etilénoxid kondenzátumok alakjában.

Az oxo-szintézis ma az egyetlen nagyiparilag megvalósítható eljárás a Synol-szintézisen kívül, mely különböző nagymolekulasúlyú alkoholok előállítására szolgál.

Az oxo-szintézis ipari kivitelezésénél eredetileg kobalt tartalmú szilárd katalizátorokat alkalmaztak, mint pl. a szokásos Fischer—Tropsch katalizátort, vagy kobalt tartalmú szilikagélt. Már a Ruhrchemie kutatói is feltételezték, hogy szilárd katalizátor jelenlétében is a fémkobaltból képződő kénre érzéketlen kobaltkarbonil $Co_2(CO)_8$ a tulajdonképpeni katalizátor, mely homogén fázisban fejti ki hatását. Ezt a tényt később Adkins és Krsek (1) vizsgálták meg részletesen és tisztán homogén fázisú kobalt katalizátor alkalmazásával is megoldották az aldehid szintézist.

Az aldehidek redukálását Németországban iparilag réz-króm katalizátorral végezték, ha kénmentes Fischer—Tropsch olefinpárlatot használtak nyersanyagnak és kénálló nikkel és wolfram szulfid katalizátort alkalmaztak, ha természetes ásványolajpárlat krakkolásánál keletkező olefineket dolgoztak fel. A kéntartalmú aldehidek redukciója nehezen oldható meg, különösen azért, mert azon az aránylag magas hőfokon, ahol a kénálló katalizátorok már elég aktívak, az aldehidek igen sok mellékreakcióban vesznek részt, és így a kihasználások rosszak.

Az aldehid szintézis folyamán a főterméket képező aldehideken kívül egyéb vegyületek mellett 10—20%-ban az aldehideknek megfelelő alkoholok is keletkeznek. Munkánk során néhány kísérletünk eredménye alapján arra a meggyőződésre jutottunk, hogy ez, a mint mellékreakció jelentkező alkoholképződés, fokozható, sőt gyakorlatilag teljessé tehető a reakciókörülmények megfelelő változtatásával. Ezek az alkoholok homogén katalitikus redukció folyamán keletkeznek az elsőlegesen képződő aldehidekből. A katalizátor a beadagolt kobalt-vegyületekből képződő kobaltkarbonilhidrid $HCo(CO)_4$, vagy annak valamilyen származéka, mely kénvegyületekre szintén érzéketlen, hatását csak nagy szénmonoxid parciális nyomásokon fejti ki, tehát olyan reakció körülmények között, ahol valamennyi kontakt redukciós katalizátor hatástalan.

Feltevésünkben megerősítettek I. Wendernek és munkatársainak eredményei (2, 3) akik kimutatták azt, hogy az oxo-szintézishez szükségesnél valamivel magasabb hőmérsékleten (180—185 C°-on) dolgozva ez a homogén katalitikus redukció jobban előtérbe lép, és az aldehidek jobb kitermeléssel alakíthatók át alkoholokká.

Kutatásaink során hamarosan áttértünk az aldehidszintézis és a redukció egy műveletben való megvalósítására, a közvetlen alkohol szintézis kidolgozására. A magasabb alkoholok magyarországi ipari előállításának megvalósítására ez látszott számunkra a legjárhatóbb útnak, annak ellenére, hogy egy teljesen új, sehol sem kidolgozott reakciót kellett megvalósítanunk.

---

* Szegedi Szerveskémiai Konferencián szept. 19-én tartott előadás.

Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

Ezen közvetlen alkoholszintézis előnye és jelentősége kettős:

1. Kiküszöböli a kéntartalmú nyersanyagok feldolgozása esetén igen kényes és nehezen megvalósítható redukciót. Ez hazánkban, hol az oxo-szintézis számára kizárólag csak az ásványolaj eredetű krakktermékek feldolgozása jöhet szóba, fokozottabb jelentőségű.

2. Az alkoholok előállítását kettő helyett egy műveletben valósítja meg, ami lényegesen egyszerűbb technológiát jelent.

A következőkben ismertetett kísérleteinket az alábbi csoportokba oszthatjuk:

1. Kísérletek a redukció mértéke és a hőmérséklet közötti összefüggés tisztázására.

2. Kísérletek a katalizátor mennyiségének befolyására.

3. Kísérletek különböző összetételű szintézisgázelegyekkel, vagyis különböző szénmonoxid és hidrogén parciális nyomásokon.

Az egyes kísérletek folyamán elért redukció mértékéül az alkohol: (alkohol + aldehid) tört (százalékos redukciót) vettük, mely érték az eredményeket hívebben tükrözi vissza, mint a végtermék százalékos alkoholtartalma. A tört értéke egy, ill. 100% abban az esetben, ha csak alkohol van jelen a végtermékben és aldehid nincs, míg ellenkező esetben értéke 0, ill, 0%.

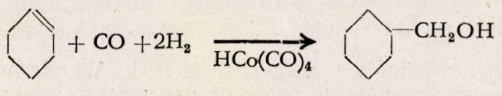
Valamennyi kísérletünkben katalizátorként kobaltsztearátot használtunk, mert ez szerves oldószerekben jól oldódik, korróziós hatása nincsen és a reakció-körülmények között könnyen alakul át kobaltkarbonillá, vagy annak származékaivá. Az aldehid, ill. olefin nyersanyagot benzinnel hígítottuk, hogy egyrészt a kondenzációs mellékreakciókat, másrészt a nagy reakcióhő okozta felmelegedést elkerüljük, ill. csökkentsük. Az aldehidképződés ugyanis rendszerint olyan gyorsan játszódik le, hogy hígítás alkalmazása nélkül 50 C°-os hőmérsékletugrás is előfordul, ami a kísérleteket használhatatlanná teszi.

Az első csoportba tartozó kísérletekkel tehát a hőmérséklet befolyását vizsgáltuk. Ezen célból három kísérletsorozatot végeztünk.

1. Butiraldehid homogén katalitikus redukciója:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + H_2 \xrightarrow[HCo(CO)_4]{CO} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

2. Oxo-szintézis és direkt alkoholszintézis ciklohexénnel.

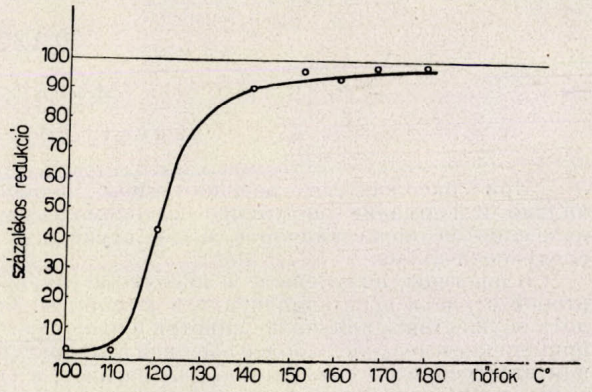


3. Oxo-szintézis és direkt alkoholszintézis krakkbenzinnel.

$$R - CH = CH_2 + CO + 2H_2 \xrightarrow[HCo(CO)_4]{} R - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

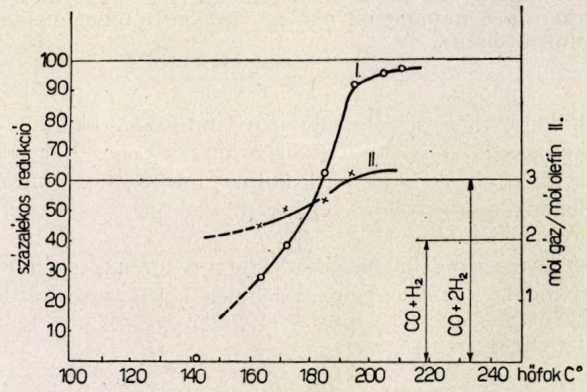
A három kísérletsorozat eredményeit ábrákon tüntettük fel, ahol az abszcisszán az egyes kísérletek hőfokát, az ordinátán pedig a redukció mértékét, valamint a reakcióban elfogyott gáz mennyiségét ábrázoltuk. Utóbbi két érték rendszerint jó összhangban volt egymással, amennyiben a nagyobbfokú redukció a többlet hidrogénfogyás miatt nagyobb gázfogyasztással járt együtt.

n-butiraldehid az oxo-szintézis reakciókörülményei között már 150—155 C°-on gyakorlatilag 100%-osan redukálható (lásd 1. ábra). A 100%-os redukció nem jelenti azt, hogy a reakciótermék kizárólag butilalkohol, hanem egy része C_8 és nagyobb molekulasúlyú alkoholokból áll. Ezek a nagyobb alkoholok a butir-



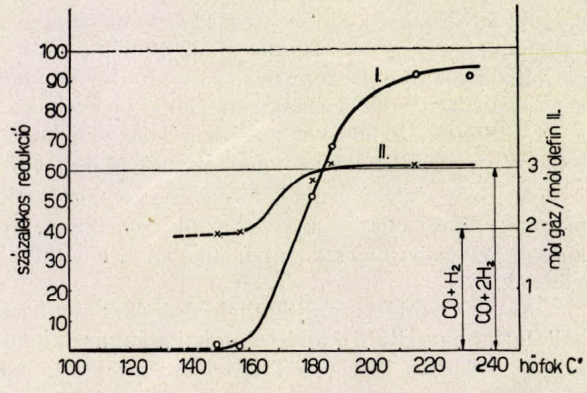
1. ábra. Butiraldehid homogénkatalitikus redukciója.

A %-os redukció a hőfok függvényében.
Katalizátor: aldehidre számított 3,2 mól % Co-sztearát.
Nyomás: 160–200 atm. Gázösszetétel: $2H_2 + 1CO$ Reakcióidő: 100 perc



2. ábra. Direkt alkohol-szintézis ciklohexénnel.

A %-os redukció (I) és a gázfogyás (II) a hőfok függvényében.
Katalizátor: olefinre számított 0,8 mól % Co-sztearát.
Nyomás: 150–200 atm. Gázösszetétel: $2H_2 + 1CO$ Reakcióidő: 30 perc.



3. ábra. Direkt alkohol-szintézis krakkbenzinnel.

A %-os redukció (I) és a gázfogyás (II) a hőfok függvényében.
Katalizátor: olefinre számított 1,1 mól % Co-sztearát.
Nyomás: 130–200 atm. Gázösszetétel: $2H_2 + 1CO$ Reakcióidő: 60 perc.

aldehidből aldol átalakulásban keletkező nagyobb aldehidekből képződnek. Karbonilvegyület azonban a végtermékben alig van. Ezen az ábrán a gázfogyasztást nem tüntettük fel, mivel az valamilyen eddig ismeretlen mellékreakció miatt mindig jóval nagyobb volt, mint amekkorát a redukció alapján várhattunk volna. A probléma felderítésével kapcsolatos kísérleteket még nem zártuk le.

Direkt szintézises kísérleteink folyamán kb. 145 C° volt az a minimális hőfok, ahol a kobaltkarbonilképződés, ill. az oxo-szintézis megindult. Ezen a hőfokon sem ciklohexén, sem krakkbenzin esetében számottevő alkoholszintézis még nincsen (lásd 2. és 3. ábra).

A hőfok emelésével a relatív alkoholtartalom előbb aránylag lassan, majd rohamosan növekszik és ciklohexénnél 200—210 C°-on meghaladja a 95%-ot, míg krakkbenzinnél 220 C° felett a 90%-ot éri el. A redukció mértékének növekedésével együtt nő az egyes kísérletekben fogyott gáz mennyisége is a csupán oxo-szintézisnek megfelelő $CO + H_2$-ről (2 mol) a 100 százalékos redukciót jelentő $CO + 2H_2$-re (3 mol), sőt némileg még afölé is. A gázfogyásból valamivel nagyobb fokú redukcióra lehetne következtetni, mint amilyent az elemzések igazolnak. A reakció, mely ezt a kismértékű többletgázfogyasztást okozza, a homológ alkoholok képződése:

$$R - CH_2OH + CO + 2H_2 \xrightarrow{Co} R - CH_2 - CH_2OH + H_2O$$

mely az oxo-szintézis reakciókörülményei között mindig lejátszódik.

A görbék összehasonlításából kitűnik, hogy a nagyobb molekulasúlyú aldehidek redukciója nehezebben megy végbe, tehát az irodalomban említett 180—185 C° csak átlagnak tekinthető.

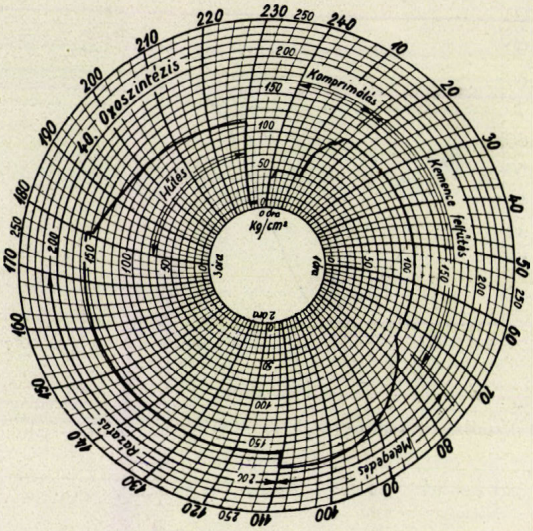
A továbbiakban megvizsgáltuk a kísérletek hőmérséklete és a keletkező oxigénvegyületek összmennyisége közötti összefüggést. Egyes kutatók ugyanis egy esetleges direkt-alkoholszintézis legnagyobb hátrányát abban látják, hogy a szükséges magas hőmérséklet miatt az olefinek egy része valószínűleg parafinná hidrogéneződik, mielőtt az oxo-reakcióban részt venne. Ezzel szemben magasabb hőmérsékleten végzett kísérleteinkben a fogyott gáz mennyiségéből és a végtermék-elemzésekből egyaránt arra következtettünk, hogy kísérleteinknél lényeges olefintelítődés nem lépett fel.

Az említett olefintelítődés esetleg heterogén katalízises kivitelezésnél léphet fel. Elmaradása az általunk végzett homogén katalízises reakcióban várható is volt, mert az ilyen körülmények között végzett oxo-szintéziseknél az aldehidképződés reakciója pillanatszerűen gyors és így jóformán nincs is idő az olefin hidrogéneződésére (lásd 4. ábra).

Ezen az ábrán a nyomás lefutását mutatjuk be egy átlagos kísérlet folyamán. Jól látható, hogy a felmelegedés utáni rázatás megindulásának pillanatában a nyomás rendkívül gyorsan leesik, és ezt követőleg nyomásesés, tehát reakció már alig van.

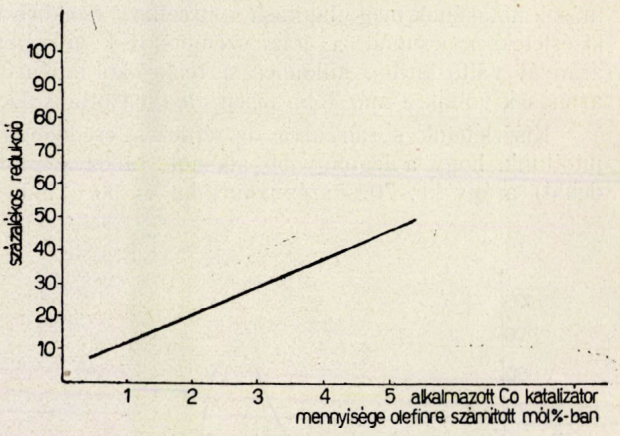
Közelítő termodinamikai számításokkal kimutatható, hogy ilyen reakciókörülmények között a redukció egyensúlya gyakorlatilag 100%-ig az alkoholok felé tolódott el. Ebből következik az, hogy az azonos ideig végzett kísérleteink folyamán az egyensúlyi helyzetet nem értük el és a magasabb hőmérsékleten elért nagyobbfokú redukciót a reakciónak a hőfok emelkedésével bekövetkező gyorsulása okozza.

Kísérleteink második részében, mint már említettük, az alkalmazott katalizátor mennyiségének befolyását vizsgáltuk meg. Erre vonatkozóan krakkbenzinnel, mint nyersanyaggal, két kísérletsorozatot végeztünk.



4. ábra.

1. Kísérletek változtatott mennyiségű katalizátorral, azonos hőfokon (180—185 C°-on) (lásd 5. ábra).



5. ábra.

Az alkalmazott katalizátor mennyisége és a százalékos redukció összefüggése.

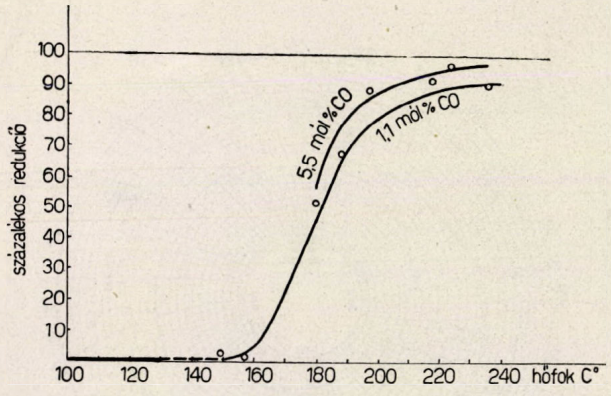
Hőfok:	180—185 C°
Nyomás:	130—200 atm.
Gázösszetétel:	$H_2 : CO = 2 : 1$
Reakcióidő:	60 perc.

Látható, hogy a végtermékben található alkoholok mennyisége az alkalmazott katalizátor mennyiségével lineárisan, mégpedig majdnem arányosan növekszik.

2. Kísérletek olefinre számított 1,1 és 5,5 mol% kobalt-sztearáttal különböző hőmérsékleteken (lásd 6. ábra).

A kísérletek eredményeit két görbével tüntettük fel. Ezek egymással párhuzamosan haladnak oly mó-

don, hogy több katalizátor alkalmazása esetén ugyanolyan redukció alacsonyabb hőfokon érhető el. A különbség jelen esetben, amikor a katalizátor mennyiségét ötszörösére emeltük, a 90%-os redukciónál kb. 15 C°, vagyis a 90%-os redukciót ily módon már 205 C°-on sikerült megvalósítani.



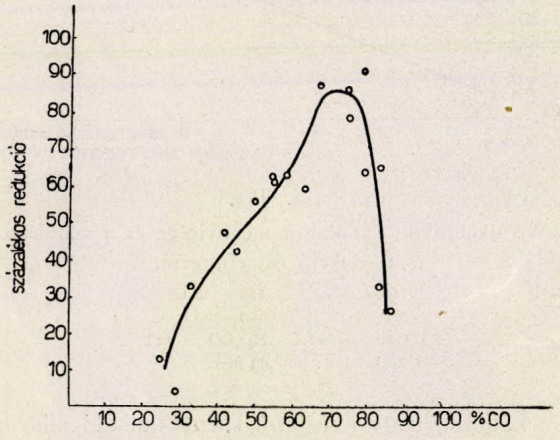
6. ábra.

A katalizátor mennyiségének befolyása a hőfok-redukció összefüggésre.

Katalizátor: olefinre számított 1,1 és 5,5 mól % Co-sztearát.
Nyomás: 130—200 atm.
Gázösszetétel: $H_2 : CO = 2 : 1$
Reakcióidő: 60 perc.

Ezzel elérkeztünk kísérleteink harmadik csoportjához, melyben a szénmonoxid és hidrogén parciális nyomások hatásának megállapítása volt célunk. Ezekben a kísérletekben csupán a gáz szénmonoxid : hidrogén arányát változtattuk, különben a reakciókörülmények azonosak voltak a már több ízben alkalmazottakkal.

Kísérleteink során arra az érdekes eredményre jutottunk, hogy a legnagyobb alkohol : (alkohol + aldehid) arány kb. 70% szénmonoxidot és 30% hidrogént tartalmazó gázzal érhető el, tehát olyan körülmények között, amikor a hidrogén parciális nyomás aránylag kicsi (lásd 7. ábra).



7. ábra.

A végtermék százalékos redukciója a gázösszetétel függvényében.

Katalizátor: Olefinre számított 1,1 mól % Co-sztearát.
Hőfok: 180—185 C°
Nyomás: 160—200 atm.
Reakcióidő: 60 perc.

Úgy kisebb, mint nagyobb szénmonoxidtartalmú gáz alkalmazása esetén az elérhető redukció csökken, mégpedig mindkét irányban közel lineárisan. Más szóval ez azt jelenti, hogy 20—70% szénmonoxid-tartalom között a redukció mértéke a szénmonoxid parciális nyomással, 70—80% között pedig a hidrogén parciális nyomással egyenesen arányos. (A két szélső határon kívül reakció már nem játszódik le.) Az optimális gázösszetétellel 85—90%-os redukció 180—185 C°-on érhető el, tehát kb. 35 C°-kal alacsonyabban, mint a régebben alkalmazott $2H_2 : CO$ összetételű gázzal.

Ez az eredmény reakciókinetikai szempontból érdekes, amennyiben azt bizonyítja, hogy a redukció sebessége elsősorban a szénmonoxid parciális nyomás, a szénmonoxid koncentráció függvénye. A hidrogén parciális nyomása csak kis értékeknél játszik szerepet, annak ellenére, hogy a redukció kémiai egyenletében csupán a hidrogén szerepel és a szénmonoxid pedig nem. Ennek oka az, hogy a redukciót katalizáló kobalt-karbonil-komplex stabilitása a szénmonoxid parciális nyomás függvénye, vagyis nagyobb szénmonoxid koncentráció esetén több katalizátor van jelen. Ez pedig, mint a katalizátor mennyiségével kapcsolatos kísérleteinkből már kitűnt, növeli az időegység alatt redukálódott aldehid mennyiségét.

Az előbbiek folyamán ismertetett új eredményeinket az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1. A reakciókörülmények megfelelő változtatásával olefinek szénmonoxiddal és hidrogénnel egy lépésben gyakorlatilag 100%-osan alakíthatók át alkoholokká.

2. A közvetlen alkoholszintézis megvalósítására tisztán homogén kobalt-katalizátor, pl. kobaltsztearát alkalmasabb, mint a heterogén kobalt-katalizátorok, elsősorban a hátrányos olefintelítődés elmaradása miatt.

3. Különböző molekulasúlyú és szerkezetű aldehidek homogén katalitikus redukciója és olefinek közvetlenül alkoholokká történő átalakítása más-más hőmérsékleteket igényel. Nagyobb molekulasúlyú vegyületekhez magasabb hőmérséklet szükséges.

4. Az alkalmazott homogén katalizátor mennyiségének növelésével csökkenthető a redukcióhoz szükséges hőfok.

5. A redukció sebessége elsősorban a szénmonoxid és nem a hidrogén parciális nyomástól függ, ennek oka a katalizátor stabilitási viszonyai. Az optimális gázösszetétel kereken $H_2 + 2CO$.

Ezen eredmények alapján az alkoholok közvetlen szintézisét olefinekből szénmonoxid—hidrogén gázeleggyel odáig fejlesztettük, hogy az eljárás iparilag is megvalósíthatóvá vált.

IRODALOM:

1. H. Adkins, G. Krsek, JACS *70.*, 383 (1948).
2. I. Wender, R. Levine, M. Orchin, JACS *72.*, 4375 (1950).
3. I. Wender, M. Orchin, H. H. Storch, JACS *72.*, 4842 (1950).

Ecetsav pirolízis kinetikájának elméleti vizsgálata üzemi adatok alapján*.

MATOLCSY KÁLMÁN

Ketén előállítása ecetsav pirolízisén keresztül ismert nagyipari reakció:

$$CH_3\ COO\ H \rightleftarrows CH_2 = C = O + H_2O \quad \Delta H = 35000\ cal$$

A ketén a pirolízis hőmérsékletén könnyen tovább bomlik, a bomlás iránya sokféle lehet. A pirolízis hatásfokának hőfokérzékenysége és a ketén labilis szerkezete miatt a reakcióoptimum igen szűk hőmérséklethatárok között van (1). Egy berendezés méreteinek helyes megválasztásához, illetőleg egy meglévő berendezésnél jó kitermelés eléréséhez nagy segítséget jelenthet a pirolízis kinetikájának ismerete.

Laboratóriumi méretekben már elméleti szempontból is lehetetlen az ipari viszonyokat teljes mértékben rekonstruálni (2). Az egyetlen irodalmi (3) adat használhatósága ipari szempontból igen kétes, egyrészt mert kisméretű kvarccsőben dolgozva a falhatás erős szerepet játszott, mint azt a szerző meg is állapítja, másrészt az áramlás lamináris jellege folytán a csőben radiálisan igen nagy mértékben változik a hőmérséklet és sebesség s így a tartózkodási idő is (4). Nagyon is vitatható, hogy jogos-e egy átlagos tartózkodási időt és egy átlaghőmérsékletet kapcsolatba hozni, különösen, ha ez utóbbi nem is a reakcióelegy átlaghőmérséklete, hanem a reaktorcső külső falán letapintott érték. Ezenkívül az ipari eljárásokban az ecetsavpirolízisnél rendszerint homogén savas katalizist alkalmaznak, például trietilfoszfátot adagolnak be, optimálisan 0,3% mennyiségben (5). A berendezés nagy méreteinél fogva az áramlás jellege erősen turbulens (Re 100 000—150 000), amit laboratóriumi méretben gyakorlatilag lehetetlen elérni. Az említett közleményben megadott reakciókinetikai konstansok (aktiválási energia 67,5 kcal, a frekvenciafaktor $9 \cdot 10^{12}$) ipari eljárások vizsgálatához tehát semmiesetre sem fogadhatók el.

A fenti szempontok figyelembevételével egy nagyüzemi berendezés rendelkezésre álló néhány adatából (6) kiindulva technológiai analízissel igyekeztünk a ketén ipari előállításának kinetikájáról felvilágosítást nyerni. Hasonló célú számítások ugyan találhatók az irodalomban, de kevesebb változót vesznek figyelembe a nyomást (7), vagy hőmérsékletet és nyomást (8) állandónak tételezve fel.

Mivel az említett ipari eljárás csökkentett nyomáson dolgozik, ahol a relatív nyomásváltozás igen jelentős lehet, s mivel a reaktorban a hőmérséklet 100-tól 700 C°-ig változik, a fenti módszerek felhasználása nem vezethetett célhoz, egy általánosabb számítási eljárást kellett kidolgoznunk. Ennek lényege a reakciókinetikai, hőközlési és áramlási összefüggések együttes alkalmazása volt.

Kiindulásul feltételezzük, hogy az ecetsav bomlása katalizátor jelenlétében is elsőrendű reakció. Az elsőrendű folyamatos reakcióra a

$$\frac{dx_A}{dV} = \frac{p \cdot k \cdot v_A}{n_0\ F} \cdot \frac{n_{A0} - x_A}{1 + \omega \cdot x_A} \tag{1}$$

kifejezésbe (7) az x_A helyet az x konverziót vezetve be, a konkrét reakcióra vonatkoztatott helyettesítések ($\omega = 1$, $n_{A0} = 1$, $n_0 = 1$, $v = 1$) után az

$$\frac{dx}{dV} = \frac{p \cdot k}{F} \cdot \frac{1 - x}{1 + x} \tag{2}$$

összefüggést kapjuk. Minthogy az említett nagyipari berendezés csőreaktorral dolgozik, a dV elemi reaktortérfogat helyett a

$$dV = \frac{d^2\,\pi}{4 \cdot 22{,}4} \cdot dL$$

helyettesítéssel a dL elemi csőhosszat vezettük be. Így (az állandókat a továbbiakban 1—1 konstansba gyüjtve össze) a

$$\frac{dx}{dL} = K_1 \cdot p \cdot k \cdot \frac{1 - x}{1 + x} \tag{3}$$

egyenlethez jutunk, melyből algebrai átrendezéssel a

$$k = K_2 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1 + x}{1 - x} \cdot \frac{dx}{dL} \tag{4}$$

sebességi állandó kifejezhető.

Hogy a k sebességi konstans értékét kiszámíthassuk, ismernünk kell a dL csőelemben az x, $\frac{dx}{dL}$ és p értékeit. Ezen kívül, hogy a k hőmérséklet szerinti változását vizsgálhassuk, tudnunk kell a kérdéses dL csőelemben a T hőmérsékletet is.

Első feladatunk tehát, hogy egy tetszőleges csőelemben meghatározzuk az x, $\frac{dx}{dL}$, T és p értékét. Mivel ezen mennyiségek a fizikai és kémiai viszonyok bonyolult függvényei, matematikai kezelhetőség szempontjából célszerű valamennyit egy paraméter, mégpedig az L csőhossz függvényében felírni.

Szükséges tehát, hogy üzemi adatok alapján a

$$T = f_1(L) \tag{5}$$

$$x = f_2(L) \tag{6}$$

és

$$\frac{dx}{dL} = f_3(L) = f'_2(L) \tag{7}$$

$$p = f_4(L) \tag{8}$$

függvényeket meghatározzuk.

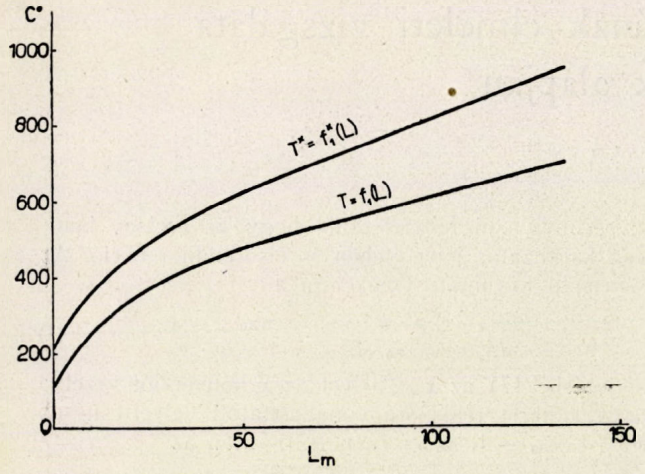
Az üzemi adatokból a csőfal, valamint az áramló gáz hőmérséklete négy pontban meghatározható. Közvetlen szemléletből adódik, hogy a hőmérséklet monoton változik a csőhossz szerint, tehát a négy megadott pontból a $T = f_1(L)$ összefüggés felrajzolható.

A reakció-előrehaladásra, azaz a konverzióra, nincs közvetlen adat, ezért ezt a termokémiai, illetve hőközlési viszonyok tisztázásával igyekeztünk meghatározni.

---

* Szegedi Szerveskémiai Konferencián szept. 19-én tartott előadás.

Szerves Vegyipari Kutató Intézet.



1. ábra.

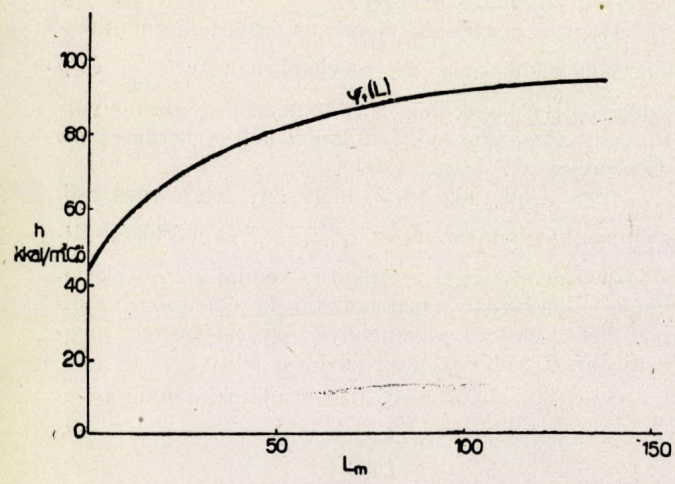
A csőfal és az átáramló gáz között fellépő hőkicserélődés a rendszer fizikai állandóiból kiszámítható. A dL elemi csőhosszon az időegység alatt átadott hő

$$dQ = d \cdot \pi \cdot dL \cdot h \cdot \Delta T = K_3 \cdot h \cdot \Delta T \cdot dL \qquad (9)$$

A filmkoefficiens adott anyagnál az áramlási viszony, azaz a Re-szám függvénye. A Re a viszkozitás tényezőjén keresztül a hőmérséklet és így a csőhossz függvénye. Több ponton kiszámítva a h értékét, grafikusan ábrázolva megkapjuk az

$$h = \varphi_1(L) \qquad (10)$$

összefüggést.



2. ábra.

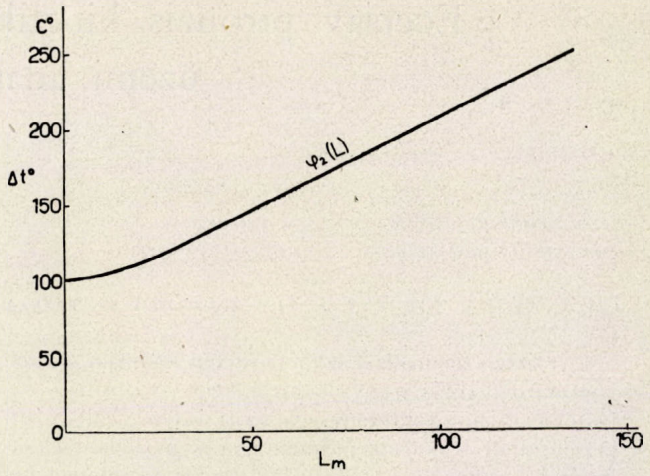
Mint fentebb említettük, az üzemi adatokból mind a csőfal, mind a reakciótér hőmérséklet lefutása megalkotható. Az összetartozó hőmérsékletek különbségéből tehát fel tudjuk a

$$\Delta = \varphi_2(L) \qquad (11)$$

függvényt rajzolni.

Az így nyert $\varphi_1(L)$ és $\varphi_2(L)$-t a (9) egyenletbe helyettesítve és a $\varphi_3(L) = \varphi_1(L)\ \varphi_2(L)$ függvényt vezetve be

$$dQ = K_3\ \varphi_3(L)\, dL \qquad (12)$$

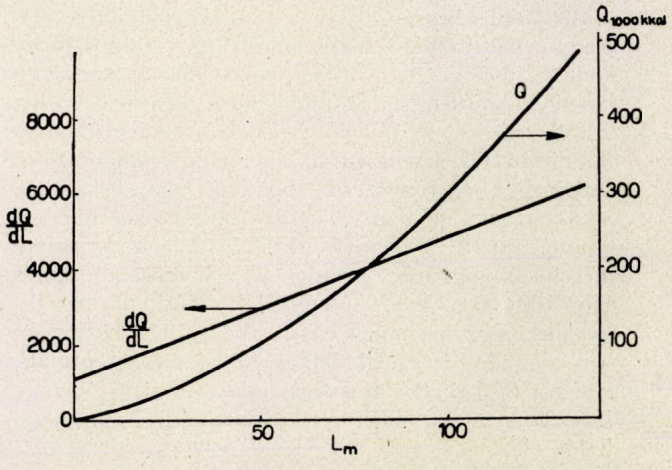


3. ábra.

összefüggést kapjuk. Ez utóbbit integrálva $Q\ (R,\ O)$ és $L\ (L,O)$ határok között

$$Q = K_3 \int_0^L \varphi_3(L)\, dL = F_1(L) \qquad (13)$$

kifejezéshez jutunk. Az integrálást grafikus úton elvégezve a Q értékét mint a csőhossz függvényét nyerjük.



4. ábra.

A Q összes befogadott hő részben a gázok felmelegítésére, részben az endotherm reakció által elvont hő pótlására szolgál, azaz

$$Q = Q_{sz} + Q_r$$

ahol Q_{sz} az érzékelhető hő
Q_r a reakcióhő

Ebből

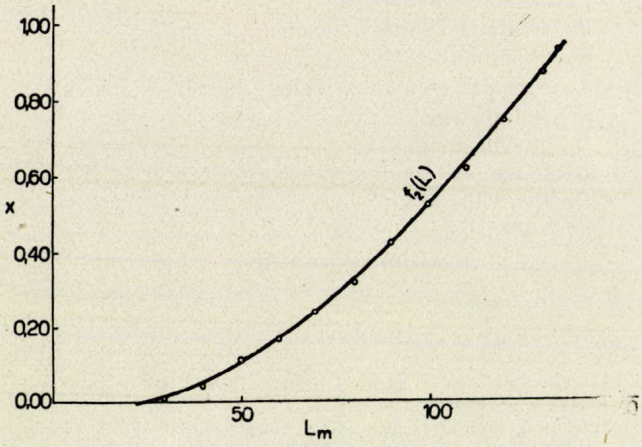
$$Q_r = Q - Q_{sz}$$

A fajhő-hőmérséklet (9), illetve a csőhossz és hőmérséklet összefüggéseket ismerve, az érzékelhető hőt minden nehézség nélkül megadhatjuk, mint a csőhossz függvényét. Mivel a

$$Q - Q_{sz}$$

különbség mindkét tagja csak a csőhossz függvénye, így egyszerű kivonással, a

$$Q_r = F_2(L) \text{ függés megalkotható.} \qquad (14$$



5. ábra.

A 100%-os konverzió esetén befogadott hőmennyiség — amit az adagolási sebességből és a moláris reakcióhőből kiszámíthatunk — legyen Q_R.

Így

$$x = \frac{Q_r}{Q_R} = f_2\,(L)$$

A fenti függvény deriváltját grafikusan megszerkesztve a

$$\frac{dx}{dL} = f_3\,(L)$$

is megadható.

Legnagyobb nehézséget a nyomás felírása jelenti. A csökkentett nyomáson dolgozó pirolíziscsőben a relatív nyomásváltozás 2—300%-ot tesz ki, tehát semmiféle átlagértéket sincs jogunk felvenni. Ezért a nyomásváltozás differenciális összefüggéséből kellett a nyomáslefutási görbét megalkotni.

A Fanning-Darcy összefüggés szerint

$$\frac{dH}{dL} = \frac{4\,f\,v^2}{2\,g\,d}$$

A v áramlási sebesség, valamint az f súrlódási tényező értéke pontról-pontra változik. Így közvetlen integrálással nem oldható meg a feladat. Hogy matematikailag könnyebben kezelhető összefüggést kapjunk, a sebességet az időegység alatti betáplálás, a csőátmérő és a ϱ sűrűség segítségével fejezve ki, valamint a $p = H\ \varrho\ 10^{-4}$ helyettesítéssel, és az állandókat egy K_4 konstansba fogva össze a

$$\frac{dp}{dL} = K_4 \frac{f}{\varrho\ p^2} \qquad (15)$$

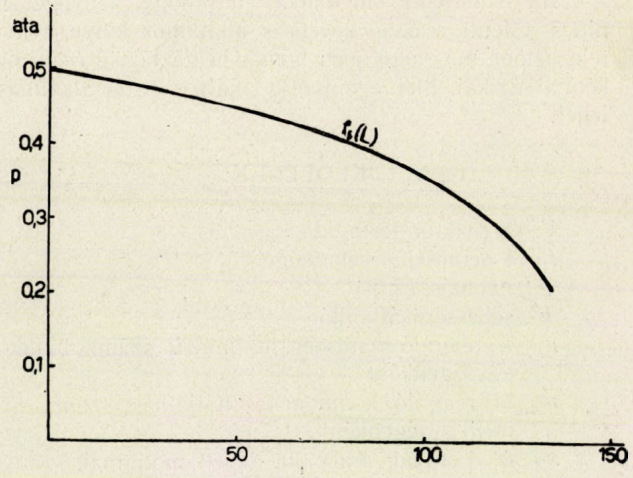
összefüggést kapjuk, ahol mind az f, mind a ϱ mind a p a csőhossz függvényei.

Az f súrlódási tényező a Re-szám függvénye, meghatározása a filmkoefficiensnél említett meggondolás szerint történik, így felvehetjük a $f = \Psi_1\,(L)$ függvényt.

A sűrűség az átlagos molekulasúly és így a konverzió — valamint a hőmérséklet és nyomás függvénye. A két előbbi és a csőhossz összefüggését már ismerjük, így a differenciális összefügésben csak a p és L változók szerepelnek. Célszerű átrendezés után az egyenletet integrálható alakra hozhatjuk, s mivel $L = O$ helyen az üzemnyomás ismeretes, a határok helyettesítése után a

$$p = f_4(L)$$

is megalkotható volt.

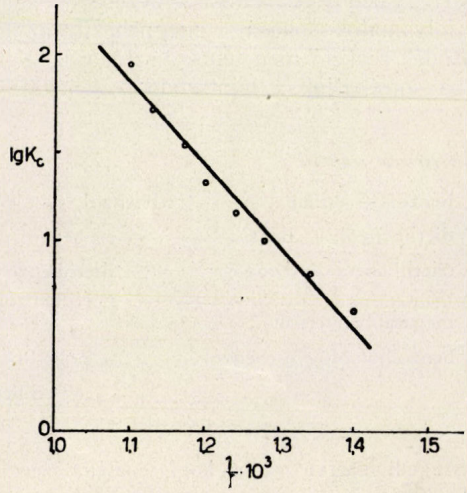


6. ábra.

Mint a fentiekből láthatjuk, a k kiszámításához most már valamennyi mennyiség rendelkezésünkre áll. Célszerűbb azonban a hőmérséklet és a k összefüggését keresnünk, ami a $T = f_1(L)$ ismeretében nem jelent nehézséget.

Hogy áttekinthetőbb eredményt kapjunk, a k technikai számításoknál szokásos dimenziójából a RT-vel való szorzás útján az elméleti kémiai fizikában jobban kezelhető sec^{-1} dimenzióra térünk át, és az lg k értéket a szokás szerint $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázoljuk.

A pontok igen jó közelítéssel egyenest határoznak meg, ezzel egyrészt a számítási metodika helyessége, másrészt a reakció sebesség meghatározó lépésének elsőrendűsége bizonyítást nyert. A hibák kiegyenlítési módszerrel való csökkentésével, mint a végeredményben láttuk, kielégítően pontos értékeket kaptunk. A számításba, mint első közelítésbe, nem vontuk bele a reakció reverzibilitását, tekintettel arra, hogy csökkentett nyomáson, a teoretikus konverzió közel 100%. Így első közelítésben az aktiválási energiára 19,8 Kcal értéket, a frekvencia faktorra $4{,}10^6$-on értéket kaptuk, ami katalitikus reakcióra reális érték.



7. ábra.

Az ismertetett metodika, minthogy lényegében nincs a fenti reakció speciális adataihoz kötve, feltételezhetően más nagyipari homogén gázfázisú reakciók kémiai fizikai, illetve műszaki analízisére is alkalmas lehet.

JELÖLÉSEK:

V a reaktor térfogata
F a betáplálás sebessége
p nyomás (atm)
k sebességi állandó
n_t a reagáló rendszer móljainak száma tömegegységenként
n_{Ao} a reagáló komponens móljainak száma tömegegységenként
x_A az A anyag reakcióba lépett móljainak száma
x moláris konverzió
ω a térfogatváltozást jellemző szorzó
ν_A a reagáló anyag együtthatója a stökiometrikus egyenletben
L a reaktorcső hossza
T abszolút hőmérséklet
h hőátadási filmkoefficiens
d csőátmérő
ΔT a csőfal és a reakcióelegy hőmérsékletének különbsége
H nyomásmagasság
ϱ a reagáló rendszer sűrűsége
Re Reynolds-szám
f csősúrlódási tényező
valamennyi m, kg, óra mól-rendszerben.

IRODALOM:

1. Loveless, L. W. J.: Ind. Chemist 325, 1949.
2. Kaszatkin: Osznovnie Processi.
3. Bamford, Dewar: Chem. Soc. London 1949, 2877. Ganz és Walters. J.: Am. Chem. Soc. 1941. *63* 3412.
4. Bosworth: Philos. Mag. *39*, 846.
5. Loveless: Trans J. Ch. Eng. London *27, 47,* 1949.
6. BIOS Final Rep. 185, 713, 1090, 1600, 1050, 1133. FIAT Final Rep. 145.
7. Hougen—Watson: Chem. Proc. Princ.
8. Wilson: Trans. Soc. London *24,* 77, 1946.
9. Karapetjánc: Kémiai termodinamika 1951.

Etilbenzol képződés vizsgálata*

ZÖLLNER GYULA, BÁLINT GYÖRGY ÉS MARTON JÓZSEF

Авторы изложили испытания по условиям жидкофазного этилирования бензола по Фридел-Крафтсу. По выводам, на состав алкилата имеет влияние не только скорость реакций первичного этилирования, а значительную роль играет и реакция переалкилирования. Состав образовавшейся производной определяется новым разделением диэтилбензола, полученного путем непосредственного алкилирования, кроме обычных реакционных условий. Выводы обосновываются на изучении изменения молекулярного числа хлорида алюминия — бензода, этилирования смеси бензола — диетилбензола, воздействия температуры, условия скорости в видения этилена. Теорию франциc а по процессу алкилирования в данных изученных условиях опыта, авторы не принимают за неопровержимую.

Etilbenzol előállítása benzol etilezésével — alumíniumkloridos katalizátor mellett, — jól ismert nagyipari reakció. A benzol etilezésénél lejátszódó kémiai folyamatok sokasága megnehezíti az etilbenzol képződés reakció menetének tisztázását. Két nagy csoportba sorolhatjuk a lejátszódó reakciókat:

Etilbenzolt termelő reakciók:

1. benzol + etilén ——→ etilbenzol
2. dietilbenzol + benzol ——→ etilbenzol
3. trietilbenzol + benzol ——→ dietilbenzol + + etilbenzol
4. magasabban etilált benzolhomológ + benzol ——→ polietilbenzol + + etilbenzol

Mellékreakciók:

5. benzol + etilén ——→ dietilbenzo
6. etilbenzol + etilén ——→ dietilbenzol
7. benzol + etilén ——→ trietilbenzol
8. etilbenzol + etilén ——→ trietilbenzol
9. dietilbenzol + etilén ——→ trietilbenzol
„ „ ——→ tetraetilbenzol
„ „ ——→ pentaetilbenzol
n. „ „ ——→ hexaetilbenzol

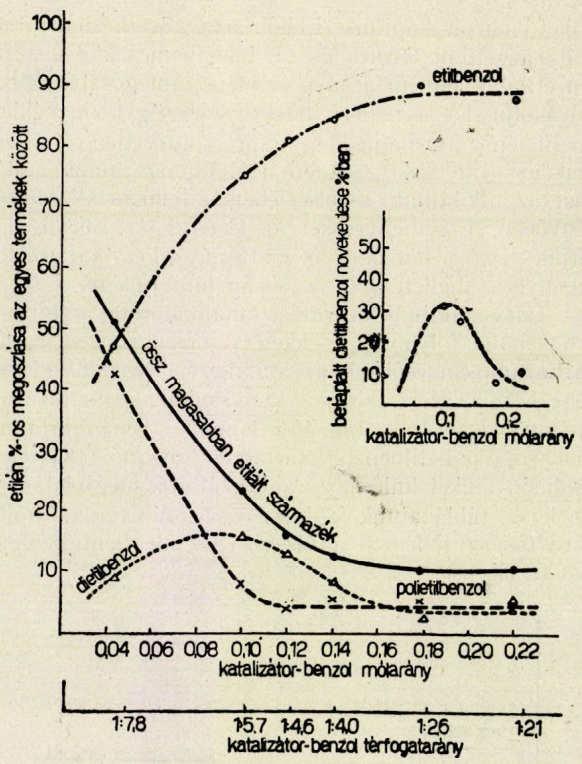
n+1 etilbenzol ——→ benzol + etilbenzol + + polietilbenzol

n+2 dietilbenzol ——→ benzol + etilbenzol + + dietilbenzol + polietilbenzol.

Irodalomból ismerjük Reid és Francis (1) megállapításait, akik a közreadott kísérleti munkák eredményei alapján az etilbenzol képződés menetét először csak az alkilálás figyelembevételével vizsgálták. Vizsgálataiknál megegyezőnek veszik a benzol → etilbenzol, benzol → dietilbenzol és a további reakciók sebességi állandóit. Ezen egyszerűsítéssel sem tudnak helytálló magyarázatot adni az etilálási reakció lefolyásáról, mert a benzol etilezési reakciója nem tisztázható, csak az etilezési reakciók vizsgálatával. Francis újabb (2) közleményében a szénhidrogén-fázisnak a katalizátorolajjal való szelektív extrakcióját is számba veszi. Magashőmérsékletű 100 C°-os alkilálásnál, ha az alkilálás csak a szénhidrogén-fázisban megy, és a belépő etilén a katalizátorolajjal nem érintkezik, — feltételezés szerint — a képződő etilbenzolt a katalizátorolaj részben kiextrahálja és megvédi a további etilálástól. Francis nem tárgyalja azt az esetet, mikor az

* Szegedi szerveskémia konferencián szept. 19-én tartott előadás.
Szerves Vegyipari Kutató Intézet.

etilén közvetlenül a katalizátorolajba lép be, tehát nem tárgyalja az ipari etiláló berendezésekben lejátszódó folyamatot. Továbbra is figyelmen kívül hagyja az átalkilezési reakciókat. (Pl. dietilbenzol + benzol → etilbenzol). Megállapításaiból ki kell emelni a következőket: először azt, hogy a benzol etilálási mechanizmusa függ a hőmérséklettől. Szerinte 100 C°-on már a szénhidrogén-fázisban megy a reakció. Másodszor a heterogén rendszerben végbemenő extrakció fizikai tényező, így pl. a diffúzió is megváltoztathatja a reakció képét. Az első következtetést kísérleteink nem igazolták. Kísérleteink ismertetésénél erre a kérdésre visszatérünk. A közvetlen etilezési reakciók mellett párhuzamosan dezalkilezési és átalkilezési reakciók is lejátszódnak. Megállapításaink szerint e reakciók döntő módon vesznek részt a végtermék összetételének kialakításában. Kísérleteinknél igyekeztünk közelebbről megvizsgálni az ipari alkilálásnál lejátszódó párhuzamos reakciók néhány törvényszerűségét. Megvizsgáltuk, hogy a reakció körülmények változása milyen befolyással van a végtermék összetételére. Méréseinkből arra következtetünk, hogy egyes tényezők változásának hatása független a méretaránytól, más tényezőknél a kapott összefüggések a dimenzió változással együtt változnak. E szétválasztásnak az alkiláló reaktorok méretezésénél van jelentősége.



1. ábra. Kísérletek katalizátor-benzol mólarány változtatással 60° C-on, 0,5 etilén-benzol mólaránnyal.

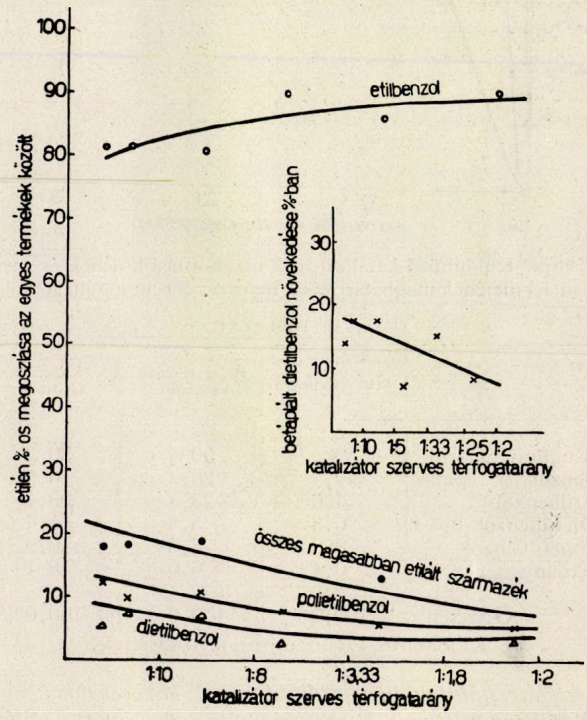
Vizsgálati eredményeink és következtetéseink

Az irodalomban leírt tapasztalatokkal egyezően észleltük, hogy az alumíniumklorid az oldatban jelenlévő termékekkel folyékony komplex vegyületet képez, mely az alkilátumnál nagyobb fajsúlyú és külön fázist alkot. E külön katalizátorolaj-fázis nélkül az alkilálás nem játszódik le. Kísérleti eredményeink ellentétben állanak Francis (2) megállapításaival, szerinte 100 C°-on a szénhidrogén réteg már elégséges mennyiségű alumíniumkloridot oldana ahhoz, hogy katalitikusan aktív legyen, így a reakció kizárólag a szénhidrogén rétegben játszódjék le. 100 C°-on végzett kísérleteinknél a benzol nem alkilálódott, ha nem biztosítottuk az etilén érintkezését a külön fázist képező katalizátorolajjal, akkor sem, ha egyébként a benzol katalizátorolajjal 100 C°-on telített volt. Tehát kísérletileg bizonyítottuk a heterogén fázis szükségességét.

(Fenti kísérletünknél az alkiláló oszlopba az etilént a katalizátorolaj-fázis felett közvetlenül benzolba vezettük. A benzol és katalizátor réteg között az oldási egyensúly beállásáról előzetesen forralással gondoskodtunk. Így végezve a kísérletet, benzol nem alkilálódott. Ha a katalizátorolaj nívóját a reakció szempontjából közömbös anyag, például Raschig-gyűrű bevitelével az etilén bevezetés nívója felé emeltük, az alkilezés egyébként teljesen azonos körülmények mellett ment végbe.)

Kísérleteink során megállapítottuk, hogy az alkilátum összetétele több paraméter változásának függvénye.

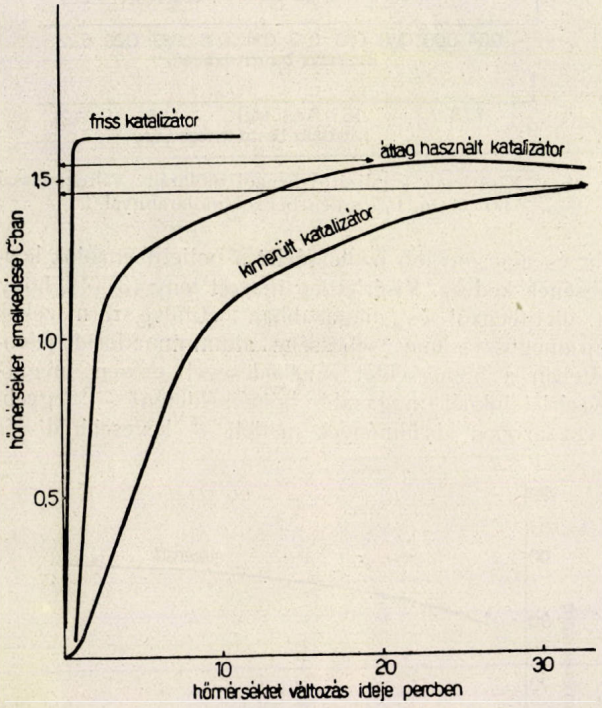
Alumíniumklorid-benzol mólarány változás: Kísérleti eredményeink szerint adott hőmérsékleten a katalizátor mennyisége, vagy adott katalizátor mennyiség mellett a reakció hőmérséklete lényegesen megváltoztatja az alkilátum összetételét. Kevés katalizátor és alacsonyabb hőmérséklet a polietilbenzolok képzésének kedvez. Kísérletileg igazolt tény (3) (4), hogy a dietilbenzol és magasabban etilált származékok újramegoszlásának sebessége alumíniumklorid jelenlétében a hőmérséklet emelkedésével erősen megnő. Kísérleteinknél magasabb hőmérsékleten — egyébként azonos körülmények mellett — kevesebb di- és



2. ábra. Kísérletek katalizátor-benzol mólarány változtatással 100° C-on 0,6 etilén-benzol mólaránnyal.

polietilbenzolt kaptunk. Ebből arra következtethetünk, hogy az etilált termék összetételét nemcsak a közvetlen etilálás, hanem az azt követő újramegoszlás is befolyásolja. De a redisztribuciós sebesség hőmérsékleti koefficiense is magasabb, mint a közvetlen etilezési reakcióé. Ellenkező esetben nem tapasztalnánk változást az alkilátum összetételében a hőmérséklet függvényében. Eredményeinket az 1. és 2. sz. ábrán mutatjuk be. A hőmérséklet hatását adott katalizátor mennyiség mellett a 7. sz. ábrán tüntetjük fel.

Tapasztalatunk szerint a katalizátorolaj aktivitása a használat folyamán csökken. E fáradási jelenséggel párhuzamosan csökken az átalkilezési reakciók sebessége is, a végtermékben felszaporodik a polietilbenzol mennyisége és a katalizátor komplex benzoltartalma csökken, polietilbenzol tartalma megnő. Kísérleti eredményeinket különböző katalizátorok megbontására az 1. sz. táblázatunk foglalja össze. A katalizátorolaj aktivitására jellemző a vízzel való megbontás ideje. (3. sz. ábra.)



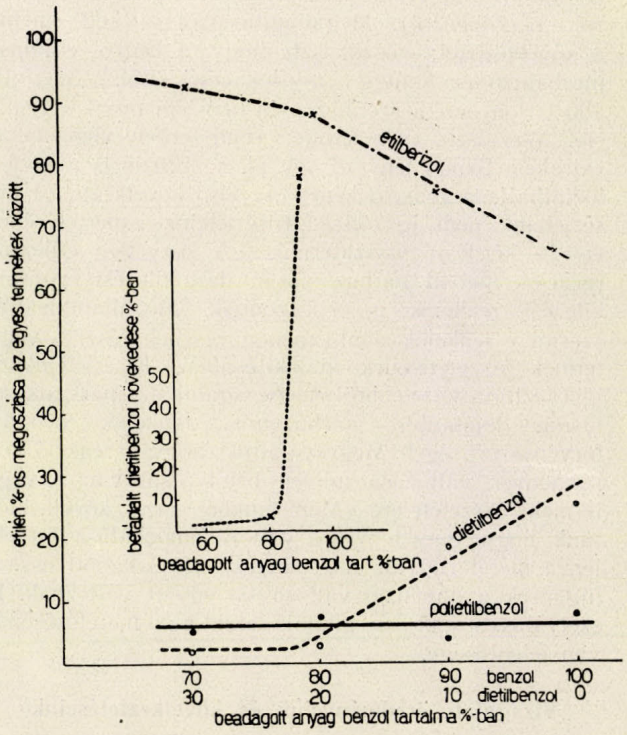
3. ábra. Különböző katalizátorok megbontási hőjének és megbontási idejének meghatározása. Bemérés 5 ccm katalizátorolaj.

1. sz. TÁBLÁZAT

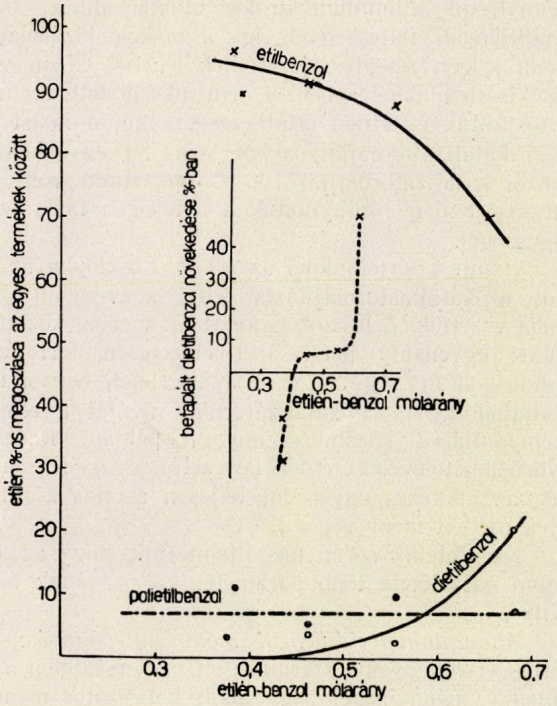
	Friss katalizátor	Átlag használt katalizátor	Kimerült katalizátor
Alumíniumklorid	30%	30%	30%
Benzol	49,4	26,2	16,5
Etilbenzol	4,6	23,4	23,1
Dietilbenzol	6,8	5,6	11,4
Polietilbenzol	8,8	8,8	10,9
Kátrány	0,4	6,0	8,1
Összesen	100,0%	100,0%	100,0%

Különböző katalizátorolajok összetétele.

Vizsgálatok benzol-dietilbenzol keverékekkel: Ha dietilbenzol-benzol keveréket etilálunk adott etilén-benzol mólarány mellett, a dietilbenzol koncentráció növelésével megnő a monoetilbenzolra hasznosított etilén mennyisége. Kísérleti eredményeinket a 4. sz. ábra mutatja be. Jól szemlélteti ábránk, hogy a dietilbenzol adagolás növekedésének arányában, milyen rohamosan csökken a képződött dietilbenzol mennyisége. Ha kb. 20%-nyi dietilbenzollal keverve adagoljuk a benzolt, dietilbenzol képződéssel — 0,6 etilén-benzol mólaránynál gyakorlatilag már nem kell számolni.

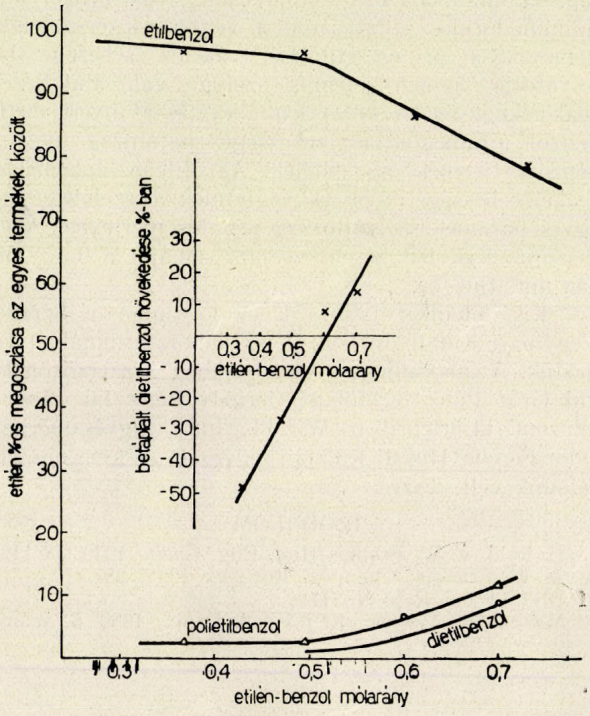


4. ábra. Kísérletek a beadagolt anyag összetételének változtatásával 60° C-on 0,57 etilén-benzol mólaránnyal, 160 ccm/h keverék adagolással.



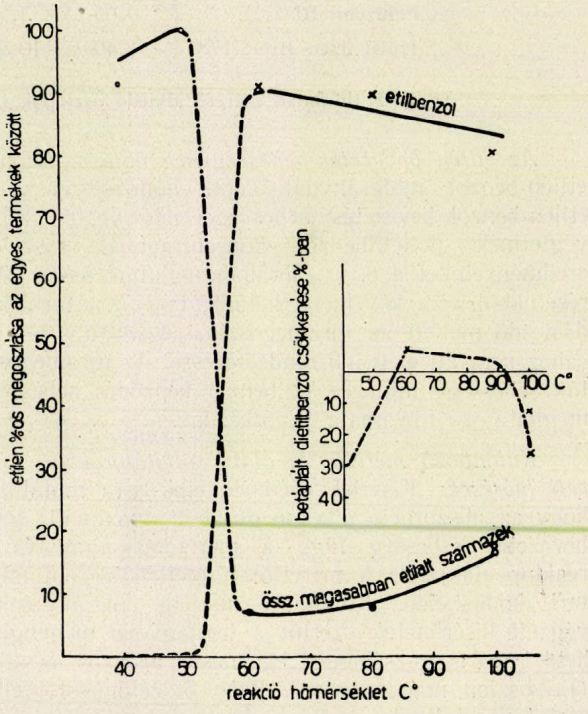
5. ábra. Kísérletek etilén-benzol mólarány változtatással 60° C-on, 160 ccm/h keverék adagolással.

Az újonnan képződő dietilbenzol újramegoszlás útján etilbenzol termelésre használódik fel. 5—6. ábránkon látható az is, hogy adott összetételű keverék etilálásánál, — alacsony etilén-benzol mólaránynál — a reakcióba vitt dietilbenzol mennyisége csökken. Elfogy a dietilbenzol egyik része, és ennek arányában monoetilbenzol képződik. Növelve az etilén-benzol mólarányt, elérünk egy olyan értékhez, midőn a reakcióba vitt dietilbenzolt változatlan mennyiségben találjuk meg a végtermékben. E mólarány felett az etilén jelentős részben polietilbenzolt termel. A hőmérséklet emelésével — a dietilbenzolra vonatkozó — egyensúlyi etilén-benzol mólarány emelkedik. (5., 6. sz. ábrák.)

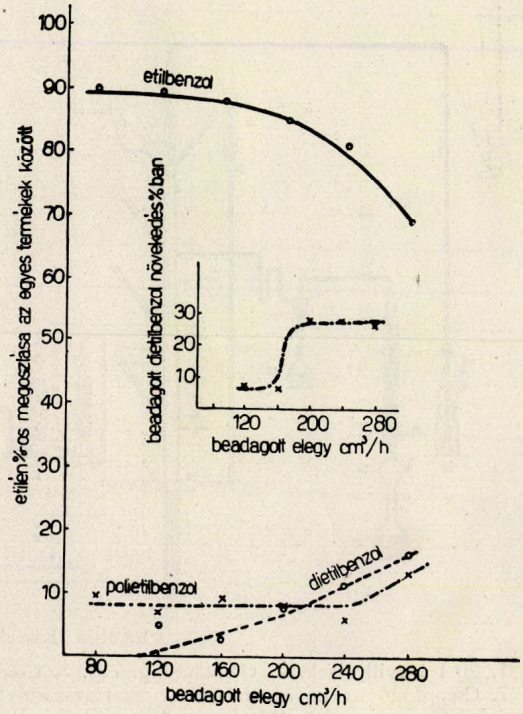


6. ábra. Kísérletek etilén-benzol mólarány változtatással forrponton.

Hőmérséklet hatása a reakcióra: Azonos katalizátor-benzol, valamint etilén-benzol mólarány mellett végzett folyamatos alkilezésnél alacsony hőmérsékleten az elnyelt etilén csaknem teljes egészében polietilbenzolok képzésére fordítódik. 50 C° felett ugrásszerű változást tapasztaltunk. A lereagált etilén legnagyobb része monoetilbenzolt termel. A hőmérséklet további emelése már csak jelentéktelen változást idéz elő. (7. sz. ábra.) Ezen kísérletekből következtetni lehet az etilálás és redisztribuciós sebesség hőmérsékleti koefficienseinek arányára. Úgy látszik, hogy a polietilbenzolok újramegoszlása — kísérleti körülményeink mellett — 50 C° alatt jóval lassabban megy, mint az alkilezési reakciók. Ezért az újramegoszlás nem csökkenti a polietilbenzolok mennyiségét. 60 C° felett a magasabban etilált termékek újramegoszlási sebessége annyira megnő az alkilálás sebességéhez viszonyítva, hogy komoly polietilbenzol képződéssel nem kell számolni. E következtetéssel nem tudjuk azonban megmagyarázni az 50—60 C° között fellépő ugrásszerű változást. Ha szakaszos üzemi kísérletnél vizsgáljuk a hőmérséklet hatását, nem kapunk ugrásszerű változást. Az etilálási és újramegoszlási reakciók sebességének hőmérsékleti együtthatói alapján az ugrásszerű változás okát egyelőre nem tudjuk megmagyarázni. Erre a jelenségre a magyarázatot talán a diffúziós és extrakciós viszonyok pontosabb tanulmányozása fogja megadni.



7. ábra. Kísérletek reakció hőfok változtatással, 0,4 etilén-benzol mólaránnyal, 160 ccm/h keverék adagolással.



8. ábra. Kísérletek labor reaktor kapacitásának kihasználására 60° C-on, 0,52 etilén-benzol mólaránnyal.

2. sz. TÁBLÁZAT

Kísérleti készülék	Átmérő m-ben	Magasság m-ben	Legnagyobb megengedhető lineáris etilén sebesség	Átmérő-magasság arány	Lineáris sebesség arányok	Magasság arányok
Laboratóriumi	0,034	1,20	0,37	1:38	1	1
Félüzemi I-es	0,05	1,30	0,43	1:26	1:1,16	1:1,09
Félüzemi II-es	0,05	2,25	0,69	1:45	1:1,87	1:1,88
Félüzemi III-as	0,05	3,25	1,92	1:65	1:5,23	1:2,70
Hülsi üzem BIOS 1781	1,40	10,50	3,25	1:7,5	1:8,85	1:8,75

Különböző méretű alkiláló oszlopok összehasonlítása

Az etilén bevezetés sebességének hatása: Azonos etilén-benzol mólaránynál adott hőmérsékleten az etilén-benzol bevezetési sebességét növelve, megnő a végtermék polietilbenzol koncentrációja. Kísérleti eredményeinket a 8. sz. ábrában foglaljuk össze. Méréseinkből arra következtethetünk, hogy kis tartózkodási idő mellett az újramegoszlási egyensúly beállásához nem áll elég idő rendelkezésre. Az újramegoszlás sebessége mint az etilbenzol képződés sebességmeghatározó folyamata jelentkezik.

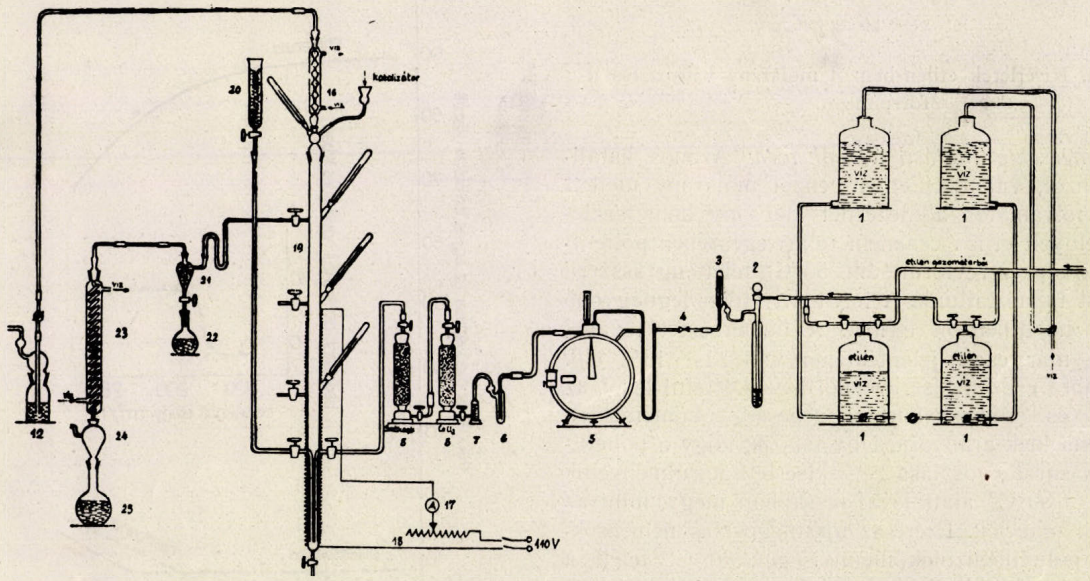
Különböző méretű és alakú alkilátorokban végzett mérések: Kísérleti eredményeink arra mutatnak, hogy az abszorpció által megszabott maximális gázbevezetési sebesség függ a méretnagyságtól és a reaktor alakjától. A mérettől független az optimális tartózkodási idő. Különböző méretű alkilátorokban végzett kísérleteink szerint a legnagyobb megengedhető lineáris gázsebesség egyenesen arányos az alkiláló oszlop magasságával. Ezen összefüggéstől eltérést tapasztaltunk egyik kísérleti berendezésünkben, melynél a keresztmetszet : magassági arány igen nagy volt. Kísérleti eredményeinket a 2. sz. táblázat tartalmazza.

Összefoglalás: Összegezve kísérleti úton nyert tapasztalatainkat, megállapíthatjuk, hogy benzol alumíniumkloridos etilálásánál a végtermék összetételét nemcsak a primer etilálási reakciók sebesége befolyásolja, hanem jelentős szerepe van átalkilezési reakcióknak is. A közvetlen alkilálással nyert dietilbenzol újramegoszlási sebessége határozza meg a képződő termék összetételét. Az etilbenzol képződés reakciósebességét és a végtermék összetételét az egyes paraméterek változása jelentős mértékben befolyásolja. Kísérleti berendezésünk sémáját a 9. sz. ábrán mutatjuk be.

Kísérleteinket 1950—51. év folyamán a Szerves Vegyipari Kutató Intézet II. sz. laboratóriumában végeztük. A laboratóriumi kísérletekben a szerzőkön kívül Gróz Péter technikus, Gergely Péter laboráns, a félüzemi kísérletekben Wurdits Imre vegyészmérnök, Ódor Ferenc, Huszti Kálmán művezető és több munkatársunk vett részt.

IRODALOM:

1. E. Reid, A. W. Francis: Ind. Eng. Chem. 1946. *38* 1194.
2. A. W. Francis: Chemical Reviews 1948. 257.
3. BIOS Final Rep. No 1781.
4. Marton J.: Magyar Kémikusok Lapja, 1950. 6. szám.



9. ábra. Kísérleti berendezésünk sémája.

1. 20 l Devillpalack. 2. Gázsebességmérő. 3. Cseppfogó. 4. Tűszelep. 5. Gázóra 5 l/ford. 6. Buborékszámláló. 7. Cseppfogó üveggyapottal töltve. 8. Gázszárító torony. 12. Gázmosó. 16. Golyóshűtő 50 cm h. 17 Ampermérő 0—5 amp. 18. 100 ohm szabályozó ellenállás. 19. Folyamatos alkiláló oszlop üvegből elektromos fűtéssel, hőmérőkkel. 20. Adagoló üvegből. 21. Szeparátor. 22. Szedőlombik 250 ccm-es. 23. Folyadékhűtő 30 cm h. 24. Légzőfeltét. 25. Szedőlombik 2 l-es.

Az ásványolajbitumen

ZAKAR PÁL

A magyar nyersolaj-termelés örvendetes nagyméretű fejlődése következtében rövidesen új helyzet fog előállni a nyersolajból kitermelt bitumen-kérdésben. Eddig a hazai finomítványokból előállított bitumen nem fedezte az út-, mély-, és magasépítés, valamint vegyipar bitumen-szükségletét és a hazai bitumen minőségileg is alatta maradt a külföldi termékeknek.

Új nyersolajmezők feltárása és az itt feltárt nyersolajok feldolgozására rövid időn belül megépülő új finomító üzembehelyezése lényegesen megváltoztatja a helyzetet és a jelenlegi igényeket erősen felülmúló mennyiségben, jó minőségű bitumen fog rendelkezésre állni.

Tekintettel arra, hogy a bitumen exportja szállítástechnikai kérdések miatt korlátozott, a nagymennyiségű új bitumen felhasználása fontos népgazdasági érdek. Az ezzel kapcsolatban felmerült problémák tisztázására 1953. első félévében a Magyar Kémikusok Egyesülete az érdekelt egyesületekkel és hatóságokkal együttműködve, bitumen-ankétot kíván rendezni. Az ankét előkészítéseképpen a Magyar Kémikusok Lapjában ezzel a kérdéssel foglalkozó cikksorozatot fogunk közölni, melynek első cikkét a bitumen gyártásáról és vizsgálatáról az alábbiakban közöljük.

Значительное внимание уделяется вопросам переработки и использования новой венгерской нефти исходящей из месторождения Надьленделн и которую характеризует большое содержание битума. Качество битума зависит в первой очереди от метода переработки. Излагаем данные и свойства получения дестилационного, продувного, крекинг и селективного битума Опубликованные методы испытаний по результатам не удовлетворяют вопросам объяснения качества битума — имея в виду специальный состав венгерской битум содержащей нефти. Является необходимым лучше организовать содействие битум переработающих. испытающих и в области применения работающих трудящихся.

Az ásványolajipar kialakulása előtt már ismerték és a legkülönbözőbb célokra felhasználták az ásványolajbitument. A nyersolaj rendszeres ipari feldolgozásával egyidejűen nagy mértékben megnövekedett a rendelkezésre álló bitumen mennyisége, de ezzel együtt bővült ipari alkalmazásának területe is. Így ma a közismert és a legnagyobb mennyiségeket fogyasztó útépítési, szigetelési és tetőfedési felhasználáson túlmenően a bitumen a kábel, gumi, lakk és a vegyipar számos más területén is előnyösen alkalmazható nyersanyag.

Hazai viszonylatban ennek ellenére még a szakmához közelállók egy része is úgy kezelte a bitument, mint a nyersolaj feldolgozásának egyik melléktermékét, ill. maradékát. Ez részben azzal magyarázható, hogy a lispei olajok csak kis mennyiségű (4—5%) bitument tartalmaznak és különösen útépítési szempontból ez sem nevezhető a legkedvezőbb anyagnak. Ez a helyzet azonban lényegesen megváltozott az új olajmezők feltárása után, elsősorban a *nagylengyeli nyersolaj* feldolgozásának kérdésével kapcsolatban. A jövőben Magyarországnak is lesz nagy mennyiségű bitument tartalmazó nyersolaja. Az ebből nyerhető bitumen már nehezen nevezhető melléktermléknek, mert a nyersolaj nagyobb részét alkotja. A kialakuló új helyzet szükségessé teszi tehát, hogy a bitumengyártás kérdéseivel az eddigieknél sokkal behatóbban foglalkoznunk.

Ez alkalommal a legszükségesebb általános áttekintés mellett elsősorban az ásványolajbitumen különböző *előállítási módjait* és a legegyszerűbb iparilag is rendszeresen alkalmazott *vizsgálati módszereket* kívánjuk ismertetni.

Elnevezés

Az irodalomban és a gyakorlatban kezdettől fogva és még ma is világszerte felváltva használják a bitumen, ásványolajbitumen, aszfalt, goudron, pirobitumen stb. elnevezést. Anélkül, hogy ismertetnénk az egyes megjelölések helyes használatára vonatkozó különböző meghatározásokat és javaslatokat, a hazai gyakorlatban alkalmazott megnevezéseket használjuk. Eszerint az aszfalt és bitumen elnevezést kizárólag a természetben található és az ásványolajból előállított termékekre korlátozzuk. A fa, barnaszén és kőszénkátrány lepárlási maradékait sem aszfalt, sem bitumen elnevezéssel nem illethetjük. Ezeket általában kátrányszurkoknak nevezzük.

Ásványolajbitumennek feketétől sötétbarna színárnyalatig terjedő, kemény vagy félkemény, kötőképes anyagot nevezünk, mely lényegében szénhidrogénekből áll és hevítés alkalmával fokozatosan meglágyul, majd megfolyósodik. Ez az anyag a természetben kemény vagy lágy, képlékeny állapotban található vagy pedig a nyersolaj feldolgozásakor nyerjük. Idetartoznak továbbá az egyes bitumenek kombinációi egymással, ásványolajjal, vagy pedig ásványszármazékokkal.

A természetben található ásványolajbitumeneket *természetes aszfaltoknak* nevezzük. Ezek rendszerint több-kevesebb vízzel és ásványi kísérőanyaggal a legtöbbször a föld felszínén találhatók. A természetes aszfaltok ásványi anyagától mentes, oldószerekkel kioldható szénhidrogéneket bitumennek hívjuk, ezért használatos a természetes bitumen megjelölés is. Minden esetben *aszfaltoknak* nevezzük azonban a bitumennek ásványi anyagokkal készült mesterséges keverékeit. A fenti felosztás csak a felhasználási technológiára vonatkozik és nem érinti az analitikában használt aszfalt elnevezéseket (kemény és lágy aszfalt, aszfaltén stb.).

Feldolgozás

A *természetes bitumeneket* felhasználás előtt kb. 150 C°-ra történő felmelegítéssel víztelenítik, majd pedig a nagyobb szilárd részeket szűréssel, illetve ülepítéssel távolítják el. Egyes esetekben a bitument az

ásványi anyagtól oldószer segítségével különítik el, melyet később desztillációval nyernek vissza vagy szódaoldattal főzik ki.

A szükségletek kielégítésére megindult aszfalttermelés később az elsősorban a gépjárműközlekedés kialakulásával kapcsolatos nagyarányú útépítési igényeket már nem tudta kielégíteni. A fokozott kereslet biztosítására rendelkezésre állt *a nyersolaj feldolgozása útján nyerhető bitumen.* Ma már ez úton fedezik a bitumenigények túlnyomó részét.

Minden nyersolaj különböző szénhidrogének elegye, melyekben kis molekulasúlyú egyszerű szénhidrogénektől kezdve a bonyolult szerkezetű molekulákig mind megtalálhatók. Ennek megfelelően az előforduló nyersolajok az alkotó szénhidrogének típusaiban és azok arányában egyaránt nagyon különbözőek. A fenti körülmények ellenére a gyakorlatban általában három fő típust különböztetünk meg:

a) parafin bázisú,
b) kevert (intermedier) bázisú,
c) naftén vagy aszfaltbázisú olajat.

A nyersolaj feldolgozása során először is desztillációval eltávolítják a könnyebb párlatokat: a benzint, a petróleumot és a gázolajat. A visszamaradt rész tartalmazza a nyersolaj magasabb forrpontú összetevőit, ezek között a nyersolaj minőségétől függő, különböző mennyiségű és minőségű bitument.

Természetes, hogy a nagy mennyiségű, jóminőségű bitument tartalmazó nyersolajok a legelőnyösebbek bitumen gyártására. Itt említjük meg, hogy pl. a kezdetben bitumengyártásra legalkalmasabbnak tartott *mexikói nyersolajból* 55% keményebb vagy 80% lágyabb bitumen állítható elő a desztilláció mértékétől függően.

Ettől teljesen független kérdés, hogy egy ország egyéb ásványolajtermékkel való ellátására az elsősorban bitumengyártásra alkalmas nyersolajok nem nyújtanak kellő megoldást. Ugyanígy a motorhajtó és kenőanyag ellátás szempontjából kedvező összetételű nyersolajok kedvezőtlenek lehetnek mennyiségileg és minőségileg a bitumenszükséglet kielégítésére. Hazai szempontból az utóbbi eset vonatkozik a lispei, míg az előző a nagylengyeli nyersolajra. Itt jegyezzük meg még, hogy a bitumengyártásra egyébként alkalmas nyersolajokkal bővelkedő országokban a nyersolajoknak aránylag kisebb részét használják fel bitumengyártásra a korlátozott alkalmazási lehetőségek miatt. A nyersolajok nagyobb részét ilyen esetekben mint fűtőolajat értékesítik, továbbá hőbontási eljárásoknak vetik alá.

A bitumen előállítása

A bitumen minősége elsősorban a nyersolaj természetétől és az előállításánál alkalmazott módszertől függ. Ebből következik, hogy a bitumen minőségi kérdéseinek megvizsgálásához és kellő kiértékeléséhez elengedhetetlenül szükséges a nyersolajok minőségi kérdésein kívül a feldolgozásának és az egyes bitumenek előállításának szempontjait ismerni.

Az ásványolajbitumen különböző fajtái az előállításuknál alkalmazott módszertől nyerték elnevezésüket. Ezek:

1. desztillációs bitumen,
2. fuvatott bitumen,
3. hőbontásos (krakkolt) bitumen,
4. oldószeres bitumen.

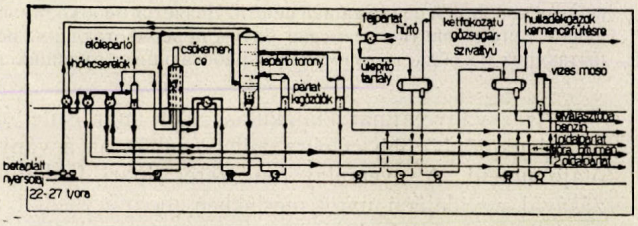
1, Desztillációs bitumen

A nyersolaj feldolgozásánál a könnyebben illó szénhidrogén-párlatok eltávolítása után kapott maradék (pakura) szükség szerinti továbbdesztillációjával nyert bitument *közvetlenül előállított* vagy *desztillációs bitumennek* nevezzük.

Különböző típusú csőkazán desztillációs üzemeket alkalmaznak a lepárlásra. Ezeket atmoszférikus, vákuum lepárló és az előző kettő kombinációjából álló üzemekre csoportosíthatjuk. A berendezés megválasztása a feldolgozandó nyersanyagtól függ.

A nyersolajdesztilláció üzemi kivitelezésére vonatkozó kérdéseket lapunk már több ízben tárgyalta, így a részletkérdések tekintetében ezekre hivatkozunk.*

A következőkben ismertetünk egy *bitumenelőállító üzemet,* mely az általában jelenleg Magyarországon is használatos üzemektől annyiban tér el, hogy nagy bitumentartalmú nyersolaj feldolgozására készült.



1. ábra. Bitumengyár folyamatábrája

Az üzem folyamatábráját az 1. sz. ábra mutatja. Nyersanyaga kb. 50% bitumentartalmú nyersolaj, mely csak kevés alacsony forrpontú alkatrészt tartalmaz. Nyersolajfeldolgozási kapacitása 660 m³/nap. A nyersolajat 13 000 m³-es tartályokból szívatva hőkicserélő-rendszerben először a frakcionáló torony magasabb párlataival, majd a torony aljáról eltávolított forró bitumennel előmelegítik. Az így előmelegített nyersolajat függőleges lehajtó edénybe — előlepárlóba — nyomják, hol a vizet és a könnyebb párlatokat eltávolítják. A lehajtó tetején távozó fejpárlatot közvetlenül a frakcionáló toronyba vezetik, míg a víztelenített nyersanyagot újabb hőkicserélőn át kb. 280 C°-ra felmelegítve, a vertikális csőkemencébe juttatják. 360 C°-ra melegítve jut be ezután az anyag a frakcionáló toronyba. Az itt alkalmazott csökkentett nyomás és gőz alkalmazásával a fenéktermékként nyert bitumen mentes szabad elemi széntől és 99,5%-ban oldható szerves oldószerben. Általában 60—70-es és 200—300-as penetrációs értékű bitument állítanak így elő.

A lepárlás útján közvetlenül nyert desztillációs bitumeneket elsősorban *útépítésnél* alkalmazzák. A bitumen minősége nagy mértékben függ az üzemi körül-

* Vajta László. Magyar Kémikusok Lapja. VI. 9. 1951. Aixinger István. Magyar Kémikusok Lapja. VI. 41. 1951

mények pontos betartásától. Így pl. míg valamely 35—41 C° lágyuláspontú, 180—220 penetrációs értékű bitumen előállításához 300 C°-nál valamivel magasabb hőmérséklet szükséges, addig 80—90 C° lágyuláspontú, 5—15 penetrációs értékű kemény bitumen előállításához kb. 440 C° hőmérséklet kell (ugyanolyan vákuum mellett). Mint tehát látható, a bitumen minősége elsősorban az alkalmazott hőfoktól függ. Természetesen az alkalmazott vákuum növelése mellett ugyanolyan hőmérsékletet tartva, ugyancsak módunk van a bitumen minőségének változtatására.

Keményebb (80—90 C° lágyuláspontú) bitumenek előállításakor a hőfok növelésének a krakkolódás (hőbomlás) jelensége szab határt, amely egyben a bitumen tulajdonságait is rontja. Ennek elkerülése végett ugyanazon hőfoknál vagy nagyobb vákuumot alkalmazunk, vagy pedig az ú. n „vivőanyagos" desztillációt, amikor a magasabb párlatok kinyerésére leárolt gázolajat a lepárlandó maradékkal keverve, azért desztilláljuk újra, hogy a gázolaj gőzök a magasabb forrpontú olajok gőzeit is magukkal vigyék.

A nagy vákuum alkalmazásakor kapott bitumeneket, melyek kemények, sötét vagy fekete színűek, elsősorban a *lakkiparban* használják fel.

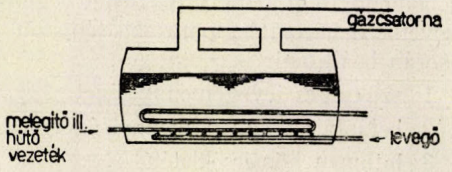
2, Fuvatott bitumen

A bitumen felhasználási lehetőségeit nagy mértékben növelhetjük levegővel történő oxidációval. Ez az ú. n. *fuvatott bitumen.* Míg az előzőekben ismertetett desztillációs bitumen a kiindulási nyersolaj bitumen összetevőit gyakorlatilag változatlan formában tartalmazza, addig a fuvatott bitumen már összetételében és tulajdonságaiban is eltérést mutat.

A legtöbb olaj és bitumenes maradék erősen érzékeny az oxidációra. Fuvatás alkalmával desztillációnál közvetlenül nyert bitumeneken 220—260 C° körüli hőmérsékleten levegőt fuvatnak át, s eközben a bitumen lágyuláspontja fokozatosan nagyobb lesz. A fuvatott bitumen elasztikusabb és egyéb tulajdonságaiban is általában javulás észlelhető, bár ez nem feltétlenül vonatkozik minden esetre. A fuvatás alatt összetett és áttekinthetetlen változások következnek be, de az első észlelhető hatás minden esetre a szénhidrogének részleges oxidációja. Innen származik, hogy a fuvatott bitument kezdetben *oxidált bitumennek* nevezték. Ez a megjelölés alapjában véve helyes, az elnevezés azonban zavarokra vezethet, mert az oxidált kifejezést a gyakorlatban úgy értelmezik, hogy a termék lényegesebb mennyiségű oxigént vesz fel a fuvatási művelet alatt, holott itt nem ez történik. A fuvatás körüli jelenlegi ismereteinket abban összegezhetjük, hogy az oxigén a bitumen összetett szénhidrogénjeivel érintkezve, a hidrogén egy részével vizet alkot, mely azután a rendszerből, mint vízgőz, távozik. A visszamaradó bitumen hidrogéntartalma csökken és ennek következtében telítetlenebb lesz, mint a kiindulási anyag. Az ilyen telítetlen molekulák azután másokkal még összetettebb molekulákat alkotnak. Végeredményben tehát a fuvatott anyag hidrogéntartalma csökken az eljárás alatt és csak jelentéktelen mennyiségű oxigén kötődik meg.

Bár a fuvatási eljárás elvileg egyszerű, mégis igen gondos ellenőrzést kíván, különösen, ha nagy mennyiségekkel dolgozunk. Az oxidációkor ugyanis nagymennyiségű *hő szabadul fel,* ami a szükséges ellenőrzés és szabályozás hiányában az anyag meggyulladására vezethet.

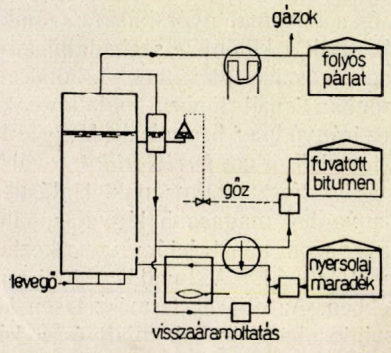
A bitumen oxidálására különböző típusú készülékek használatosak: ezek részben *szakaszos,* részben *folyamatos* kivitelűek, eltérnek ezenkívül más részletkérdések tekintetében is, így pl. a levegő beadagolásának kivitelezésében. A kezdeti próbálkozások után az első ipari bitumenfuvatások során aránylag kisebb mennyiségű, 4—10 000 l anyagot dolgoztak fel. Az első eljárásoknál a 2. sz. ábrán látható fekvő kazános szakaszos fuvatórendszert alkalmazták. A levegőt a kazán alján elhelyezett lyukasztott csövön keresztül nyomták át a felmelegített bitumenen. Az első időkben a különböző körülmények miatt 20—60 óra volt szükséges ennyi anyag fuvatásához. Az előállított termékek sem feleltek meg teljes mértékben az igényeknek. Elsősorban természetes aszfalttal keverve tudták előnyösen alkalmazni, mert így jobb adhéziós tulajdonságú és nagyobb duktilitású anyagot kaptak. Később a fekvő kazánok helyett álló kazánokat alkalmaztak lényegében hasonló munkamenettel. A kazánokból az anyagot a fuvatás befejeztével leengedték és utána újratöltötték a következő menethez.



2. ábra. Fekvőkazános bitumen-fuvató

Előnyös minőségű termék elérésére a jelenlegi üzemi gyakorlatban már a desztillációt is előre meghatározott, rendszerint *lágyabb konzisztenciájú* (lágyuláspont és penetráció) termék nyeréséig folytatják. Ezt az anyagot 20 000—80 000 l kapacitású álló, folyamatosan működő fuvatókban dolgozzák fel. A fuvatásnál felhasznált levegő mennyisége 0,5—1,5 m³/perc tonnánként. Nagyfelületű fuvató berendezést használnak, mely jó érintkezést biztosít a levegő és a felmelegített anyag között, így a korábbi nagy fuvatási idő 5—7 órára csökkent.

A 3. sz. ábra korszerű folyamatos bitumenfuvató üzem folyamatábráját mutatja be. A fuvatáshoz használt bitumen folyékony állapotban melegen tartott, szigetelt tartályból, hőkicserélőn keresztül melegítőbe kerül. Megindításkor az első anyagmennyiséget elő kell melegíteni, kivéve természetesen azt az egyébként gyakori körülményt, mikor a kezelendő anyag elég melegen érkezik a finomító más részéből.



3. ábra. A bitumenfuvató folyamatábrája

A fuvatás megindulásakor az oxidáció során nagyobb hőmennyiség szabadul fel és ezért később az anyag már csak kisebb melegítést vagy esetleg hűtést kíván. A melegített anyagot a függőleges *fuvató toronyba* nyomják. A betáplált, folyékony állapotban lévő bitumenen keresztül a torony alján elhelyezett számos bevezetőn át levegőt fuvatnak. A torony nagyobbik része megtelik a folyékony bitumennel, míg a torony felső részében levő nívószabályozó által tartott színvonalat el nem éri. A nívószabályozón keresztül távozik a fuvatott anyag az üzemből. Az ábrán is látható módon a fuvatóhoz kapcsolódó vezetékrendszer segítségével megvan a lehetősége annak, hogy a távozó terméket, ha szükséges, részben vagy egészben visszavezessük a rendszerbe.

A fuvatott anyag tulajdonságaiban az eljárás során bekövetkező változásokat az időnként vett minták lágyulás!-pont, illetőleg penetrációs értékek alapján ellenőrzik. A folyamat szabályozása és a kívánalmaknak megfelelő beállítása érdekében a fuvatásnál először is a szükséges *bitumen-levegő arányt* kell megállapítani, továbbá a kívánalmaknak megfelelően kell szabályozni a *hőmérsékletet.* A hőmérséklet részben az oxidáció mértékétől, részben pedig a melegítő által igényelt hőmennyiségtől függ. Így tehát végeredményben a következő három legfontosabb tényezőt kell az eljárás során beállítani:

1. szükséges levegőmennyiséget,
2. betáplált bitumen mennyiségét,
3. bitumen hőmérsékletét.

Fentiekhez számíthatjuk még *a levegő és a bitumen érintkezésének* idejét is, ami ugyancsak alapvető fontosságú. Ezzel összefüggésben nyilvánvaló követelmény, hogy a levegő a bitumennel olyan erőteljesen érintkezzék, amennyire ez csak lehetséges és így az eljárás során az oxigén mindig azonos beható érintkezésbe kerüljön az oxidálandó szénhidrogénekkel.

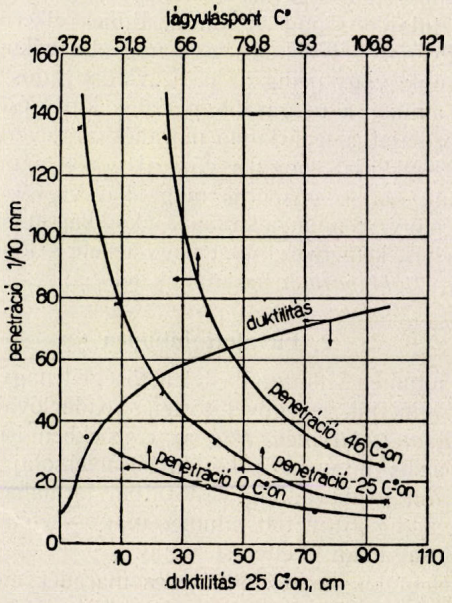
A fuvató rendszerből távozó gázok főtömege elsősorban a levegőből származó *nitrogén,* továbbá kevés könnyű, a fuvatás során eltávolított *olajpárlat* és az oxidációs reakcióból származó *vízgőz.* A távozó gázok lecsapó rendszeren keresztül távoznak a szabadba.

A fuvatáshoz használt levegőt vagy fuvatják, vagy pedig szívatják a kazánon keresztül. Ez utóbbi módszer növeli a könnyű termékekben mutatkozó veszteséget és bizonyos maradékoknál, különösen azoknál, melyek nem aszfaltbázisú nyersolajból származnak, magas lobbanáspontú, fényes és jobban homogenizált bitument szolgáltat.

A fuvatásnál *katalizátort* általában nem használnak. Kezdetben a bitumen elasztikus tulajdonságainak növelésére és a folyamat gyorsítására számtalan katalizátort ajánlottak a különféle szabadalmak, ezek használatát azonban szükségtelennek találták. Az újabb időkben azonban ismét többen foglalkoznak alkalmazásával és ez irányú ipari berendezkedés is történt. Fémkloridokat, így elsősorban *ferrikloridot,* továbbá foszforpentoxidot és foszfort alkalmaznak. Hatásukra azonos kiindulási anyagból magasabb lágyuláspontú anyagot kapnak, ugyanazon penetrációra vonatkoztatva, mint a szokásos eljárással. A fuvatási idő is megrövidül egyes esetekben. Az eljárás természetesen költséges a vele kapcsolatos beruházások miatt és a kész termékekben is jelentkezhetnek káros hatások.

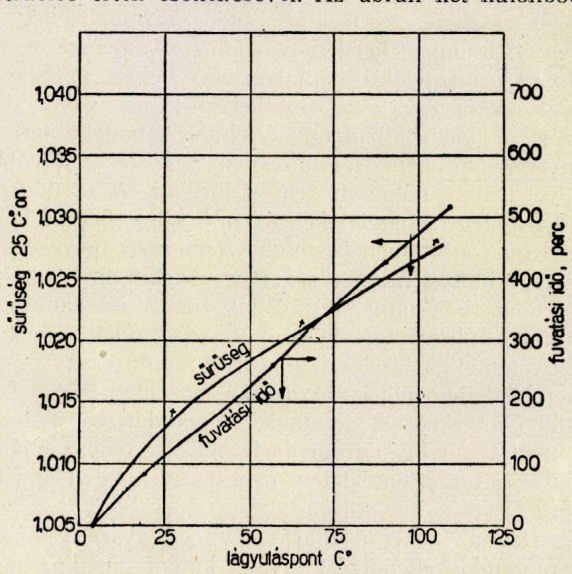
A bitumen lágyuláspontja a fuvatásnál emelkedik, anélkül azonban, hogy a penetrációs és a töréspont értékek ugyanolyan mértékben romlanának, mint a desztillációs bitumennél, így tehát előnyös tulajdonságait alacsonyabb hőmérsékleten is megtartja.

A kiindulási nyersanyag és a munkakörülmények megválasztásával fuvatással egyforma lágyuláspontú, azonban különböző penetráció értékű bitumeneket állíthatunk elő. Így kaphatunk 85/25 és 85/40-es bitumeneket, ami azt jelenti, hogy mindegyiknek 85 C° a lágyuláspontja, azonban penetrációs értékük különböző, 25, ill. 40. Töréspontjuk is különböző, —10, ill. —20 C°.



4. ábra. A bitumen tulajdonságainak változása fuvatással

A fuvatásnál a bitumen egyes tulajdonságaiban bekövetkező változásokat szemlélteti a 4. sz. ábra. A kiindulási anyag, mely kb. 500 penetrációs értékű volt, az ábrán látható nagy mértékben változtatja kezdetben a penetrációját, a lágyuláspont emelkedésével, A lágyulási pont később csak keveset növekszik a penetrációs érték csökenésével. Az ábrán két különböző



5. ábra. Fuvatási idő és a bitumen sűrűségének összefüggése

hőfokon mért penetráció változása, továbbá a duktilitás változása látható a penetráció változásával szemben. A fuvatott bitumen duktilitása kezdetben kisebb mértékben, majd gyorsabban csökken. Az 5. sz. ábra ugyanezen fuvatott bitumen lágyuláspontja és a fuvatási idő közötti összefüggést mutatja be függőleges toronyban tonnánként 0,61 m³/perc levegőmennyiség fuvatása mellett. A sűrűség érték a lágyuláspontal egyenes arányban nő a kezdeti gyorsabb növekedés után.

Más kiindulási nyersanyagok fuvatásánál hasonló görbéket kapunk, bár azok helyzete változik, irányzatuk lényegében megegyezik az ábrán feltüntetett görbével. Azonos nyersolajból kiindulva, azt tapasztaljuk, hogy minél nagyobb mértékben ledesztillált maradékot fúvatunk, annál kisebb lesz a fuvatás utáni penetráció és annál nagyobb a sűrűség, valamint duktilitás értéke, adott lágyuláspontnál.

A fuvatott bitument elsősorban *szigetelési* és *tetőfedési,* valamint más különleges ipari célokra használják.

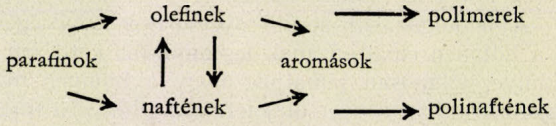
3. Hőbontási (krakkolt) bitumen

Az ásványolaj desztillációja során alkalmazott hőmérséklet a 400 C°-ot általában nem haladja meg, mert különben a molekulák elbomlanak, krakkolódnak. Ezt a jelenséget céltudatosan fel is használják a krakkoló eljárásoknál. Az elbomlás mértéke az alkalmazott nyomástól és a magasabb hőmérsékleten töltött időtől is függ. A rendes üzemi hőbontási eljárásoknál, ahol a cél a benzin előállítása, a hőmérséklet 450 C°-tól 600 C°-ig terjed. Az eljárásnál igen fontos az előírások pontos betartása, mert pl. 540 C°-on már tizenháromszor gyorsabb a krakkolódás, mint 480 C°-on.

A krakkolás során, elsősorban a nagyobb szénhidrogén molekulák szétbomlásával kapcsolatos dehidrogénizáció és polimerizáció következtében, lényeges mennyiségű nehezebb bitumen maradékot kapunk, amely végül kokszszá alakul, ha időközben nem távolítjuk el a rendszerből. 310 C° körül hőmérsékleten történik az eljárás során előállott ú. n. *krakk kátrány vagy bitumen* eltávolítása. A kapott bitument a krakkolódás hőmérsékletétől, nyomásától, idejétől, valamint a molekulák kémiai összetételétől függően *enyhén, vagy erősen krakkoltnak* nevezzük. Egyes esetekben a krakkolódás foka annyira erős, hogy a nehéz maradékot csak tüzelési célokra lehet felhasználni. Az erősen krakkolt anyagot az eredeti, közvetlen lepárlásból származó bitumennel is keverik. Az ennek eredményeképpen nyert, részben krakkolt termék minősége az összetevő anyagok arányától és az eredeti bitumen tulajdonságaitól függ. A közvetlen lepárlású és a krakkolt bitumen keverhetősége csaknem korlátlan.

A hőbontási eljárás során nyert bitumen a közvetlen lepárlásnál nyert bitumentől elsősorban annyiban különbözik, hogy *nagyobb sűrűségű és a hőmérsékleti hatásokra érzékenyebb.* E tulajdonságán kívül kicsi az ellenállóképessége oxidációval szemben s így gyorsabban romlik. Útépítés terén való alkalmazását ezért általában eltiltják. Bizonyos esetekben fuvatott krakkolt maradékot alárendeltebb utak építésénél felhasználnak. Egyes fajtái másirányú alkalmazásra megfelelőek, azonban ez csak egy részét veszi igénybe a rendelkezésre álló mennyiségeknek. A különböző kiindulási anyagok és a krakkolási körülmények miatt a krakk eljárás maradékai fizikai tulajdonságaikban és megjelenésükben nagy mértékben változnak. Említésre méltó, hogy ha a krakkolt bitumen gondosan készült, ugyanolyan mértékben oldható széndiszulfidban, mint a desztillációs bitumen. Azonban a már említett kényes előállítási körülmények miatt gyakorlati célokra teljesen alkalmatlan terméket is kaphatunk.

A krakkolódás alatt végbemenő kémiai változást egyes szerzők az alábbiak szerint szemléltetik:



Az eljárás során előállított bitumen a fenti anyagok komplex rendszere, melyek aránya a krakk-eljárás tényezőitől függ.

4. Extrakciós bitumen

Az ásványolaj feldolgozásának, illetőleg finomításának fejlődésével kapcsolatban a bitumen kinyerésének is új módszere terjedt el. Ez a *propános aszfaltmentesítés.* Ennél az eljárásnál, a korábban már ismertetett és általánosan használt desztillációs módszertől eltérően a könnyebb párlatok eltávolítása után maradt maradékból a bitumenes részeket folyósított szénhidrogéngázok (elsősorban propán) felhasználásával távolítják el. Ezek a szénhidrogének az alkalmazott körülményektől függően *kicsapják a bitumenes részt* és a kenőolajat oldatban tartják vissza. Az eljárás ipari alkalmazásának legnagyobb jelentősége abban van, hogy e módszer segítségével sikerül a már említett desztillációs maradékból a magas forrpontú kenőolaj alkatrészeket kinyerni, ami a desztillációs módszerrel nem valósítható meg, a krakkolódás miatt.

Az oldószeres kicsapással előállított bitumen tulajdonságai, a kezelendő maradék tulajdonságain kívül, az alkalmazott oldószer típusától és a kezelés körülményeitől függnek. Egy adott olajmaradékból, adott oldószer arány és hőmérséklet mellett az etán aránylag nagyobb mennyiségű igen lágy bitumenes anyagot csap ki, a bután alkalmazása alacsonyabb bitumen hozamot ad magasabb lágyuláspont mellett, a propán, a leggyakrabban alkalmazott oldószer, hatása a kettő közé esik. Az ipari eljárásnál a szénhidrogének változtatása nem szokásos.

A finomításra kerülő ásványolajmaradék szénhidrogén csoportjait ezzel az eljárással sokkal tökéletesebben tudjuk elválasztani, mint a desztillációval. Az alkalmazott hőfokváltoztatással az aszfaltos részeken kívül a *gyantás részek* is lecsaphatók. Így érthető, hogy a kapott termék, mely a maradék gyantás részeit is tartalmazza, a lepárlásnál nyert bitumentől eltérő tulajdonságokat mutat. A minőségbeli változások a finomítási körülményektől függnek.

Ezzel az eljárással nagy lágyuláspontú, alacsony penetrációs értékű bitumeneket lehet közvetlenül előállítani, melyek különösen keverési célokra és különleges ipari alkalmazásokra előnyösek.

E csoportba tartozik a *Duo-Sol* eljárásnál kapott bitumen is. Ennél az eljárásnál a propán mellett alkalmazott ú. n. szelekto (fenol-krezol elegy) oldószerrel a

bitumenen kívül az olaj kenéstechnikai szempontból nem kívánatos gyantás részeit is eltávolítjuk, melyek a bitumenbe kerülnek.

Itt említjük még meg a kenőolajok oldószeres finomításánál kapott ú. n. *extrakt anyag* bitumennel kapcsolatos alkalmazását. Ez az anyag elsősorban mint lágyítóanyag szerepel. Tulajdonságai nagy mértékben függenek a finomításhoz felhasznált nyersanyagtól, oldószertől és a finomítás mértékétől.

Bitumenvizsgálatok

A feldolgozásra kerülő nyersolajok minőségének és a bitumen előállításának legfontosabb kérdéseit áttekintve, világosan láthatjuk, hogy a bitumen minősége elsősorban a nyersolaj természetétől és a finomításnál alkalmazott módszertől függ. Ezen túlmenően hozzátehetjük, hogy az üzemi körülmények változtatásával ugyanabból az anyagból is különböző minőségű bitumeneket állítanak elő. Figyelembe véve a számos különböző típusú nyersolajat, melyet a világon feldolgoznak, nyilvánvaló, hogy a gyakorlatban forgalomba kerülő *ásványolaj bitumenek minősége igen széles határok között mozog.*

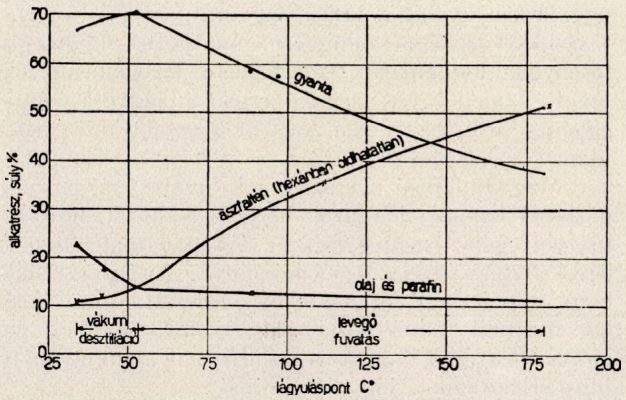
A bitumenelőállító a körülmények megfelelő változtatásával a bitumen minőségében számtalan változtatást végezhet. A felhasználó e változásokat csak közvetve veheti figyelembe. A bitumen vizsgálatával kapcsolatban számos módszert dolgoztak ki és alkalmaznak, azonban sok esetben ezek a módszerek nem mutatják közvetlenül egyértelműen a bitumen minőségét, hanem inkább csak egyes termékek bizonyos *minőségeinek rögzítésére* szolgálnak. Elsősorban olyan minőségekre, melyekre a megelőző gyakorlat kielégítő eredményeket szolgáltatott.

A legfontosabb ilyen vizsgálati módszerek: a sűrűség, lágyuláspont, penetráció, duktilitás, súlyveszteség, viszkozitás, széndiszulfidban való oldékonyság, széntetrakloridban való oldékonyság, parafintartalom, kéntartalom stb. meghatározása. Ezenkívül a különböző szerzők részletes vizsgálatokat ismertetnek a bitumenek kémiai összetételével kapcsolatban.

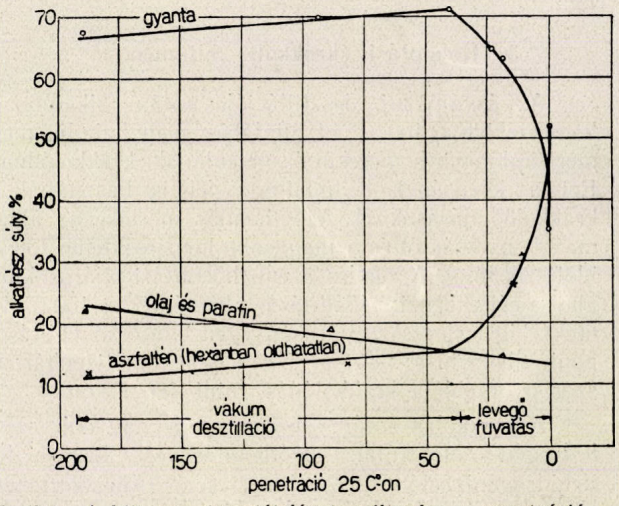
A bitumen magas forrpontú *szénhidrogének* elegye. A szén és hidrogén tartalmán kívül 10%-ig terjedő mennyiségben kén, továbbá csekély mennyiségű oxigént és nitrogént tartalmaz. A bitument alkotó egyes szénhidrogének elkülönítése nem valósítható meg, ezért különböző szerzőktől származó, különböző módszerekkel általában vagy aszfaltén, gyanta és olajos részekre, vagy pedig kemény-, lágy aszfalt, gyanta és olajos részekre bontva vizsgálják ezen alkatrészek tulajdonságait.

Fizikai értelemben a bitumen *kolloid rendszer,* melyben az aszfaltén részecskék olajos közegben vannak diszpergálva és ezt a gyanta részek állandósítják. A kolloid szerkezet a hordozója a bitumen olyan értékes tulajdonságainak, melyek széles területen való felhasználását lehetővé teszik. Az említett kemény és lágy aszfalt, gyanta és olajos részek minősége és ezeknek egymáshoz való aránya szabja meg a bitumen minőségét. E különböző csoportok fizikai, kémiai és szerkezetbeli tulajdonságai mind a bitumen származásától, mind pedig az előállítás módjától függően változnak.

A 6. és 7. sz. ábrákon bemutatjuk, hogy adott bitumen előállítása során hogyan változik ezen összetevők mennyisége.



6. ábra. A bitumen összetételének változása a lágyuláspont függvényében



7. ábra. A bitumen összetételének változása a penetráció függvényében

Megjegyezzük, hogy a bitumen kolloid rendszerét és a bitumen általános tulajdonságait alapvetően befolyásolja a bitumen olajos részeinek mennyisége és minősége. Érthető, hogy a részletes vizsgálatok ennek alapján nagy mértékben foglalkoznak tulajdonságaival. Utalnunk kell ezzel kapcsolatban arra, hogy a bitumen olajos része nyilvánvalóan a legszorosabb összefüggésben áll a kiindulási nyersolaj tulajdonságaival, ami a további következtetések levonása tekintetében nem lehet közömbös.

A gyakorlatban a bitumen *nagy hőmérsékleti ingadozásoknak* van kitéve. A bitumen hőmérséklete először 200 C° fölött van hosszabb időn át a tartályban, majd a szivattyúzások alkalmával a finomítóban, az útépítés alkalmával 120—180 C°-ra melegítik fel. Ezt követően a gyakorlatban télen általában 0 C° alatt, nyáron pedig 60 C°-on vagy ennél is nagyobb hőmérsékleten van a napfény közvetlen behatására, különös tekintettel fekete színére és az ezzel kapcsolatos hőelnyelésre.

Érthető ezek után, hogy a bitumen *reológiai* (folyékonysági és konzisztenciális) tulajdonságainak ismerete alapvető fontosságú, többek között elsősorban az útépítési technológiában.

A bitumen konzisztenciájának meghatározására a legalkalmasabb *viszkozitásának* különböző hőfokokon való meghatározása. Ilyen meghatározásra szükség van a finomítóban is, az azonos minőség ellenőrzésére. Az útépítés alkalmával a keverési műveleteknél a viszkozitás döntő jelentőségű, mert ettől függ a bitumen megoszlása a törmelékeken.

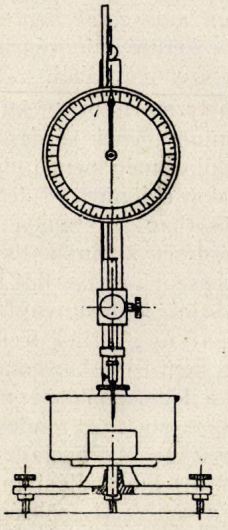
A vizsgálati módszerekkel kapcsolatban a továbbiakban azokról a leggyakoribb bitumen minőség ellenőrző vizsgálati eljárásokról emlékezünk meg röviden, melyek Magyarországon is használatosak, illetőleg a megindult szabványosításuk után alkalmazásuk a bitumenátvétellel kapcsolatban kötelező lesz. Ezek: a lágyuláspont, penetráció, töréspont, duktilitás, hőállósági próba, parafintartalom.

Minőségellenőrzés

A bitumen üzemi ellenőrzése és a forgalomba hozott minőségek megjelölése és csoportosítása szempontjából a két legfontosabb vizsgálat a *lágyuláspont* meghatározása és a *penetráció* értékének megállapítása.

A forgalomba hozott bitumeneket vagy a lágyuláspont, vagy a penetrációs értékek szerint csoportosítják. Használatos ezenkívül a két meghatározási módszer kombinálása, ill. együttes alkalmazása is. Külföldön, így a Szovjetunióban is, általában a penetrációs értékek szerint csoportosítják a bitumeneket. Magyarországon a lágyuláspontot használják e célra.

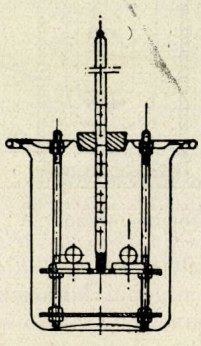
Penetráció az ásványolajbitumen állagának (konzisztenciájának) olyan vizsgálata, amelyet szabványos méretű tűnek meghatározott feltételek mellett a vizsgálandó bitumenbe való penetrációja (behatolása) alapján végzünk el. A szabvány szerinti meghatározásoknál a szabványos méretű tű 100 g összterhelés mellett 25 C° hőmérsékleten 5 másodpercig való behatolási mélységét mérjük a vizsgálandó anyagba. A behatolás mértékét tized mm-ben mérjük és a kapott számértéket a bitumen penetrációjaként adjuk meg. A vizsgálatnál a szabványban előírt körülményeket gondosan be kell tartani, így különösen vigyázni kell arra, hogy az anyagot csak addig a legalacsonyabb hőmérsékletig melegítsük, melynél már a vizsgálati edénybe önthetjük. A 8. sz. ábra a penetrométer készüléket ábrázolja.



8. ábra. Penetrométer

Keményebb bitumen minőségek esetében a penetráció szükségszerűen kis értékeket ad és ezért az ilyen minőségű bitumenek csoportosítására kevésbbé alkalmas. Ezért a termékeket a *lágyuláspont* értékük alapján csoportosítják. A lágyuláspont kifejezést használjuk a szokásos olvadáspont kifejezés helyett, mert a bitumen nem adott hőfokon és élesen megy át a szilárdból a folyékony halmazállapotba. Nem is olvad, mert nem szilárd test, hanem nagyviszkozitású folyadék (mint az üveg). A bitumen hevítés alkalmával fokozatosan lágyul és így az igen pontosan körülírt önkényesen kiválasztott körülmények mellett kapott lágyulási értéket nevezzük lágyuláspontnak.

A szabványosított *gyűrűs-golyós lágyuláspont* meghatározó készüléknél (9. sz. ábra) meghatározott méretű és súlyú fémgolyót teszünk szabványos gyűrűbe öntött bitumenre. Azt a hőfokot, mikor a golyó melegítéskor átesik a meglágyult bitumen rétegen és az alatta meghatározott távolságban elhelyezett lemezt eléri, a bitumen lágyuláspontjaként adjuk meg. A fürdő melegítésének sebessége ugyancsak pontosan elő van írva.



9. ábra. Lágyuláspontmeghatározó

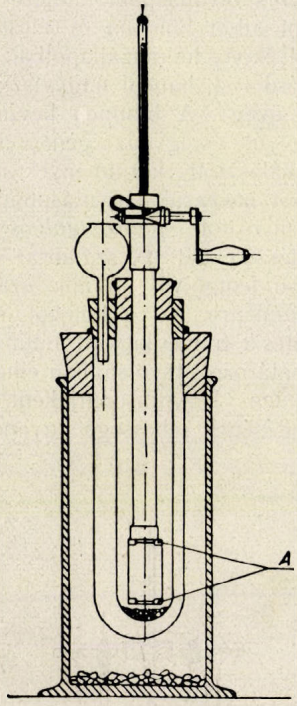
A penetrációs vizsgálatot, mint említettük, elsősorban üzemi minősítéseknél és csoportosításoknál használjuk fel, azonban úgy is tekinthetjük, mint alacsony hőmérsékleten végzett viszkozitás meghatározást, melyet különleges előírt körülmények mellett végzünk és önkényes egységekben adunk meg. A lágyuláspont ugyanakkor jelzője annak a hőmérsékletnek, amely mellett a bitumen elkezd folyni. Így lényegében ez a vizsgálat is viszkozitás meghatározás különleges körülmények mellett.

A bitumenek felhasználása és minősítése szempontjából igen fontos *a hőmérséklettel szembeni viselkedése.* E szempontból ad tájékoztatást e két vizsgálat, ill. az ezek alapján megállapítható további összefüggések, pl. *penetrációs index, viszkozitás és penetráció, ill. lágyuláspont összefüggései* stb.

Az üzemi és felhasználási igények szempontjából a szokásos viszkozitás meghatározó készülékekben történő méréseknél egyébként természetesen a bitumen minőségétől függően 100, 125, 150, ill. 175 C°-on végzünk viszkozitás meghatározást.

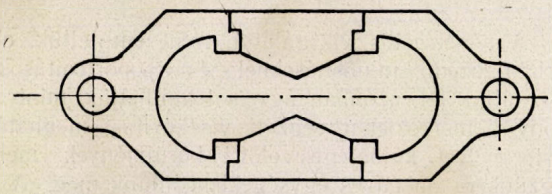
A bitumen *alacsony hőfokon* való viselkedéséről kapunk tájékoztatást a *töréspont* meghatározásánál. A bitumen *Fraas* szerinti töréspontja az a hőfok, ame-

lyen szabványos méretű acéllemezre olvasztott bitumenréteg, megszabott körülmények között egy irányba hajlítgatva, megtörik. A vizsgálatnál szilárd szénsavat használunk a hűtőfolyadék, ill. a bitumen minta lehűtéséhez. Természetesen a vizsgálatnál kapott hőfok érték nem vonatkoztatható minden további nélkül az alkalmazással kapcsolatos hőmérsékletre. A 10. sz. ábra mutatja a vizsgáló eszközt.



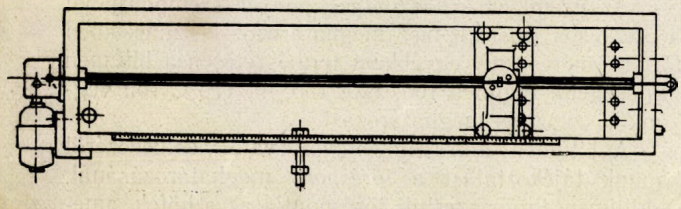
10. ábra. Töréspontmeghatározó. „A" a hajlítgató lemez.

Az ásványolajbitumen *duktilitását* (nyújthatóságát) olyan bitumen fonál hosszának mérése alapján határozzuk meg, amelyet szabványos méretű bitumen mintadarabnak (11. sz. ábra) meghatározott körülmé-



11. ábra. Duktilitás vizsgálathoz használt forma

nyek között történő, fonállá való nyújtásakor az elszakadás pillanatában állapítunk meg. A 12. sz. ábrán láthatjuk a fonál kihúzására alkalmas szerkezetet, a *duktilométert*. A bitumen e tulajdonságának jelentőségét, mely a bitumen kolloid szerkezetével van összefüggésben, nem lehet ugyan pontosan meghatározni, de kétségtelen, hogy a bitumen kohéziós tulajdonságaival áll szoros összefüggésben. Megbízható értékek



12. ábra. Duktilométer

megállapításának érdekében ügyelni kell arra, hogy gondosan előkészített mintát használjunk, mert a bitumenben levő kis szilárd részek is meghamisítják a kapott eredményt.

A bitumen *súlyvesztesége* (párolgási veszteség) a vizsgálandó anyagnak 128 cm² felületű csészében meghatározott körülmények mellett 163 C°-on 5 órán át tartó melegítése után mutatkozó súlykülönbsége. A vizsgálatot a fenti edényen kívül más szabványok szerint a penetrációs vizsgálathoz előírt edényben kell elvégezni. A vizsgálat célja az esetleges könnyebben párolgó részek mennyiségének megállapítása, így elsősorban felhasználás előtti minőségellenőrzésnek tekinthető. Ezenkívül azonban a *magasabb hőmérséklet hatására a bitumen fizikai tulajdonságaiban bekövetkező változások* figyelemmel kísérésére is alkalmas a vizsgálatot követő ú. n. súlyveszteség utáni penetráció, lágyuláspont és duktilitás vizsgálattal.

A Magyarországon ez idő szerint általánosan alkalmazott vizsgálat (ú. n. Holde-módszer) értelmében az ásványolajbitumen *parafin-tartalma* azoknak a szilárd paraffinszénhidrogéneknek a mennyisége, melyet a bitumenből meghatározott körülmények közötti előkészítés után éteralkoholos elegyből —20 C°-on kifagyasztással nyerünk. A bitumen parafintartalmának vizsgálata azért fontos, mert egy bizonyos értéken felül a parafintartalom hátrányos a bitumen felhasználása tekintetében. A Szovjetunióban bitumenvizsgálatokkal kapcsolatban parafinvizsgálati módszert nem szabványosítottak, mert a rendelkezésre álló különböző típusú nyersolajok lehetővé tették azt az előírást, hogy útépítési bitumeneket kis parafintartalmú nyersolajokból kell készíteni. A bitumen parafintartalmának káros mennyiségét a különböző szerzők és szabványok kb. 3%-on felül jelölik meg. A parafintartalom mennyisége mellett döntő fontosságú annak minősége, megjelenési formája is. E szempontból meg kell jegyezni, hogy a fenti módszernél alkalmazott erőteljes desztilláció következtében lehetséges, hogy a nem kristályos izoparafinok kristályos normal parafinná alakulnak át.

A leggyakoribb vizsgálati módszerek rövid ismertetése után ismételten kell hangsúlyoznunk, hogy *a nyert adatok alapján még nem lehet határozott véleményt leszűrni a bitumen származására vagy előállítására vonatkozóan, így a bitumen minősítésére az itt felsorolt vizsgálati módszerek nem alkalmasak* és céljuk a forgalomba kerülő minőségek ellenőrzése a kialakult előírások szempontjából.

A jelenlegi helyzetben, mikor különösen eddig nem ismert bitumen minőségének kérdését a szokásos vizsgálati adatok alapján még nem tudjuk rövid idő alatt megnyugtató módon eldönteni — teljesen érthető, ha a felhasználók elsősorban a bitumen származásának és előállításának kérdését kívánják tisztázni. A bitumen minőségét csak hosszabb gyakorlati tapasztalatok alapján lehet ez idő szerint legmegnyugtatóbban eldönteni. A szokásostól eltérő új gyártási technológia, vagy különösen új, eddig nem ismert nyersanyag feldolgozása óvatosságra inti a felhasználókat mindaddig, míg az első gyakorlati tapasztalatok rendelkezésre nem állanak. A magyarországi ásványolajtechnológia, a bitumen analitikai és a felhasználási tapasztalatok szoros egybekapcsolására van ezért szükség, hogy az ásványolajbitumen még világviszonylatban is tisztázásra váró

kérdéseit előbbre vigyük és ennek keretében az új magyarországi, nagymennyiségű bitument tartalmazó nagylengyeli nyersolajat és bitument minden tulajdonságában megismerjük.

IRODALOM

1. DIN 1995.
2. Abraham H.: Asphalts and Allied Substances. New York, 1945.
3. Jackson J. S.: Petroleum *8*, 82—84, 124—125, 150—151 (1945).
4. Modern Petroleum Technology. I. P. London, 1946.
5. Csernozsukov N. J.: Technologija nefti. Moszkva, 1947.
6. Hoiberg A. J.: Petr. Refiner *26*. 1. (1947).
7. Rihak B. M.: Analiz nyefti i nyefteporduktov. Baku, 1948.
8. Michajlov V. V.: Nyeftannie dorozsnie bitumi. Moszkva, 1949.
9. Kastens M. L.: Ind. Eng. Chem. *40*, 548, 1948.
10. Nüssel H.: Bitumen-Teere 1. 8. (1950).
11. Schmidt H.: Bitumen-Teere 1. 14. (1950).
12. Nyefteprodukti. Moszkva, 1950.
13. Review of Petroleum Technology. I. P. London, 1951.
14. Neppe S. L.: Petr. Refiner 31. 137—142. 184—188. (1952).
15. Helzler László: Az ásványolaj bitumen előállítása, tulajdonságai és felhasználása. Budapest, 1952.
16. Cságoly József: Újabb eljárások a bitumenek minősítésére. Budapest, 1952.

Szilikonok előállítása alkoxiszilánokból II.*

PROSZT JÁNOS, LIPOVETZ IVÁN, NAGY JÓZSEF

Установлено, что получение силиконов в промышленных масштабах через промежуточное образование алкил- или апил-алкоксисиланов так с экономических и технических, как и количественных точек зрения более удобно, чем их получение из хлорсиланов, именно:

1. Получение тетразтоксисилана из дешевого тетраклдристого кремия и этилового спирта тем самым станеп экономияным, что полиэфирполучающийся всегда побечным продуктом, имеет весьма важное практическое применение (например в литейных цехах).

2. Разработанным нами методом тетразтоксисилан путём Гриньяра без всяких растворителей переводится в промежуточные алкил- или апил-силаны, которые легче поддаются фрекционировкой, чем хлорсиланы и более стойкие и в отношении влаги.

3. Тидролитом и уплотнением алкоксисиланов более удобно руководлчь, чем и хлорсиланов и соответствующим методом циклизация полностью устранена, что являегся очень важним при получении силиконовых масел.

4. Алкоксисиланы просто поддаются переэтерификацией, в следетвие чего они легко комбянаруются органическими смолами, содержащими ещё гудроксилных групп, когда хлорсиланы комбинируются лишь после предварительной этерификации. Такие комбинации меют большое значение, потому что различные качественные требования удовлетворяются совместно прежде всего такими смолами.

III. A szilikonok felépítése

A) *Szilicium-kötések.*

Kipping kezdeményezése és alapvető munkálkodása nyomán egyideig úgy látszott, hogy a szilikonkutatás zsákutcába jutott. Kétségtelen, hogy *K. A. Andrianov, Sztálin-díjas* tudós volt az, aki már 1938-ban megmutatta a kivezető utat, mégpedig azáltal, hogy alkil-etoxi-szilánokon végzett vizsgálataival bebizonyította a szilikonok sziloxán-szerkezetét. Ugyanehhez az eredményhez *Rochow* és *Gilliam*[14] csak évekkel később 1941-ben jutottak el metilklórszilánokon végzett kísérletük alapján. Ez különösen azért érdemel említést, mert *Rochow* és *Andrianov* munkásságának *összefoglalása*[15], viszont úgyszólván egyidejűleg, 1946-ban jelent meg, aminek következtében *Andrianov* elsőbbsége nem domborodott ki kellőképpen.

Számos egyszerű szilicium és szénvegyület analóg szerkezetéből, valamint a szén és szilicium kétségtelen rokonságából kiindulva sokan túlságosan is messzemenő analógiákat kerestek. A probléma ilyen egyoldalú összehasonlításon alapuló megközelítése aligha segíthette elő a szilikoorganikus vegyületek fontos és sajátságos reakcióinak gyümölcsöző kihasználását. A tapasztalati tények alapján azonban szerencsére csakhamar eltértek e helytelen nézettől és ma már általánosan elismerik, hogy a *szilicium kémiája egészben véve nem hasonlít a szén kémiájára.*

Ezt a különbséget legjobban a szilánolok (R_3SiOH) és a tercier alkoholok (R_3COH) közti különbség húzza alá. A tercier-alkoholok u. i. vizet veszítve telítetlen szénhidrogénekké alakulnak át, míg a szilánolok esetében feltétlenül két molekula vesz részt a reakcióban és dimér képződik. A szén és szilicium kémiájában az atomrádiuszok nagy eltérése ($r_{Si} = 1{,}17$ Å, $r_C = 0{,}77$ Å.) folytán két alapvető különbség mutatkozik. Az egyik az, hogy a sziliciumnak az affinitása az oxigénhez közel kétszer akkora, mint a széné, a másik pedig az, hogy a szilícium többszörös kötésekre egyáltalában nem hajlamos.

A szén és a szilicium közti különbség kötési energiákban (II. táblázat) akként mutatkozik, hogy az A) alatti kombinációkban a sziliciumkötések a gyengébbek, a B) alattiakban pedig a sziliciumkötések az erősebbek.

Ezenfelül figyelmet érdemel még, hogy a C—O kötés (éterkötésből számítva) csak mintegy 22%-ig poláros, míg a Si—O-kötés (sziliciumoxidból számítva) kb. 50%-ig poláros karakterű, ami a tercier alkoholok és a szilánolok közötti már említett különbséget is megmagyarázza.

* Első közlemény megjelent lapunk novemberi számának 347. oldalán.

II. TÁBLÁZAT

Kötési energia (Kcal/mol)	
A	B
C — C 59	C — S 54
Si — C 58	Si — S 61
Si — Si 42	
	C — Cl 66
C — H 87	Si — Cl 86
Si — H 75	
	C — O 70
	Si — O 89

B) Polisziloxán szerkezetek.

Szilikonok vázát a Si—O—Si-kötések adják, ezek egymásba való kapcsolódása igen különböző lehet. Így megkülönböztetünk:

I. Lineáris szerkezeteket.[16]

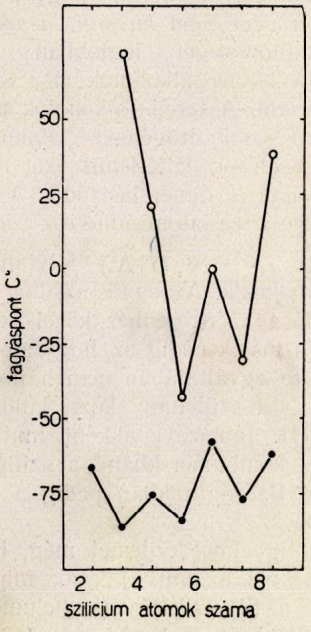
II. Elágazó szerkezeteket.

III. Ciklikus szerkezeteket.[17]

A klórszilánok a hidrolízist követő kondenzációkor igen hajlamosak a ciklizációra, míg alkoxiszilánokból megfelelő hidrolízissel és kondenzációval *tisztán lineáris* szerkezeteket is felépíthetünk. A ciklikus és lineáris szerkezetű kondenzátumok közt igen mélyreható különbségek vannak. Általában a lineáris szerkezetek a legelőnyösebbek és ezért a szilikonok előállításánál a fő cél mindig lineáris egységek kialakítása, ami a *szilikonolajoknál* egyenesen *döntő* jelentőségű.

Példának szolgáljon a metilpolisziloxánok köréből az 5 sziliciumatomot tartalmazó szerkezeteknek megfelelő kondenzátumok közti különbség (III. táblázat).

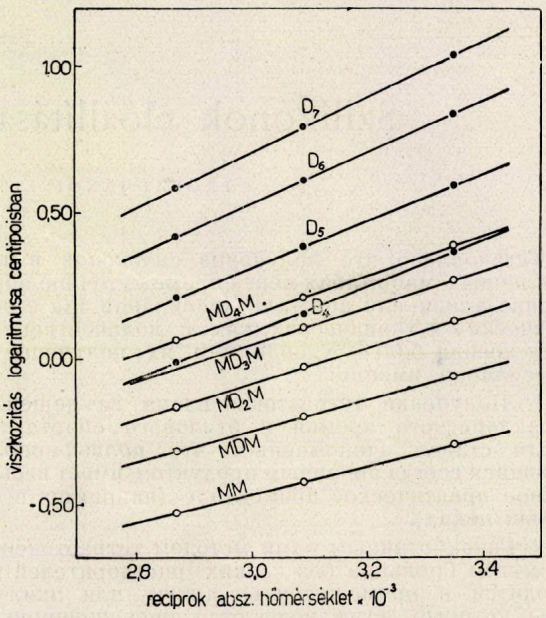
A fizikai tulajdonságokban mutatkozó különbségek természetesen kisebb és nagyobb polikondenzátumoknál is jelentkeznek (IV. táblázat). Még jobban kitűnnek ezek a különbségek, ha az egyes fizikai sajátságokat a Si-atomok számának függvényében tüntetjük fel a kétféle szerkezetnél. Így mint az 1. ábrából látható, a lineáris szilikonok olvadáspontja mindvégig alacsonyabb, mint a megfelelő ciklikus kondenzátumoké. Szembeötlő az is, hogy ezenfelül mindkét csoportban a páratlan számú Si-atomot tartalmazó szilikon olvadáspontja mindig alacsonyabb, mint a szomszédos párosaké.



1. ábra.

● Lineáris szilikonok fagyáspontja.
◔ Ciklikus szilikonok fagyáspontja.

Igen figyelemreméltó az is, hogy a lineáris szilikonoknál az olvadáspont és forráspont közötti különbség is jóval nagyobb, pl. a lineáris pentamérnél (D_3M_2) kb. 300 C°. Ugyanígy különbségeket találunk a gőznyomás, a móltérfogat, a viszkozitás (2. ábra) és a párolgási hő hőmérsékleti együtthatójánál is.



2. ábra.

Lineáris (◔) és ciklikus (●) metilszilikonok viszkozitásának logaritmusa a reciprok absz. hőmérséklet függvényében ábrázolva.

Különösen fontos a vákuumolajoknál a gőznyomás, mely a D_xM_2 lineáris polimereknél az x növekedésével a következőképpen változik:

x =	0	2	4	6	8	
p =	70	0,5	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	Hg mm

A gőznyomás hőmérsékletváltozására a lineáris (1) és a ciklikus (2) metilszilikonoknál a következő összefüggéseket találták:

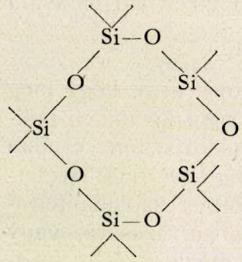
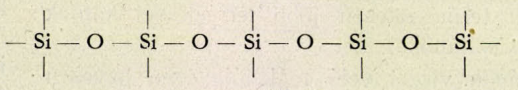
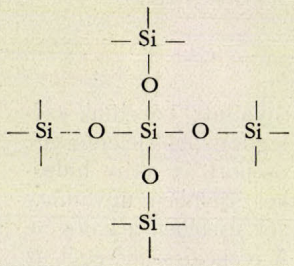
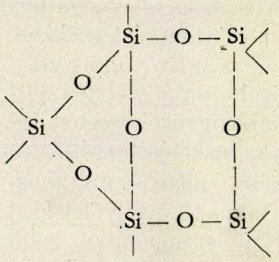
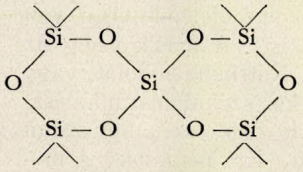
$$\left.\begin{aligned} (1)\quad \log p_L &= 6{,}28 - \frac{1030}{T} + 0{,}443 - \frac{360}{T}\cdot X \\ (2)\quad \log p_C &= 7{,}07 - \frac{1190}{T} + 0{,}265 - \frac{294}{T}X\ . \end{aligned}\right\} \quad X \geqq 5$$

Viszont kenőolajoknál legfontosabb tulajdonság a viszkozitás hőmérsékletkoefficiense, ami szintén a *lineáris* szilikonoknál a legkisebb.

A fentiekhez hasonlóan a viszkozitásra is adódtak összefüggések: pl. ugyancsak a metilszilikonokra:

$$\left.\begin{aligned} (1)\quad \log \eta_L &= -2{,}04 + \frac{380}{T} + 0{,}37 + \frac{326}{T}\log X \\ (2)\quad \log \eta_C &= -2{,}13 + \frac{214}{T} - 0{,}04 + \frac{866}{T}\log X. \end{aligned}\right\} \quad X \geqq$$

III. TÁBLÁZAT

Tipus	Szerkezet és fizikai állandók	CH_3/Si
ciklikus D_5 $[(CH_3)_2SiO]_5$	 op. – 44 C° (–38) fp. + 204,5 C°	2
lineáris D_3M_2 $(CH_3)_3SiO\,[(CH_3)_2\,SiO]_3Si\,(CH_3)_3$	 op. – 84 C° fp. + 229 C°	2,
keresztezett M_4Q $(CH_3)_{12}Si_5O_4$	 op. – 54 C° fp. + 91 C°	2,4
biciklikus D_3T_2 $(CH_3)_8Si_5O_6$	 op. + 118 C° fp. + 203 C°	1,6
spiro D_4Q $(CH_3)_8Si_5O_6$	 op. + 121 C° fp. + 204 C°	1,6

Az M. D. T. Q. betűk a beépülő klórszilánmonomérek funkcionalitását jelölik Így metilszilicium-monoklorid = M, -diklorid = D, -triklorid = T, sziliciumtetraklorid = Q.

IV. TÁBLÁZAT

Ciklikus	op.	fp.	Lineáris	op. C°	fp. C°
$[(CH_3)_2SiO]_4$	+ 17,5	175	$(CH_3)_3SiO\,[(CH_3)_2SiO]_2Si\,(CH_3)_3$	– 70	194
$[(CH_3)_2SiO]_5$	– 38	210	$(CH_3)_3SiO\,[(CH_3)_2SiO]_3Si\,(CH_3)_3$	– 80	229
$[(CH_3)_2SiO]_6$	– 3	245	$(CH_3)_3SiO\,[(CH_3)_2SiO]_4Si\,(CH_3)_3$	– 59	–

C) *Szilikonkötések sajátságos reakciói.*

1. Si—Cl(Br,J)-kötések.

Si—Cl-kötések könnyen reagálnak hidrogént tartalmazó poláris vegyületekkel, így vízzel, alkoholokkal, aminokkal, fenolokkal, naftolokkal stb., miközben HCl szabadul fel. (Az organoszilicium-fluoridok már stabilisabbak, nehezebben reagálnak a fenti vegyületekkel.)

Alkoholok esetében a reakció alkoxiszilánok képződésén kívül igen sok mellékfolyamathoz vezet. Így *Kreskov* és *Neszanova*[18] szerint

1. alkohollal a sósav hatására alkilklorid képződik

$$ROH + HCl \longrightarrow RCl + H_2O$$

2. Az alkoholból a klórszilán vízelvonó hatására

$$2\ ROH \longrightarrow ROR + H_2O$$

éter képződik. Ezek az okok vezetnek arra, hogy még vízmentes alkohollal is általában nem kívánatos polimérképződés lép fel. Így tetrametoxiszilán csupán 40—50%-os, tetraetoxiszilán pedig 60—65%-os termeléssel kapható absz. alkoholból és sziliciumtetrakloridból. A polimérképződés ellensúlyázására, vagy piridint, vagy dimetilanilint használnak a sósav megkötésére. Így természetesen jobb termeléssel kapják meg az alkoxiszilánokat.

Klórszilánok vízzel való reakciója igen hevesen játszódik le és ennek ellensúlyozására igen sok módszert alkalmaznak (l. később a szilánok hidrolízisénél).

2. Si—O—R-kötés.

Mint már az előzőkben tárgyaltuk, nézetünk szerint gyakorlati szempontból legnagyobb jelentősége az Si—O—R-kötésnek van. E csoport az aktív hidrogéneket tartalmazó vegyületekkel szemben ugyanúgy viselkedik, mint a halogénszilánok esetében a halogén, de itt a reakció jóval lassúbb. A reakció sebességét az OR-csoport jellege adja meg. A reakció sebessége természetesen a növekvő szénatomok számával csökken, valamint a sziliciumatomon már rajtalévő alkil- vagy arilgyök nagysága és száma is hasonló szerepet játszik. Szekundér vagy terciér alkoxigyökök esetén ceteris paribus ugyancsak kisebb a reakciósebesség.

Az alkoxi-szilánoknál, illetve alkoxi-polisziloxánoknál az aktív hidrogént tartalmazó vegyületekkel való reakciók köréből gyakorlati szempontból kettő a fontos. Az egyik a hidrolízis, melynek könnyű szabályozhatósága révén a szilikonok felépítésében van döntő szerepe (lásd a hidrolízist). A másik pedig az alkoholízis, illetve a fenolízis. Nátriumalkoholát, vagy savkatalizátor jelenlétében a kis szénatomszámú észterkötésben levő alkoholt nagyobb szénatomszámú alkoholokkal átészterezhetjük. Ezt nemcsak a monoméreknél végezhetjük el, hanem polisziloxánokon levő alkoxi-csoportokon is. Ezen alapulnak az alkidgyanták OH-gyökei és az alkoxipolisziloxánok reakciói is, melyek alkidszilikongyantákhoz vezetnek.

Az alkoholízissel való átészterezésnek saját kísérleteink alapján a következő előnyeit véljük felismerni:

Etoxinál nagyobb alkoxi-gyököt tartalmazó alkoxiszilánok előállítása klórszilánokból drága és költséges, mert még vízmentes alkohol esetében is (lásd *Kreskov* és *Neszanova* loc. cit.) anhidrációs folyamatok lépnek fel, melyek nem kívánatos polikondenzációs reakciókhoz vezetnek. Ezzel szemben a tetraetoxiszilán grignardozásánál kapott alkil- vagy aril-etoxiszilánok alkoholízissel való átészterezésénél polikondenzációs veszély nincs, mivel anhidrációs reakciók nem lépnek fel. Amint laboratóriumi kísérleteink alapján megállapítottuk az átészterezési reakció annyi lépcsőben megy végbe, ahány alkoxi-csoport van a sziliciumatomon.

Pl. 1.) $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2 + BuOH \rightarrow$
$\rightarrow (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)(OBu) + C_2H_5OH$

2.) $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)(OBu) + BuOH \rightarrow$
$\rightarrow (C_2H_5)_2Si(OBu)_2 + C_2H_5OH$

Így nemcsak homogén alkoxi vegyületeket, hanem kevert szilánészteréket is kaphatunk. Ezeknek egymáshoz való viszonya az alkoholízisnél felhasznált alkohol mólszámától függ. Ha pl. dietildibutoxi-szilán a kívánt termék, bizonyos mennyiségű dietil-butoxi-etoxi-szilán is képződik ugyan, de ez folyamatos üzemnél az új sarzsihoz adva, felhasználható. Alkoxiszilánok átészterezésekor fel nem használható termékek tehát nem keletkeznek. Alkilklórszilánoknak alkoholízissel való észterezésekor ezzel szemben a vízlehasadás miatt fellépő polikondenzáció a termelést nagymértékben rontja.

A fentemlített alkoholízises *átészterezésre* a következő példákat hozhatjuk. A laboratóriumi kísérleteink alapján tetraetoxiszilánból nyert tiszta alkoxiszilánokat az V. táblázat foglalja össze.

V. TÁBLÁZAT

Kiindulási észter (1 mól)	Alkohol, ill. fenol	Mol-száma	Kapott fő-termék	Termelés %-ban
Tetra-etoxi-szilán	Fenol	6	$(C_6H_5O)_4Si$	85,63
	Fenol	2	$(C_6H_5O)_2Si(OC_2H_5)_2$	62,00
	Propil	6	$(C_3H_7O)_4Si$	76,00
	Butil	6	$(C_4H_9O)_4Si$	81,2
	Amil	6	$(C_5H_{11}O)_4Si$	81,2

Ugyancsak átészterezési probléma végeredményben a szilikonoknak más gyantákkal való kombinációja is. Bár szilánolok kokondenzációja is lehetséges, de ha jól reprodukálható és megfelelő tulajdonságú terméket akarunk nyerni, akkor csakis alkil- vagy arilalkoxipolisziloxánokkal érünk célt. Ezeknél u. i. mindig megtarthatunk kellő számú alkoxicsoportot, melyek az idegen gyantával a kapcsolatot ugyancsak átészterezéssel teremtik meg. (Bővebben l. később az alkid-szilikongyanták előállításánál.)

3. Si—OH-kötés.

Halogén-, alkoxi-, acido-, amino-, stb. szilánok esetében a hidrolíziskor átmenetileg SiOH-kötések keletkeznek, melyek instabilis voltuk miatt, mint ismeretes[19] polikondenzációhoz vezetnek.

4. Si—O—Si-kötés.

Ez az egyik legerősebb sziliciumkötés, mely annyira stabilis, hogy csak igen erős kémiai vagy fizikai beavatkozással szakítható széjjel, éspedig:

a) *Hidrogénfluoriddal.*

Pl. hexametil-disziloxán jó termeléssel $NH_4F + H_2SO_4$ segítségével trimetil-fluorszilánná alakítható át.

b) *Kénsavval.*

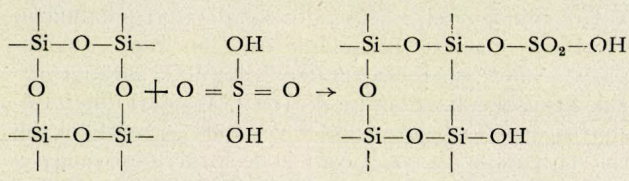
Mint ismeretes,[20] a trimetil-klórszilán, vagy trimetilszilánol konc. H_2SO_4-val jól kristályosodó trimetil-szilánszulfátot képez, melynek op.-ja 45—46 C°. E termék elszappanosítása hexametildisziloxánhoz vezet:

$$2(CH_3)_3Si(OH) \xrightarrow{+\,H_2SO_4} \left[(CH_3)_3Si\right]_2SO_4 \xrightarrow{+\,H_2O}$$

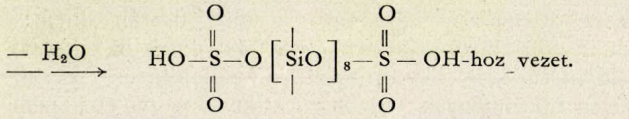
$$(CH_3)_3\,Si{-}O{-}Si\,(CH_3)_3$$

Ezen alapszik a ciklikus metil-polisziloxánok kénsavval való katalitikus átrendezése. Így *Patnode* és *F. Wilcock* az oktametilciklotetrasziloxánt 4 tf% kénsav jelenlétében lineáris polisziloxánokká alakította át, melynek végeit a hozzáadott hexametildisziloxánból egyidejűleg előálló trimetil-szilánollal zárta le. A hexametil disziloxán koncentrációját változtatva különböző viszkozitású (lánchosszúságú) polikondenzátumok keverékét kapták.[21]

A reakció szerintük a következő utakon megy végbe:



Ez kondenzálódva



A szerzők szerint 1 mól oktametil-tetrasziloxánból és 0,25 mól hexametildisziloxánból a frakcionálási diagramm (3. ábra) szerinti arányban keletkeztek a polikondenzátumok.

c) *Lúgokkal,*

szilanolátok keletkeznek.

$$Si{-}O{-}Si \xrightarrow{+\,KOH} Si{-}O{-}K \xrightarrow{+\,H_2O} Si{-}O{-}H$$

$$2\ Si{-}O{-}H \xrightarrow{-\,H_2O} Si{-}O{-}Si$$

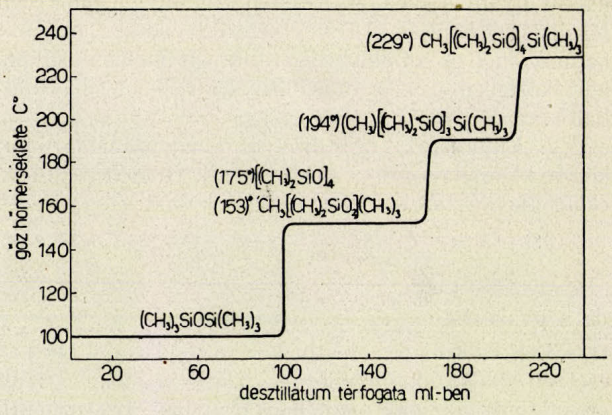
Mivel metil-fenil-poli-sziloxánokban az (Si—C)-kötés konc. kénsavval szemben nem állandó, ezért e reakció gyakorlati szempontból igen hasznos szilikonok efféle átrendezésére.

d) *Termikus hatással* szemben a szilikonok mint ismeretes, általában igen elenállók, csak 400—500 C°-on bomlanak el, mégpedig kisebb Si-atomszámú ciklikus polisziloxánokra. Így pl. ha szilikonolajat, melyet diklórdimetilszilán hidrolízisével kaptunk, desztillálunk,[22] úgy 300 C°-ig kis molekulájú metil-polisziloxánok jönnek le (I), majd kb. 400 C° fölött a nehezen párolgó nagymolekulájú metil-polisziloxánoknak kis molekulájú ciklikus metil-polisziloxánokká való bomlása indul meg (II). Így *Patnode és Wilcock* szerint a ciklikus szilikonokat tartalmazó I. és II. desztillátumban a polikondenzátumokat a következő arányban találták:

	D_3	D_4	D_5	D_6	$D_6<$
(I.)	1	82	12	3	2%
(II.)	44	24	9	10	13%

Si—C-kötés.

E kötés erőssége már eléggé ismeretes, így bővebben erre nem térünk ki.[23]



3. ábra.

D) *A klórszilánok és alkoxiszilánok hidrolízise és kondenzációja.*

A szilánok legfontosabb reakciója a hidrolízis és a kondenzáció, mert ez vezet a sziloxánláncok kialakításához. A kívánt termékeknek megfelelően, mint ismeretes a mono-(M) di-(D) és trifunkciós(T) szilánokat különböző arányban kell alkalmazni, hogy ezek együttes hidrolízisével olajat, kenőcsöt, ill. gyantát kapjunk.

a) *Szilikonolajok előállítása.*

α) *Klórszilánokból.*

Mint ismeretes, főleg dialkil-diklórszilánokból nyernek olajokat. Ezeknek linearitását különbözőképpen lehet elérni. Mint tudjuk, a diklórszilánok hidrolízise sok — legalább mintegy 50% — *gyűrűs* dialkil-sziloxánhoz vezet. Így *Patnode* és *Wilcock*[24] dimetildiklórszilán vízzel való hidrolízisekor kizárólag ciklikus polisziloxánokat találtak az alábbi arányban:

D_3	D_4	D_5	D_6	Gyanta
0,5%	42%	6,7%	1,6%	49,2%

Ugyanezek a szerzők változtatva a hidrolízis körülményeit, 200 ml dimetildiklórszilánnal végezve a hidrolízist, alábbi arányban nyertek desztillálható termékeket:

Oldószer		Desztillátum %
nincs	600 ml víz	57
nincs	600 ml víz 6 n HCl	71
nincs	600 ml víz 6 n NH_4OH	37
400 ml éter	400 ml víz	98
200 ml éter	400 ml víz	97
100 ml éter	500 ml víz	77
200 ml n-heptán	400 ml víz	52
400 ml éter	200 ml 28%-os NH_4OH-val 800 g-ig feltöltve	20

A fentiekből láthatjuk, hogy az alkalmazott közegtől igen erősen függ a desztillálható rész mennyisége, de mint a fenti szerzők is írják, természetesen csak gyűrűs polisziloxánokat tartalmaznak. Ennek ellenére igen sok szabadalom foglalkozik a klórszilánok hidrolízisével, gyanta-, sőt olajelőállítással kapcsolatban is.

1. Ilyen pl. mikor a grignardozáskor kapott klórszilánok keverékét éteres oldatban jégre öntik és a

kapott gyantás olajos részt nátronlúg jelenlétében pirolízissel bontják. Természetesen ciklikus olajokat kapnak, melyek az előbbiek szerint kis molekulasúlyuk következtében csak transzformátorolajként használhatók.

2. Különleges hidrolízis és kondenzáció az, mikor a klórszilánokat CuO, ZnO jelenlétében főzik, ekkor ugyan lineáris lánc is kialakulhat:

$$\mathrm{Si{-}Cl + O + Cl{-}Si \xrightarrow[Cu]{} Si{-}O{-}Si + CuCl_2}$$

de a gyakorlatban ez az eljárás sem vált be.

3. Kohidrolízis a leggyakoribb módszer. Ebben az esetben dialkildiklórszilánt és trialkil-monoklórszilánt együtt hidrolizálnak megfelelő arányban. Így trimetilklórszilán és dimetildiklórszilán együttes kondenzációjakor lineáris szerkezetek képződnek, de sok illó, gyűrűs dimetil-szilikon is keletkezik és a *mólsúly szórása* is nagy. Ennek ellensúlyozására használatos a kénsavval való katalitikus átrendezés, melynek lényegét az előbbiekben már ismertettük.

4. További gyakorlati módszernek szánták azt az eljárást, mely szerint a klórszilánok felét alkohollal alkoxi vegyületté alakítják át, a másik felét pedig vele reagáltatják. Így alkilkloridot kapnak, mely a Grignard-szintézisnél felhasználható.

$$\mathrm{Si{-}Cl + HOR \longrightarrow Si{-}O{-}R + HCl}$$

$$\mathrm{Si{-}O{-}R + Si{-}Cl \longrightarrow Si{-}O{-}Si + R{-}Cl}$$

5. Legjobban olyan hidrolízis vált be, melynél alkil-halogénszilánokat vízzel nem elegyedő oldószerben (benzol, toluol) oldva, vizes alifás alkohollal (n—BuOH) kevernek el, amikor is egymás mellett hidrolízis és alkoholízis játszódik le. Mivel az alkoxivegyületek már sokkal lassabban hidrolizálódnak, így a lineáris szerkezet jobban kialakulhat.

β) Az alkoxiszilánból kiinduló hidrolízis olajok esetében kétségtelenül a legcélszerűbb, evvel a módszerrel ugyanis *tisztán lineáris* szerkezetek kaphatók, mint ezt *Andrianov*[24] már 1938-ban kimutatta.

Andrianov és más külföldi szerzők szerint lineáris szerkezetek hossza könnyen szabályozható a víz mennyiségével. *Andrianov* szerint a víz és az alkalmazott szilán mólszáma (*m*, ill. *n*) az

$$A = -\frac{n}{n-m}$$

képlet szerint jól megadja a főtermék anhidrációs fokát (A), vagyis az Si-atomok számával kifejezett molekulanagyságot. Az észterhidrolízissel *Andrianov* szerint 70—80% egyöntetű termék keletkezik és távolról sincs olyan nagy szórás, mint a klórszilánok hidrolízisénél. Ennek bizonyítására szolgáljanak az *Andrianov* által dietildietoxiszilánból előállított etilsziloxánok adatai. (VI. táblázat.)

VI. TÁBLÁZAT.

Szilán molszám (n)	1	1	1	1
víz molszám (m)	0,75	0,86	0,87	0,90
Fp ($0{,}001_{Hg\ mm}$) C°	165—172	204—212	194—202	225—232
Termelés %	35,3	79,2	74,3	73,1
Si-atomok száma a főtermékben (A)	4	7	8	10

A fenti termékek általános szerkezete:

$$\mathrm{C_2H_5O\,(C_2H_5)_2SiO\,[Si\,(C_2H_5)_2O]_x{-}Si\,(C_2H_5)_2OC_2H_5}$$

A hidrolízist közvetlenül vízzel vagy alkoholos vízzel hajtják végre, keverés és melegítés közben. A hidrolízis sebessége *Andrianov* megállapítása szerint meglehetősen kicsiny és az alkilgyökök hosszával, valamint azok számával fordítva arányos. Így pl. 2 órás melegítés hatására a tetraetoxiszilánnál az etoxi-csoportok 94—95%-a, az etil-trietoxi-monoszilánnál csupán 90%-a és a dietil-dietoxiszilánnál csupán 45%-a szappanosodik el. A hexil-trietoxi-monoszilánnak viszont csak 10 órai elszappanosítás után hidrolizál 75%-a, míg az etil-trietoxi-monoszilán ugyanilyen feltételek mellett 96—97%-ot eredményez. A gyakorlatban mindenesetre szükséges katalizátort alkalmazni és olajok esetében monofunkciós, lánczáró monoalkoxiszilánt is. Katalizátorként higított ásványi savak kevésbbé használatosak (HCl, H_2SO_4), mert bizonyos mértékig ciklizációhoz vezetnek és ezért inkább NaOH-t alkalmaznak, olyan koncentrációban, hogy a folyamat kellő gyorsan menjen végbe, de kedvezőtlen szilánnátriumsó ne képződjék. Így *N. J. Hunter* és *E. E. Warrick* és társainak sikerült[26] tisztán lineáris metil-polisziloxánokat felépíteni, és dimértől egészen oktamérig ki is nyerni. Az ő megállapításuk szerint ilyen körülmények között ciklikus vegyületek nem keletkeznek.

A hidrolízist kétféleképpen hajthatjuk végre, vagy úgy, hogy először a dialkil-dialkoxi-szilánokat hidrolizáljuk és utána adjuk hozzá a monofunkciós trialkilszilánt, vagy együtt hidrolizáljuk e kettőt. Az előbbi esetben tapasztalatink szerint is nagyobb viszkozitású, sokkal egységesebb polikondenzátum keletkezik, mint az utóbbiban. Metil-alkoxi-szilánok hidrolízisére és kondenzációjára több szabadalom jelent meg,[27] melyek szerint a szerzők a klórszilánokat alakították át metoxi-, illetve etoxiszilánná és az így nyert alkoxiszilánokat hidrolizálták. Viszont itt jelentékeny polikondenzációs veszteség lép fel, mint arra az előzőekben az Si—O—R-kötésnél már rámutattunk. Mindez kiküszöbölődik azonban, ha a már leírt *oldószernélküli katalitikus Grignard-módszerünkkel* előállított etil-etoxiszilánokból indulunk ki, melyek hidrolízisével *egységes szilikon olajokat nyertünk*. Az általunk kidolgozott hidrolízissel[28] 70—75%-os termeléssel sikerült pentamért, heptamért, és magasabb tagokat is nyernünk. A termékek összetételét ellenőrizve általános képletük:

$$\mathrm{(C_2H_5)_3SiO[Si(C_2H_5)_2O]_x{-}Si(C_2H_5)_3}\text{-nek adódott.}$$

Többek között alacsony dermedéspontú transzformátorolajat, valamint diffuziós szivattyúba alkalmas szilikonolajat, kenőolajat és zsírt is előállítottunk. A szilikonolajok felhasználási területére nem térünk ki, mert *Nyul Gyula* idézett tanulmánya erre bőséges felvilágosítást nyujt. Csupán kiegészítésül szolgáljon az, hogy az irodalom szerint a metilszilikonolajok 150 C°-on levegőn még nem oxidálódnak, magasabb hőmérsékleten azonban oxidálódni kezdenek formaldehid és hangyasav képződése, és új sziloxánkapcsolatok keletkezése közben. A mólsúly ezáltal nő, kocsonyás polimér áll elő. A kocsonyásodás levegőn 200 C°-on kb. 10 nap, 300 C°-on azonban már 1—2

óra alatt bekövetkezik. Levegőtől mentesen az olajok bírják a hőmérsékletet 350—400 C°-ig is. Oxidálódásukat késleltetik a szerves antioxidánsok, így fenilnaftilamin, pirogallol, aminok és aminofenolok. A kocsonyásodást akadályozzák a vas, kobalt, nikkel és a réz szerves sói. Így 0,125% ferri-2-etil-hexoát 300 C°-on a metilszilikon tartósságát 1 óráról 300 órára növeli.

b) *Szilikongyanták.*

A szilikonok köréből is kiemelkednek fontosság tekintetében a szilikongyanták. A gyantákhoz vezető hidrolízis és kondenzáció hasonló a már leírtakhoz, a különbség csak abban áll, hogy difunkciós és trifunkciós szilánok elegyéből indulnak ki. A gyantaképződés a hidrolízis szempontjából már korántsem olyan kényes, mint az olajoknál. Itt ugyanis a ciklikus polimérek sokkal kevésbbé zavarnak, minthogy úgyis beépülnek a polikondenzátumba. Mindössze arra kell ügyelni, hogy kisebb ciklikus vegyületek ne képződjenek, mert ezek további kondenzációra alkalmatlanok és a beégetés hőfokán kipárologván a már száradó lakkrétegből, azt repedékennyé teszik. Főleg a tetramér (D_4) jelenléte veszélyes.

α) Gyantáknak klórszilánokból való előállítására a következő utak járhatók:

1. Nagy R/Si arányú kondenzátumokból eltávolítván a szerves gyökök egy részét csökkentik az R/Si arányt, miáltal a termék hőre keményedővé válik. Az alkilcsoportokat oxidálással (200—300 C°-on levegőt fúvatván át) távolítják el, míg az aril-csoportokat vízgőzzel vagy méginkább sósavval 170—180 C°-on hasítják le. E gyanták eléggé hajlékonyak és hőállóak. Metil-, etil- és fenilgyanták, valamint metilfenil és etil-fenilgyanták készülnek így.

2. Megfelelő R/Si arányig grignardoznak és utána midőn a jeges vízre öntik az elegyet, a magnéziumsók vízben oldódnak, az éteres részben pedig szilikongyanta marad vissza. Ezzel a módszerrel azonban ingadozó minőségű gyantát kapnak.

3. Iparilag is legjobb módszer a *kokondenzáció.* Itt megfelelő funkciójú klórszilánok elegyét hidrolizálják és főleg közömbös oldószert, pl. toluolt alkalmaznak. Az oldatot savmentesre mossák, majd víztelenítik. Miután különösen a metilklórszilánok hidrolízise igen nagy sebességgel játszódik le, a kondenzációjuk is igen gyors. A nagy reakciósebesség miatt sokszor gél válik ki, és azonos körülmények ellenére is különböző termékek keletkeznek. E hátrányok kiküszöbölésére több módszer alakult ki,[29] melyek mind a hidrolízis kellő ellenőrzését és kézbentartását célozzák.

A kokondenzációval nyert gyanták hajlékonysága jobb, ha a közbeeső gyantákat prekondenzálják. Toluolos oldatukat ferrikloriddal és antimontrikloriddal, vagy kénsavval forralják, miközben a molsúly nő és a sziloxánszerkezet átrendeződik.[30]

A szilikongyanták keményedését gyorsítják a dehidrálószerek, így az antimon-, a foszfor- és a bórkloridjai, továbbá a kénsav, az Al_2O_3 stb. *Rochow* katalitikus utókondenzálószerként bórsavésztert használ, így alkilszilikonokhoz, alkilborátot, arilszilikonokhoz, arilborátot. Ezeknél a bórsavészter a kondenzáció során felszabaduló víz hatására hidrolizál, a képződött alkohol eldesztillál, a bórsav pedig beépül a molekulába. Hasonló szerepet játszik az ólomoxid is, ami szintén a sziloxánvázba épül be, amit az bizonyít, hogy pl. $(CH_3)_3SiOH + PbO$-ból előállítható a

$$(CH_3)_3 - Si - O - Pb - O - Si - (CH_3)_3$$

összetételü vegyület.[31]

Ugyancsak hasonló szerepet töltenek be az *aluminiumalkoxidok* is.[32]

β) Az *alkoxiszilánokon* keresztül való szintézis vezet azonban, miként az olajokhoz, ugyanúgy a legjobb gyantákhoz is. Megfelelő hidrolízissel ugyanis úgy a gélképződés, mint kisebb ciklikus vegyületek keletkezése könnyen elkerülhető. Ezen az úton már számos gyantafeléleséget elő is állítottunk.

Az alkoxiszilánok hidrolízisét, ill. kondenzációját szintén többféleképpen végezhetjük, éspedig:

1. Alkoholos közegben víz és sav jelenlétében hidrolizálunk, majd a terméket alkoholos oldatból víz segítségével kicsapva toluolba átrázzuk, vagy az alkoholt lehajtva a gyantát hőre kondenzáljuk.

2. Közvetlenül vízzel, minden oldószer nélkül, sav vagy lúgkatalizátor jelenlétében is végezhetjük a hidrolízist, mint azt a szilikonolajok előállításánál már láttuk.

3. A szilánokon melegen, nedves levegőt átfúvatva szintén gyantát kapunk.[33]

4. Alkoxi szilánokat savval pl. bórsavval, foszforsavval, vagy ecetsavval stb. kezelve az alkoxicsoport észtert alkotva távozik a vegyületből és kialakul az Si—O—Si lánc. A reakciót célszerűen benzolos vagy toluolos oldatban végezzük.[34]

5. Szokás sav jelenlétében a benzolos (xilolos vagy toluolos) oldatot vízzel rázni, mikor mindjárt a gyanta benzolos oldatát kapjuk.[35]

Így metiltrietoxiszilánból, dimetildietoxiszilánból és alliltrietoxiszilánból olajálló 6900 V feszültséget bíró elektromos szigetelő gyantát kaptak.[36]

Az alkoxiszilánokon keresztül való szintézisnek főelőnye azonban a más gyantákkal való *kombinációs lehetőségekben* mutatkozik. Megállapították, hogy ha a növényi olajjal módosított alkidgyantát akár hidegen, akár melegen keverik össze organo — polisziloxánokkal, azok beégetés közben szétválnak, mert nem alkotnak kokondenzátumot. Alkidgyanták módosítására még a *szilikolok* sem váltak be, mert pl. a metilszilikol olyan gyorsan kondenzálódik az alkidgyantával, hogy a bevonatok száradáskor ripacsossá válnak. Legjobban bevált tehát az a módszer, amikor növényi olajjal módosított szabad hidroxilcsoportokkal rendelkező alkidgyantákat alkoxi-tartalmú polisziloxánokkal reagáltatnak. Itt mint már említettük, átészterezésszerűen kötődik össze a két komponens.[37]

Egyesek ugyan idegenkednek a szilikongyantáknak más gyantákkal való kombinációjától, pedig ennek saját tapasztalataink szerint is általában több az előnye, mint hátránya, csupán a gyantát és annak arányát kell a célnak megfelelően megválasztani. Ha hőállósággal, tapadóképességgel, rugalmassággal és víztaszítóképességgel szemben támasztott igényeket együttesen kell kielégítenünk, nem is gondolhatunk másra, mint kombinált gyantákra. Egyedül a dielek-

tromos veszteség az a tulajdonság, amit a szilikongyantáknak más gyantákkal való kombinációja lényegesebben érint.

A szilikongyanták legfontosabb alkalmazási területe az elektromos ipar. A nagy hőállóságú szilikongyantalakkokkal szigetelt huzalokkal tekercselt elektromotorok ugyanakkora teljesítmény mellett fele akkorára méretezhetők, ami hatalmas rézmegtakarítást jelent. A huzalok közvetlen bevonásán kívül a szigetelésre használt üvegszövet impregnálása is legcélszerűbben szilikongyantákkal történhet. Pl. egy szilikongyantával impregnált üvegszövet elektromos adatai a következők: 25 C°-on 50%-os relatív páratartalom mellett 1000 Hz-nél dielektromos állandója 3,5, a dielektromos veszteség: tg $\delta = 7{,}10^{-3}$, elektromos szilárdsága 1,5—2 kV/mil. (1 mil = 2,540095 10^{-3} cm). Magának a metilszilikongyantának tg δ-ja 26 C°-on kb. $8{,}10^{-3}$ és 56 C°-on $4{,}5{,}10^{-3}$, 60 Hz esetében, metilfenil-szilikongyantáknál pedig mindössze $1{,}10^{-3}$, ugyanakkor elektromos szilárdságuk 800 V/mil, 100 C°on és 300 C°-on pedig 1000 V/mil (mintegy 3—4 kV/mm). E gyanták felületi ellenállása 10^{10}—10^{13} ohm között váltakozik. Jobb elektromos tulajdonságú szilikongyantát kaphatunk *Rochow* szerint, ha a fenilszilánt megklórozzuk, úgy hogy fenilcsoportonként 3 klór menjen a fenilgyűrűre. Így 450 C°-on is használható és 320 C°-on $10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 25 on° $10^{-12}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ fajlagos vezetőképességű gyantát kaptak, melynek dielektromos állandóját 320 C°-on 5-nek, 25 C°-on 3,5-nek találták.

Kellő hajlékonyság elérése miatt szokás a szilikongyantákat más gyantákkal kokondenzálni, ami főleg a huzalszigetelő lakkalapanyagoknál igen fontos. Mint A. Ja. *Drinberg* ismerteti, a szilikongyanták *kombinálhatók fenolformaldehid-, alkil-, akril-* és más gyantákkal,[38] de csak nagyobb alkidkoncentrációval sikerült eléggé rugalmas bevonatot elérni.

A szakirodalom és főképpen a szabadalmak számos szilikon és más műanyag kopolimerizációs, illetve kokondenzációs termékéről tesznek említést. Gyanták készíthetők vinil- vagy allilcsoportot tartalmazó szerves behelyettesítés és e származékok utólagos polimerizációja útján, a vinil- és allil-csoportok révén. A dolog természetéből folyik, hogy az ilyen kopolimerizátumok kész állapotban szilárdak, mert hiszen a sziloxán-láncokhoz kapcsolódó monofunkciós szerves gyökök ezeket a láncokat összekötik egymással. Ez azonban nem zárja ki egyrészt azt, hogy ilyen kopolimérek oldószerben oldhatók legyenek, másrészt a termékek szilikonláncok létrejötte, vagyis a kondenzáció után, de a szerves gyökök egymásközti polimerizációja előtt még folyósak lehetnek és felvitelük után polimerizálhatók. Az ilyen polikondenzátumokat többek közt dinamóhuzalok zománcszigetelésére javasolják, mely célra nagyobb hajlékonyságuknál fogva alkalmasabbak, mint a szilikonlakkok egymagukban, viszont hőállóságuk jóval nagyobb, mint a kombinációhoz felhasznált szerves műanyagoké külön. A kopolimerizátum szerves része lehet vinil-, allil-, sztirol-, alkid-, akrilsav-, dimetilolkarbamid-, melamin stb. típusú műanyag. Néhány ilyen típusú kombinációs gyantát mi is előállítottunk és úgy alumínium, mint rézhuzalra vive, rugalmas, jó elektromos tulajdonságú zománcréteget kapunk.

Szilikongyanták felületvédő és díszítő bevonatok készítésére is felhasználhatók. Nagymértékben ellenállnak hőnek, vegyianyagoknak és az időjárásnak. Alkidgyantákkal kombinálva, különösen sokoldalú felhasználásra alkalmas anyagot nyerünk, egyelőre azonban kissé drágák. A nem kombinált szilikongyanták rendszerint színtelenek, könnyen oldódnak alifás, vagy aromás szénhidrogénekben. Az ilyen oldatok a bennük oldott gyanta mennyiségéhez képest kis viszkozitásúak. Hőálló pigmentekkel készült festékek 260 C°-on több száz óráig változatlanul maradnak, efölött azonban fokozatosan oxidálódnak és ezért törékennyé válnak, néhány óráig azonban 540 C°-ot is kibírnak. Hőállóság szempontjából a legjobb az alumíniumporral készült gyantabevonat, mely 540 C°-ot több óráig 400 C°-ot 100 óráig bír. A legjobb fehér bevonat $TiO_2 + CaSO_4$-al készül és 260 C°-ot 500 óráig bír. Hasonlóképpen jó festék a litopon + Sb_2O_3 + TiO_2 pigment. Az alkid-szilikongyanták 250 C°-on 2 óra alatt mérsékelt színváltozást mutatnak, de tapadásuk és rugalmasságuk megmarad. (A megfelelő tiszta alkidgyanta egymagában ugyanilyen körülmények között sokkal erősebb színváltozást szenved.) Időjárás elleni tartósságukat a szabadban való tárolás segítségével vizsgálva azt találták, hogy titándioxid pigmenttel készült bevonaton 4 évi próba után sem volt változás észlelhető. Lúg- és saválló pigmentek esetén a szilikonfesték híg lúgoknak és ásványi savaknak ellenáll. 3%-os kénsav- vagy NaOH-oldatban 38 C°-on áztatva 100 óra alatt sem változott a szilokon festék, míg az alkidmelamin gyantával készített ugyanilyen festék elvált az alaptól.

Maga a tiszta szilikongyanta tömény szerves savakkal (pl. ecetsavval) szemben kevésbbé ellenálló, itt ugyanis egyszerűen oldó hatás lép fel, ugyanúgy, mint szénhidrogén oldószerekben, melyeknek szintén nem áll ellent; ezért is jobbak a kombinációs szilikongyanták, amire legjellemzőbb, hogy pl. egy általunk előállított kombinációs gyanta, melynek oldószere toluol volt, beégetés után toluollal kezelve semminemű elváltozást nem mutatott. A szilikongyantákra mustár, narancslé és paradicsomlé sem hat, ezért a *konzerviparban* jól felhasználhatók. Üvegen, acélon, alumíniumon jól tapadnak, de kevésbbé, mint az alkidgyanták és ezért sokszor különlegesen pigmentált alkidgyantával alárétegezik. Magasabb hőmérsékletnek kitett felületen ez az eljárás természetesen nem alkalmazható, de lúg-, vagy saválló felületek készítésénél az alulrétegezés előnyös, mert a szilikon még a nem saválló pigmentet (pl. ZnO-t) is megvédi. A festék még alacsonyabb hőfokon is flexibilis, így —50 C°-on is jól bírja a hajlító és egyéb mechanikai igénybevételt.

Sem a tiszta, sem a kombinált szilikongyanták felületvédelmi felhasználására nincs még elég tapasztalat külföldön sem, és ma még gyártásuk is szerényebb keretek között folyik, mint a szerves gyantáké. Éppen ezért egyelőre csak különleges felületvédelmi célokra használatosak, olyan helyeken, ahol hővel, vegyi hatásokkal (vagy az időjárással) szemben is nagy ellenállást követelünk meg, pl. kemenceburkolat, kályha, elektromotor, vegyipari berendezések (pl. reaktorok, vezetékek), főzőedények stb. bevonására. Ha előállításuk olcsóbb lesz, még szélesebbkörű hasz-

nálatukra számíthatunk, így automobilok, hűtőgépek, különféle használati tárgyak, kórházi berendezések, fémbútorok, benzinszivattyúk, mezőgazdasági gépek festésére. Hazai viszonylatban a különféle szilikongyanták nézetünk szerint a villamosiparon kívül egyelőre elsősorban a konzerviparban nyerhetnek alkalmazást.

Összefoglalás

Kimutattuk, hogy a szilikonok ipari előállítása alkil- ill. aril-alkoxiszilán-intermediéreken keresztül úgy gazdasági és műszaki, mint minőségi szempontból előnyösebb, mint klórszilánokból. Ugyanis:

1. A tetraetoxiszilán előállítása az olcsó sziliciumtetrakloridból és etilalkoholból azáltal válik gazdaságossá, hogy a melléktermékként mindig keletkező poliészter számára döntő fontosságú gyakorlati felhasználás (pl. az öntészetben) adódik.

2. A tetraetoxiszilán az általunk kidolgozott eljárással Grignard-úton teljesen oldószermentesen alakítható alkil- ill. arilszilán-intermediérekké, melyek könnyebben frakcionálhatók, mint a klórszilánok és nedvességgel szemben is jóval kevésbbé érzékenyek.

3. Az alkoxiszilánok hidrolízise és kondenzációja sokkal jobban irányítható, mint a klórszilánoké és megfelelő eljárással a ciklizáció teljesen kiküszöbölhető, ami szilikonolajok előállításánál döntő fontosságú.

4. Az alkoxiszilánok simán átészterezhetők és éppen ezért könnyen kombinálhatók hidroxilgyököket még tartalmazó szerves gyantákkal, szemben a klórszilánokkal, melyek csak előzetes észterezés után kombinálhatók. A kombinációknak viszont nagy jelentőségük van, mert a különböző minőségi követelményeket egyidejűleg leginkább ilyen gyantákkal lehet kielégíteni.

Budapesti Műszaki Egyetem
Szervetlen Kémiai Tanszéke.

IRODALOM

[14] Journ. Am. Chem. Soc. 63. No. 3. 798. (1941).
[15] K. A. *Andrianov* Sztálin-díjas, Sziliko-organikus polimér vegyületek I. rész 1946. Moszkva—Leningrád.
Rochow: An introduction to the chemistry of the silicons. New York: John Whiley and Sons 1946. London: Champman and Hall. 1947.
[16] *Hunter, M. J. J. F. Hyde, E. L. Warrick, and H. S. Fletcher* The cyclic Dimethyl-siloxanes. J. Chem. Soc. 68. 667. (1946).
[17] *M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. F. Hyde and CC. Curie,* J. Chem. Soc. 68, 2284, (1946).
[18] Zsurnal Obscsei Chimii. *19.* 66—63. (1949).
[19] Bővebben lásd *Nyul Gyula* loc. cit.
[20] *G. T. Hurd és F. C. Whitemore:* Reaction of Trimethyl-sulfat. J. Amer. Chem. Soc. 70. 445. (1948).
[21] J. Amer. Chem. Soc. 68. 358. (1946.)
[22] *Patnode, Wilcock:* J. Amer. Chem. Soc. 68. (1946).
[23] *Nyul Gyula* loc. cit.
[24] J. Amer. Chem. Soc. 68. 358. (1946).
[25] *Andrianov* loc. cit.
[26] J. Amer. Chem. Soc. 68. 2884. (1946).
[27] *Daunt,* U. S. Patent, 2,390.518. 1945, M. C. *Gregor* and *Warrick* U. S. Patent, 2,380.057. 1945.
[28] Találmányi bejelentés 9595—1952. IX. 10.
[29] Igy *Rochow* (U. S. P. 2,258.218, 1941) éteres oldatban való hidrolízist végez. *Sauer* (U. S. P. 2,398.672, 1946) butanol-toluolos oldatban hidrolizál, azonban mindkét eljárással repedező gyantát nyernek és aránylag sok oldószert használnak. *Lamoreaux* (U. S. P. 2,470.497) keményebb és stabilisabb gyantákat állít elő glikolpoliéter benzines oldatában végzett hidrolízissel. *Doyle* mellőzi a benzin használatát és melegen hidrolizál. (U. S. P. 2,456.627, 1948). Végül a 476.174, 1947. Belga szab. kondenzációt ajánl hidrolizis nélkül, amit klórszilánok és etoxiszilánok elegyének reagáltatásával ér el. (L. a szilikonolajoknál.)
[30] *Rochow* U. S. P. 2,371.068, 1945. Francia szab. 951.571, 1947.
[31] U. S. P. 2,410.737, 1946, *A. L. Jenny.*
[32] Francia szabadalom 977.436. 1951. ápr. 2.
[33] *Andrianov* loc. cit.
[34] A. H. *Campbell* B. P. 609.324, 1948.
[35] B. P. 573.955. 1945.
[36] Svájci szabadalom 268.850. sz. 1950.
[37] Francia szabadalom, 975.180. 1951. és B. P. 650.274. 1951.
[38] *Lazarev, A. I. Szorokon,* M. F. Zs. HP. 4, 20, 1946.

A trikrezilfoszfát és Higosan mérgező hatása

BORDÁS SÁNDOR

1.

A trikrezilfoszfát (tcp) kedvező kémiai és fizikai tulajdonsága következtében többek között egyre kiterjedtebben használt, közismert műanyaglágyítószer.

Kezdeti ipari alkalmazása idején mérgező tulajdonsága nem volt ismeretes és ezért minden különösebb elővigyázatosság nélkül került felhasználásra. Az első mérgezés — mégpedig tömegmérgezés — Amerikában fordult elő 1930-ban, tcp-vel szennyezett szeszesital fogyasztása következtében. Ekkor vált először és határozottan ismeretessé, hogy a tcp veszélyes, következményeiben súlyos mérgezés előidézésére alkalmas vegyianyag.

Ezen időtől kezdve az orvosi és vegyészeti körök figyelme mindjobban kiterjedt a tcp-re és a szakirodalom különböző — ritkábban foglalkozási eredetű, gyakrabban a nagyközönség körében előfordult — mérgezési esetekről számolt be. Az esetek között számos ismét tömegmérgezés jellegű volt, főleg olyan esetekben, amikor a kellően tisztított, szagtalan, de az étkezési olajok színére emlékeztető tcp-t, pl. centrifugaolajat, puskaolajat stb. étolajjal cserélték, vagy keverték össze. Ismeretesek azonban egyéni mérgezési esetek is, pl. üzemi dolgozó tcp-ből hajolajat készített magának és azt mindaddig használta, míg súlyos mérgezést kapott.

A tcp-mérgezés azonban nem csak helytelen használat, összecserélés, vagy a veszély nem ismerése következtében fordult elő a nagyközönség körében, hanem mint foglalkozási ártalom is az ipari dolgozók között. Igy pl. ismeretes az irodalomból tcp-tar-

talmú festékkel megfelelő óvatosság nélkül dolgozó mázoló mérgezési esete. Más alkalommal — a háború elsötétítéses időszakában — zárt munkahelyen tcp-tartályok tisztításával foglalkozó dolgozók mérgeződtek meg.

A mérgezés további lehetősége tcp-vel lágyított műanyagtárgyak használata, viselése következtében lépett fel. Ily módon mérgeződött tcp-vel lágyított műanyagkötényt viselő mosónő, vagy pl. tcp-tartalmú műanyagcipőt viselő olyan hordár, aki a lábát zsíros kenőccsel rendszeresen kezelte.

A tcp-mérgezés bár ritka esetben volt halálos, az enyhébb esetekben is kifejlődő tartós, nehezen gyógyuló ideg- és izombénulások következtében mégis nagy veszélyt képvisel. A mérgezés heveny esetben — rendszerint szájon át történő bevételkor — általános rossz közérzet mellett hányingert, hányást, görcsös hasi fájdalmat, hasmenést, esetleg véres székelést okoz. A bevezető tünetcsoport néhány napon belül elmúlik, majd két-három hetes tünetmentes időszak után izomlázszerű fájdalmak lépnek fel a lábikrában, amit a lábizmok bénulása követ. Először a láb ujjai, majd a lábfej, később pedig a lábszár izmai bénulnak meg. Ritkán a comb izomzata is bénul, majd pedig a kéz ujjain, az alkaron léphetnek fel bénulások. Az ilyen beteg járni, esetleg enni sem tud egyedül, állandó ágybanfekvésre és ápolásra szorul. Mivel a mérgezés specifikus ellenszere ezideig nem ismeretes, így a figyelembevehető gondos és kitartó tüneti gyógykezelés mellett a folyamat csak lassan, esetleg évek alatt gyógyul meg, illetve javul jelentős mértékben.

A mérgezés előidézésében a három lehetséges tcp izomer közül csupán az egyedül mérgező orto-módosulat játszik szerepet. Figyelemmel azonban arra, hogy az o-tcp általában minden készítményben jelen van kisebb-nagyobb mennyiségben, így minden tcp-készítményt óvatosan kell kezelni.

Munkaegészségügyi szempontból az eredményes védekezés alapelve az, hogy meg kell akadályozni a méreggel való érintkezés lehetőségét, tcp-nek a dolgozók szervezetébe történő bejutását. Ennek érdekében elsőrendű feladat az előállító és feldolgozó üzemekben a bőrszennyeződés elhárítása. Az egyes munkafolyamatokat úgy kell megszervezni, hogy a közvetlen érintkezés tcp-vel, szennyezett gépekkel, munkaeszközökkel elkerülhető legyen. Munka közben védőkesztyűt és rendszeresen tisztított munkaruhát kell viselni, gondosan kell kerülni a tcp elfolyását, elkenődését, általában minden szükségtelen szennyeződést. A dolgozók egyéni tisztaságára különös súlyt kell helyezni. Rendszeresen és kiadósan kell tisztálkodni, váratlan szennyeződés esetén a munkaruhát haladéktalanul le kell vetni és a munka csak alapos fürdés után tiszta munkaruhában folytatható. Olyan munkafolyamatokban, ahol magasabb hőmérséklet hatására — PVC lágyítás feltáró munkafolyamatában, tcp-s műanyagtárgyak hegesztésekor — tcp-gőzök szabadulnak fel, erőteljes szellőztetést kell biztosítani, illetve helyi elszívóberendzést kell létesíteni. Ezen felül minden gyanús egészségügyi panasz esetén orvosi ellenőrzést kell igénybe venni.

Közegészségügyi szempontból az egyéb mérgezési esetek elkerülése érdekében minden tcp, illetve tcp-tartalmú készítmény csomagolását a tartalmat és annak veszélyes voltát feltüntető címkével kell ellátni. Étolajjal való összecserélés megakadályozására meggondolandó lenne a készítmények színezése, szükséges esetben büzösítése is. Ép, de különösen sérült bőrfelülettel tartósan érintkező műanyagtárgyakat — sebkötöző szalagok, gyermeknadrágok, játékszerek, karóraszíjak, kötények stb. — tcp-vel lágyítani tilos. Hasonlóképpen nem szabad élelmiszerrel, italokkal, gyógyszerekkel érintkező műanyagtárgyakat — táskák, asztalterítők, ételcsomagoló fóliák, borfejtőcsövek, dugók stb. — tcp-vel lágyítani. Műszaki célokra készített tcp-s műanyagtárgyakat a szabálytalan felhasználás elkerülése érdekében célszerű egyöntetűen, figyelmeztető színűre festeni.

A fenti ismertetés összegezéséül megállapítható:

1. A tcp súlyos következményű, gyógykezeléssel nehezen befolyásolható, lassan gyógyuló izom- és idegbénulást okozó anyag.

2. Az ártalom sajátságait figyelembevéve a tcp mérgezés elkerülésére az egyedül helyes és egyben biztonságos eljárás a megfelelő prevenció alkalmazása: szigorú munka- és közegészségügyi egészségvédő óvintézkedések és rendszabályok következetes megvalósítása.

3. Új és ismeretlen hatású vegyianyagok széleskörű felhasználása előtt — miként az a tcp óvatlan ipari alkalmazása, műanyaglágyításra történő felhasználása példázza — mellőzhetetlenül fontos a tájékozódó, kísérletes toxikológiai vizsgálatok elvégzése és az így szerzett tapasztalatok gyakorlati felhasználása.

2.

Irodalmi adatok alapján ismeretes, hogy a szerves higanyvegyületek jelentékeny része a szervezetbe jutva higanymérgezést okozhat, ezen felül pedig a bőrrel, szabad nyálkahártyákkal érintkezve — közvetlen izgató, illetve szenzibilizáló hatás révén — gyuladást idézhet elő. Mivel a laboratóriumi előkísérletek alapján megállapítható volt, hogy a hazai gyártmányú R-Hg-X típusú szerves higanyvegyületet (R szerves gyök, X savmaradék) tartalmazó gabonacsávázószer, a Higosan is rendelkezik ilyen tulajdonságokkal, az esetleges foglalkozási ártalmak elhárítása érdekében az irodalmi adatok szerint a gyakorlatban jól bevált műszaki egészségügyi és egyéni egészségvédelmi óvintézkedéseket biztosítani kellett az előállító gyárban és a kiszerelő üzemben.

Az üzemi ellenőrzések során azonban megállapítható volt, hogy a dolgozók bőrén — télen kevésbbé, melegebb időjáráskor gyakrabban — másodfokú égésre emlékeztető, néhány naptól, pár hétre terjedő, szakorvosi kezelésre gyógyuló, munkaképtelenséget okozó bőrgyuladás fejlődött ki. A folyamat minden látható elváltozás nélkül egyre fokozódó bőrviszketéssel, égő, fájdalmas érzéssel kezdődött, majd a bőrterület kipirult, később sötétvörös színűvé vált és végül meglehetősen rövid idő alatt nagyméretű, feszes falú, fájdalmas hólyag keletkezett. A bőrgyulladás leggyakrabban a kézen jelentkezett, de előfordult ruhával fedett bőrterületen pl. lábszáron, zsákhordók hátán, sőt a cipőbe hullva a lábfejen, talpon is. Figyelemmel arra, hogy az ártalom szabályszerű védő-

kenőcs és gumikesztyűs használat ellenére lépett fel, valamint a panaszok a nyári melegben mind gyakoribbá váltak, beható vizsgálat tárgyává kellett tenni a bevezetett óvintézkedések hatékonyságával kapcsolatos kérdéseket.

Az üzemi vizsgálatok során megállapítható volt, hogy az irodalmi adatok alapján javasolt óvintézkedéseket az üzemek megvalósították és a dolgozók azokat megfelelően, rendszeresen alkalmazták. Ennek megfelelően a bőrgyulladások okát jelen esetben a javasolt óvintézkedések elégtelenségében kellett keresni.

A további laboratóriumi vizsgálatok ezt a feltevést igazolták. In vitro modell kísérletekben ugyanis megállapítható volt, hogy a természetes gumiból vulkanizálással, latexes eljárással készített, illetve PVC-ből előállított háztartási, vagy vastagabb falú ipari védőkesztyű egyaránt átjárható a Higosan számára. Az állatkísérletes rátevési bőrpróbák hasonló eredménnyel jártak, sőt azt is igazolták, hogy nem csak a gumi, illetve PVC-rétegen, hanem az alattuk elhelyezett legkülönbözőbb összetételű védőkenőcsön is gyulladást keltő mértékben hatol át a készítmény hatóanyaga. A további állatkísérletekben a környező hőmérséklet jelentősége is tisztázható volt, ugyanis magasabb hőmérsékleten az áthatolás a védőrétegen keresztül erőteljesebb volt és ennek megfelelően a bőrgyulladás rövidebb idő alatt jelentkezett, mint alacsonyabb hőmérsékleten.

A vizsgálatok eredményeként tehát meg kellett állapítani, hogy a Higosan adott gyártásmenete és kiszerelési módja mellett — mikoris a dolgozók közvetlen szennyeződése nem kerülhető el és a hatóanyag pora a tüdőn keresztül felszívódva általános higanymérgezéshez vezethet — a bevezetett óvintézkedések, közelebbről védőkesztyű és alatta védőkenőcs használata elégtelenek a bőrgyulladás elhárítására. A dolgozók egészségének és munkaképességének eredményes megvédése érdekében tehát az előbbi óvintézkedéseket szigorítani kell és olyan zárt gyártási eljárás, zárt és automatikus töltő- és csomagolóberendezés létesítésére van szükség, amely a porzást lehetetlenné teszi, illetve a legkisebbre csökkenti és ezáltal megakadályozza a bőr és nyálkahártyák szennyeződését, a higanyvegyület belélegzését és így elhárítja az ártalmak kifejlődésének lehetőségét.

A Higosan-gyártás és kiszerelés során szerzett munkaegészségügyi vizsgálatok tapasztalatai tehát a következőkben foglalhatók össze:

1. A kiszerelt Higosan, illetve szerves higanyvegyület hatóanyaga a bőrrel érintkezve néhány hétre terjedő munkaképtelenséget okozó bőrgyulladást idézhet elő.

2. Meleg időjárás esetén szabályszerű védőkesztyű és alatta védőkenőcs használata ellenére is kifejlődhet a bőrgyulladás.

3. Az általában kifogástalan védőhatásúnak feltételezett gumi-, illetve PVC-kesztyű — a jelen eset tanulsága szerint — nem tekinthető minden további vizsgálat nélkül minden vonatkozásban alkalmas védőeszköznek.

4. A szerves higanyvegyületekkel kapcsolatban végzett üzemi munkát általában, Higosan esetében pedig feltétlenül úgy kell megszervezni, gépesíteni és automatizálni, hogy a porzás a legkisebb mértékű legyen és így a dolgozók szennyeződése, a méreg felszívódásának lehetősége elkerülhető legyen.

Folyóirat- és könyvismertetés

Egyéves a Kémiai Szemle

Több, mint egy éve annak, hogy a Magyar Kémikusok Egyesülete és a Műszaki Dokumentációs Központ és Központi Technológiai Könyvtár kémiai referáló havi folyóiratának első száma megjelent. Ez idő óta a lap nagy haszna minden vegyész előtt a saját tapasztalatai alapján is nyilvánvalóvá válhatott. Azok számára azonban, akiknek orosz nyelvtudása még nem érte el azt a színvonalat, hogy az orosznyelvű szakirodalmat eredetiben tanulmányozhatnák, egyenesen nélkülözhetetlen ez a folyóirat, mert segítségével számukra is lehetővé válik, hogy az élenjáró szovjet tudomány, valamint a népi demokráciák tudományos és műszaki eredményeiről rendszeresen tudomást szerezhessenek.

A lap minden számában nagyszámú referátum olvasható. Ezek célszerű szakmai csoportosításban látnak napvilágot: külön csoportban szerepelnek az általános, és a kémia történetével összefüggő közlemények, a szervetlen kémiai, fizikai-kémiai és elektrokémiai, kolloidkémiai, szerves kémiai és analitikai kémiai referátumok. Legnagyobb számú közleménnyel a szerves kémia szerepel. A kivonatok terjedelme átlag 30—50 sor, de legtöbbjük, ill. ahol erre szükség van, az eredeti cikk fontosabb képleteit, egyenleteit és táblázatait is tartalmazza. A Kémiai Szemle egy-egy számában mintegy száz közlemény jelenik meg, tehát igen tekintélyes anyagról számol be.

Hasznos szolgálatot tesz a fordítási szemle is, amely rendszeresen tájékoztat a legújabban készült teljes cikkfordításokról. Havonta átlag 20—30 ilyen szakfordítás készül (csak a kémiai vonatkozásúakat számítva) és az említett fordítási szemlében közlik ezek címét, szerzőjét, oldalszámát, valamint azt, hogy melyik folyóiratban jelent meg. Ezek a fordítások olcsó áron hozzáférhetők és igen szerencsésen egészítik ki a fentemlített referátumokat.

Külön ki kell emelni, hogy a Kémiai Szemle minden száma a fentieken kívül egy-egy nagyobb szovjet műszaki tanulmányt is tartalmaz. Ezeket mindig egy-egy szovjet folyóiratból veszik át és egész terjedelmükben lefordítva közlik. Tárgykörük változatos, és nem egyszer több folytatásból álló, hosszabb tanulmányt is olvashatunk a Szemlében, mint pl. Nazarov és Jelizarovának a f. évi júniusi és júliusi számban megjelent közleményét az acetilénszármazékokról.

A lapot bírálva meg kell állapítanunk, hogy a fordítások és referátumok nyelve néhol, sajnos, nem magyaros, az eredeti nyelv mondatfűzését és gondolkodásmódját túlságosan is mutatja. Kívánatos lenne továbbá, hogy a referált folyóiratok számát a népi demokráciák felé mindjobban kiterjesszék. (A Kémiai Szemle eredetileg tíz szovjet és egy népi demokratikus állambeli szaklap referálásával kezdte működését.) Mint ismeretes, a nyugati és egyéb vegyészeti folyóiratok referálását 1951. októbere óta külön lap, a Műszaki Lapszemle, Vegyészet, bőr-, gumi-, műanyagipara végzi.

Mindezekből megállapítható, hogy a Kémiai Szemle már rövid fennállása alatt is tudományos és műszaki életünk nélkülözhetetlen támogatójává vált, ami legnagyobb részben a folyóirat lelkiismeretes fordítógárdájának az érdeme.

Proszt János

A. M. Zajgyel, V. K. Prokofev, Sz. M. Rajszkij:

Színképvonaltáblázatok

(Gosz. Izd. Tehn.-Teor. Literat., Moszkva—Leningr., 1952.

A színképelemzéssel foglalkozók számára nélkülözhetetlen színképvonaltáblázatokat igen célszerű, ügyes összeállításban tartalmazza a könyv. Nagy gonddal jártak el a szerzők a közölt anyag kiválasztásában és terjedelmének megállapításában. A könyv három részre tagozódik. Az első részben kb. 40 000 színképvonal hullámhossza található, 8000-től 2000 Å-ig, a relatív intenzitások megjelölésével. Ez a rész a jólismert Harrison-féle táblázat alapján készült, a jobb áttekinthetőség kedvéért elhagyva a ritkán előforduló elemek számos gyenge vonalát. A második rész elemenként csoportosítva 93 elem legfontosabb vonalait tartalmazza, a gerjesztési potenciál közlésével. Ez az összeállítás rendkívül fontos az anyagok tisztasági vizsgálata szempontjából. A gerjesztési potenciálok ismerete jó tájékoztatást nyújt a mennyiségi elemzővonalak, ill. vonalpárok kiválasztására. A harmadik részben hasznos kisegítő táblázatok találhatók: a Mendelejev-féle periódusos rendszer; az atomok és iónjaik ionizációs potenciáljának táblázata; az elemek és oxidjaik egyes fontosabb fizikai állandóinak (atomsúly, molekulasúly, olvadáspont, forráspont) összefoglalása; az elemeknek és egyes vegyületeiknek szénívben való illékonyság szerinti sora (Ruszanov szerint); az elemek legérzékenyebb vonalai („utolsó vonalai" — „Restlinien") hullámhossz szerint és egyes elemek szerint elrendezve); a távoli ultraibolya színképtartomány (2000—1800 Å) legintenzívebb vonalai; intenzitás-etalonvonalak táblázata stb. A vázolt tartalom bizonyítja a könyv nagy gyakorlati értékét, amelyet jól kezelhető, szép kiállítása még inkább fokoz. Említésre méltó példátlan olcsósága is: az 560 lapos táblázatgyüjtemény ára mindössze 36 forint.

Gegus Ernő

L. M. Kulberg, G. Sz. Altyerzon, R. M. Veltman:

Cseppelemzés

(Goszhimizdat, Moszkva—Leningrad, 1951.)

Az ipar legkülönfélébb üzemi laboratóriumaiban, biológiai, gyógyszerészeti és mindenféle vegyi kutatólaboratóriumokban rendkívül tág tere nyílik a cseppelemzés alkalmazásának. Egyszerű és gyors módszerei különös előnyt jelentenek tájékoztató, összehasonlító, osztályozó, ellenőrző jellegű vizsgálatoknál. Módszerei azonkívül bárhol a helyszínen is alkalmazhatók, nehezen hozzáférhető elemzési tárgyak sem jelentenek akadályt. A könyv megismertet először a cseppelemzés rendkívül egyszerű mikroedényeivel és mikroberendezéseivel: desztilláló, vízfürdő, gőzfürdő, szűrő, centrifugáló és egyéb készülékekkel, amelyek a rajzok alapján egyszerű háziműhelyben is elkészíthetők. Azután a cseppelemzés különféle módszereit veszi sorra: papiron, porcelán cseppentőlemezen végzett reakciók technikáját, cseppkolorimetriát, közvetlenül az ötvözeteken végzett forgácsolás nélküli módszert, mikroelektrolízist, kromatográfiát elektrokapilláris elemzést, fluoreszcenciás cseppelemzést, piromikrokémiai reakciókat stb. A továbbiakban részletes leírásokat ad a cseppelemzés különféle gyakorlati alkalmazásaira: fémek, ötvözetek (acélok, színesfémek, könnyűfémek) osztályozó, megkülönböztető elemzésére, nyomelemek kimutatására, nemesfémek vizsgálatára, fémbevonatok elemzésére; ásványok és ércek elemzésére; ásványi festékek alkotórészeinek meghatározására. Eljárásokat közöl savakban nehezen oldható anyagok minőségének, eredetiségének megállapítására; készítmények tisztasági vizsgálatára; víz és por elemzésére. Részletesen foglalkozik szerves vegyületek kimutatásával, szerves festékek és féltermékek, gyógyszerkészítmények, biológiai anyagok (vér, enzimek, gyomorsav stb.) elemzésével, élelmiszerek, vitaminok, műanyagok, bőr, papír, fűtőanyagok, oldószerek, mosószerek és számos más anyag vizsgálatával. Az elemzési előírásokban közlik a szükséges kémszereket, a reakciók részletes végrehajtási utasításait és általában a kimutatás érzékenységét is. Az egyes témaköröket bőséges irodalmi utalások egészítik ki. A 600 oldalas könyvet a cseppelemzés kémszereinek további 60 lapos táblázata teszi teljesebbé, amelyben a vegyszer megnevezésén és képletén kívül szerepel a segítségével kimutatható anyag (ion, atomcsoport stb.), a reakció lefolyásának jellemzése, a közeg esetleges adatai és hivatkozás a könyvben részletezett leírásra. A bő anyagot összefoglaló gondos, rendszeres kézikönyv ára mindössze 36 forint.

Gegus Ernő

I. Sz. Sztyekolnyikov:

Gyors folyamatok katódsugár-oszcillográfiája

(Gosz. Izd. Tehn.-Teor. Liter., Moszkva—Leningr., 1952.

Nagy hiányt tölt be ez a könyv, mert a nem rádiószakemberek számára is hozzáférhetővé teszi a tudományos és üzemi gyakorlatban már annyira elterjedt katódsugár-oszcillográf alapos megismerését. Ma már nemcsak az elektromérnökök veszik igénybe az oszcillográf segítségét gyors folyamatok követésére, hanem mechanikai, szilárdságtani, elektrotechnikai, spektrográfiai (gerjesztés), fotoelektromos, sőt újabban polarográfiás vizsgálatokat végző mérnökök, vegyészek, technikusok is rá vannak utalva. Örömmel köszöntjük tehát ezt a könyvet, amely bevezet a katódsugárcső fizikájának világába, egyszerű, határozott és exakt módon megismertet az elektronemisszió törvényszerűségeivel, a katódsugár elektrosztatikus és mágneses irányításának kérdésével, az elektromos és a mágneses lencsék elméletével és szerkezetével. Világos, jól átgondolt vázlatok és magyarázatok segítségével felfedi a hidegkatódos és az izzókatódos katódsugárcső szerkezetét, eltérítő lemezeinek, fókuszbeállító tekercseinek működését. Ismerteti az oszcillográf berendezések egyéb elemeit: tiratron-csöveket, szikraközöket, késleltető elemeket, fűrészfog- stb. kipp-generátorokat; majd az egy- és többsugaras oszcillográf-készülékek különféle kapcsolási vázlatait, pillanatnyi és késleltetett működésű szerkezeteket, elektronkapcsolókat stb. Végül gyakorlati példákon mutatja be a katódsugár-oszcillográfia néhány alkalmazását; ismerteti az elektroncsövek karakterisztikájának kimérését, mágneses hiszterézis-görbe felvételének módját, szigetelők átütésének, fémek deformációjának, villámok lefutásának felvételét. A 258 oldalas, igen szép kiállítású, számos ábrával és képpel illusztrált könyv ára 10 forint.

Gegus Ernő

Felelős szerkesztő: Dr. Magyar Károly. — Felelős kiadó: a Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat Vezérigazgatója.
Budapesti Szikra Nyomda, V., Honvéd-utca 10. (8264) — Felelős vezető: Lengyel Lajos — Megjelenik; 1500 példányban.

DEUTSCHER INNEN- UND AUSSENHANDEL

Glas und Keramik

SZÁLLÍT MINDEN ORSZÁGBA

műszaki üvegárut
műszaki öblösüvegárut
laboratóriumi üvegeket
tűzálló üvegárut
laboratóriumi és műszaki porcelánt
épületkerámiát és egészségügyi kőedényárut
elektromos kerámiai cikkeket

TOVÁBBÁ

háztartási üvegárut
világítási üvegárut
ólomkristályt
Jena-i tűzálló üvegeket
háztartási porcelánárut
Meissen-i porcelánt
porcelán és kerámia díszműárukat

BERLIN NW 7., Luisenstrasse 61 Tel.: 42-52-56

Sürgönycím: DIAKERAMIK

VÁLLALATOK! ÜZEMEK! TERVEZŐ IRODÁK! KUTATÓ LABORATÓRIUMOK!

Az OFOTÉRT Vállalat Közületi Boltja az alábbi technikai felszereléseket tartja nagy mennyiségben raktáron:

Precíziós körzőkészülékek .. .. Ft 177.52-től Ft 950-ig
Logarléc .. .. Ft 90.50-től Ft 169-ig
Állványos prizmás monokuláris lupe. Kettős célra $3^1/_2\times$-es látcső előtéttel $20\times$-os nagyítással (mag, anyag, mikroszkopikus vizsgálatokhoz) .. .. Ft 500.—
Szálolvasó $10\times$-es nagyítású .. .. Ft 30.10
Üzemi textil lupe (dobozos) Zeiss-gyártmány Ft 920.— és 1.000
Állványos nagyító (mag, növény, bélyeg, rovar, anyag és mikroszkopikus vizsgálatokhoz) .. .. Ft 600.—
Nyeles nagyítók (szögletes és gömbölyű). Univerzális célokra különböző nagyságban és nagyítással.. .. .. Ft 99.80-tól Ft 150-ig

Beszerezhetők:

az OFOTÉRT Vállalat közületeket ellátó boltjában

Budapest, V., Somogyi Béla-út 14. Telefon: 389-169

Silit

FÜTŐPÁLCÁK
AMI ELEKTROMOS
KEMENCÉINKBEN
IPAR ÉS LABORATORIUMOK RÉSZÉRE



1400° C-ig

SIEMENS
PLANIA

BERLIN-LICHTENBERG - HERZBERGSTRASSE 128-139